**Korean Chem. Eng. Res.,** Vol. 46, No. 1, February, 2008, pp. 200-204

# 비대칭 고리형 지방족 아민 경화제를 이용한 DGEBF 계열 에폭시의 경화 거동

김 홍 경*

충주대학교 고분자공학과
380-702 충북 충주시 이류면 대학로 72
(2007년 12월 6일 접수, 2008년 1월 2일 채택)

# Cure Behavior of a DGEBF Epoxy using Asymmetric Cycloaliphatic Amine Curing Agent

**Hongkyeong Kim***

*Department of Polymer Science and Engineering, Chungju National University, 72 Daehak-ro, Iryu-myeon, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea*
(Received 6 December 2007; accepted 2 February 2008)

## 요 약

비대칭성 고리형 지방족 아민 경화제를 이용한 diglycidyl ether of bisphenol F(DGEBF) 계열의 에폭시의 경화 반응을 등온 및 동적 경화 실험을 통하여 분석하였다. 등온 부분경화 실험 및 동적 경화반응을 통하여 아민 경화제의 비대칭성으로 인해 경화 반응이 저온부 및 고온부분의 두 가지 반응으로 구성되어 있다는 것을 확인하였고, 따라서 경화도가 0.6 이상인 영역에서는 등온경화반응 모델식을 이용하여 실험값을 예측하기는 어렵다는 것을 확인하였다. 승온 속도를 여러 가지로 변화시키며 동적 경화반응을 분석하여 저온부 및 고온부 각각의 반응에 대한 활성화에너지 및 속도상수를 알아보았고, 경화 초기에는 저온부의 반응이 주가 되는 것을 확인하였다.

**Abstract** – The curing kinetics of diglycidyl ether of bisphenol F (DGEBF) with an asymmetric cycloaliphatic amine curing agent were examined by thermal analysis in both isothermal and dynamic curing conditions. From the residual curing of the samples partially cured in isothermal condition and from the dynamic curing with various heating rates, it was found that there exist two kinds of reactions such as at low temperature and at high temperature regions. It was thus also found that the cure parameters obtained from the isothermal curing kinetic model hardly estimate experimental results for a degree of cure larger than 0.6. The activation energies and frequency factors of these two kinds of reactions were obtained from the dynamic curing experiments with various heating rates. From the curing analysis, it was verified that the total cure kinetics for low degrees of cure is dominated by the cure reaction in the low temperature region.

Key words: Asymmetric Amine, Epoxy, Cure Kinetics, Partial Cure, Kissinger Method

## 1. 서 론

에폭시 수지는 1940년대에 상업적으로 생산되기 시작한 이래로 분체도료, 접착 절연재, 섬유강화 복합재료 등 다양한 용도로 많은 양이 소비되고 있는 매우 중요한 공업용 소재로 그 특성에 대한 연구가 활발히 진행되어 있다[1-2]. 경화된 에폭시 수지는 상온에서 치밀하게 가교된 망상체로, 이 경화된 에폭시 수지의 열적/기계적 특성은 수지와 경화제의 구조, 관능기 수, 촉매 및 기타 첨가제의 영향을 받는다[1-10]. 강인성 등의 물성을 향상시키기 위하여 에폭시 수지의 첨가제로 ATBN/CTBN 등의 rubber를 많이 사용하며[11-12], PES나 PSF 등의 선형고분자를 사용하기도 한다[13]. 최근에는 여러 연구자들에 의해 nano layered silicate나 carbon nanotube 등을 첨가하여 유동성 개선 및 충격보강 효과뿐만 아니라 각종 기능성을 부여하는 연구가 수행되고 있다.

에폭시 수지의 경화제로는 일반적으로 고온특성 등의 이유로 방향족의 아민을 많이 사용하며, 방향족 아민은 일반적인 가공 조건에서의 유동성에는 문제가 없는 것으로 알려져 있으나, 상온에서는 대개 점도의 문제로 교반이 쉽지 않다[1-4]. 반면 저분자량의 지방족 아민의 경우는 상온에서의 유동성은 매우 뛰어나지만, 분자량에 따라서는 반응이 상온 이하의 온도에서도 시작된다는 단점이 존재한다[1-2]. 본 연구에서는 DGEBF/isophoronediamine/나노강화제 계의 경화 및 충격보강효과 등을 살펴 실제 상업적으로 이용하기 위한 일련의 연구작업에서 기초 자료로 사용하기 위해 기본 매트릭스를 형성하는 DGEBF/isophoronediamine 계의 경화 특성을 알아보았다. 이때 경화제로 사용한 isophoronediamine은 상온에서 유동성이 매우 우수하며 반응 속도에 따라 분산상의 크기 조절이 용이하다는 장점이 있으나, 화학 구조가 비대칭적인 아민으로 복잡한 경화 거동을 보일 것으로 예상된다.

