접착 및 계면 제16권 제1호, 2015년
〈연구논문(Original Article)〉
Journal of Adhesion and Interface Vol.16, No.1, 2015
http://dx.doi.org/10.17702/jai.2015.16.1.22

Epoxy를 사용한 수분산 폴리우레탄의 합성 및 물성

박지연[12] · 정부영[1] · 천정미[1] · 하창식[2] · 천제환[1†]

[1]한국신발피혁연구원, [2]부산대학교 고분자공학과

(2014년 12월 1일 접수, 2015년 2월 13일 수정, 2015년 2월 26일 채택)

Synthesis and Properties of Waterborne Polyurethane Using Epoxy Group (WPUE)

Ji-Yeon Park[12], Boo-Young Jeong[1], Jung-Mi Cheon[1], Chang-Sik Ha[2], and Jae-Hwan Chun[1†]

[1]Korea Institute of Footwear and Leather Technology (KIFLT), 152 Danggamsero-ro, Busanjin-gu, Busan 614-100, Korea

[2]Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

(Received December 1, 2014; Revised February 13, 2015; Accepted February 26, 2015)

본 연구에서는 수분산 폴리우레탄의 내가수분해성 및 접착력을 향상시키기 위하여 polyester polyol, epoxy resin, 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate (H_{12}MDI), dimethylol propionic acid (DMPA)를 사용하여 epoxy를 함유한 수분산 폴리우레탄을 합성하였다. 또한 합성된 수분산 폴리우레탄의 물성은 DSC, UTM, adhesion test 등을 통해 평가하였다. 합성된 수분산 폴리우레탄의 Tg는 -50°C 부근에서 나타났으며, epoxy resin의 함량이 증가함에 따라 Tg도 상승하는 결과를 나타내었다. Epoxy resin의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 증가하였고, 신율은 감소하였다. 또한 접착력 및 내가수분해 접착력은 polyol : epoxy = 99 : 1에서 최고값을 나타내었다.

In this study, Waterborne polyurethanes (WPU) using Epoxy group were synthesized with polyester polyol, epoxy resin, 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate (H_{12}MDI), dimethylol propionic acid (DMPA) to improve the hydrolysis resistance and adhesion. In addition, the properties of the synthesized waterborne polyurethane was evaluated through DSC, UTM, adhesion strength. Tg of the synthesized waterborne polyurethane is shown in the vicinity of -50°C. Tg were increased with as epoxy resin contents increased. The tensile strength was increased as the content of epoxy resin increases, elongation was decreased. Optimum adhesion and hydrolysis-resistance strength were obtained when polyol : epoxy ratio was 99 : 1.

Keywords: *waterborne polyurethane, epoxy, polyester polyol, adhesive*

1. 서 론

1894년 독일의 Wurtz와 Hoffman이 최초로 하이드록실기(hydroxyl group) 화합물과 이소시아네이트(isocyanate)와의 반응을 발표하면서 세상에 알려진 폴리우레탄은 1937년 otto bayer에 의하여 상업적인 용도로 개발되었다[1]. 폴리우레탄(PU)은 화학적으로 활성 수소기(-OH)를 가지고 있는 폴리올과 이소시아네이트기(-NCO)를 가지고 있는 디이소시아네이트의 부가반응에 의하여 형성된 우레탄 결합을 일정량 이상 함유하고, 1000 mol/L 이상의 분자가 결합된 고분자 화합물이다[2.3].

폴리우레탄은 사용되는 폴리올의 강한 소수성으로 인하여 전통적으로 유성으로 제조되어 왔으나, 이 방법은 제조 공정이나 사용과정에서 유기용매의 방출에 따른 화재 위험 및 대기 오염이 심각하다는 문제점이 있다. 특히 최근에는 환경보존이나 작업환경 개선을 위해 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs) 규제가 시작되어 유기용제 사용이 제한됨에 따라, 대기 오염을 유발하지 않는 범위 내에서 물을 용매로 사용하는 친환경적 수계 수지인 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane, WPU)으로의 대체가 이루어지고 있다[4-6].

