

양이온 열개시제/에폭시 수지 경화계의 열적 거동

권 현 · 김연철 · 박수진[†] · 이재락

한국화학연구소 화학소재연구단

(1997년 11월 26일 접수)

Thermal Behavior in Cationic Thermoinitiator/Epoxy Cure System

Hyun Kwon, Youn Cheol Kim, Soo-Jin Park[†], and Jae-Rock Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

P. O. BOX 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

[†]e-mail : psjin@pado.kRICT.re.kr

(Received November 26, 1997)

요약: 에폭시/BPH 계의 경화과정에서 등온 열분석과 동적 열분석을 통하여 경화온도와 혼합 조성비가 경화반응기구에 미치는 영향을 조사하였다. 경화온도 범위는 120~180 °C 까지 변화하였으며 BPH의 조성변화는 0.5~5 wt.%의 범위에서 살펴보았다. 에폭시/BPH계의 경화반응기구의 열분석 결과로부터 경화온도가 높아질수록 또는 BPH의 함량이 증가할수록 경화반응속도가 빨라지는 것을 볼 수 있었다. 이는 에폭시/BPH계에서 경화온도를 높일수록 BPH와 에폭시 수지내의 반응기의 반응성이 증가하고, BPH의 함량을 증가시킬수록 반응 가능한 활성점이 증가하여 나타나는 결과로 설명할 수 있다. Kissinger식에 의해 구한 활성화 에너지는 BPH 함량이 적을수록 큰 값을 보여주는데 이는 반응 초기 단계에서 에폭시 수지내의 하이드록시기와의 반응성의 차이에 기인하는 것으로 설명할 수 있다.

ABSTRACT: For the epoxy/*N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH) system, the effects of cure temperature and composition of BPH on the cure kinetics were investigated in terms of isothermal and dynamic DSC analyses. The cure temperature range was 120~180 °C and the composition of BPH on epoxy was varied with 0.5~5 wt.%. From DSC results of epoxy/BPH system, the reaction rate was strongly dependent on the increasing of the cure temperature or composition of BPH. These results could be explained by means of increasing the reactivity between the -OH functional group of epoxy and BPH when the cure temperature increased, and increasing the reactable active sites when the composition of BPH increased. The activation energies obtained from Kissinger equation increased as the composition of BPH decreased, resulting in the different reactivity between hydroxyl group within epoxy resin and BPH.

Keywords: epoxy/*N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate, cure kinetics, activation energy, hydroxyl group.

서론

고분자란 개념이 등장한 이래 다양한 방법의 중합에 대한 많은 보고들이 있어 왔다. 이러한 보고들 가운데 최근 기존의 열경화성 수지의 새로운 경화

system 개발의 일환으로 광 및 열적 특성 개시제를 열경화성 수지에 적용하려는 노력이 진행되어 왔다. 그 중에서도 Crivello나¹ Abu-Abdoun² 등에 의해 triarylselenonium염이나 phenacyltriphenyl phosphonium염의 metal halide착체에 대한 연구가 수행

되었는데 이중 SbF_6^- , SiF_6^- 계열 착체들이 가장 광개시 반응성이 우수하다고 보고되었다. 이러한 염들의 장점은 이들은 뛰어난 열잠재성을 지니고 있으며 UV가 없는 일반적인 조건 아래에서는 장기 저장 안정성이 뛰어나다고 보고되고 있다. 이러한 특성을 살려 상업적으로 많이 쓰이는 에폭시 수지에 대해 열 및 광에 대한 잠재성 개시제로 적용 가능한 촉매 system을 찾는데 주력하여 왔다.³⁻⁶ 이러한 노력을 하고 있는 주된 이유로는 에폭시 수지의 경화제로 흔히 amine류와 anhydride류가 사용되는데 amine류는 대체적으로 상온 경화시 내열도가 낮고 유해하며 anhydride류는 경화시 고온에서 장시간 경화시켜야 하므로 에너지 손실이 크다. 이러한 문제점들은 인체에 대한 유해성을 증가시키고 환경을 오염시키며 나아가 cost의 상승, 물성의 저하를 유발시키는 중요한 인자가 된다고 보고 되어져 왔다.⁷

열적 특성 규명을 통한 반응 메커니즘 및 반응속도에 대한 연구는 그 과정 중 일어나는 물리적, 화학적 변화의 상관관계를 예측하고 새로운 계를 이해하는 관점에서 중요한 일이라 할 수 있을 것이다.

