

## Polybutadiene 고무 변성 에폭시 접착제의 물성에 관한 연구

洪 錫 杓 · 崔 相 久

全北大學校 工科大学 工業化學科

(1991年 7月 22日 接受)

### A Study on Physical Properties of Epoxy Adhesives Modified with Polybutadiene Rubber

Suk-Pyo Hong, Sang-Goo Choi

Dept. of Chemical Tech., College of Eng., Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea

(Received July, 22, 1991)

#### ABSTRACT

Epoxy resin and CTBN(carboxyl terminated butadiene acrylonitrile) rubber were reacted at 150°C. Epoxy mixtures containing reactant in a ratio 0~75% (wt%) of total liquid component were with dicyandiamide(DICY) at 130~200°C. Cure, thermal and adhesive properties were investigated in relation to rubber content, cure temperature, hardner content and promoter content. CTBN×13 showed better properties in miscibility, curing time and adhesive strength. 2PZ-CNS was more excellent in Tg, and melamine was in adhesive strength. Adhesive strength represented best at rubber content 12~15%.

#### I. 서 론

에폭시 수지<sup>1~2)</sup>는 항공기 선박 자동차 전기부품 등의 구조접착제<sup>3~4)</sup>로 다양하게 사용되고 있다. 접착제는 보통 경화제와 수지가 혼합되어 있는 1액형<sup>5~7)</sup>으로 공급되고 있으며 접착소재로는 구리나 알루미늄 등의 금속이 주로 사용되고 있다. 경화제는 상온에서 반응하지 않고 적어도 100°C 이상의 고온에서 반응하는 디시안디아마이드<sup>3,4,8)</sup> BF<sub>3</sub>-DEA<sup>9~10)</sup> 이미다졸<sup>11~13)</sup> 페놀<sup>14)</sup> 구아니딘<sup>1,5,15)</sup> 유기산무수물<sup>14,18)</sup> 등이 사용되고 있다. 경화촉진제로는 아민 우레아 멜라민 등<sup>12)</sup>이 사

용되고 있다. 그 중에서도 디시안디아마이드는 열경화성 열변형온도 기계적강도 내수 및 내열 접착성이 특히 우수하기 때문에 많이 사용되고 있다. 디시안디아마이드로 경화되는 에폭시접착제는 150~200°C의 고온에서 속경화되는 반응구조를 가지고 있는데, 일반적으로 생산현장에서는 생산성을 향상시키기 위하여 고온경화 후 곧바로 접착물을 상온에서 냉각시키게 된다. 이러한 경우 접착부위에는 외부와 내부의 온도차이에 의하여 잔류열응력이 남게 된다. 남은 잔류열응력은 재료의 불균일한 부피팽창을 일으키게 하고 이로 인하여 경화물 내부에 크레이즈나 크랙을 형성

시키게 된다.<sup>19~21)</sup> 잔류열응력을 최소화하기 위한 방법으로 재료를 저탄성율화시키는 방법들이 연구되고 있는데 보통 탄성체인 고무<sup>22,23)</sup>나 우레탄수지<sup>24)</sup>를 직접 에폭시 수지와 혼합하여 경화물내에 구조적으로 IPN's(interpenetrating polymer net work)<sup>25)</sup>이나 sea-island<sup>26)</sup>를 만드는 방법을 사용하고 있다. 근래 이러한 분야의 연구로는 Rowe,<sup>27)</sup> Manzion,<sup>28)</sup> Sultan<sup>29)</sup> 등의 연구가 있다.

본 연구에서는 에폭시수지와 분자말단에 카르복실기를 갖는 CTBN고무<sup>30~31)</sup>를 60:40(중량비)으로 반응시켜 사용하는 방법을 연구하였다. 실험내용으로는 고무의 함량, 경화온도, 경화제 함량, 촉진제의 종류에 따른 열적특성 및 접착력등을 조사하였다.