수분산 폴리우레탄은 물에 대한 수용성과 분산성을 증대시키기 위하여 분자구조 내에 친수성 구조를 도입하는 방법이 사용되며[7,8]. 이러한 친수성과 분자

†Corresponding author: Jae-Hwan Chun (jhchun@kiflt.re.kr)

Table 1. Synthesis Conditions of WPUE (unit : mol)

	Polyol	Epoxy resin	Polyol : Epoxy ratio	H_{12}MDI	IPDI	EDA	DMPA
WPUE-1-0	0.037	0	100 : 0	0.077		0.018	0.022
WPUE-1-1	0.0366	0.0004	99 : 1	0.077		0.018	0.022
WPUE-1-5	0.036	0.002	95 : 5	0.078		0.018	0.022
WPUE-1-9	0.035	0.003	91 : 9	0.079		0.018	0.022
WPUE-2-0	0.038		100 : 0		0.078	0.018	0.022
WPUE-2-1	0.0379	0.0004	99 : 1		0.079	0.018	0.022
WPUE-2-5	0.037	0.002	95 : 5		0.080	0.018	0.022
WPUE-2-9	0.036	0.004	91 : 9		0.081	0.019	0.022

주쇄의 소수성으로 고분자량의 유화제와 같은 형태로 물속에서 분산된다. 수분산 폴리우레탄의 친수기는 음이온성, 양이온성 및 비이온성으로 구분된다. 이때 사용되는 이온성기(혹은 비이온성기)는 기계적인 강도나 탄성력은 우수하지만 이온성기의 친수성으로 인해 최종제품이 유성 폴리우레탄 접착제에 비해 초기건조속도, 내수성, 내약품성 및 내가수분해성에 있어서 단점을 가지고 있어 제한적인 용도에서 사용되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 수분산 폴리우레탄의 내가수분해성과 접착력을 개선시키기 위해 높은 인장강도와 탄성률, 내약품성과 전기적 특성 그리고 치수 안정성과 같은 우수한 물성을 지니는 epoxy resin[9,10]을 사용하였다. Polyester polyol과 epoxy resin을 혼합하여 사용하였고, 조성비를 변화시켜 에폭시기를 함유한 수분산 폴리우레탄(warterbonre polyurethane using epoxy resin, WPUE)을 합성하였다. 합성된 WPUE의 기계적 물성, 열적 성질, 접착력, 내가수분해성 등의 특성을 epoxy resin함량의 변화, 이소시아네이트 변화를 통해 고찰하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용된 폴리올은 대원포리머(주)사의 에스테르형인 DT-2040 (adipic acid/neopentylglycol, Mw = 2000 g/mol)을 80°C의 진공오븐에서 8 h 이상, 수분기를 0.01% 미만으로 정제하여 사용하였다. 에폭시 수지는 국도화학의 YD-011 (E.E.W = 450～500 g/mol)을 정제없이 사용하였다. 이소시아네이트로는 지방족 이소시아네이트인 Aldrich사의 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate (H_{12}MDI)와 Isophorone Diisocyanate (IPDI)를 정제없이 사용하였다. 사슬연장제로는 Junsei사의 Ethylene Diamine (EDA)을 정제없이 사용하였다. 또한 친수성기를 도입하기 위해 Aldrich사의 Dimethylol propionic acid (DMPA)는 60°C 진공오븐에서 48 h 동안 진공 건조하여 사용하였고, triethylamine (TEA)은 SAMCHUN사의 시약을 정제없이 사용하였다. 접착평가에 사용된 시편은 고무 가황물을 사용하였으며 천연고무(NR, 말레이시아 SMR #20), 가황촉진제(동양화학), sulfur (세광화학) 등을 배합한 후 155°C에서 2 min 30 s간 가황시킨 것을 사용하였다. 그리고 접착평가에 사용된 고무용 프라이머로는 HENKEL에서 판매되는 고무용 수성 프라이머(PR-505)를 사용하였다.

2.2. WPUE의 합성

WPUE를 합성하기 위하여 Figure 1의 반응경로를 따라 Table 1과 같은 조건으로 반응을 진행하였다. 4구 플라스크에 일정량의 폴리올, 에폭시수지, DMPA를 칭량하여 투입하고 80°C에서 1 h 동안 vacuum pump로 수분을 제거하며 균일하게 혼합하였다. DBTDL을 투입 후 10 min간 교반하였고, 디이소시아네이트를 1 h 동안 적가한 후 약 3 h 동안 반응시켰다. 여기서 에폭시 수지와 이소시아네이트의 반응은 에폭시 수지의 반복단위 안의 OH와 이소시아네이트의 NCO를 반응시켰다. 반응물의 NCO 함량은 dibutylamine back-titration 법을 통해 확인하였으며, 이론적 NCO함량에 도달할 때까지 합성반응을 진행하여 prepolymer를 합성하였다. 40°C로 조절하고 TEA를 소량의 MEK에 희석하여 중화반응을 진행하였다. 그 후 증류수를 투입하여 700 rpm에서 교반하여 수분산을 진행하였고, EDA를 사용하여 사슬연장반응을 진행하였다. 이때 고형분의 함량은 45 wt%로 하였다.

