

분자 표지를 이용한 에폭시 수지의 경화 반응 연구

진 인 주 · 장 충 식*

인하대학교 고분자공학과 · *(주) 에스케이씨 천안공장 연구소

(1990년 2월 15일 접수)

Characterization of Epoxy Cure by Chromophore Labeling Technique

In-Joo Chin and Chung-Sik Jang*

Dept. of Polymer Science and Technology, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Research Center, Chonan Plant, SKC Limited, Chungchongnam-do 333-830, Korea

(Received February 15, 1990)

요 약 : 4,4'-Diaminodiphenylmethane (DDM) 경화제에 의한 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) 에폭시의 등온 경화 반응을 분자 표지 방법으로 분석하였다. 경화제와 반응성이 비슷하고, 발색단을 함유하는 trans-4,4'-diaminostilbene (DAS)을 분자 표지로 사용하였다. DAS는 에폭사기와 반응하면 아민기의 전자주는 성질이 증가하며, 최대 흡수 피크가 점점 장파장쪽으로 이동한다. DAS를 함유한 채로 경화된 에폭시 수지의 UV-visible spectrum을 얻은뒤, DAS와 에폭시의 반응으로 생성되는 모델 화합물들의 분광 특성을 토대로 spectrum을 분석하여 경화 시간에 따른 경화 생성물의 조성을 얻었다. 반응 초기에는 미반응 및 선형 분자가 주를 이루지만, 겔화가 일어나면서 가지친 분자 및 그물 구조 분자들의 양이 증가했다. 각 경화 온도에서 아민 반응도는 경화 시간에 따라 증가하지만, 유리질화 이후에는 거의 변화하지 않았다. 최대 유리전이 온도이하에서는, 경화 온도가 높을수록 큰 값의 최종 아민 반응도와 그물구조의 분율이 얻어졌다.

Abstract : Isothermal curing of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) by 4,4'-diaminodiphenylmethane(DDM) was characterized by molecular labeling technique. Trans-4,4'-diaminostilbene(DAS), whose reactivity was similar to that of the curing agent, was used as the chromophoric label. As DAS was reacted with epoxide, it produced red shifts due to the increased electron-donating characteristics of the amine groups. Cure composition of the epoxy network was obtained by deconvoluting the UV-visible spectrum of the labelled epoxy, based upon the spectral information of the model compounds. While linear chains dominate throughout the network before gelation, branched molecules and cross-linked networks increased after gelation. The overall extent of amine reaction increased with cure time, but it remained constant after vitrification. The higher the cure temperature was, the higher the final extent of amine reaction and the more crosslinked networks were obtained.

서 론

실 험

대표적인 열경화성 고분자인 에폭시 수지의 물성은 경화 반응의 결과로 얻어지는 network 구조에 의해 결정되며, 에폭시 수지의 구조는 경화 반응의 정도에 따라 크게 영향을 받는다. 따라서 경화 반응의 정도와 이에 따른 분자 구조를 정확히 예측하는 것은 에폭시 수지의 물성을 짐작하는데 매우 중요하다. 열경화성 물질들은 일반적인 분석 방법으로는 분석이 어려우나, 에폭시 수지의 경우에는 열분석,¹ GPC,² microdilometry,³ torsional braid analysis^{4,5} 그리고 ¹³C solid-state NMR,⁶ fluorescence,⁷ FT-IR⁸ 등의 spectroscopy를 이용한 분석 결과가 보고되어 있다. 이 방법들은 경화 정도에 따른 에폭시 수지의 구조에 대한 유익한 정보를 제공하기도 하지만, 여러가지 단점들이 있다. 예를 들면, FT-IR의 경우 경화 반응 후기에는 에폭시 피크가 거의 사라지며, GPC도 경화 반응 초기에만 효과적으로 사용할 수 있다. ¹³C NMR은 에폭시 수지의 분자 운동을 연구하는 데 효과적이나, 각 반응 생성물의 정량 분석에는 부적합하다.⁹ 이들에 비하면, 분자 표지 방법(molecular labeling)을 이용하면 열경화성 고분자의 경화 반응에 따른 경화 생성물을 효과적으로 분석할 수 있다.^{10~13} 즉 에폭시의 경화제와 분자구조 및 반응성이 흡사한 물질을 분자 표지로 택하여 이를 에폭시 경화계에 첨가하여 반응에 참여시키고, 이 분자 표지의 거동을 분광법으로 관찰하여 에폭시 수지계 전체의 구조 및 조성을 예측할 수 있다.^{10~12} 이때 분자표지는 반응 정도에 따라 그 분광특성이 변하는 chromophore을 함유하여야 한다. 본 연구에서는 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) 에폭시와 4,4'-diaminodiphenylmethane (4,4'-methylenedianiline, DDM) 경화제로 이루어진 에폭시계에 trans-4,4'-diaminostilbene (DAS)를 분자 표지로 이용하여 등온경화에 따른 경화 생성물의 구조 및 조성을 분석하였다.

