

일반논문

변성 폴리에테르이미드의 합성과 이를 이용한 에폭시 수지의 강인화

이신득 · 안병현[†] · 이광기* · 김원호*
부경대학교 재료공학부, *부산대학교 화학공학부
(2004년 4월 13일 접수, 2005년 5월 9일 채택)

Synthesis of Modified Polyetherimide and Toughening of Epoxy Resin

Sin Duk Lee, Byung Hyun Ahn[†], Kwang Gi Lee*, and Won Ho Kim*

Division of Material Engineering, Pukyong National University, San 100 Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

*Division of Chemical Engineering, Pusan National University, 30 Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

(Received April 13, 2004; accepted May 9, 2005)

초록: 사슬 말단에 아민기를 갖는 폴리에테르이미드(AT-PEI)를 2,2'-bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)-phenyl]propane dianhydride (BPADA)와 *m*-phenylenediamine의 반응에 의해 합성하였으며, BPADA와 *m*-phenylenediamine 및 3,5-diaminobenzoic acid의 반응에 의해 pendant 카복시기를 갖는 폴리에테르이미드(CP-PEI)를 합성하였다. 합성된 변성 PEI 들을 bisphenol-A의 diglycidyl ether에 첨가한 후 nadic methyl anhydride(NMA)로 경화시켜 에폭시 수지를 제조하고 열적 특성, 강인성 및 내용매성을 측정하였다. AT-PEI가 20 phr 첨가된 에폭시 수지는 내열의 저하 없이 파괴인성(K_{IC})가 $2.88 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 로서 높은 강인성을 보였다. CP-PEI가 20 phr 첨가된 에폭시 수지의 K_{IC} 는 $2.82 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이었다.

Abstract: Amine terminated polyetherimide (AT-PEI) has been synthesized using 2,2'-bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)-phenyl]propane dianhydride (BPADA) and *m*-phenylenediamine. Polyetherimide containing pendant carboxy group (CP-PEI) has also been synthesized by the reaction of BPADA, *m*-phenylenediamine and 3,5-diaminobenzoic acid. The modified PEIs were used as toughening agent for diglycidyl ether of bisphenol-A epoxy resin which was cured with nadic methyl anhydride (NMA). Thermal properties, fracture toughness (K_{IC}) and solvent resistance of toughened epoxy resin were measured. The K_{IC} of epoxy resin containing 20 phr of AT-PEI was $2.88 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ without sacrificing thermal properties. The K_{IC} of epoxy resin which contained 20 phr of CP-PEI was $2.82 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$.

Keywords: modified polyetherimide, epoxy resin, fracture toughness.

1. 서론

에폭시 수지는 뛰어난 열적, 기계적, 전기적 특성 및 접착성으로 인하여 전기·기계용 재료, 코팅제, 접착제 등으로 널리 사용되고 있다. 그런데 고성능 복합재료용 매트릭스 수지나 전자재료 등의 첨단기술 분야로 에폭시 수지의 응용이 확대됨에 따라, 단점인 낮은 강인성을 향상시키기 위해 그 동안 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 중에서 CTBN(carboxyl terminated acrylonitrile butadiene)이나 ATBN(amine terminated acrylonitrile butadiene) 등의 탄성체를 첨가하는 것은 널리 사용되고 있는 에폭시 수지 강인화 방법 중의 하나로서, 에폭시 수지의 강인성 향상에 상당한 효과가 있는 것으로 알려져 있다.^{1,3} 그러나 탄성체의 도입으로 인하여 유리전이온도가 낮아지고 기계적 강도 및 내열성이 떨어지며 고온에서 산화가 일어나기 쉬운 단점들이 있다.

이와 같은 탄성체의 첨가에 의한 에폭시 수지의 물성 저하를 극복하기 위해 폴리설폰이나 폴리에테르이미드(PEI) 등과 같은 고성

능 열가소성 고분자가 강인화제로 사용되기 시작하였다. 이들은 에폭시 수지의 내열성이나 기계적 강도를 저하시키지 않으면서 강인성을 향상시킬 수 있었다. 그런데 폴리설폰의 경우 에폭시 수지와 단지 물리적으로 섞기만 하면 강인성은 많이 향상되지 않는다는 연구가 보고되었다.⁴ 폴리설폰은 극성 고분자이고 에폭시 수지보다 높은 용해도 상수를 가진다. 이 용해도 상수 차이에 의해 상분리는 촉진되지만 계면접착력이 저하되어 결과적으로 강인성의 향상이 많이 이루어지지 않는다. 양말단에 페놀기 또는 아민기를 가진 폴리설폰을 에폭시 수지의 강인화제로 사용된 경우에는 유리전이온도(T_g)가 거의 변화하지 않고, 탄성률의 저하도 상당히 작으면서 파괴인성(K_{IC})은 2배로 증가하였다.⁵ 아민기를 pendant 그룹으로 갖는 폴리설폰도 에폭시 수지의 강인화제로 상당한 효과가 있었으며 이 경우 폴리설폰의 분자량과 아민의 함량을 각각 독립적으로 조절할 수 있었다.⁶ Tetraglycidyl 말단기를 갖는 폴리설폰의 경우에는 변성되지 않은 폴리설폰보다도 덜 효과적이었는데 이는 tetraglycidyl 말단기에 의해 폴리설폰과 에폭시 수지의 상용성이 증가되어 상분리가 일어나지 않았기 때문이었다.⁷ 변성 폴리설폰을 사용한 에폭시 수지의 강인화에 있어서 모폴로지와 파괴인성의 관계를 연구한 결과에 의하면 에