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kim0226@cjnu.ac.kr

## 2. 실 험

본 실험에 사용된 에폭시는 diglycidyl ether of bisphenol F(DGEBF) 계열의 에폭시인 LY5082(Ciba-Geigy)로 에폭시 당량은 208 g/eq이며, 경화제로는 비대칭성 고리형 지방족 아민인 isophoronediamine (IPDA, Ciba-Geigy)을 사용하였다. 에폭시와 아민의 혼합은 당량비로 하였으며, 이때 에폭시와 아민 모두 상온에서 유동성이 매우 우수한 액상이므로 용매 없이 5분간 기계적으로 교반하였고 5분간 상온에서 진공 처리하여 기포를 모두 제거하였다. 실험에 사용된 에폭시와 경화제의 구조는 Fig. 1과 같다.

TA사의 differential scanning calorimeter(DSC 2010)를 사용하여 등온 조건 및 동적 조건에서의 반응열 변화를 관찰하였다. 이때 총 반응열($Q_{tot}$)은 승온 속도를 10 °C/min으로 하여 나타난 발열 경화 피크의 면적으로 구하였고, 각각의 등온 조건(40, 50, 60, 70, 80 및 90 °C)에서의 경화 실험은 경화가 확산 제한적인 반응에 의해 진행되는 영역(diffusion controlled reaction region)에 도달할 때까지 진행시키면서 경화시간에 따른 경화도의 변화를 열량변화로부터 식 (1)을 이용하여 살펴보았다.

$$\alpha = \frac{1}{Q_{tot}}\int_0^t \frac{dQ}{dt}dt \tag{1}$$

또한, 등온 경화실험을 완료한 시료들을 -40 °C까지 급냉시킨 후 10 °C/min의 승온 속도로 300 °C까지 가열하면서 잔여 반응열과 유리전이온도를 관찰함으로써 등온 경화된 각 시료의 경화도를 표준화하였다. 동적 조건에서의 열경화 실험은 승온 속도를 1~20 °C/min로 변화 시키면서 수행하였으며, 이때 각각 최대 경화반응 속도를 나타내는 온도, 즉 발열 피크의 최대지점을 승온 속도에 따라 구해보았다. 본 연구의 모든 경화실험은 질소환경 하에서 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 각각의 등온 경화 온도에서 측정한 경화도의 변화를 경화시간에 따라 나타낸 그림으로 경화 초기에 미약한 S자형 곡선을 나타내는 것으로 보아 경화반응이 자촉매 반응을 따른다는 것을 알 수 있다. 등온 경화거동 분석은 Camargo 등이 일반화된 자촉매 반응에 대해 제안한 반응속도식(식 (2))을 사용하였는데, 이 식은 기본 자촉매 반응식에서의 오차를 고려하여 제안된 것으로 자촉매 반응뿐만 아니라 n차 반응 속도식에도 적용할 수 있는 식으로 일반적인 고분자 반응 시스템에 적용할 수 있다는 장점이 있는 것으로 알려져 있다[14].