시 약

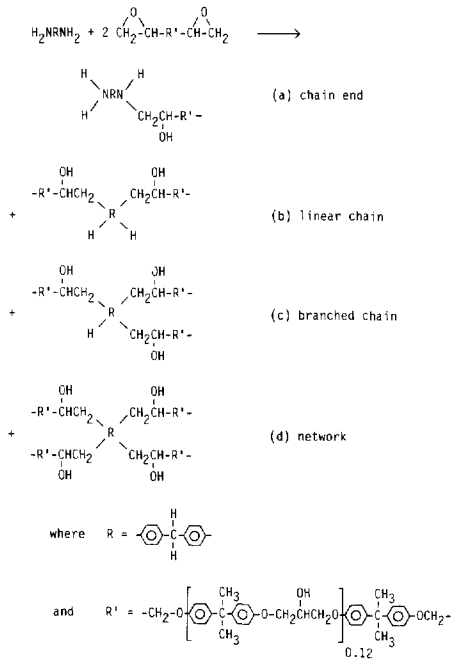
DGEBA는 국도화학주식회사의 YD-128을 그대로 사용하였으며, 에폭시 당량은 187.5이었다. 경화제로는 Aldrich사의 DDM을 그대로 사용하였으며 아민 당량은 49.57이었다. 분자 표지로 사용한 DAS는 Aldrich사의 trans-4,4'-diaminostilbene-dihydrochloride (DAS-2HCl)를 탄산나트륨으로 중화시킨 후 사용하였다. Trans-4-aminostilbene (AS)은 동경화성의 시약을 사용하였으며 1,2-epoxy-3-phenoxypropane (glycidyl phenyl ether, GPE)는 Aldrich사의 시약을 그대로 사용하였다.

분자 표지

본 실험에서 사용한 분자 표지 DAS를 포함하는 stilbene계 화합물들은 분자 중앙에 있는 vinylene 기의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 천이에 의해서 UV-visible 영역에서 특성 흡수피크를 나타낸다. 이때 para 위치에 아민기와 같은 전자주는 성질의 조색단이 존재하는 경우에는 $\pi \rightarrow \pi^*$ 천이에 의한 최대 흡수 피크는 장파장쪽으로 옮겨진다. 예를 들면 무수에탄올을 용매로 했을 때 trans-stilbene은 290nm에서, trans-4,4'-diaminostilbene은 340nm 부근에서 각각 최대 흡수 피크를 나타낸다. 또 조색단의 전자주는 성질이 증가할수록 최대 흡수 피크는 더욱 장파장쪽으로 이동한다. 즉 trans-4,4'-di(bis-*N,N*-dimethylamino)stilbene의 최대 흡수 피크는 trans-4,4'-diaminostilbene과 비교하여 20nm가량 장파장쪽으로 옮겨진 위치에서 나타난다.¹⁴ 이와같은 분광 특성을 갖는 분자 표지를 에폭시 수지계에 첨가하여 경화 생성물을 분석하기 위해서는 분자 표지의 에폭시에 대한 반응성이 경화제와 거의 같아야 하는데 경화제인 DDM과 분자 표지인 DAS의 Hammett 상수 σ 값이 매우 유사하므로 이들의 반응성은 큰 차이가 없을 것으로 짐작된다.¹⁵