## II. 실험

### 1. 시약

에폭시수지로는 고려화학(주)의 Korepoxy R-8828(비스페놀 A형 에폭시수지, 당량 182~192)을 사용하였다. 부타디엔 고무로는 B.F Goodrich의 CTBN(carboxyl terminated butadiene acrylonitrile)고무<sup>30~31)</sup> 3종(x8: AN함량 18%, x13: AN함량 26%, x31: AN함량 10%)을 사용하였다. 경화제로는 Dorado Co.의 dicyandiamide(DICY, 평균입도 600mesh)를 사용하였다. 경화촉진제로는 서울화성(주)의 melamine, 2-phenyl imidazole(2PZ-CNS), triphenyl phosphine(TPP)을 사용하였다. 충전제로는 BASF Co.의 CaCO<sub>3</sub>(평균입도 325mesh, pH 9.4~10.4)을 사용하였다.

### 2. 고무변성 에폭시수지의 합성 및 분석

#### 1) 고무변성 에폭시수지의 합성

에폭시수지(R-8828)와 CTBN고무를 60:40(중량비)으로 하여 N<sub>2</sub>가스를 주입하면서 150±5℃에서 3시간 동안 산가 1이하까지 부가반응시켰다.

#### 2) 분석

고무변성 에폭시수지와 디시안디아마이드의 혼합물을 IR(Perkin-Elmer 283B)로 조사하였다.

### 3. 혼합물의 분산

1) 에폭시수지 100~25g에 변성고무 에폭시수지 0~75g을 고무가 액상성분중 0~30%가 되도록 혼합하였다. 2) 액상수지성분에 대하여 디시안디아마이드 5~15phr, 경화촉진제 0~4phr을 넣고 균일하게 혼합하였다. 3) 충전제함량이 전체 혼합물 중 40%가 되도록 CaCO<sub>3</sub> 70g을 혼합하였다. 4) 혼합액을 고속분산기로 3000rpm에서 30분간 분산시켰다. 5) three roll mill을 사용하여 혼합액을 입도 40 이하로 3회 분산시켰다. 6) 30℃, 3torr의 가열감압하에 1000rpm으로 분산물을 30분간 탈포시킨 다음 포장하였다.

### 4. 물성시험

분산물의 입도는 Grindometer를 사용하여 측정하였다. 경화시간(gel time)은 ASTM D 2451에 따라 깊이 3mm, 직경 50mm의 원형알루미늄용기에 담아 130~200℃에서 측정하였다. 유리전이 온도는 Dupont 9900 열분석기를 사용하여 측정하였다. 접착력은 ASTM D 1002에 따라 피착체로 구리편(Cu B-153)을 사용하여 시험편을 제작한 후 인장에 의한 전단접착강도로 측정하였다. 이때 구리편은 5%의 크롬산용액에 70~77℃에서 10분간 침지시킨 다음 에탄올로 세정하고 건조로에서 완전히 말린 다음 사용하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 구조 및 분석

Fig. 1은 CTBN고무(a)와 디시안디아마이드(b)의 주쇄구조이다. CTBN고무는 말단에 카르복실기를 가진 부타디엔고무로서 분자량은 3200~3800이며, 극성인 니트릴기를 함유하고 있기 때문에 다른 고무에 비하여 에폭시수지와와의 섞임성이 우수하다. 디시안디아마이드는 아민계 경화제로 다관능성이며 마찬가지로 니트릴기를

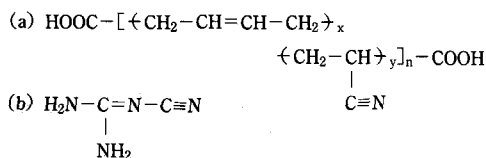


Fig. 1. Main structures of CTBN rubber(a) and dicyandiamide(b).

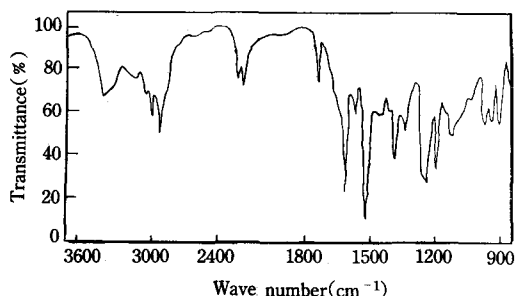


Fig. 2. IR spectra of CTBN rubber-modified epoxy mixed with dicyandiamide.

함유하고 있다.