2.3. 합성된 WPUE의 물성분석

WPUE의 합성여부를 확인하기 위하여 Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR series 430 Jasco)을 사용하여 파장범위 4000～400 cm^{-1}, 주사회수 32, 해상도는 4 cm^{-1}로 하여 스펙트럼을 분석하였다. 또한 열적성질을 알아보기 위하여 DSC (TA instrument, DSC Q-100)

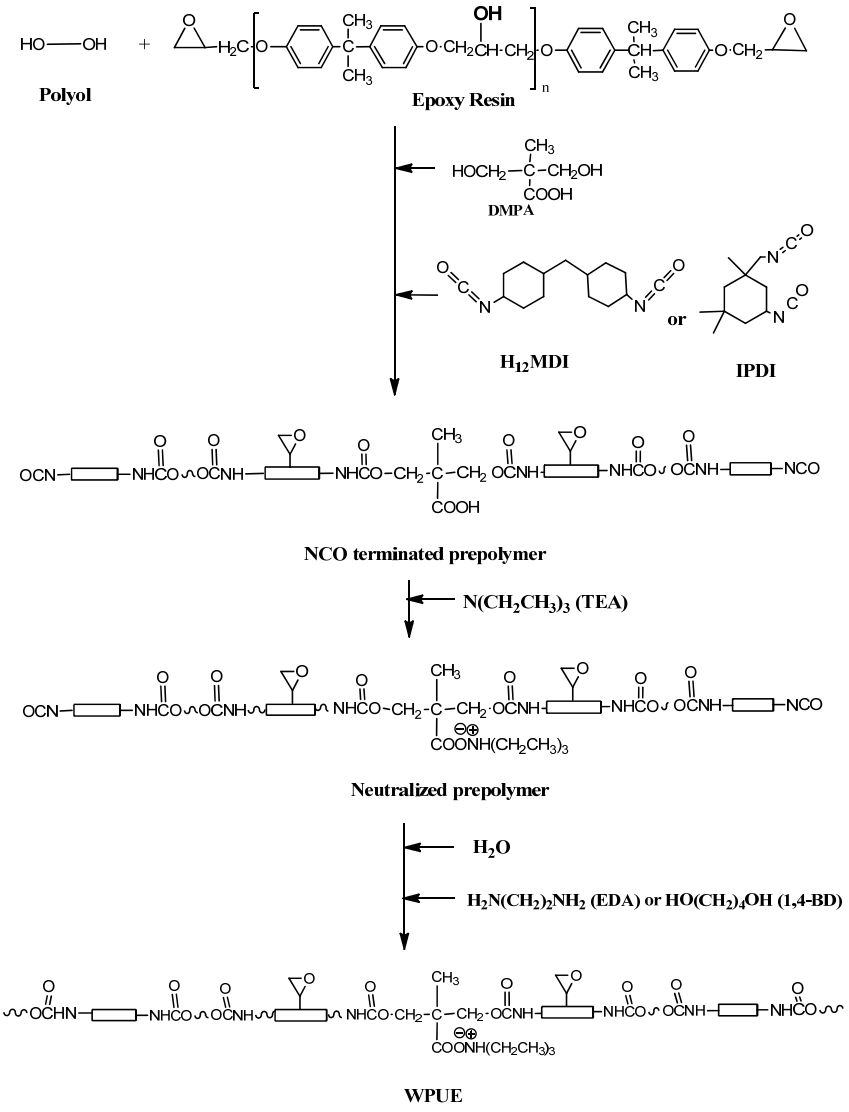


Figure 1. Schemetic diagram of WPUE.

를 사용하여 온도범위 -90～200°C에서 승온속도 10 °C/min으로 하여 분석하였다. 물리적 특성은 만능 인장시험기(universal testing machine (UTM, DTU-900HMA)를 사용하여 인장강도, 신율을 측정하였다. 이때 시편은 ASTM D 638 시험규격에 따라 제조한 후, 시험 속도를 500 mm/min, 시료의 두께와 너비는 각각 0.5 ± 0.05와 10 ± 0.05 mm로 하여 측정하였다.