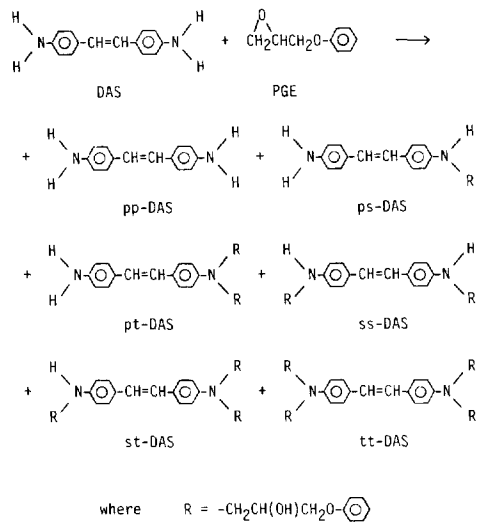
모델 화합물 합성 및 분리

DGEBA와 DDM이 1:1의 당량비로 반응할 때 생성될 수 있는 경화 생성물들을 Scheme 1에 나타냈다.¹⁶ 정해진 시간 동안 등은 경화시킨 에폭시 수



Scheme 1. Cure Products in the DGEBA-DDM Epoxy System.

지는 Scheme 1에 나타난 각각의 생성물들이 혼합돼 있는 상태이다. 따라서 경화된 에폭시 수지의 UV-visible spectrum으로부터 각 경화 생성물의 상대적인 양을 구하기 위해서는 우선 Scheme 1의 각 생성물의 UV-visible spectrum들을 알아야 한다. 이를 위하여 한 개의 에폭시기를 갖는 GPE와 DAS 및 trans-4-aminostilbene (AS)를 각각 반응시켜 모델화합물을 합성하였다. DAS의 아민기와 GPE의 에폭시기의 반응으로부터 얻어질 수 있는 중간 생성물들을 Scheme 2에 나타냈다. 1차 아민인 DAS는 에폭시와의 반응이 진행됨에 따라 2차 및 3차 아민으로 변환된다. 이때 생성되는 1차, 2차, 및 3차 아민을 그들의 첫 문자인 p, s 그리고 t로 각각 표시하였다. DAS는 분자 한개당 두개의 아민기를 갖고 있으므로 두개의 접두어를 사용하여 아민의 차수를 각각 나타냈다. 합성한 모델 화합물들은 JAI사의 분취용 HPLC인 LC-908를 사용하여 분취하였다. 클로로포름을 유동상으로 사용하였으며 상온에서 자외선 검



Scheme 2. Chemical Structures of Model Compounds.

출기와 굴절을 검출기로 분석하였다. 크기별 배제 방식인 JAIGEL 2H 컬럼을 2개 연결하여 사용하였고 유출 속도는 3.6 ml/min, 펌프 압력은 1.8 kg/cm²으로 일정하게 유지하였다.

에폭시 수지의 경화 반응 및 경화 생성물 분석

DGEBA와 DDM을 1 : 1의 당량비로 섞고, 여기에 소량의 DAS를 가하여 90℃에서 혼합하였다. 분자 표지로 첨가한 DAS의 양은 DDM의 0.5 wt% 정도 이므로 에폭시와 경화제의 화학 양론비에 대한 영향은 무시할 수 있다. 경화 반응에 따른 UV-visible spectrum을 측정하기 위해, 두개의 quartz판 (26×26×1.5mm) 사이에 spacer를 장치하고, 여기에 시료를 취하여 정해진 온도에서 등온 경화시켰다. 경화 조건은 Gillham 등이 보고한 DGEBA-DDM계의 time-temperature-transformation diagram⁵을 참조했으며, 최대 유리전이 온도인 168℃를 넘지 않도록 120℃, 140℃, 그리고 156℃의 세 온도에서 각각 경화시켰다. 일정시간 경화시킨 후 quartz판 사이에 담긴 시료를 상온으로 서서히 냉각시켜 Shimadzu사의 UV 260 Spectrophotometer를 이용하여 UV-visible spectrum을 측정하였다.