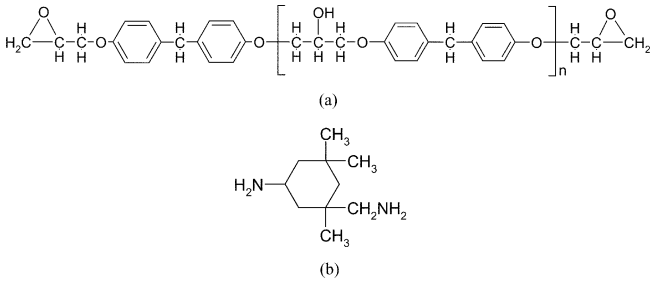


**Fig. 1. Chemical structures of (a) diglycidyl ether of bisphenol F (DGEBF) and (b) isophoronediamine (IPDA).**

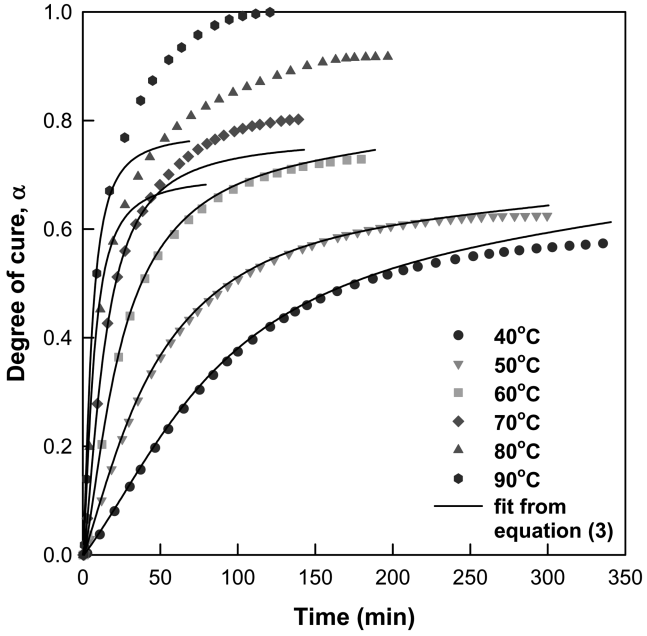


**Fig. 2. Isothermal curing curves at several temperatures measured by DSC (symbols) and their calculated fits (lines) using the generalized autocatalytic reaction model (equation (3)).**

**Table 1. Kinetic constants of the generalized auto-catalytic reaction model proposed by Carmago et al. (equation (3)) at several isothermal curing temperatures up to the degree of cure of 0.6**

| Temperature | $k_0$ | $k_1$ | $k_2$ |
|---|---|---|---|
| 40 °C | 0.0039 | 0.0224 | -0.0433 |
| 50 °C | 0.0091 | 0.0297 | -0.0652 |
| 60 °C | 0.0161 | 0.0897 | -0.141 |
| 70 °C | 0.0344 | 0.1268 | -0.1952 |
| 80 °C | 0.0487 | 0.2887 | -0.4899 |
| 90 °C | 0.0714 | 0.4321 | -0.5725 |

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1-\alpha)^n \sum_{i=0}^{m} k_i \alpha^i \tag{2}$$

여기서 $k_i$는 반응 속도상수이고 m과 n은 반응 차수로, 본 실험에서는 m=2와 n=2를 사용하였을 때 오차가 가장 적었다. 이 경우 식 (2)는 다음과 같이 나타낼 수 있으며, 이 때 계산된 속도상수를 Table 1에 정리 하였다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_0 + k_1\alpha + k_2\alpha^2)(1-\alpha)^2 \tag{3}$$

이 경화반응 속도식을 이용하여 각각의 경화온도에서의 경화도를 예측한 결과를 Fig. 2에 실선으로 비교하여 나타내었다. Fig. 2의 결과를 보면, 경화 초기에는 실험결과와 모델 예측 값이 잘 일치하지만, 경화도가 0.6 이상이 되면 경화반응식과 실험값 간의 오차가 커진다는 것을 알 수 있다. 이는 IPDA의 비대칭적인 구조 때문으로 해석하였으며, 이를 확인하기 위하여 IPDA와 유사한 점도와 경화온도 및 반응성을 갖는 대칭성 지방족 경화제인 propylene diamine (PDA, 1,3-diamino propane)을 이용한 DGEBF/PDA계의 동적 경화특성과 비교하였다. Fig. 3은 각각의 반응계를 승온 속도를 10 °C/min으로 하여 측정한 동적 열경화 DSC 결과로, PDA를 사용한 경

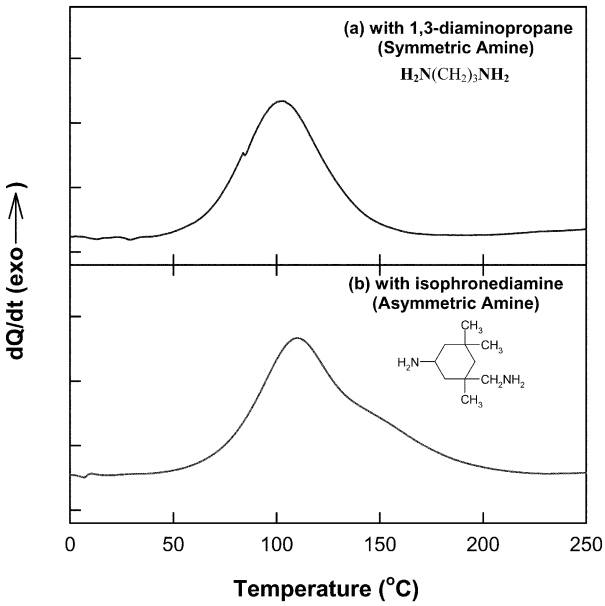


**Fig. 3. Dependency of the chemical structures of amine curing agent on the dynamic curing exotherm: (a) DGEBF/1,3-diamino-propane (symmetric amine) and (b) DGEBF/isophoronediamine (asymmetric amine).**