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: bhahn@pknu.ac.kr

폭시 수지의 모폴로지는 경화 조건에 좌우 되었으며 상역전 구조가 수지의 강인화에 가장 좋다고 보고되어져 있다.⁸ Yee 등은 폴리설폰과 polybutadiene core-PMMA shell 형태의 탄성체 입자를 사용하여 에폭시 수지를 강인화하였다. 폴리설폰을 단독으로 사용한 경우에는 K_{IC} 값의 변화가 거의 없었으나 10%의 탄성체 입자를 첨가한 경우 K_{IC} 값이 폴리설폰의 함량에 따라 1.4 MPa m^{0.5} 까지 증가하였다.⁹ 이는 탄성체의 첨가에 따른 공동형성과 열가소성 수지의 소성 변형이 차례로 일어나 강인화 효과가 증가되기 때문이다.

PEI도 폴리설폰과 더불어 에폭시 수지의 개질제로서 많은 연구가 보고되고 있다.¹⁰ PEI에 의한 개질의 경우도 에폭시 수지와 반응할 수 있는 관능기가 존재하면 강인화가 향상된다고 알려져 있는데 Jang 등은 PEI를 가수분해하여 얻은 아미노산기 함유 변성 PEI를 에폭시 수지의 강인화에 사용하였다.¹¹ 이때 에폭시 수지의 강인성은 PEI의 가수분해시간이 길어짐에 따라 증가하다가 일정시간 후에는 감소하였다. 이는 일정량의 아미노산기는 분산상과 연속상 사이의 계면접착력을 향상시켜 강인성이 증가되지만 아미노산의 양이 너무 많아지면 상분리가 잘되지 않아 강인화 효과가 감소되기 때문이다. 주사슬에 니트로기를 갖는 변성 PEI의 경우에도 변성 PEI가 10% 정도 첨가될 때는 강인성이 증가하였으나 25% 정도 첨가되면 상분리가 잘되지 않아서 변성 PEI의 강인화 효과가 감소하였다.¹²

본 연구에서는 사슬 말단에 아민기를 갖는 PEI(AT-PEI)와 카복시기를 pendant 그룹으로 갖는 PEI(CP-PEI)의 두 종류의 변성 PEI를 합성하고, 이들을 에폭시 수지에 첨가하여 강인화된 에폭시 수지를 제조하였다. 그리고 강인화된 에폭시 수지의 열적특성, 강인성 및 내용매성을 측정하였다.

2. 실험

2.1 시약

2,2'-Bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)-phenyl]propane dianhydride(BPADA, Aldrich)는 toluene/acetic anhydride에서 재결정하였고, *m*-phenylenediamine(Aldrich)은 승화시켜 사용하였다. 1-Methyl-2-pyrrolidinone(NMP, Aldrich), acetic anhydride(Aldrich), xylene(Aldrich) 및 3,5-diaminobenzoic acid(Aldrich)는 구입한 그대로 사용하였다. 에폭시 수지는 2관능성의 액상인 bisphenol-A의 diglycidyl ether(DGEBA, 국도화학 YD-128)를 사용하였으며 경화제인 nadic methyl anhydride(NMA, 국도화학)와 경화반응 촉진제 2,4,6-tris-dimethylaminomethyl phenol(국도화학)은 구입한 그대로 사용하였다. PEI는 Ultem 1000(General Electric)을 사용하였다.

2.2 AT-PEI 합성

교반기와 질소 유입구가 장치된 1000 mL 3구 플라스크에 *m*-phenylenediamine(10.86 g, 0.1004 mol)과 NMP(350 mL)를 넣고 질소 분위기에서 교반시켰다. Diamine이 완전히 용해된 후, BPADA(49.66 g, 0.0954 mol)를 첨가하고 0 °C에서 3시간 반응시킨 후 상온에서 24시간 교반시켜 아민말단 폴리아미드산 용액을 합성하였다. 합성된 아민말단 폴리아미드산 용액에 xylene(180 mL)을 주입한 후 24시간 동안 환류시켜 AT-PEI를 얻었다.