결과 및 고찰

모델 화합물의 분석

DAS와 GPE의 반응으로 생성된 반응 생성물을 재순환 방식 분취 HPLC를 통해 유출 체적에 따라 분리하여 얻어진 각 fraction의 UV-visible spectrum을 측정하여 Table 1에 나타냈다. Fraction A는 DAS의 두 개의 아민기가 모두 반응한 tt-DAS로 추정되며 fraction D는 하나의 아민기만이 2차 아민으로 반응된 ps-DAS로 추정된다. 서로 다른 유출 체적을 갖는 fraction B와 C가 같은 파장에서 최대 흡수를 나타냈으며, 이는 ss-DAS 및 pt-DAS에 의한 것으로 가정하였다. 또한 미반응시킨 DAS의 spectrum으로부터 pp-DAS의 최대 흡수피크 위치는 344nm임을 확인하였다. st-DAS의 최대 흡수 피크 위치는 pt-DAS와 tt-DAS의 중간일 것으로 가정하여 357nm로 추정하였다. 이러한 최대 흡수피크 위치와 모델 화합물 구조와의 상관관계는 Table 1의 실험 결과와

아울러, AS와 GPE와의 반응 생성물의 UV-visible spectrum 분석 그리고 Sung 등의 실험결과^{10,11}와 비교하여 결정하였다. 이와같이 결정된 모델 화합물의 UV-visible 최대 흡수 피크를 Table 2에 나타내었다. 여기서 최대 흡수 피크는 용매 및 matrix의 영향을 받으므로 실제로는 $\Delta\lambda$ 를 이용해야 한다. DAS를 DGEBA-DDM계에 첨가하여 경화가 시작되기 직전 UV-visible spectrum을 측정하면, DAS의 최대 흡수 피크 위치는 355nm이며, Table 2의 $\Delta\lambda$ 값을 이용하여 각 경화 생성물의 최대 흡수 피크 위치를 결정하였다.

경화 생성물의 분석

Fig. 1은 DGEBA-DDM계에 DAS를 분자 표지로 첨가하여 120°C에서 경화시켰을 때, 경화 시간에 따른 uv-visible spectrum을 나타내고 있다. 경화가 진행되기 직전 경화계의 최대 흡수 피크 위치는 355nm이며, 320nm 이하에서는 DGEBA-DDM matrix에 의해 saturation된다. 경화 반응이 진행됨에 따라 DAS의 최대 흡수 피크는 장파장쪽으로 이동한다. 그러나 최대 흡수 피크 위치는 유리질화가 일어난 후 충분한 시간이 지난 300 분에도 365nm를 넘지 않았다. 320~340nm에서 흡수도가 급격히 증가하는 것은 DGEBA-DDM matrix에 기인하는 것인데 분자 표지를 첨가하지 않은 채로 경화를 진행시키며 uv-visible spectrum을 측정하여 이를 확인하였다. 또한, 경화가 진행됨에 따라 DGEBA-DDM matrix가 saturation되기 시작하는 파장은 약간 증가하나, 분자 표지의 최대 흡수 피크에는 영향을 미치지 않음을

Table 1. Elution Volume and $\lambda_{\max}$ of Various Fractions

Fraction	Elution Volume (ml)	$\lambda_{\max}^*$ (nm)
A	175	365
B	202	350
C	222	350
D	230	347

*Spectra were obtained in chloroform solution.

Table 2. Positions of $\lambda_{\max}$ for Model Compounds

Model Compound	$\lambda_{\max}^a$ (nm)	$\Delta\lambda^b$ (nm)
pp-DAS	344	0
ps-DAS	347	3
ss-DAS and pt-DAS	350	6
st-DAS	357	13
tt-DAS	365	21

^a The main peak is indicated; there were shoulders present. Spectra were obtained in chloroform solution.