최근 Lee 등은⁸ SbF_6^- 계열의 새로운 촉매를 합성하여 glycidyl phenyl ether에 대한 열 잠재성을 확인하였고, 이 촉매가 에폭시 수지에 대해서도 고온에서 열잠재성을 가지고 있음이 본 실험실의 연구결과 확인되었다.⁹ 따라서 본 연구에서는 SbF_6^- 음이온을 함유한 *N*-benzylpyrazinium 염을 촉매형 경화제로 이용하여 양이온 열개시반응에 의한 DGEBA system의 속도론적 연구와 열적 특성들을 각각 동적 DSC 방법과 등온 DSC 방법을 이용하여 여러 온도에서 각기 다른 열개시제의 함량을 변수로 하여 구하

고자 한다.

실 험

재 료. 에폭시 수지는 이관능성 에폭시 올리고머인 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA, 국도화학(주): YD-128, epoxy equivalent weight (E.E.W.) = $185 \sim 190 \text{ g} \cdot \text{eq}^{-1}$, 밀도 $1.16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)를 사용하였다. 경화제로 사용한 양이온 열 개시제인 *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (이하 BPH)는 합성하여 사용하였고 이미 보고된 바와 같이 pyrazine과 benzylbromide를 출발 물질로 하여 합성하였다.⁹ 이렇게 합성된 BPH는 사용 전 진공오븐에서 1시간동안 상온 감압 건조 후 사용하였으며, 그의 용점은 대략 140°C 를 나타내었다. 사용된 DGEBA계 에폭시 수지와 양이온 열 개시제의 화학구조는 Fig. 1에 각각 나타내었다.

시편 제조. BPH는 에폭시 수지에 녹지 않아 아세톤을 BPH의 2배정도 넣어 녹인 후 에폭시 수지에 혼합하였다. 약 30분간 stirring시킨 후 실온으로 유지되는 진공오븐 내에서 감압하에서 약 1시간 유지시켜 에폭시 수지내에 잔류한 유기용제 및 기포 등을 제거한 후 실험에 이용하였다. DGEBA와 BPH의 조성은 무게비로 0.5, 1, 2, 3, 5 wt. %로 하였다.

열적 특성 분석. DGEBA/BPH 혼합물의 경화반응에 대한 열분석 실험과 경화물의 활성화 에너지, 속도상수 및 최대 발열온도 (T_m)의 측정과 분석을 위하여 TA2100이 장착된 DuPont DSC 910을 사용하였다. 온도별, 함량별 경화반응속도의 분석을 위해 경화온도 $120 \sim 180^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 등온 DSC

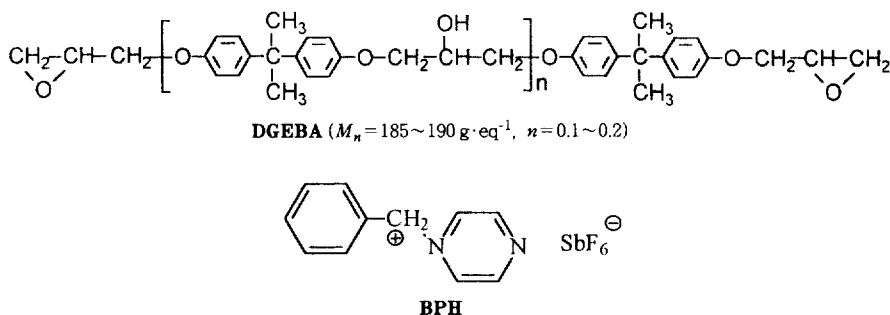


Figure 1. Chemical structures of DGEBA and BPH.

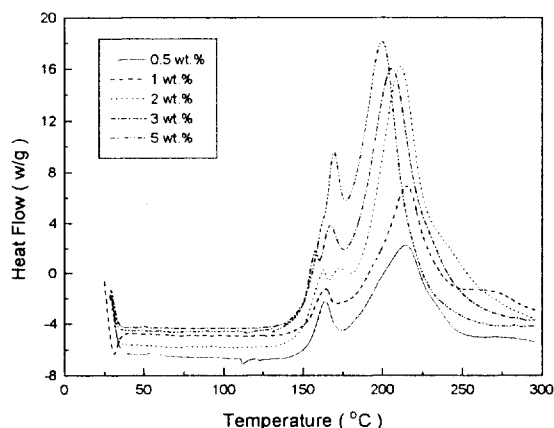


Figure 2. DSC thermograms of DGEBA/BPH systems.

열분석에 의하여 측정하였다. 동은 DSC실험은 미리 chamber를 실험온도까지 온도를 올린 후, 시료를 넣고 수행하였다. 이때 chamber가 열평형에 도달하는 시간은 1~2분이 소요되었다. 동적 DSC 승온속도는 Kissinger equation에 의한 활성화 에너지를 구하기 위하여 2, 5, 10, 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 으로 정하였다.

적외선 분광 분석 시험. 에폭사이드의 전환율 계산을 위해 이용된 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)는 고온에서 실험이 진행되어야 하기 때문에 Grasedy-Specac Hot Cell이 부착된 Hartmann & Brawn Model Bomen MB 102 분광기를 이용하였다. Scan 횟수는 20이었고 scan 범위는 400~4000 cm^{-1} 이었다.