2.3 CP-PEI 합성

교반기와 질소유입구가 장치된 250 mL 3구 플라스크에 *m*-phenylenediamine(1.7302 g, 0.016 mol), 3,5-diaminobenzoic acid(0.6086 g, 0.004 mol) 및 NMP (70 mL)를 넣고 질소분위기에서 교반시켰다. Di-

amine 들이 완전히 용해된 후, BPADA(9.8893 g, 0.019 mol)를 넣고 0 °C에서 3시간 반응시킨 후 상온에서 24시간 교반시켜 카복시기를 갖는 폴리아미드산을 합성하였다. 합성된 폴리아미드산 용액에 xylene(35 mL)을 주입한 후 24시간 동안 환류시켜 CP-PEI를 얻었다.

2.4 에폭시 수지의 제조

합성된 변성 PEI를 100 °C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 수분을 완전히 제거한 후 dichloromethane에 완전히 용해시켰다. 이 변성 PEI 용액에 에폭시 수지를 첨가하고 2시간 정도 교반하여 변성 PEI와 에폭시 수지의 혼합 용액을 제조하였다. 이 용액을 80 °C에서 24시간 교반하여 대부분의 용매를 증발시킨 후, 100 °C의 진공 오븐에서 잔여 용매를 제거하였다. 변성 PEI가 혼합된 에폭시 수지에 경화제와 촉매를 첨가하고 상온에서 2시간 동안 교반한 후 주형에 넣고 경화시켜 시편을 제조하였다. 먼저 교반으로 인한 기포를 제거하기 위해 상온에서 2시간 정도 방치한 후, 열순환 오븐 내에서 80 °C로 2시간 가열하고, 120 °C에서 2시간, 150 °C에서 1시간, 그리고 180 °C에서 24시간 동안 경화시켰다. 그러나 10 phr 이상의 변성 PEI를 포함하는 에폭시 수지의 경우에는 점도 상승으로 인해 50 °C로 가열한 후 경화제와 촉매를 혼합하였다. Ultem이 첨가된 에폭시 수지도 동일한 방법으로 제조하였다.

2.5 파괴인성 측정

강인화된 에폭시 수지의 파괴인성 K_{IC} 는 만능시험기(UTM) Instron 4485를 사용하여 ASTM D5045의 three point short beam test 방법으로 평가하였다. 이때 cross head speed는 1.2 mm/min로 설정하였으며, 초기 크랙과는 수직 방향으로 실험하였다. UTM에 기록된 데이터로부터 최고 파괴응력(P_Q)을 결정하였다.

2.6 기기 및 분석

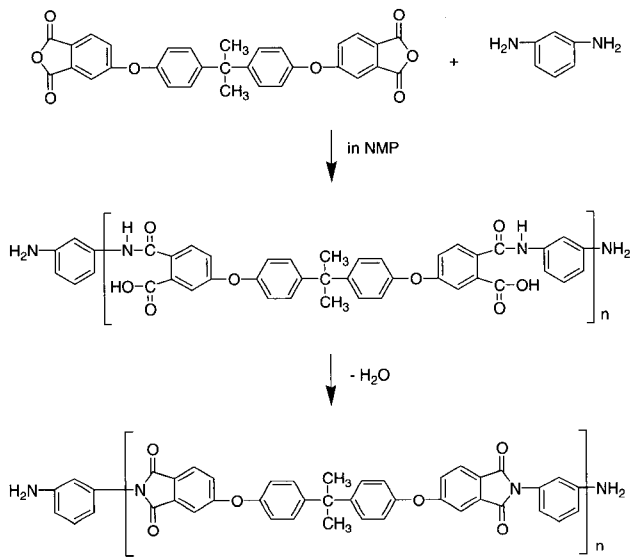
합성된 변성 PEI의 수평균 분자량(\bar{M}_n)은 말단기 분석법으로 측정하였다. 적정액은 HBr을 약 0.02 N의 농도로 acetic acid에 희석시킨 후 potassium hydrogen phthalate로 표준화하여 사용하였다. 변성 PEI 시료는 dichloromethane/acetic acid(5:1, v/v)에 완전히 녹였고, 적정액의 부피·진위 곡선의 1차 미분값이 최대가 되는 점을 당량점으로 정하였다. 변성 PEI의 점도는 Ubbelohde 점도계를 사용하여 25±1 °C에서 측정하였으며 용매는 dichloromethane을 사용하였다. 적외선 분광분석(FT-IR)은 Bruker IFS88을 사용하여 필름 형태의 시편으로부터 측정하였다. 시차주사열량분석(DSC)은 Perkin-Elmer DSC-7을 이용하여 승온 속도는 10 °C/min, 온도 범위는 50~300 °C이었으며 질소 분위기에서 실시하였다. 열중량분석(TGA)은 Perkin Elmer TGA-2를 이용하여 승온 속도 10 °C/min로 질소 분위기에서 측정하였다. 경화된 에폭시 수지의 T_g 는 Perkin-Elmer의 DMA-7 dynamic mechanical analyser를 사용하여 측정하였다. 시편의 크기는 가로 20 mm, 세로 2 mm, 두께 5 mm이며, 스펀의 간격은 15 mm, 승온 속도는 10 °C/min, 온도 범위는 50~300 °C이었고 질소 분위기에서 실시하였다. 에폭시 수지의 파단면은 Hitachi의 S-2400 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