Fig. 2는 CTBN고무변성 에폭시수지와 디시안디아마이드를 혼합한 것의 IR spectra이다. CTBN고무와 디시안디아마이드에 존재하는  $-\text{C}\equiv\text{N}$ 는  $2250\text{cm}^{-1}$ 에서, 디시안디아마이드에 존재하는  $-\text{C}=\text{N}-$ 은  $1570\text{cm}^{-1}$ 에서, 반응되어 생겨난 에스테르결합의  $-\text{C}=\text{O}$ 는  $1750\text{cm}^{-1}$ 에서, 고무의  $=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ 는  $1500\text{cm}^{-1}$  및  $1610\text{cm}^{-1}$ 에서, 에폭시드는  $900\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 찾을 수 있었다.

## 2. 경화시간(gel-time)

Fig. 3은 고무함량에 따른 경화시간을 나타낸 것이다. 전체적으로 고무가 증량됨에 따라 경화시간은 길어졌다. 고무함량 6%까지는 경화시간의 차이가 별로 크지 않았으나 그 이상에서는 CTBN×13의 것이 가장 짧은 시간을 나타내었다. 이것은 CTBN×13이 분자량이 작으면서도 아크릴로니트릴함량(26%)이 높아 에폭시수지와 섞임성이 양호하여 가장 균일하게 분산되었기 때문인 것으로 풀이된다. 고무의 함량이 늘어남에

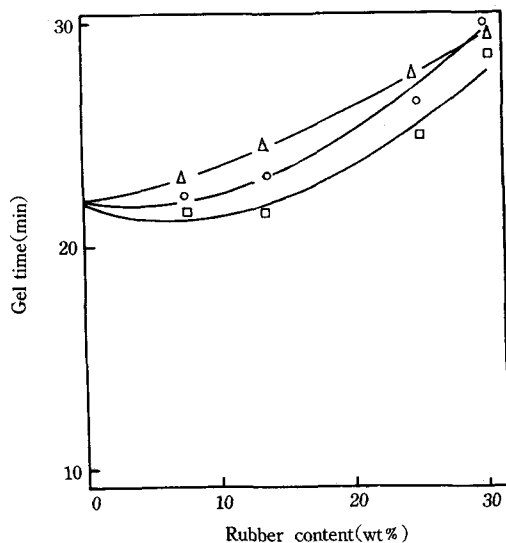


Fig. 3. Gel time vs. rubber content : (○) CTBN×8 ; (□) CTBN×13 ; (△) CTBN×31. Composition : R-8828/modified epoxy/DICY/CaCO<sub>3</sub>=100~25/0~75/5/70. Test temperature : 175°C.

따라 에폭시수지와 섞임성은 점차 불량해져 혼합점도가 점차 높아졌다. 그러한 이유로 CTBN고무를 15% 이상 사용했을 경우에는 혼합액이 불투명하였으며 많은 양의 기포가 발생되었다. 그리고 한번 생성된 기포는 쉽게 꺼지지 않았으며, 자체소멸되기까지는 상온에서 3일 이상의 시간이 걸렸다.

Fig. 4는 경화제함량별에 따른 경화시간을 나타낸 것이다. 경화시간은 175°C에서 13~28분을 나타내었는데 경화제의 함량이 늘어날수록 짧은 경화시간을 보여주었다. 디시안디아마이드를 15 phr사용했을 경우에는 고무함량 15% 이상에서는 경화시간이 비교적 짧아 혼합물속에 들어 있는 기포가 충분히 소포되지 않아 경화물내에 많은 기공을 형성하였다. 고무함량 30%에서는 경화시간은 경화제의 함량에 관계없이 거의 비슷하게 나타났다. 이것은 고무가 과량으로 존재할 때에는 상분리가 심하게 일어나므로 디시안디아마이드의 아민( $-\text{NH}_2$ )이나 아미노기( $-\text{NH}-$ )가 고무사

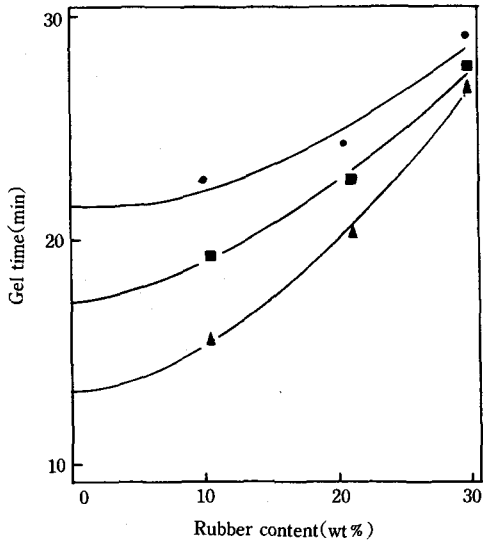


Fig. 4. Gel time vs. rubber for hardner : (●) 5 phr ; (■) 10phr ; (▲) 15phr. Composition : R-8828/modified epoxy/DICY/CaCO<sub>3</sub>= 100~25/0~75/5~15/70. Rubber : CTBN× 8. Test temperature : 175°C.