결과 및 고찰

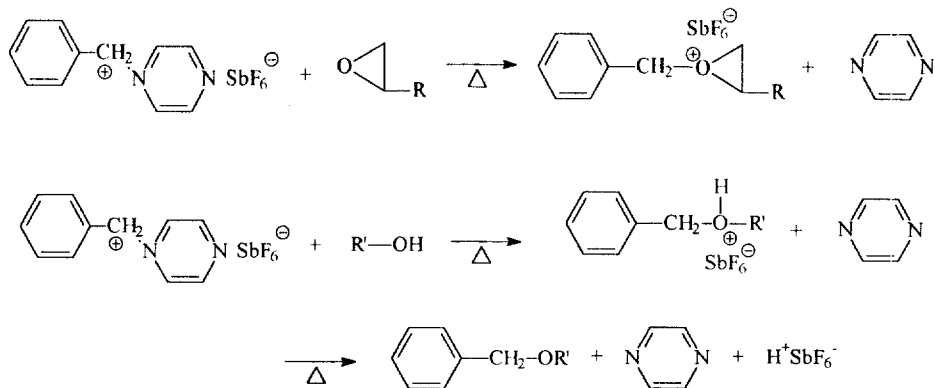
Fig. 2에 동적 DSC 측정에 의한 DGEBA/BPH계의 발열곡선을 나타내었다. 0.5 wt.%일 경우 164 $^{\circ}\text{C}$ (T_1)과 214 $^{\circ}\text{C}$ (T_2)에서 두 개의 피크가 나타남을 볼 수 있는데 BPH의 함량이 증가할수록 3 wt.%에서 168 $^{\circ}\text{C}$ (T_2)에서 새로운 피크가 생성되면서 피크의 크기가 커지는 것을 알 수 있고, 5 wt.%에서 169 $^{\circ}\text{C}$ (T_2)에서 저온쪽의 두 개의 피크가 합쳐지는 것을 볼 수 있다. 두 개 이상의 발열 피크가 나타나는 현상은 순차적이거나 동시에 두 가지 이상의 경화 메카니즘이 일어날 수 있다는 것을 의미하며, 이러한 발열 곡선은 양이온 열개시제에 의한 에폭시 수

지의 경화 개시반응과 성장반응에 관계있는 것으로 생각된다. 최근 보고된 aliphatic sulfonium salt에 의한 에폭시 경화반응 연구들과⁶ Gu 등에⁴ 의해 보고된 epoxy/diphenyliodonium hexafluoroarsenate 경화계에 있어서 두 가지 다른 경화 메카니즘이 있다고 보고하였다. 에폭시 수지의 양이온 열개시반응의 사슬 성장반응은 활성 말단반응 (activated chain-end : ACE) 또는 활성 단량체반응 (activated monomer : AM)으로 설명할 수 있고¹⁰ 이러한 두 가지 성장반응은 DSC에서 나타난 여러 개의 발열 피크를 설명할 수 있다. Benzylpyrazinium 염에 의한 개시반응은 우선 C-N 결합의 분리에 의한 benzyl 양이온이 형성됨으로써 일어난다. 이후 전체적인 성장반응 메카니즘은 proton donor와 단량체의 농도의 비에 비례한다. 성장반응이 개시될 때 상대적으로 proton donor의 양이 많을 때 AM반응이 우세하다. 그러나 이 반응은 DGEBA/BPH계에서 활성화된 cyclic oxonium ion간의 반응인 ACE반응에 비하여 DGEBA내에 proton donor인 하이드록시기가 적기 때문에 AM반응은 적게 일어날 것이라고 생각된다.

따라서 Fig. 2에서 나타낸 DSC 결과와 Gu 등이 제안한 epoxy/diphenyliodonium hexafluoroarsenate 경화반응 메카니즘과의 결과로부터 Fig. 3과 같이 본 DGEBA/BPH 반응 메카니즘을 제안할 수 있을 것이다. Fig. 3에서 R'OH는 에폭시 수지내의 OH이다.