합성된 WPUE의 접착력평가는 신발 밑창용 고무를 2 × 10 cm로 절단한 뒤 MEK로 세척하고 primer 처리 후, 합성된 WPUE에 HENKEL ARF40을 5 phr 첨가하여 일정량 도포하여 접착평가를 진행하였다. 접착력 평가는 만능 인장시험기(universal testing machine (UTM), DTU-900HMA)를 사용하여 시험속도 200 mm/min으로 측정하였다. 내가수분해 평가는 접착 후 실온에서 24 h 방치한 뒤 온도 70°C, 습도 95%에서 72 h 방치 후 접착력 평가를 하였으며, 이때 사용된 시편은 5개를 측정하여 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성된 WPUE의 구조확인

합성된 WPUE의 FT-IR spectra를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(a)는 polyol, DMPA, epoxy resin의 반응을 나타낸 것으로 1730 cm^{-1} 부근에서 폴리에스터의 C=Ostretch, 2880～2990 cm^{-1}에서 C-H에 의한 신축진동 피크, 3300～3500 cm^{-1} 부근에서 -OH특성피크가 나타나는 것으로부터 폴리올의 구조를 확인할 수 있었다.

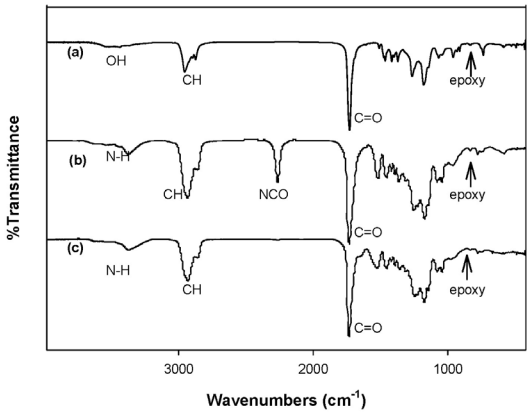


Figure 2. FT-IR spectra of WPUE (a) Polyol + Epoxy + DMPA, (b) NCO terminated prepolymer, (c) WPUE.

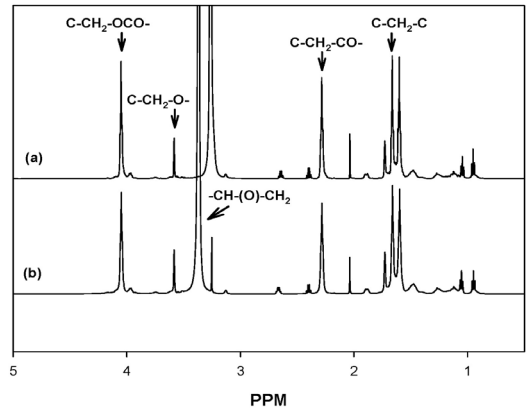
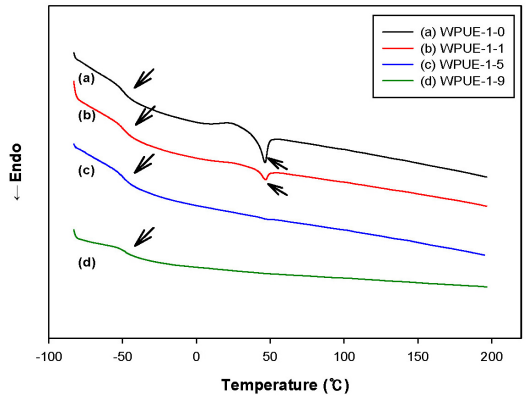


Figure 3. ^{1}H-NMR spectra (a) ^{1}H-NMR spectra of WPU, (b) ^{1}H-NMR spectra of WPUE.