^b Distance from $\lambda_{\max}$ of pp-DAS.

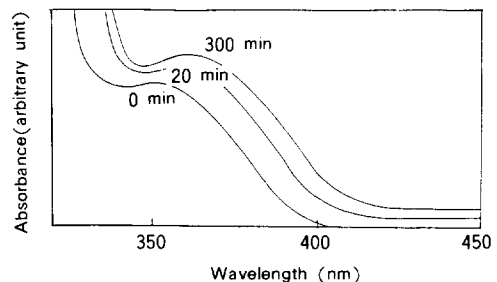


Fig. 1. UV-Visible spectra of DGEBA-DDM labelled with DAS, cured isothermally at 120°C.

알 수 있다. Fig. 2와 3은 분자 표지가 첨가된 DGEBA-DDM계를 140°C 및 156°C에서 각각 등은 경화시킬 때의 경화 시간에 따른 UV-visible spectrum들이다. 경화가 진행됨에 따라 전체 spectrum의 장파장쪽으로의 이동을 뚜렷이 관찰할 수 있다. 이처럼 얻어진 UV-visible spectrum들은 등은 경화 시간에 따른 여러가지 경화 생성물들의 spectrum들이 혼합되어 있는 상태이므로 (Scheme 1 참조) 이러한 composite spectrum들을 그 구성성분으로 분리해야 한다. 이때 모델 화합물들의 extinction coefficient와 full-width at half-maximum (FWHM)이 같고, UV-visible spectrum이 가우스 분포를 취한다고 가정하면, 경화 온도 및 경화 시간에 따른 composite spectrum을 deconvolute하여 각 경화 생성물들의 상대적인 양을 계산할 수 있다. 이를 위하여

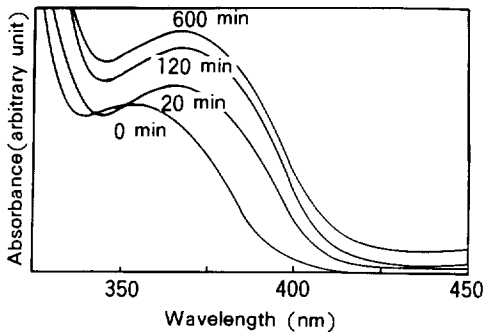


Fig. 2. UV-Visible spectra of DGEBA-DDM labelled with DAS, cured isothermally at 140°C.

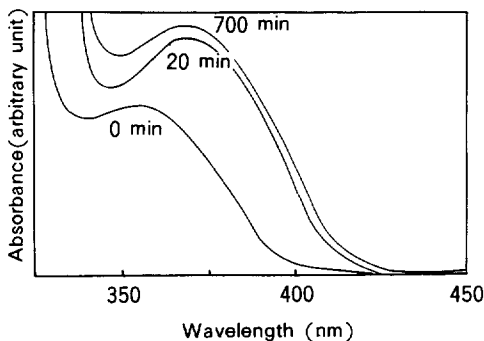


Fig. 3. UV-Visible spectra of DGEBA-DDM labelled with DAS, cured isothermally at 156°C.