저온 영역에서 BPH의 함량이 증가함에 따라 생성되는 피크는 DGEBA내의 반응기인 에폭사이드와 하이드록시기가 반응할 수 있는 활성점의 증가에 따라 반응 초기에 위에 제시된 두 개시반응이 같이 진행되고 에폭시 수지내의 ROH와의 반응으로 생성된 H^+SbF_6^- 가 에폭사이드의 개환반응을 일으키는 산 촉매반응의 개시반응에 참여하는 것으로 보이며 또한, BPH에 의해 활성화된 에폭사이드의 활성점이 다른 에폭사이드기와 반응, 또 다른 에폭시 수지내의 하이드록시기와 반응을 통하여 3차원 가교구조를 형성하는 것으로 생각된다. 그러나 BPH의 함량이 낮으면 하이드록시기와 반응이 존재는 하나, 에폭사이드와의 반응에 비해 그 반응의 정도가 미미한 것으로 보인다. 따라서 3개의 발열 피크중 저온쪽의 피크는 에폭시 수지내의 하이드록시기와 BPH 사이의

Initiation



Propagation

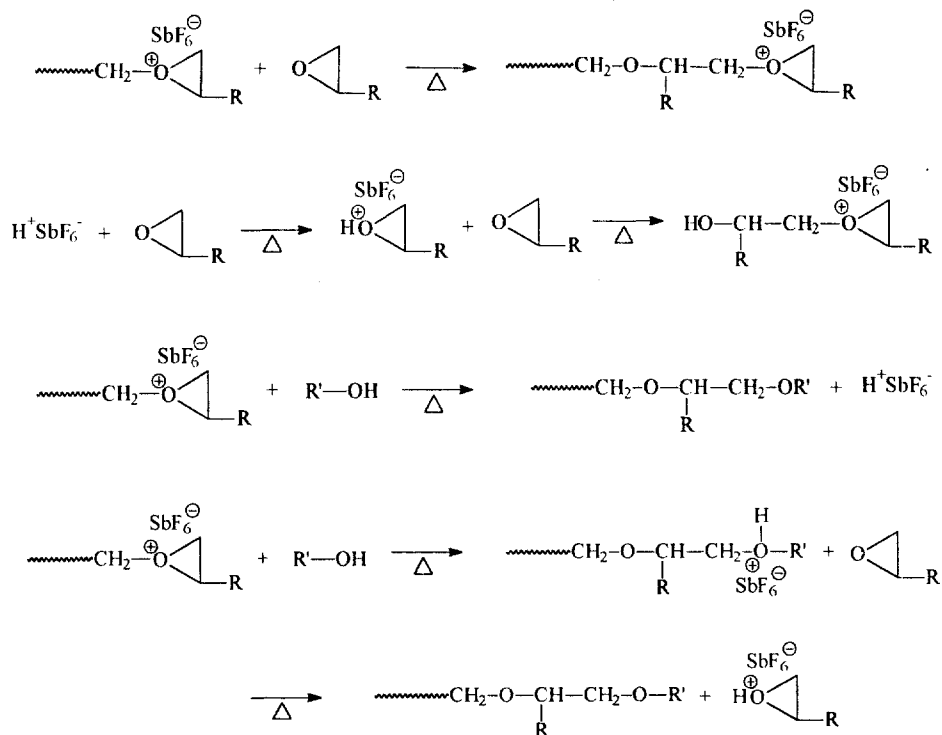


Figure 3. Reaction mechanism of DGEBA/BPH system.

반응으로 인해 생성된 피크로 보여지고, 고온쪽의 피크는 3차원 망목구조를 이루는 성장반응에 의한 발열 피크로 보여진다.

개시반응에 의해 생성되는 저온쪽의 반응에 하이드

록시기의 참여여부를 확인하기 위해 에폭시 수지내에 하이드록시기를 포함하지 않는 cycloaliphatic epoxy (CAE, 3,4-epoxy cyclohexyl methyl-3,4-epoxy cyclohexyl carboxylate : ERL-4221 from

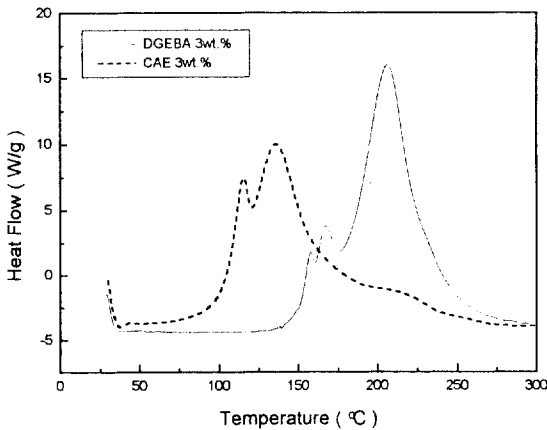


Figure 4. DSC thermograms compared with DGEBA and cycloaliphatic epoxy.

Union Carbide Co.)에 DGEBA계에서 생성되는 피크를 명확하게 확인할 수 있는 3 wt.% BPH를 기준으로 하여 DSC 실험을 수행하였다. Fig. 4의 CAE DSC 결과는 저온쪽에 한 개의 발열 피크를 보이는데 반하여 DGEBA DSC 결과는 에폭시 수지내의 하이드록시기가 반응에 참여하고 있음을 저온쪽에 발열 피크가 두 개를 보임으로써 설명할 수 있었다. 이러한 결과로부터, 발열 피크의 patterns에 있어서 BPH를 3 wt.% 함유한 경우에 그 반응 메카니즘이 더욱 복잡해지는 것은 BPH의 양이 증가하면서 에폭시 수지내에 에폭사이드벤 아니라 하이드록시기와와 반응도 증가하면서 나타나는 현상으로 해석할 수 있다.