AT-PEI는 Scheme 1과 같이 *m*-phenylenediamine과 BPADA를 1:0.95의 mole 비로 반응시켜 합성하였다. PEI를 첨가하여 에폭시 수지를 강인화시킬 경우에 PEI의 분자량이 너무 낮으면 강인화 효과가 낮

고, 분자량이 너무 높으면 높은 점도로 인하여 블렌드가 어려워지므로 분자량 조절이 중요하다. 말단기 분석법으로 측정된 AT-PEI의 \bar{M}_n 은 11590 g/mol이었고, 대수점도는 0.32 dL/g으로서 에폭시 수지 강인화에 적절한 것으로 판단되었다. 합성된 AT-PEI의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 하였다. Figure 1은 AT-PEI의 FT-IR 스펙트럼으로서 3500, 3100 cm^{-1} 부근에서 말단 아민의 N-H 흡수 밴드와 1778, 1724 및 1359 cm^{-1} 에서 이미드 고리의 특성 흡수 밴드로부터 아민 말단 PEI가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

CP-PEI는 Scheme 2와 같이 *m*-phenylenediamine 및 3,5-diaminobenzoic acid를 BPADA와 반응시켜 합성하였고, 이때 *m*-phenylenediamine과 3,5-diaminobenzoic acid의 비를 4:1로 조절하였다. 얻어진 CP-PEI의 대수점도는 0.38 dL/g이었다. CP-PEI의 구조를 확인하기 위하여



Scheme 1.

FT-IR 분석을 하였는데 Figure 2와 같이 CP-PEI의 FT-IR 스펙트럼은 AT-PEI와 유사하였지만 3468 cm^{-1} 부근에서 카복시기의 O-H에 해당되는 broad한 밴드가 관찰되었다.

Figure 3은 변성 PEI 들의 DSC thermogram인데 AT-PEI의 경우 216 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서, 그리고 CP-PEI는 235 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 T_g 에 해당되는 불연속 구간을 관찰할 수 있었다. Figure 4는 변성 PEI 들의 TGA thermogram으로서 AT-PEI의 경우 일반적인 PEI의 TGA thermogram과 비슷하였고 550 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 5% 중량감소가 관찰되었다. CP-PEI의 경우 약 520 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 5% 중량감소가 관찰되었으며, 120~260 $^{\circ}\text{C}$ 사이에서 약 2%의 중량감소가 있었는데 이는 카복시기의 열분해로 추정된다.

Figure 5는 Ultem 및 변성 PEI들의 첨가량에 따른 에폭시 수지의 T_g 변화를 나타낸 그래프이다. 이들 강인화제의 첨가량이 증가함에 따라서 에폭시 수지의 T_g 는 상승하였고, Ultem이 첨가된 에폭시 수지보다 변성 PEI들이 첨가된 에폭시 수지의 T_g 가 더 많이 상승하였다.

변성 PEI들의 첨가에 의해 강인화된 에폭시 수지의 K_{IC} 는 UTM으로부터 최고 파괴응력(P_Q)을 구하고 식 (1)을 사용하여 계산하였다.