우에는 대칭인 하나의 피크로 나타나는 전형적인 경화곡선을 형성하지만 비대칭형 아민인 IPDA를 사용한 본 시스템의 경우 경화피크가 두 개의 발열피크가 중첩되어 나타나는 경화 거동을 보인다. 이는 일차 지방족 아민(primary aliphatic amine)과 일차 고리형 지방족 아민(primary cycloaliphatic amine)의 두 가지 반응기를 모두 갖고 있는 IPDA의 구조적인 특성, 즉 두 가지 반응기의 반응성 차이 및 입체 구조적인 제약 등에 기인한 것으로 추정된다.

IPDA의 이러한 구조적인 특성이 경화에 미치는 영향을 살펴보기 위해, 여러 경화온도에서 일정시간 등온 부분경화를 시킨 후 급랭한 시료의 잔여 반응성과 유리전이 온도($T_g$)를 동적 경화 실험을 통

**Table 2. Glass transition temperature of DGEBF/IPDA systems which were partially cured at isothermal temperatures of (a) 40 °C and (b) 80 °C**

(a)

| Curing time (h) | 0.5 | 1 | 2 | 5 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|
| $T_g$ (°C) | - | -15 | -3 | 22 | 50 |

(b)

| Curing time (min) | 3 | 5 | 10 | 20 | 30 | 60 | 180 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_g$ (°C) | - | -3 | 0 | 18 | 31 | 55 | 83 |

하여 관찰하였다[5]. Fig. 4(a)와 (b)는 각각 40 °C 및 80 °C에서 등온 부분경화 시킨 시료의 잔여 반응성을 나타낸 그림으로 승온 속도를 10 °C/min으로 하여 동적 열경화 실험을 통하여 관찰한 것이다. 이때 각각의 부분경화시킨 시료의 $T_g$를 Table 2에 정리하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 부분 경화 시간을 증가 시킴에 따라 잔여 반응 곡선은 110 °C 부근(저온부)의 경화 피크가 점차 감소하면서 150 °C 부근(고온부)의 두 번째 피크가 뚜렷해 지는 것을 확인하였다. 이는 등온 경화시 경화 초기에는 경화 반응의 주된 부분을 차지하는 저온부의 경화가 먼저 진행된다는 것을 의미한다. 또한 40 °C에서 경화 시켰을 때에는 Fig. 4(a)에서 나타낸 바와 같이 24시간 이상 충분히 등온 경화 시킨 후에도 고온 부의 두 번째 경화피크가 남아있지만, 80 °C에서 경화 시켰을 때에는 Fig. 4(b)와 같이 반응이 거의 끝까지 진행되어 고온 부의 두 번째 경화피크도 사라지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 경화에 따른 $T_g$의 변화(Table 2)로부터 해석할 수 있다. 경화 반응이 진행됨에 따라 에폭시 수지의 분자량이 증가하며 따라서 수지의 $T_g$는 점차 증가하는데, 일반적으로 등온 경화 온도와 수지의 $T_g$를 비교하여 경화 메커니즘을 구분하기도 한다[6-10]. 즉, $T_g$ 보다 높은 경화 온도에서는 화학반응이 반응속도를 결정짓는 주된 인자가 되는 화학반응 지배구역(chemical reaction-controlled region)에 해당하지만, $T_g$보다 낮은 경화온도에서는 확산 속도가 반응 속도를 결정짓는 확산 지배구역(diffusion-controlled region)에 해당하며 경화 반응이 매우 느리게 진행되거나