다음으로 이러한 해석을 재확인하기 위하여 FT-IR 결과를 살펴보기로 하였다. 우선 이에 앞서 각각의 피크에 대한 해석이 필요하다. 에폭시/아민계의 여러 FT-IR 실험 결과들로부터¹¹⁻¹³ 하이드록시기의 피크는 3500 cm^{-1} 에서 나타나고 에폭사이드의 피크는 913 cm^{-1} 에서 나타난다. Fig. 5는 DGEBA/BPH계의 150°C 에서 반응시간에 따른 FT-IR 결과를 나타낸 것으로 Fig. 5(a)는 0.5 wt.% BPH를, (b)는 3 wt.% BPH를 각각 나타낸 것이다. 반응이 진행됨에 따라 에폭사이드 피크가 점차 줄어드는 것을 알 수 있다.

하이드록시기의 FT-IR 결과는 수소 결합의 존재로 인하여 일반적으로 피크 해석이 복잡한 것으로 알려져 있다. DGEBA/BPH계에 대한 하이드록시기의

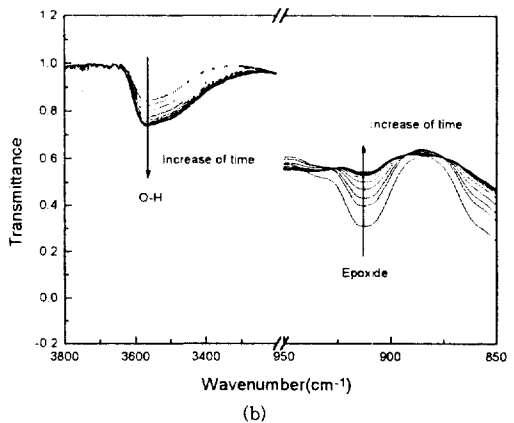
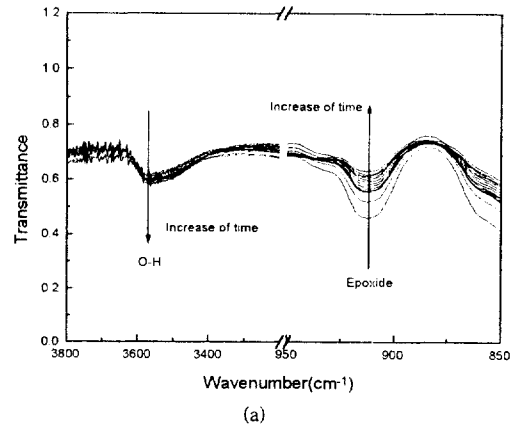


Figure 5. FT-IR peak of DGEBA/BPH systems obtained from elapsed time with the content of BPH: (a) 0.5 wt.%, (b) 3 wt.%.

FT-IR 피크를 반응시간에 따라 살펴보면 0.5 wt.%의 경우에는 거의 일정하거나 약간 증가하는 경향을 보이는 반면 3 wt.%의 경우는 반응시간에 따라 그 증가하는 폭이 상당히 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이는 BPH의 함량이 증가할수록 Fig. 3에 제시된 성장반응 단계에서 에폭시 수지내에 생성되는 하이드록시기가 많아짐에 따라 propagation 단계에서 피크가 커지는 것이라고 해석할 수 있다. 즉, BPH 함량이 증가할수록 반응이 진행됨에 따라 에폭시 수지내의 하이드록시기가 BPH에 의해 활성화되어 반응에 참가하면서 본래 DGEBA계 에폭시 수지가 가지고 있는 이관능성의 에폭시기간의 반응과 더불어 3차원적인 가교구조가 더욱 치밀해짐을 알 수 있고, 활성화점

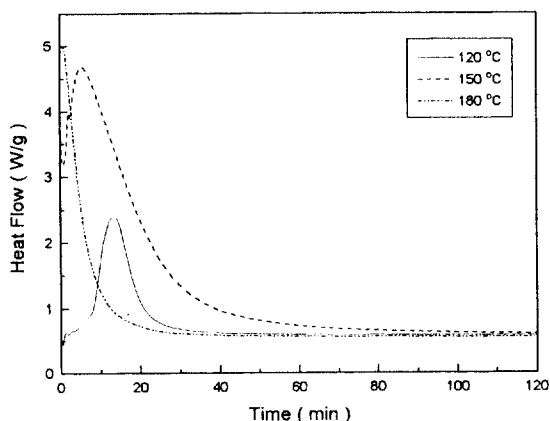


Figure 6. DSC thermograms of 3 wt.% BPH system at various cure temperatures.