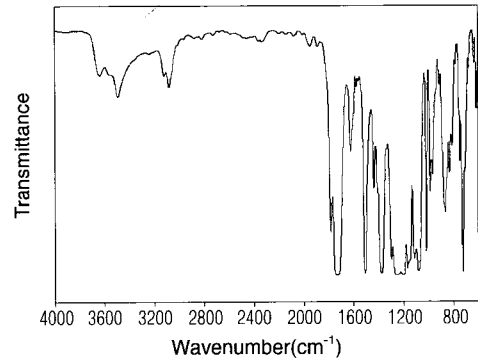
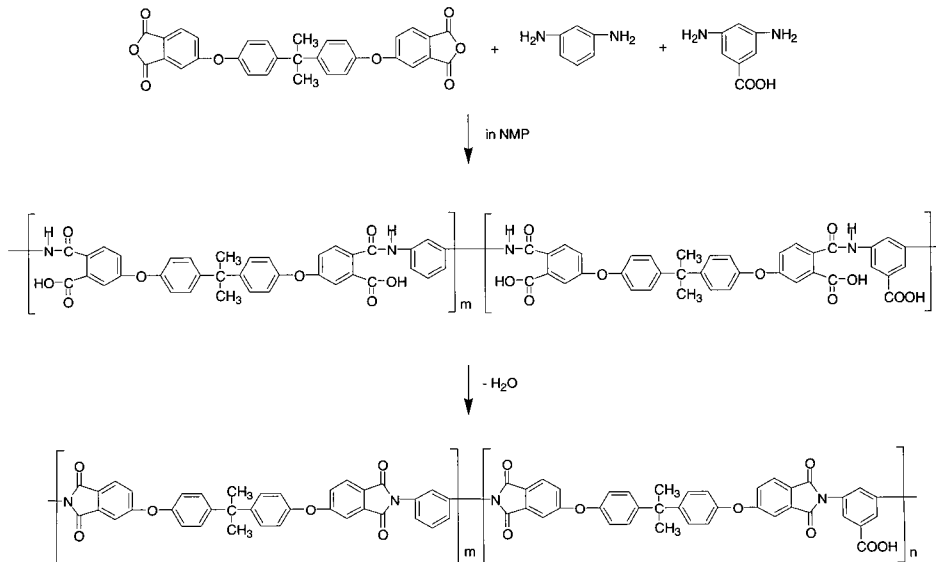


Figure 1. FT-IR spectrum of AT-PEI.



Scheme 2.

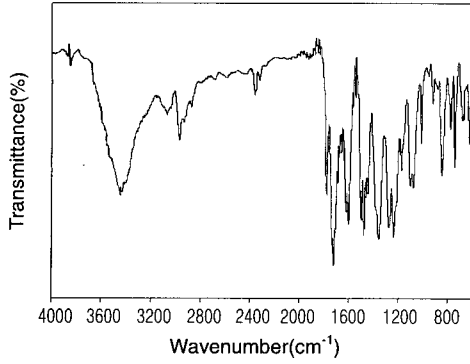


Figure 2. FT-IR spectrum of CP-PEI.

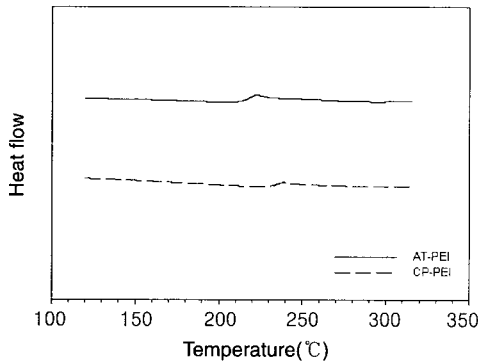


Figure 3. DSC thermograms of modified PEI.

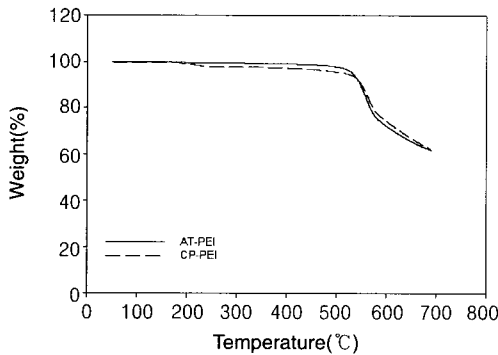


Figure 4. TGA thermograms of modified PEI.

$$K_{IC} = K_Q = \left(\frac{P_Q S}{BW^2}\right) f\left(\frac{a}{W}\right) \tag{1}$$

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{3\left(\frac{a}{W}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1.99 - \left(\frac{a}{W}\right)\right) \left(1 - \left(\frac{a}{W}\right)\right) (2.15 - 3.39\left(\frac{a}{W}\right) + 2.7\frac{a^2}{W^2})}{2\left(1 + 2\frac{a}{W}\right) \left(1 - \frac{a}{W}\right)^{\frac{3}{2}}}$$

여기서, P_Q 는 파괴응력 변환곡선으로부터 얻어지는 최고 파괴응력, B 와 W 는 시편의 두께와 넓이, S 는 시편을 지지하는 span의 간격, a 는 시편에 주어진 초기 크랙의 깊이이다. Ultem 및 변성 PEI의 첨가에 의해 강인화된 에폭시 수지의 K_{IC} 를 Figure 6에 나타내었다.