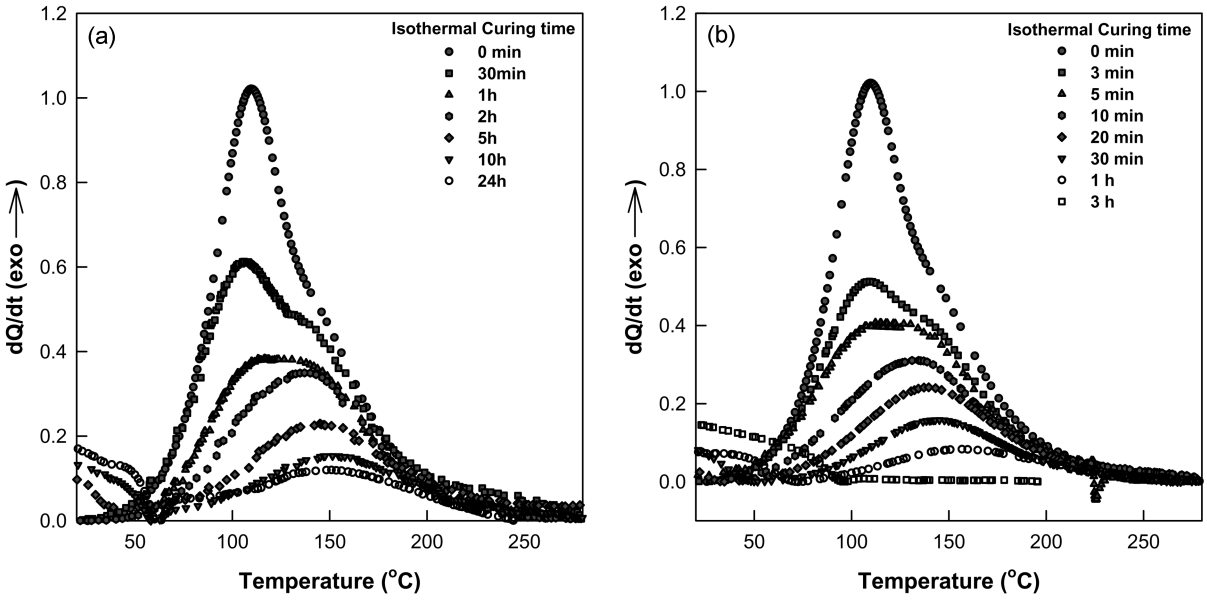


**Fig. 4. Residual reactivity of epoxy for DGEBF/IPDA systems which were partially cured at isothermal temperatures of (a) 40 °C and (b) 80 °C.**

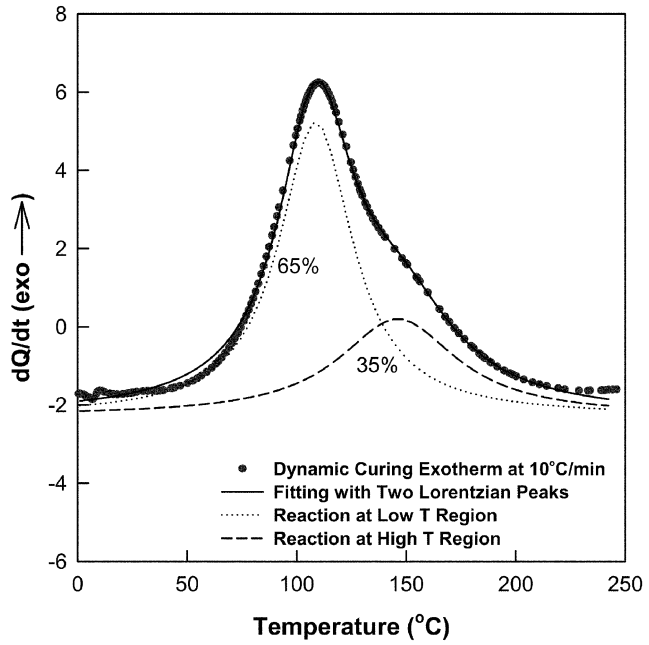


**Fig. 5. Peak decomposition of the dynamic curing exotherm into double Lorentzian curves.**

사실상 거의 정지하게 된다[6-10]. 40 ºC에서 경화 시킨 경우에는 Fig. 4(a) 및 Table 2에서 알 수 있듯이 10시간 이상 경화하면 $T_g$가 40 ºC를 넘어서 확산 지배구역으로 들어가게 되므로 충분히 경화 시킨 이후에도 고온부의 경화피크는 미반응인 상태로 존재하게 되지만, 80 ºC에서 경화 시킨 경우는 Fig. 4(b)와 같이 반응이 거의 종결된 시점에서 비로소 $T_g$가 경화 온도를 넘게 되므로 3시간 정도 경화 시킨 경우 잔여 반응피크가 거의 관찰되지 않는다는 것을 알 수 있다. 또한 이 결과에서 반응 초기에는 저온부의 반응이 주가 되지만 반응후반에는 고온부의 반응이 경쟁하게 되어 경화거동이 복잡해질 것으로 예측할 수 있다. 따라서 앞서 살펴본 바와 같이 Fig. 2의 등온 경화 곡선을 식 (3)과 같은 간단한 식으로 분석할 경우, 고온부의 두 번째 반응이 시작되는 반응후반에는 오차가 심해질 수 있다고 판단할 수 있으며, 또한 경화도 약 0.6 부근에서 오차가 심해지는 것으로부터 이것이 고온부의 두번째 반응이 개입되는 지점으로 짐작할 수 있다.