경화계의 UV-visible spectrum이 가우스 분포를 갖는 성분 곡선들의 혼합된 상태라고 가정하고, 각 성분 곡선들의 상대적인 값을 조절하여 만든 합성 곡선과 경화계의 실제 spectrum을 비교하여 가장 근접했을 때의 구성 성분의 조성비를 구하도록 computer program을 만들었다. 이 program을 이용하여 Fig. 1의 spectrum을 분석하여 120°C 등은 경화에 따른 구성 성분의 백분율을 Table 3에 실었다. 조성비는 각 성분이 차지하는 UV-visible spectrum의 면적을 계산하여 그 비로써 산출했으므로, 물비에 해당한다고 볼 수 있으며, 백분율을 A_{pp} , A_{ps} 등으로 나타냈다. 이와같이 얻어지는 성분의 백분율은 약 10% 미만의 오차를 수반한다고 볼 수 있다. Table 3에 따르면 경화 반응이 시작되기 직전, 경화계에는 이미 ps-DAS와 ss-DAS가 존재 한다. 이는 시료를 DDM의 녹는점 근처인 90°C에서 먼저 녹인 후 quartz판에 취하였기 때문에 그동안 일어난 반응의 결과로 생각된다. pp-DAS의 백분율 A_{pp} , 즉 미반응 분자들이 차지하는 분율은 경화가 진행됨에 따라 점차 감소하여 겔화시간 부근인 10~20 분경에는 20~25%로 감소하였고 유리질화 이후에는 4% 정도만 존재하였다. A_{ps} 와 A_{ss} 는 겔화 시간 부근에는 최대값을 나타내며, 그물구조 분자들의 분율인 A_{it} 는 겔화 시간이 지나면

Table 3. Compositions of Cure Products in DGEBA-DDM Epoxy System as a Function of Cure Time at 120°C

Cure Time (min)	Cure Products(%)					ξ_a
	A_{pp}	A_{ps}	A_{ss}^*	A_{st}	A_{it}	
0	78.3	16.9	4.8	0	0	0.07
5	60.5	15.0	11.2	10.2	3.1	0.20
10	25.7	25.0	17.7	16.9	14.7	0.43
20	18.4	23.1	22.3	20.8	15.4	0.48
25	12.0	12.8	14.9	34.4	25.9	0.62
40	4.3	6.8	13.7	39.6	35.6	0.74
60	3.9	6.1	12.9	38.2	38.9	0.76
180	3.9	5.7	12.5	37.4	40.5	0.76
500	3.3	5.4	12.2	36.3	42.8	0.77

* A_{ss} includes A_{pt} .

서 급격히 증가하고 있다. Table 3의 제일 오른쪽 행에는 아민 반응도를 나타냈는데, DGEBA와 같이 두개의 에폭시기를 갖는 에폭시와 DDM과 같이 두개의 아민기를 갖는 경화제가 1:1의 당량비로 반응할때, 아민기를 기준으로 한 반응도, ξ_a 는 다음 식으로 정의할 수 있다.¹¹

$$\xi_a = 0.01 \times [A_{ps} + 2(A_{ss} + A_{pt}) + 3A_{st} + 4A_{tt}] / 4$$

Fig. 4는 120°C에서 등온 경화할 때 아민 반응도와 각 경화 생성물들의 분율과의 관계를 나타내고 있다. 문헌¹¹에 보고된 160°C에서 경화시킨 DGEBA-DDS (diaminodiphenylsulphone)계와 비교하였을 때, 오히려 120°C에서 경화시킨 DGEBA-DDM계의 반응도가 더 높은 것을 알 수 있다. 이는 1차 아민에서 2차 아민으로의 반응 속도 (k_1)과 2차 아민에서 3차 아민으로의 반응속도 (k_2)를 비교할 때 DDM의 k_2/k_1 값이 DDS 보다 더 크기 때문인 것으로 생각된다.^{17,18} Table 4와 5는 각각 140°C와 156°C에서 등온 경화된

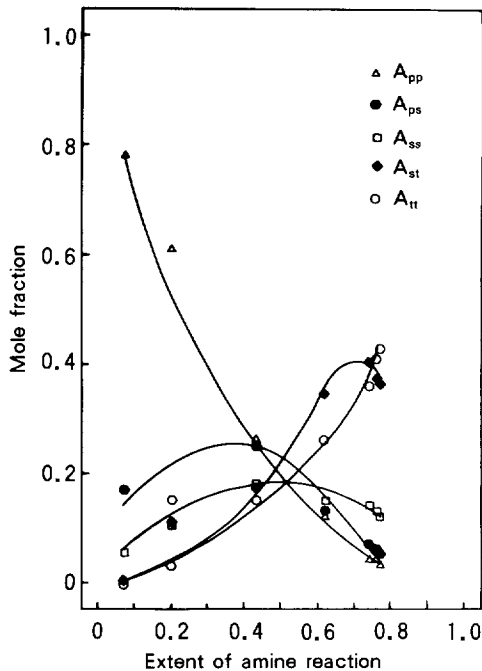


Fig. 4. Composition change as a function of extent of amine reaction at 120°C.