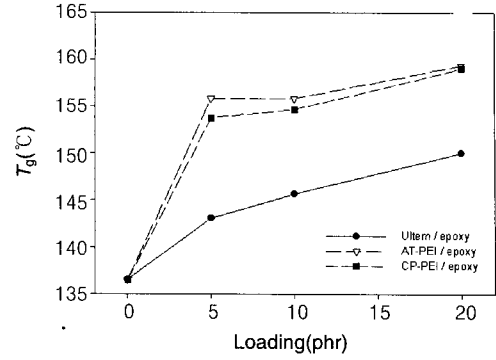


Figure 5. Glass transition temperatures of toughened epoxy resins.

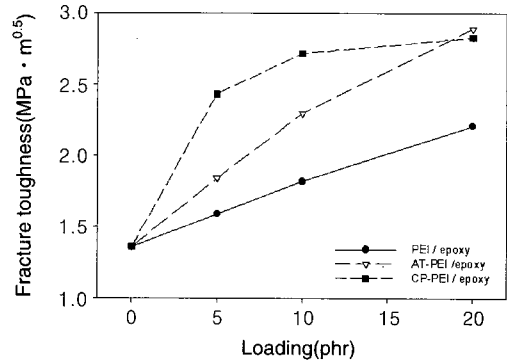


Figure 6. Fracture toughness of toughened epoxy resins.

Neat 에폭시 수지의 K_{IC} 는 $1.36 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이었으며, 강인화제의 첨가량이 증가함에 따라 에폭시 수지의 강인성도 증가함을 알 수 있었다. 강인화제의 첨가량이 동일한 경우에는 CP-PEI를 첨가하였을 경우가 강인성이 가장 높았고, Ultem이 첨가된 경우가 가장 낮았다. AT-PEI와 CP-PEI가 20 phr 첨가된 에폭시 수지의 K_{IC} 는 각각 2.88 및 $2.82 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이었고 Ultem이 20 phr 첨가된 에폭시 수지의 K_{IC} 는 $2.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이었다. 따라서 변성 PEI들이 Ultem에 비해 에폭시 수지의 강인성 향상에 더 효과적임을 알 수 있었다.

PEI에 의한 에폭시 수지의 강인화는 분산상이 성장하여 크랙의 진행경로를 증가시키기는 crack deflection이 주요 강인화 기구의 하나로 알려져 있다. 그러나 AT-PEI 또는 CP-PEI가 첨가된 에폭시 수지의 경우에는 crack deflection 외에도 아민기나 카복시기와 에폭시 수지와의 화학 반응에 의해 분산상과 에폭시 수지 사이의 계면 접착력이 증가하고 이로 인하여 Ultem이 첨가된 에폭시 수지에 비해 강인성이 많이 향상된 것으로 생각된다.

Ultem으로 강인화된 에폭시 수지 시편의 파괴단면을 Figure 7에 나타내었다. Ultem은 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 크기의 입자상으로 존재하였는데, Ultem의 첨가량이 증가함에 따라 입자의 크기도 커지고 입자의 수도 많아졌다. 또한 Ultem 입자 주변으로 crack deflection과 debonding 현상이 관찰됨으로써 크랙 진행경로의 증가가 주요 강인화 기구로 판단되었다. Figure 8에 나타난 AT-PEI로 강인화된 에폭시 수지 시편의 파괴단면에서는 수백 nm 크기의 상분리된 입자가 관찰되었으며, Figure 8의 (d)에서 분산 입자와 에폭시 수지의 경계가 불분명한 것을 확인할 수 있었는데 이것은 사슬 말단의 아민기와 에폭시 수지와의 반응에 의한 화학적 결합때문으로 사료되었다. Figure 9와

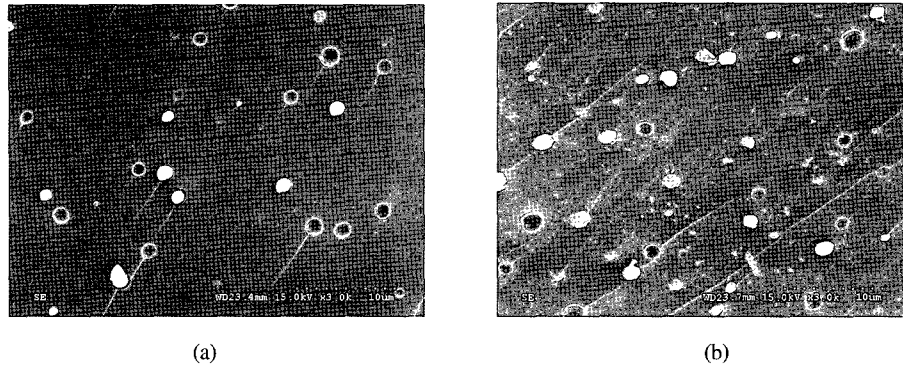


Figure 7. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with Ultem: (a) Ultem 5 phr and (b) Ultem 10 phr($\times 3000$).