Fig. 5는 Fig. 3(b)에서와 같이 승온 실험에서 중첩되어 나타난 경화 곡선을 두 개의 반응 피크로 가정하여 분리해본 그림으로, 이때 두 가지 반응 피크가 모두 Lorentzian 형태의 곡선을 나타낸다고 가정하였다. 이 그림은 승온 속도가 10 ºC/min인 경우로 경화 곡선은 두 경화 피크의 합으로 거의 정확하게 나타낼 수 있다는 것을 알 수 있으며, 이 때의 면적 비, 즉 반응열 비로부터 저온부의 경화 반응이 전체의 65%를 차지한다는 것을 알 수 있다. 이는 승온 속도를 달리해도 마찬가지로 나타나며, 앞서 살펴본 Fig. 2의 등온 경화 거동에서 경화도가 약 0.6 이상이 되면 등온 경화반응 속도식과 실제 실험값과의 오차가 심해지는 현상 또한 잘 설명한다. 따라서 이러한 저온부 및 고온부의 두 가지 반응을 모두 고려하여 등온 경화반응 속도식을 생각해 볼 수도 있지만 이 경우 적어도 6개 이상의 파라미터를 요구하기 때문에 실제로는 무의미하다. 따라서 본 연구에서는 시료의 경화 반응을 동적 열경화 거동으로부터 저온부 및 고온부로 구성된 두 가지 반응에 대한 동적 반응 속도론으로 분석해 보았다.

동적 경화 거동은 승온 속도를 각각 1, 3, 5, 10, 15 및 20 ºC/min로 바꾸면서 DSC를 이용하여 분석하였으며, 본 실험에서는 경화 곡선이 저온부 및 고온부의 두 가지 경화 반응이 중첩되어 나타나기 때문에 Fig. 5와 같이 각각의 반응에 대해 피크를 분리하여 처리하였다. 각각의 승온 속도에서의 저온부 및 고온부의 경화 피크 온도를 Table 3에 정리하였다. 에폭시와 같은 일반적인 경화시스템에서는 승온 속도를 증가시킬수록 반응 피크는 고온 부분으로 이동하게 된다. Kissinger는 이러한 승온 속도에 따른 반응피크의 움직임으로부터 경화반응의 반응 속도상수(k)를 구하는 방법을 제시한 바 있다[15]. Kissinger의 분석 방법에 의하면 반응 속도상수의 온도 의존성이 Arrhenius식의 형태를 따른다고 가정하였을 때(k = Aexp[-E/RT]), 반응의 활성화에너지(E)는 다음의 식으로부터 구할 수 있다.

$$\frac{d[\ln(\phi/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{R} \tag{4}$$

여기서 $\phi$는 승온 속도(K/sec), $T_p$는 최대 경화반응 속도를 나타내는 지점의 온도(K), 그리고 R는 기체상수를 나타낸다. 또한 반응의 차수가 n이라고 가정하면 계산된 활성화에너지로부터 Arrhenius식의 빈도상수(frequency factor 또는 pre-exponential coefficient, A)는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$A = \frac{\phi E \cdot \exp(E/RT_p)}{RT_p^2[n(1-\alpha_p)]^{n-1}} \approx \frac{\phi E \cdot \exp(E/RT_p)}{RT_p^2} \tag{5}$$

여기서 n은 반응차수를, $\alpha_p$는 온도가 $T_p$에 도달할 때까지의 수지의 경화도를 나타내며, 일반적으로 $[n(1-\alpha_p)]^{n-1} \approx 1$의 값을 갖는다고 가정한다[15].