DGEBA-DDM계의 경화 시간에 따른 조성 변화를 나타내는데, 대체적인 경향은 120°C의 경우와 유사하다. Fig. 5는 각 경화 온도에서 경화 시간에 따른 아민 반응도 변화를 보여준다. 세 온도 모두 경화 반응 초기에 아민 반응도가 급격히 증가하며, 유리질화 이후에 거의 일정한 반응도를 유지하는 것으로 보아, 유리질화 이후에는 경화 반응이 거의 진행되지 않음을 알 수 있다. 또한 최대 아민 반응도는 경화 온도가 높을수록 큰 값을 보이고 있으며, 특히 156°C에서 경화시킨 경우 0.97의 높은 최대 아민 반응도를 나타냈다. 여기서 경화 온도 156°C는 최대 유리전이 온도인 168°C에 근접하는 온도로서, 경화 반응에 따른 유리질화가 그다지 많이 일어나지 않으므

Table 4. Compositions of Cure Products in DGEBA-DDM Epoxy System as a Function of Cure Time at 140°C

Cure Time (min)	Cure Products(%)					ξ_a
	A_{pp}	A_{ps}	A_{ss}^*	A_{st}	A_{tt}	
0	78.3	16.9	4.8	0	0	0.07
3	69.5	17.1	7.3	4.9	1.2	0.13
20	6.5	8.9	12.2	35.8	36.6	0.72
60	1.7	3.5	8.0	34.9	51.9	0.83
120	1.7	2.6	4.4	31.6	59.7	0.86
200	1.6	2.0	3.1	31.6	61.7	0.87
300	1.3	1.7	3.8	34.9	58.3	0.87
600	0.7	2.5	5.0	33.4	58.4	0.87

* A_{ss} includes A_{pt} .

Table 5. Composition of Cure Products in DGEBA-DDM Epoxy System as a Function of Cure Time at 156°C

Cure Time (min)	Cure Products(%)					ξ_a
	A_{pp}	A_{ps}	A_{ss}^*	A_{st}	A_{tt}	
0	78.3	16.9	4.8	0	0	0.07
20	0.8	1.7	2.5	8.6	86.4	0.95
100	0.5	1.1	1.6	7.0	89.8	0.96
400	0.5	1.1	1.9	4.7	91.8	0.97
700	0.5	1.0	1.6	5.5	91.4	0.97

* A_{ss} includes A_{pt} .

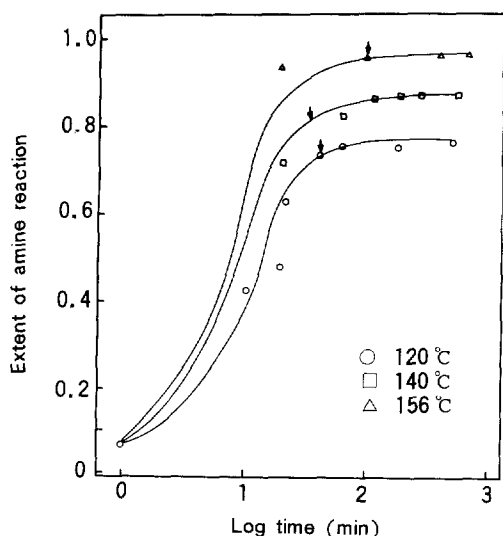


Fig. 5. Extent of amine reaction as a function of cure time (Time to vitrification is indicated by an arrow).