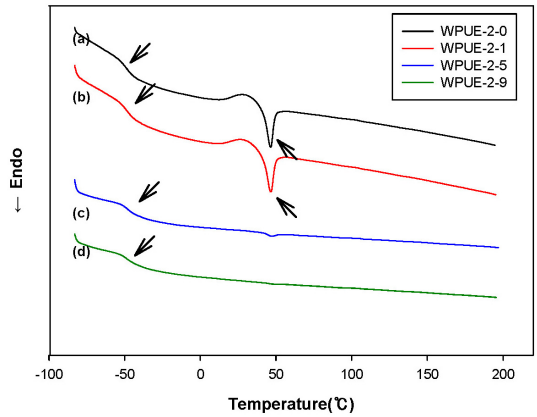
Epoxy resin의 구조는 oxirane group의 C-O stretching이 915cm^{-1}에서 폴리올의 912 cm^{-1} 부근의 피크와 중첩하여 나타났으며, 1509 cm^{-1}에서 aromatic ring C-C stretching과 831 cm^{-1}에서 oxirane group의 C-O-C stretching peak를 확인할 수가 있었다[11].

Figure 2(b)는 prepolymer 상태의 FT-IR spectrum이다. 우레탄 결합의 -COO피크가 약 1700 cm^{-1} 부근에서 나타나고, -OH기에 의한 특성피크가 3400 cm^{-1} 부근에서, N-H신축진동 피크가 3200, 1500 cm^{-1} 부근에서 나타남으로써 우레탄기가 형성됨을 확인할 수 있었으며, 미반응 isocyanate 피크가 2270 cm^{-1} 부근에서 관찰되었다[12].

Figure 2(c)는 수분산 후 EDA로 사슬연장 반응을 진행한 FT-IR spectrum이다. 2270 cm^{-1}에서 나타나던 isocyanate 피크가 사라지고, -OH에 의한 특성 피크가 3300~3500 cm^{-1}에서 약간 감소함을 확인할 수 있었다. 하지만 우레탄 특성 피크인 3300~3500 cm^{-1}에서 N-H신축 진동에 의한 피크와 중복되기 때문에 피크의 intensity변화는 크게 나타나지 않은 것을 확인할 수 있었다[11,12].



(a)



(b)

Figure 4. DSC thermograms of WPUE; (a) WPUE-1 (b) WPUE-2.

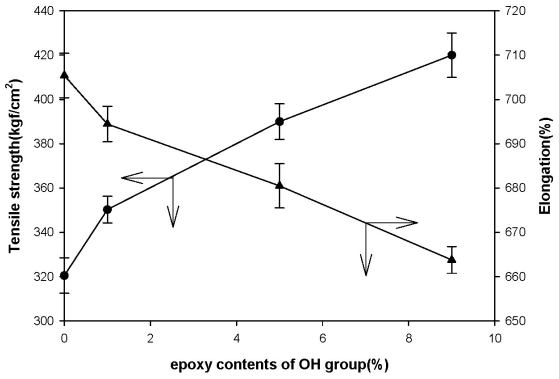
합성된 WPUE의 NMR spectra를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)는 에폭시가 포함되지 않은 WPUE-1-0의 NMR스펙트럼이며 Figure 3(a)에서 보는 바와 같이 4.1 ppm에서 C-CH$_2$-OCO-, 3.6 ppm에서 C-CH$_2$-O-, 2.3 ppm에서 C-CH$_2$-CO-, 1.7 ppm에서 C-CH$_2$-C에 의한 공명 흡수선 피크가 나타나는 것으로 보아 수분산 폴리우레탄이 합성되었음을 확인하였다[13,14]. Figure 3(b)에서 보는 바와 같이 oxriane ring의 존재는 3.36 ppm에서 -CH-(O)-CH$_2$ peak를 확인하였으며[15], 이를 통해 에폭시를 사용한 수분산 폴리우레탄 합성을 확인할 수 있었다.

3.2. 합성된 WPUE의 열적 특성

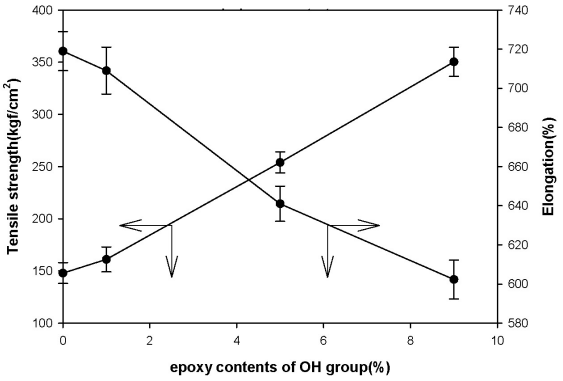
WPUE의 열적 성질을 알아보기 위하여 시험한 DSC 분석 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)는 epoxy resin의 함량변화를 달리하여 나타낸 결과이며, Figure 4(b)는 이소시아네이트 변화를 주어 WPUE의 epoxy resin의 함량 변화를 달리하여 나타낸 결과이다.