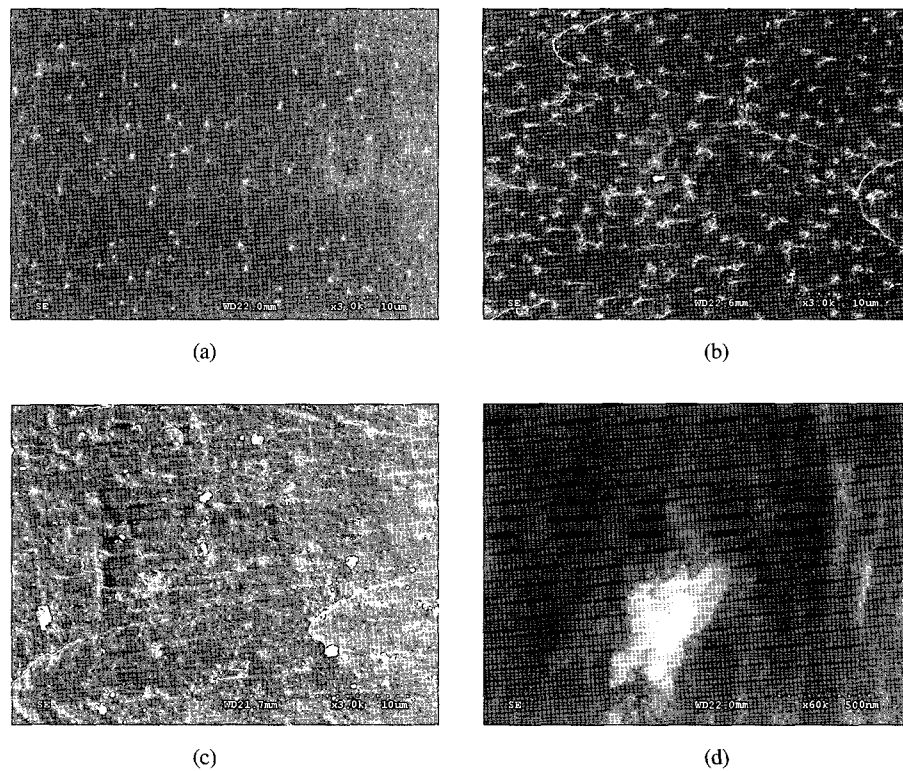


Figure 8. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with AT-PEI: (a) AT-PEI 5 phr, (b) AT-PEI 10 phr, (c) AT-PEI 20 phr($\times 3000$), and (d) AT-PEI particle($\times 6000$).

같이 CP-PEI로 강인화된 에폭시 수지 파단면의 SEM 사진에서는 비교적 작은 입자들의 분산상을 나타내었는데, CP-PEI의 첨가량이 증가하여도 분산상의 크기 변화는 거의 없었고, 단지 수지내의 부피 분율만 증가함을 보였다. 그리고 Figure 9의 (d)에서 관찰되는 상분리된 입자들의 불분명한 경계면과 거친 크랙의 성장은 카복시기와 에폭시 수지와의 화학적 결합에 의한 것으로 판단되었다.

에폭시 수지에 강인화제가 도입되면 에폭시 수지의 불완전한 망상구조로 인하여 내용매성이 감소되는 문제점이 있다. 강인화된 에폭시 수지의 내용매성을 알아보기 위해 dichloromethane에 시편을 침지시켜 초기 크랙이 진행된 시간을 측정하였다. Figure 10에서와 같이 neat 에폭시 수지의 경우 3일 동안 침지시켜도 크랙이 형성되지 않은

반면, 다른 시편들은 모두 크랙이 형성되었다. Ultem이 첨가된 시편은 1시간 후 크랙과 함께 완전 용해되었지만 AT-PEI나 CP-PEI가 첨가된 시편에서는 크랙의 진행시간이 상당히 지연되어 Ultem이 첨가된 에폭시 수지에 비해 내용매성이 우수한 것으로 판단되었다.

4. 결론

본 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 에폭시 수지의 강인성을 향상시키는데 사용하기 위하여 BPADA를 *m*-phenylenediamine과 반응시켜 AT-PEI를 합성하였고 BPADA를 *m*-phenylenediamine 및 3,5-diaminobenzoic acid와 반응시켜 CP-