로 비교적 높은 반응도를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

결 론

DGEBA-DDM계 *trans*-4,4'-diaminostilbene을 분자 표지로 첨가하여 120°C, 140°C 및 156°C에서 각각 등온 경화시키면서, 분자 표지의 UV-visible spectrum을 분석하여, 등온 경화 시간에 따른 반응 생성물의 조성 변화를 관찰하였다. 이 방법에 따라 등온 경화가 진행되는 전 과정에서 경화 생성물의 조성을 예측할 수 있었다. 겔화가 일어나기 전의 에폭시 경화계는 미반응 아민과 선형 구조의 고분자가 주를 이루지만, 겔화가 진행되면서 가지친 구조와 그물 구조를 갖는 고분자의 양이 급속히 증가한다. 이와 동시에 반응도는 급격히 증가하지만 유리질화 이후에는 더 이상 증가하지 않고 거의 일정하게 유지됨으로써, 유리질화 이후에는 경화 반응이 거의 일어나지 않고 있음을 보여주었다. 최대 반응도는 120°C에서 경화할 경우 약 0.77, 140°C에서 약 0.87, 그리고 156°C에서 경화할 경우 0.97 등이 얻어졌다.

또, 최대 반응도가 얻어졌을 때 그물 구조를 갖는 경화 생성물의 백분율은 각 경화 온도에서 43%, 58% 그리고 91% 등이었다. 본 논문에서 이용한 분자 표지 방법은, 특히 방향족 디아민을 이용하는 열경화성 고분자계의 경우에 분자 표지의 반응성을 각 반응계의 특성에 맞도록 조절하면, 성공적으로 적용될 수 있으리라 생각된다.

본 연구는 한국과학재단 연구비 지원에 의해 이루어진 것으로, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. L. Hagnauer, B. R. Laliberte, and D. A. Dunn, *ACS Symp. Ser.*, No. 221, 229 (1983).
2. G. L. Hagnauer and P. J. Pearce, *ibid*, 193 (1983).
3. N. F. Sheppard, S. L. Garverick, D. R. Day, and S. D. Senturia, *Proc. 26th SAMPE Symp., Los Angeles*, p.65 (1981).
4. J. B. Enns and J. K. Gillham, "Polymer Characterization", C. D. Craver, ed., *Adv. Chem. Ser.*, No. 203, pp. 27-63, ACS, 1983.
5. M. T. Aronhime and J. K. Gillham, "Epoxy Resin and Composite", K. Dusek, ed., *Adv. Polym. Sci.*, No. 78, pp. 83-113, Springer Verlag, 1986.
6. A. N. Garroway, W. M. Ritchey, and W. B. Moniz, *Macromolecules*, **15**, 1051 (1982).
7. R. L. Levy and D. P. Ames, *Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc.*, **48**, 116, (1983).
8. M. K. Antoon, B. E. Zehner, and J. L. Koenig, *Polym. Comps.*, **2**, 81 (1981).
9. C. A. Fyfe, A. Rudin, and W. Tchir, *Macromolecules*, **13**, 1322 (1980).
10. I. J. Chin and C. S. P. Sung, *Macromolecules*, **17**, 2603 (1984).
11. C. S. P. Sung, E. Pyun, and H. L. Sun, *Macromolecules*, **19**, 2922 (1986).
12. C. S. P. Sung, I. J. Chin, and W. C. Yu, *Macromole-*

- cules*, **18**, 1510 (1985).
13. R. J. Mathisen, J. K. Yoo, and C. S. P. Sung, *Macromolecules*, **20**, 1414 (1987).
14. J. Bernstein, *Spectrochimica Acta*, **29(A)**, 147 (1973).
15. O. Exner, "Correlation Analysis in Chemistry", N. B. Chapman and J. Shorter, eds., p. 457, Plenum Press, 1978.
16. C. A. Byrne, G. L. Hagnauer, and N. S. Schneider, *Polym. Comps.*, **4**, 206 (1983).
17. I. Dobas, J. Eichler, and J. Klaban, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **40**, 2989 (1975).
18. K. Dusek, "Epoxy Resin and Composite", K. Dusek, ed., *Adv. Polym. Sci.*, **No. 78** pp. 1-59, Springer Verlag, 1986.