Table 2. Properties of WPUE

	Tg(℃)	Tensile strength (kgf/cm^2)	Elongation (%)	Peel strength (kgf/cm)		
				Initial	Final	Hydrolysis-resistance
WPUE-1-0	-49.82	320.5 ± 8	705.4 ± 5	4.2 ± 0.55	9 ± 1.1	0.148 ± 0.07
WPUE-1-1	-49.17	350.26 ± 6	694.5 ± 4	5.5 ± 1	12 ± 0.4	0.68 ± 0.3
WPUE-1-5	-48.79	390 ± 8	680.5 ± 5	5.2 ± 1	12.5 ± 0.5	0.45 ± 0.03
WPUE-1-9	-48.42	420 ± 10	663.7 ± 3	4.95 ± 1	10.5 ± 1	0.3 ± 0.03
WPUE-2-0	-49.2	147.95 ± 10	719 ± 10	2.40 ± 1	3.35 ± 0.4	0.24 ± 0.02
WPUE-2-1	-49	161.07 ± 12	709 ± 12	2.250 ± 5	5.48 ± 0.3	0.3 ± 0.03
WPUE-2-5	-48.87	253.94 ± 10	641 ± 9	2.4 ± 0.45	5.58 ± 0.3	0.25 ± 0.01
WPUE-2-9	-48.54	350.37 ± 14	602.3 ± 10	2.35 ± 0.7	5.05 ± 0.5	0.2 ± 0.02



(a)



(b)

Figure 5. Mechanical properties of WPUE; (a) WPUE-1 (b) WPUE-2.

Figure 4에서 보는 바와 같이 epoxy 함량이 증가함에 따라 Tg가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 soft segment의 길이가 작을수록 soft segement의 domain이 크게 발달되지 못한 상태에서 상혼합이 이루어짐에 따라 soft segment의 거동이 주위의 hard segement에 의해 크게 방해를 받게 된다. 이 경우 soft segment의 양 말단이 단단한 hard segment와 결합되어 있어 soft segment의 길이가 작을수록 soft segment의 운동이 더욱 제약되어 Tg가 증가하게 된다[16-18]. 또한 epoxy resin자체의 높은 Tg의 영향을 받아 epoxy resin의 함량이 증가함에 따라 Tg가 증가한 것으로 추측되어진다.

Figure 4(a)와 Figure 4(b)를 보면 폴리올 : 에폭시 함량이 100 : 0, 99 : 1일 때 46°C 부근에서 Tm의 peak가 나타나다가 에폭시 함량이 증가함에 따라 peak가 사라짐을 확인할 수 있었다. 이는 hard segment인 에폭시 함량이 늘어남에 따라 소프트 도메인이 작고 soft segment의 packing이 빠르게 일어나 급냉시킨 soft segment에 있는 무정형 폴리올이 결정화 되지 못하여 승온 과정에서 매우 넓게 나타나거나 검출되지 않았다고 생각되어 진다[19].

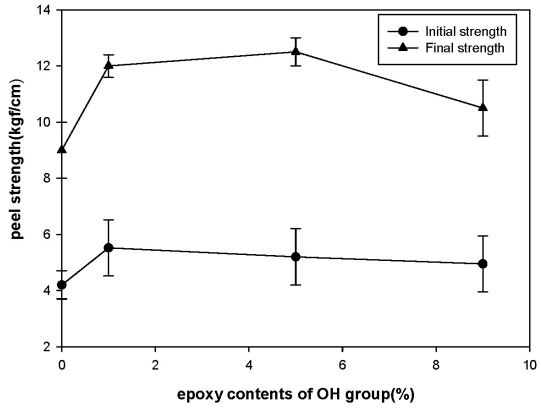
3.3. 합성된 WPUE의 기계적 물성

Figure 5은 합성된 WPUE의 기계적 물성을 나타낸 결과이다. Figure 5(a)와 Figure 5(b)에서 보는 바와 같이 에폭시 함량이 증가함에 따라 가교밀도가 증가하여 조밀한 구조를 이루게 되므로 인장강도와 증가하고 신율이 감소하는 경향을 보인다. 이는 폴리우레탄 내 hard segment가 증가함에 따른 것으로 판단되며, 수분산 폴리우레탄 내에 수소와 카르보닐기의 산소와의 수소결합으로 인해 가교를 형성하여 물리적 강도가 증가하고, 분자의 유동성에 영향을 끼쳐 신율을 감소시키는 것으로 알려져 있다[20-23].