의 증가에 따른 활성화 에너지의 감소에 기인한 반응 속도 또한 증가함을 예상할 수 있다.

DGEBA/BPH 혼합물의 등은 경화과정에 있어서 경화온도 및 조성비가 경화반응속도에 미치는 영향을 등은 DSC 열분석법에 의하여 조사하였다. 경화온도 범위는 120~180 °C 까지 변화하였으며, DGEBA/BPH의 조성범위는 0.5~5 wt.%의 범위에서 변화시켰다. Fig. 6은 3 wt.%의 BPH함량에 대한 경화온도 120, 150, 180 °C에서의 경화시간에 따른 발열반응 피크의 변화를 나타내었다. 세 경화 반응조건 모두 발열반응 피크가 시간에 따라 증가하다가 최대점을 지난 다음부터는 감소하는 것으로 보아 에폭시/아민계에서 일반적으로 나타내어지는 자동촉매반응이 본 경화계에서도 지배적임을 알 수 있다.¹⁴ 또 경화온도가 높을수록 최대점에 이르는 시간이 짧고 기울기가 큰 것으로 보아 경화반응속도가 빠름을 알 수 있다.

Fig. 7은 DGEBA/BPH의 조성에 따른 경화온도 150 °C에서의 각 조성에 대한 경화시간에 따른 등은 DSC thermogram을 나타낸 그림이다. BPH의 함량이 높아질수록 최고 발열에 이르는 시간이 빨라지고, 기울기가 크게 나타남을 볼 수 있는데, 이는 BPH의 함량이 증가할수록 하이드록시기가 반응에 참여하기 때문에 반응물의 활성화점이 증가하여 반응 진행 정도가 상대적으로 빠르게 나타나기 때문이라 생각된다.

Fig. 8은 DGEBA/BPH계의 경화온도 150 °C에서의 각 함량에 대한 경화시간에 따른 전환율을 보여

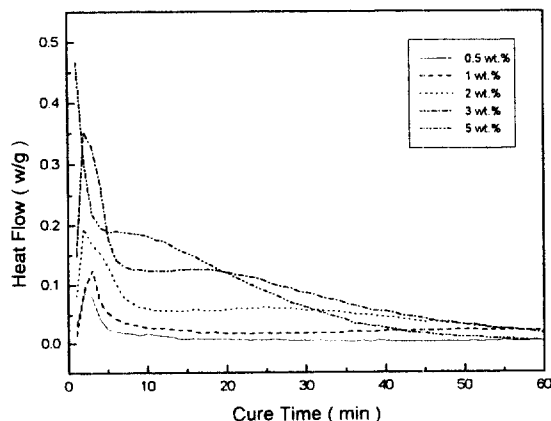


Figure 7. DSC thermograms of the DGEBA/BPH system cured at 150 °C.

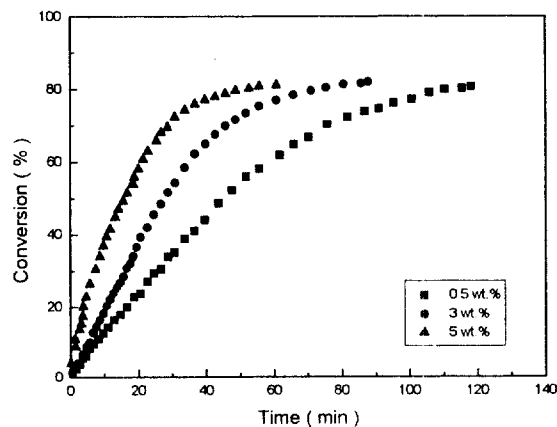


Figure 8. Time-conversion curves of DGEBA/BPH system cured at 150 °C with the content of BPH.

주는 그림으로 전환율의 계산식은 아래와 같다.

$$\alpha_t = \left(1 - \frac{\Delta H_0 - \Delta H_t}{\Delta H_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

여기서 α_t 는 t 시간에서의 전환율, ΔH_0 는 전체 발열량, ΔH_t 는 t 시간까지의 발열량이다.

그림에서 알 수 있듯이 BPH함량이 증가할수록 전환율이 빨라짐을 알 수 있는데, 이는 앞에서도 언급되었듯이 BPH의 함량에 따라 활성화점이 증가하여 에폭시 수지와와의 반응성이 증가해 상대적으로 짧은 시간에 3차원 가교구조를 형성하기 때문으로 설명할

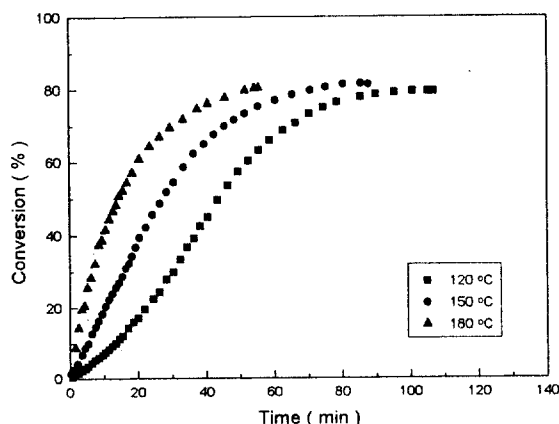


Figure 9. Time-conversion curves of 3 wt.% BPH system cured at various cure temperatures.