Table 3의 승온 속도에 따른 반응피크의 위치변화로부터 각각 저온부 및 고온부에서 나타나는 반응의 활성화에너지와 빈도상수를 식 (4)와 (5)를 이용하여 구하였다(Fig. 6). 반응 활성화에너지는 저온부 및 고온부 각각의 반응에 대해 $E_1$=51.8 kJ/mol과 $E_2$=48.1 kJ/mol로 일반적인 에폭시/지방족 아민 경화반응의 활성화에너지와 비슷한 값을 보이는데[1-2], $E_1$과 $E_2$ 값이 큰 차이가 없는 것으로부터 저온부 및 고온부에 나타나는 반응의 반응속도에 대한 온도 의존성은 비슷하다는 것을 알 수 있었다. 반면, 빈도상수는 $A_1=8.03\times10^4$, $A_2=5.33\times10^3$으로 저온 부분의 반응이 약 15배의 값을 나타내며, 이는 저온부의 반응이 훨씬 빠르고 따라서 경화 초기에는 저온부의 반응이 주가 된다는 것을 의미한다. 이것은 앞서 살펴본 등온 경화 실험의 결과와 일치 한다.

**Table 3. Effect of the heating rate on the curing reactions in two regions determined from the peak decomposition analysis of dynamic cure exotherms with double Lorentzian fits**

| Heating rate (K/min) | 1 | 3 | 5 | 10 | 15 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_{p1}$ at low temperature region (°C) | 67.2 | 85.9 | 95.0 | 109.5 | 118.6 | 125.7 |
| $T_{p2}$ at high temperature region (°C) | 92.9 | 115.9 | 127.7 | 145.9 | 157.5 | 165.7 |

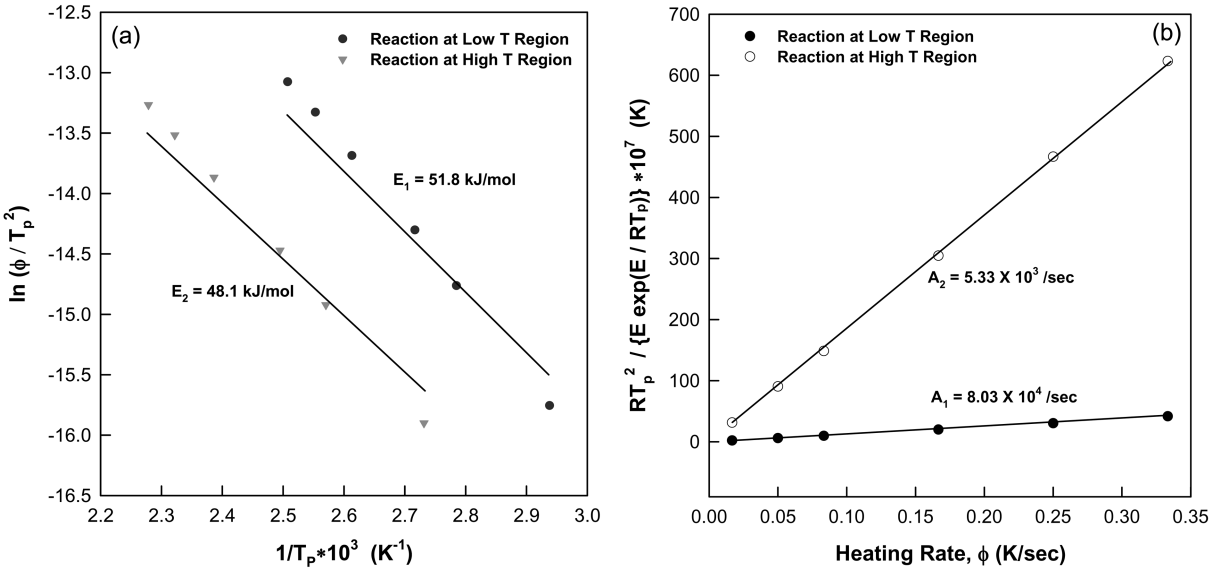


**Fig. 6. Determination of kinetic parameters from dynamic curing exotherms using the Kissinger analysis method: (a) activation energy, E and (b) frequency factor, A.**