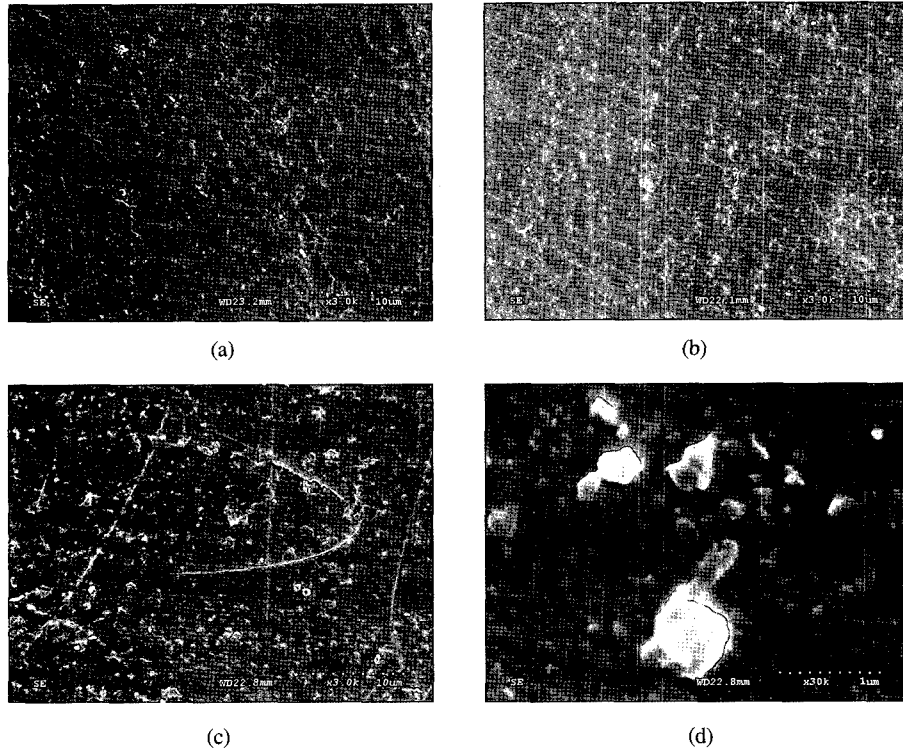


Figure 9. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with CP-PEI: (a) CP-PEI 5 phr, (b) CP-PEI 10 phr, (c) CP-PEI 20 phr($\times 3000$), and (d) CP-PEI particle($\times 6000$).

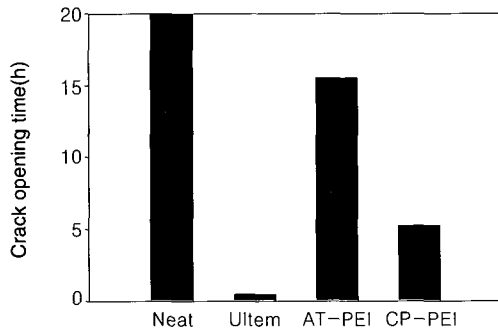


Figure 10. Crack opening time of toughened epoxy resins.

PEI를 합성하였다.

2) AT-PEI가 20 phr 첨가된 에폭시 수지는 내열성 및 내용매성의 저하 없이 K_{IC} 가 $2.88 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이었으며, CP-PEI가 20 phr 첨가된 에폭시 수지는 K_{IC} 가 $2.82 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 로서 Ultem이 첨가된 에폭시 수지보다 향상된 강인성을 보였다.

3) AT-PEI 및 CP-PEI가 각각 20 phr 첨가된 에폭시 수지는 dichloromethane에 대한 내용매성이 Ultem이 첨가된 에폭시 수지에 비해 상대적으로 우수하였다.

감사의 글 : 본 연구는 국방과학연구소의 지원(Grant No. 00-09-01)에 의하여 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. J. N. Sultan and F. J. McGrarry, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 29 (1973).
2. C. K. Riew and J. K. Gillham, *Rubber Modified Thermoset Resins*, Advances in Chemistry Series 208, American chemical Society, Washington D.C., 1984.
3. R. Y. Ting, *Epoxy Resins*, C. A. May, Editor, Marcel Dekker, New York, 1988.
4. C. B. Bucknall and I. K. Partidge, *Polymer*, **24**, 639 (1983).
5. J. L. Hedrick, I. Yilgor, M. Jurek, J. C. Hedrick, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, *Polymer*, **32**, 2020 (1991).
6. S. J. Pak, G. D. Lyle, R. Mercier, and J. E. McGrath, *Polymer*, **34**, 885 (1993).
7. T. Iijima, H. Hiroka, and M. Tomoi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 709 (1992).
8. B. G. Min, Z. H. Stachurski, and J. H. Hodgkin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1511 (1993).
9. H. Kishi, T. B. Shi, J. Huang, and A. F. Yee, *Proc. 4th Japan International SAMPE Symposium*, 40 (1995).
10. C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, *Polymer*, **30**, 213 (1989).
11. H. Jung, J. Jang, and J. Shim, *Polymer(Korea)*, **17**, 513 (1993).
12. M. C. Chen, D. J. Hourston, F. U. Schafer, and T. N. Huckerby, *Polymer*, **36**, 3287 (1995).