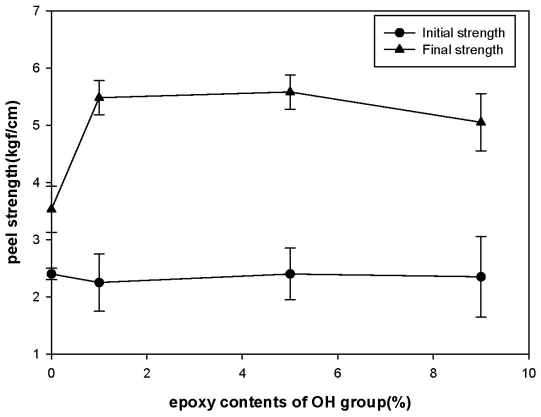
3.4. 합성된 WPUE의 접착 특성

합성된 WPUE의 접착평가를 진행하였으며, 초기, 상태 접착력과 내가수분해 평가 결과를 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6(a)는 에폭시 함량 변화에 따른 접착강도를 나타낸 것이다. 폴리올 : 에폭시 수지의 비가 99 : 1에서 접착력은 가장 높은 값을 나타내었다. 에폭시기가



(a)



(b)

Figure 6. Peel strength of WPUE; (a) WPUE-1 (b) WPUE-2.

폴리우레탄 사슬 내에 첨가됨에 따라 접착력이 증가하는 결과는, 통상적으로 접착력은 hard segment의 함량이 증가함에 따라 응집력을 향상시키기 때문으로 판단된다. 그리고 에폭시 수지의 3차원 네트워크 구조의 형성으로 인하여 시스템의 접착강도가 증가한 것으로 관찰된다[24]. 그러나 하드세그먼트인 에폭시 수지의 과도한 증가는 오히려 접착강도의 값을 떨어뜨리게 된다. 이는 접착제의 물성을 너무 하드하게 만들기 때문이다. Figure 6(b)는 이소시아네이트 변화에 따른 접착강도를 나타낸 것이다. 폴리올 : 에폭시 수지의 비가 증가함에 따라 접착력이 증가함을 확인할 수 있다. 이 또한 hard segment의 함량이 증가함에 따라 응집력을 향상시키기 때문으로 판단된다.

Figure 7은 WPUE의 내가수분해 평가를 나타낸 것이다. Figure 7에서 보는 바와 같이 폴리올 : 에폭시 수지의 비가 99 : 1에서 최고값을 나타내었다. 그러나 하드세그먼트인 에폭시 수지의 과도한 증가로 인해 오히려 접착강도가 감소하게 되는데, 이는 물 분자가 에폭시 네트워크 구조에 침투하여 에폭시 구조의 가

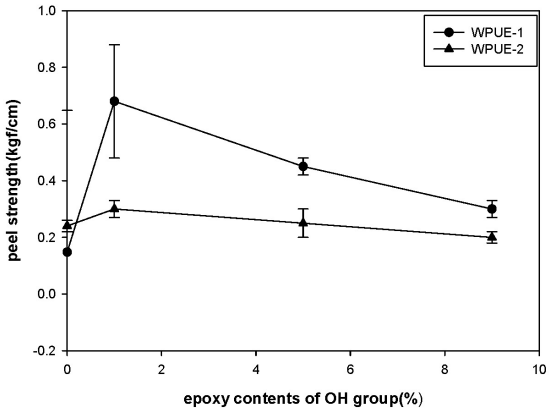


Figure 7. Hydrolysis-resistance test of WPUE.

소화 현상을 일으키기 때문인 것으로 판단된다[25].

4. 결 론

본 연구에서는 에폭시기를 사용하여 수분산 폴리우레탄을 합성하고 특성을 알아보았다.

합성된 WPUE의 FT-IR, NMR분석 결과 에폭시기를 사용한 수분산 폴리우레탄이 합성되었음을 알 수 있었다.

합성된 WPUE의 Tg는 대략 -50°C 부근이었다. 에폭시 함량이 증가함에 따라 Tg는 다소 증가하였으며, Tm의 peak는 범위가 넓어지거나 나타나지 않았다.