## 4. 결 론

DGEBF 계열의 에폭시와 비대칭성을 갖는 고리형 지방족 아민을 사용하여 등온 및 승온 조건에서 경화반응을 분석하였다. 등온 경화 실험의 결과 경화도가 0.6 이하인 영역에서는 Camargo 등이 제안한 변형된 자촉매 반응 모델식으로 충분히 예측이 가능하지만, 경화 후반에는 모델식에 의한 예측이 실험 결과와 큰 차이를 보임을 관찰하였다. 이는 경화제로 사용한 아민의 비대칭성에 기인하는 것으로 생각되는데, 이를 동적 열경화 실험 및 등온 부분경화 실험으로부터 확인하였고, 따라서 앞서 제시한 등온 경화모델이 높은 경화도를 갖는 영역에서는 적용하기 어렵다는 것을 확인하였다. 승온 실험에서 얻어진 동적 경화곡선은 아민의 구조적 특성으로 인하여 저온부 및 고온부의 두 가지 반응 피크로 구분되는데, 저온부의 경화 반응열이 전체 반응의 약 65%를 차지하는 것으로부터 경화도가 약 0.6 이상이 되면 경화 반응이 복잡한 양상을 나타낼 것이라고 예측할 수 있었으며, 이는 등온실험 및 등온 부분경화실험의 결과를 뒷받침한다. 승온 속도에 따른 저온부 및 고온부의 반응피크의 이동으로부터 Kissinger 등이 제안한 방법에 따라 각각의 활성화에너지 및 빈도상수를 구한 결과, 경화반응의 온도 의존성은 저온부와 고온부에서 거의 유사하지만 빈도상수 차이에 기인한 속도상수가 10배 이상의 차이가 남을 보임으로부터 경화 초기에는 저온부의 반응이 주가 되지만 경화 후기에는 고온부의 반응이 참여하여 전체 경화 거동이 복잡해 짐을 확인하였다.

## 참고문헌


1. May, C. A. (Ed.), *Epoxy resins. Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, New York(1988).
2. Rozenberg, B. A., "Kinetic, Thermodynamics and Mechanism of Reactions of Epoxy Oligomers with Amines," *Adv. in Polym. Sci.,* **75**, 113(1985).
3. Gonzalez-Romero, V. M. and Casillas, N., "Kinetic Characterization of Thermosets from Isothermal and Dynamic Data," *ANTEC* **87**, 1119(1987).
4. Girard-Reydet, E., Riccardi, C. C., Sautereau, H. and Pascault, J. P., "Epoxy-Aromatic Diamine Kinetics. 1. Modeling and Influence of the Diamine Structure," *Macromolecules*, **28**(23), 7599(1995).
5. Lee, S.-N. and You, W. B., "Cure Kinetics of An Epoxide/Anhydride/Amine Resin System: A Fractional-Life Method Approach," *Polym. Eng. Sci.,* **27**(17), 1317(1987).
6. Wise, C. W., Cook, W. D. and Goodwin, A. A., "Chemico-Diffusion Kinetics of Model Epoxy-Amine Resins," *Polymer*, **38**(13), 3251(1997).
7. Huguenin, F. G. A. E. and Klein, M. T., "Intrinsic and Transport-limited Epoxy-Amine Cure Kinetics," *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.*, **24**(1), 166 (1985).
8. Deng, Y. and Martin, G. C., "Diffusion and Diffusion-Controlled Kinetics During Epoxy-Amine Cure," *Macromolecules*, **27**(18), 5147 (1994).
9. Kim, B. S., Chiba, T. and Inoue, T., "A New Time-temperature-transformation Cure Diagram for Thermoset/Thermoplastic Blend: Tetrafunctional Epoxy/Poly(Ether Sulfone)," *Polymer*, **34**(13), 2809(1993).
10. Aronhime, M. T. and Gillham, J. K., "Time-Temperature Transformation (TTT) Cure Diagram of Thermosetting Polymeric Systems," *Adv. in Polym. Sci.*, **78**, 83(1986).
11. Yee, A. F. and Pearson, R. A., "Toughening Mechanisms in Elastomer-Modified Epoxies: Part 1 Mechanical Studies," *J. Mater. Sci*., **21**(7), 2462(1986).
12. Pearson, R. A. and Yee, A. F., "Toughening Mechanisms in Elastomer-Modified Epoxies : Part 2 Microscopy Studies," *J. Mater. Sci*., **21**(7), 2475(1986).
13. Barton, J. M., "Kinetics of Cure of Epoxy Resin System Bisphenol-A Diglycidylether-di(4-Aminophenyl)Sulphone," *Polymer*, **21**(6), 603(1980).
14. Camargo, R. E., Gonzalez, V. M. and Macosko, C. W., "Bulk Polymerization Kinetics by the Adiabatic Reactor Method," *Rubber Chem. Tech*., **56**(4), 774(1983).
15. Hatakeyama, T. and Liu, Z. (Ed.), *Handbook of Thermal Analysis*, John Wiley & Sons, New York, 48(1998).