수 있다.

Fig. 9는 DGEBA/3 wt.% BPH계의 여러 경화 온도에서의 경화시간에 따른 전환율을 보여주는 그림으로, 경화온도가 낮을수록 경화반응속도 및 전환율이 늦어짐을 알 수 있다.

가교화 반응의 척도로써 활성화 에너지와 같은 동적 계수를 구하는 방법 중 단일 scan 방법으로는 Barrett 방법이¹⁵ 있고 다중 scan 방법으로는 Kissinger,¹⁶ Osawa¹⁷ 그리고 half-width 방법이¹⁸ 있는데 본 연구에서는 승온속도에 따른 BPH함량의 반응성에 대한 영향을 알아보기 위하여 다중 scan의 방법 중 Kissinger식을 이용했다. Fig. 10은 동적 DSC를 이용한 여러 가지 승온속도에 대해서 얻은 각각의 DSC 발열 피크가 경화반응 중 최대 발열때의 온도 (T_m)로부터 활성화 에너지를 다음의 Kissinger식에 의하여 구한 결과이다.

$$\ln \frac{\phi}{T_m^2} = -\frac{E}{RT_m} + \ln \frac{AR}{E} \quad (2)$$

여기서 ϕ 는 승온속도이고 T_m 은 경화반응 중 최대 발열때의 온도이며, E 는 활성화 에너지, A 는 지수 앞 인자, R 은 기체상수이다. DGEBA/BPH계의 경화반응에 대한 활성화 에너지는 위 식을 이용하여 Fig. 10의 직선의 기울기로부터 구할 수 있는데 함량이 증가할수록 직선의 기울기가 작아지고 있음을 알 수 있다. 이 결과 DGEBA/BPH계의 활성화 에너지

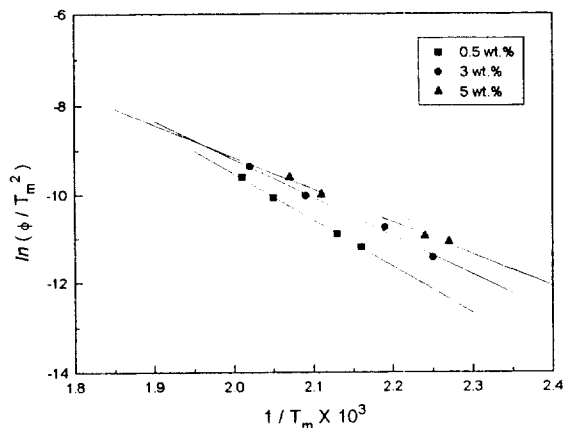


Figure 10. Plot of $\ln \phi$ vs. $1/T_m$ for three DGEBA/BPH systems.

는 0.5, 3, 5 wt.%의 경우 각각 87.4, 72.2, 60.8 kJ·mol⁻¹이 됨을 알 수 있었다.

이와 같은 결과는 불포화 폴리에스터가 86.3 kJ·mol⁻¹,¹⁹ TGDDM/*m*-PDA system이 52.4 kJ·mol⁻¹,²⁰ brominated epoxy/DICY system이 77.9 kJ·mol⁻¹,²¹ DGEBA/DDM system이 65 kJ·mol⁻¹으로²² 보고된 것과 비교하여 비교적 비슷한 값을 나타냄을 알 수 있다. 또한 일반적으로 반응이 급격히 진행되는 양이온 열개시반응인 것과 Fig. 3의 결과에서 알 수 있듯이 BPH의 함량이 증가함에 따라 활성화 에너지가 감소하므로 함량이 증가할수록 활성화 에너지의 감소는 기존의 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.²³

Table 1에 본 연구의 경화계가 Arrhenius 방정식을 따른다고 할 때의 각 함량별 활성화 에너지 그리고 속도상수 k 와 온도간의 관계를 나타내었다. 모든 경화온도에서 BPH의 함량이 증가할수록 반응속도상수가 증가함을 보여주고 있다. 또한 경화온도가 120 °C에서 180 °C로 증가할 때 반응속도상수가 약 10배 정도 증가하는 것을 볼 수가 있고, 특히 BPH 함량이 적을수록 반응온도에 더 민감하게 작용함을 알 수 있다. 이는 앞에서도 언급되었듯이 BPH의 함량이 적을 경우에는 반응 가능한 활성점이 적어 반응 초기 단계에서 하이드록시기와의 반응이 상대적으로 미미하여 외부에서 가해지는 에너지 양에 대한 경화반응의 의존도가 BPH 함량이 많은 경우에 비해 높은 온도 의존성이 크게 나타나는 것으로 설명할 수 있