기계적 물성을 관찰한 결과, 에폭시의 함량이 증가할수록 인장강도는 증가하였으며, 신율은 감소하였다.

접착강도와 내가수분해평가 결과는 polyol : epoxy 함량이 증가함에 따라 증가하다 감소하였다. 이는 하드세그먼트인 epoxy resin의 과도한 증가는 접착제의 물성을 너무 하드하게 만들어 악영향을 미치는 것을 의미한다.

참 고 문 헌

1. G. Woods. *The ICI Polurethane book 2nd ed.*, John wiley & Sons, New York (1990).
2. G. Vertel, *Polyurethane, 2nd.*, Hanse PUb., New York (1994).
3. G. Oetel, *Polyurethane Handbook*, Haser, Cincinnati (1994).
4. A. Saetung, L. Kaenhin, P. Klinpituksa, A. Rungvichaniwat, T. Tulyapitak, S. Munleh, I. Campistron, and J. P. Pilard, *J. Appl. polym. Sci.*, **124**, 2742 (2012).
5. F. M. B. Coutinho, M. C. Delpech, and L. S. Alves,

J. *Appl. Polym. Sci.*, **80**, 566 (2001).
6. J. E. Lee and H. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **29**, 172 (2005).
7. Y. T. Shin, M. G. Hong, J. J. Choi, W. K. Lee, G. B. Lee, B. W. Yoo, M. G. Lee, and K. C. Song, "*Preparation of Waterborne Polyurethane/Silica Nanocomposites Using Tetraethylorthosilicate,*" Ibid., **48**(4), 428-433 (2010).
8. Y. T. Shin, J. H. Hwang, M. G. Hong, J. J. Choi, W. K. Lee, G. B. Lee, B. W. Yoo, M. G. Lee, and K. C. Song, "*Effect of Types of Silane Coupling Agents on the Properties of Waterborne Polyurethane,"* Ibid., **49**(3), 285-291 (2011).
9. J. S. Odinski and L. T. Manzione in "*In Epoxy Resin Cemistry II*" (R. S. Bauer Ed.), ACS symposium series, **221**, American Chemical Society, Washington DC (1983).
10. C. A. May, "*Epoxy Resins : Chemistryand Technology*", 2nd Ed, Marcel Dekker, New York (1988).
11. S. M. Kim, Y. U. Kang, Y. K Yang, N. S. Kwak, J. S. Cho, J. W. Park, and T. S. Hwang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 537 (2004).
12. S. H. Shin, *Synthesis and properties of Polyurethane Dispersion containing Monomeric Diol* (2010).
13. K. H. Kim, K. J. Ha, J. P. Wu, H. S. Park, and K. S. Kwon, *Korea J. Oil Fat Chem.*, **1**, 29 (1998).
14. D. J. Lee and H. D. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **36**, 873 (1999).
15. C. S. Sipaut, N. Ahmad, R. Adnann, I. Ab. Rahman, M. A. Bakar, J. Ismail, C. K. Chee, Properties and Morphology of Bulk Epoxy Composites Filled with Modified fumed silica-Epoxy nanocomposites, *Journal of Applied Sciences*, **7**(1), 27-34 (2007).
16. T. K. Kwei, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2891 (1982).
17. C. G. Seefried, J. V. Koleske, and F. E. Critchfield, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2493 (1975).
18. S. K. Kim, *Elastomer Vol.*, **35**, No. 4, 281-287 (2000).
19. F. Askari, M. Barikani, and M. Barmar, *J. Appl. Polym. Sci.,* **130**, 1743 (2013).
20. J. B. Ahn, H. K. Cho, C. N. Jeong, and S. T. Nho, *J. of Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 230 (1989).
21. A. W. McLennaghan and R. A. Petherick, *Eur. Polym. J.*, **24**, 1063 (1988).
22. J. C. Lee and B. K. Kim, *Polymer*, **19**, 223 (1995).
23. Xiao, H. X. Xiao, K. C. Frisch, and N. MAlwitz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1643 (1994).
24. S. J. Park and F. L. Jin, "Thermal Stabilities and Dynamic Mechanical Properties of Sulfone-containing Epoxy Resin Cured with Anhydride", *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, 515 (2004).
25. G. X. Xiao and M. E. R. Shanahan, "Water Absorption and Desorption in an Epoxy Resin with Degradation", *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.,* **35**, 2659 (1997).