Table 1. Kinetic Parameters of DGEBA/BPH System

content (wt.%)	E (kJ·mol ⁻¹)	$k(s^{-1})$		
		120 °C	150 °C	180 °C
0.5	87.4	2.51×10^{-3}	1.67×10^{-2}	8.68×10^{-2}
3.0	72.2	7.62×10^{-3}	3.65×10^{-2}	1.42×10^{-1}
5.0	60.8	1.44×10^{-2}	5.40×10^{-2}	1.70×10^{-1}

다. DGEBA/BPH계의 경우 양이온 개시반응의 일반적인 현상인 활성점들간의 활성화도의 차이가 반응 속도에 직접적인 영향을 미치고 있고, 온도가 상승할수록 속도상수가 커지는 것은 BPH의 함량이 적은 경우에 온도 의존성을 보여 하이드록시기가 반응에 참여함으로 인한 활성점의 증가로 반응속도의 급격한 증가를 보였다고 재확인할 수 있을 것이다. 이러한 결과로부터 경화반응속도는 조성비의 변화와 경화온도의 변화에 영향받는다는 것을 알 수가 있다.

결 론

DGEBA/BPH계의 경화거동을 등온 및 동적 DSC 열분석법으로 경화온도와 조성비가 경화반응 기구에 미치는 영향에 대해서 살펴보았다. 동적 DSC 열분석법으로부터 BPH 함량이 증가할수록 반응초기 단계에서 에폭사이드 외에 하이드록시기와 반응이 동시에 수반되어 복잡한 반응기구를 형성함을 알 수 있었다. 등온 DSC 열분석법에 의한 반응속도의 경우 BPH의 함량이 증가할수록 반응온도가 높을수록 빨라짐을 알 수 있었고, 이는 BPH와 DGEBA간의 반응성의 증가로 해석될 수 있다. Kissinger식에 의해 구한 활성화 에너지의 결과로부터 0.5 wt.%의 BPH 첨가량에서 87.4 kJ·mol⁻¹의 큰 값을 보여주는데 이는 BPH 함량이 적을수록 반응초기 단계에서 하이드록시기와 반응이 미비하여 온도 의존성에 차이를 보이는 것으로 해석할 수 있다.

참 고 문 헌

1. J. V. Crivello and J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1047 (1979).
2. I. I. Abu-Abdoun and Aale-Ali, *Eur. Polym. J.*, **28**, 73 (1992).
3. D. C. Neckers and I. I. Abu-Abdoun, *Macromolecules*, **17**, 2468 (1984).
4. J. Gu, S. C. Narang, and E. L. Pearce, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2997 (1985).
5. K. Morio, H. Murase, and H. Tsuchiya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5727 (1986).
6. S. P. Pappas and L. W. Hill, *J. Coating. Technol.*, **53**, 43 (1981).
7. S. V. Rosato, D. P. DiMattia, and D. V. Rosato, "Designing with Plastics and Composites", Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
8. S. B. Lee, Y. S. Park, K. W. Lee, and T. Endo, *Chem. Lett.*, **17**, 287 (1995).
9. Y. C. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **29**, 759 (1997).
10. L. Matejka, P. Chabanne, L. Tighzert, and J. P. Pascault, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **32**, 1447 (1994).
11. Y. G. Lin, H. Sautereau, and J. P. Pascault, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2171 (1986).
12. X. Wang and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2267 (1991).
13. T. P. Skourlis and R. L. McCullough, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 481 (1996).
14. M. Tackie and G. C. Martin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 793 (1993).
15. K. E. Barrett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1617 (1967).
16. H. E. Kissinger, *J. Res. Nat. Bureau Stand.*, **57**, 2112 (1956).
17. T. Osawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).
18. T. Ojeda, S. Liberman, R. Amorim, and D. Samios, *J. Polym. Eng.*, **16**, 105 (1996).
19. J. M. Kenny, A. Maffezzoli, and Nicolais, *Composite Sci. Technol.*, **38**, 339 (1990).
20. J. J. Imaz, N. Markaide, M. J. Jurado, M. A. Corcuera, and I. Mondragon, *Eur. Polym. J.*, **28**, 229 (1992).
21. C. M. Tung and P. J. Dynes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 569 (1982).
22. M. I. G. de Miranda, C. Tomedi, C. I. D. Bica, and D. Samios, *Polymer*, **38**, 1017 (1997).
23. J. A. McGowen and L. J. Mathias, *Polym. Compo.*, **18**, 348 (1997).