슬에 의한 입체장애현상 때문에 에폭시드와 충분히 반응하지 못하였기 때문인 것으로 풀이된다. 그러한 이유로 경화제를 25% 이상 사용했을 경우에는 끊어오름이 발생하여 표면상태가 불량하였고 경화물의 색상도 산화된 고무의 영향으로 암적색을 나타내었다.

Fig. 5는 경화온도에 따른 경화시간을 나타낸 것이다. 전체적으로 온도가 높을수록 빠른 경화시간을 보여주었다. 130°C 이하의 낮은 온도에서는 경화제만 사용했을 경우에는 3시간 이상 방치하여도 경화되지 않았다. 150°C의 경우에는 고무함량 20%에서는 미반응고무가 흘러나왔는데 나오는 고무의 양은 투입량의 약 7% 정도였다. 고무함량 25%에서는 시간이 지남에 따라 밀면으로 상분리된 에폭시수지도 불완전경화가 일어났으며, 이때 흘러나오는 미반응 고무의 양은 투입량의 9% 정도였다. 175°C의 경우에는 고무를 첨가하지 않은 것은 내부에 균열이 생겼고, 저분자량의 미반응물의 표면으로 배어나와 끊어오

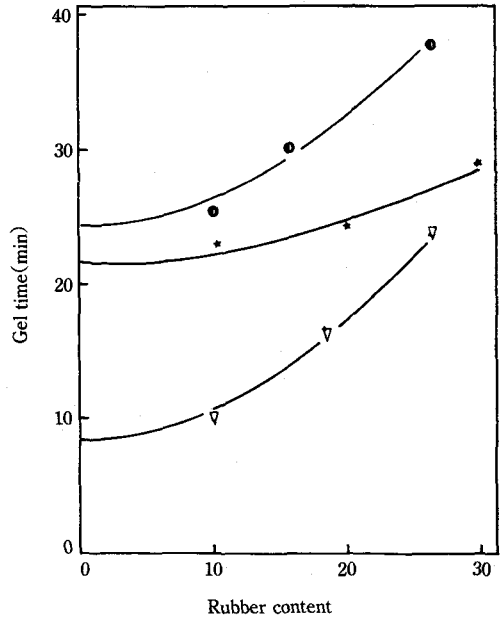


Fig. 5. Gel time vs. rubber content for cure temperatures : (●) 150°C ; (☆) 175°C ; (▽) 190°C. Composition : R-8828/modified epoxy/DICY/CaCO<sub>3</sub>= 100~25/0~75/5/70. Rubber : CTBN×13.

름이 발생하였다. 190°C의 경우에는 분리된 고무의 양은 150°C일 때에 비하여 1/3량으로 줄어들었는데, 이것은 온도가 높아짐에 따라 디시안디아마이드의 촉매활성이 150°C에 비하여 더 양호해졌고 상대적으로 경화시간도 빨라져 고무가 상분리되는 정도는 150°C나 175°C에 비하여 보다 적었지만, 고무를 첨가한 것도 급속반응에 의한 반응열로 인하여 내부에 기공과 균열이 발생하였다. 이것은 경화반응이 고무가 분리되기 전에 시작되며, 고온에서 급속하게 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 이와 같이 고무가 시간의 흐름이나 온도의 상승에 따라서 상분리되는 현상은 분산된 고무가 표면적을 줄여 자유에너지를 감소시켜 안정화하려는 힘이 있는데, 에폭시혼합물내에 고무와 같은 비용해성의 것들이 물리적인 힘에 의하여 작은 입자크기로 강제분산된 후 시간의 경과에 따라서 점차 크기가 커져 완전한 상분리

가되는 과정에서 조성물들간의 분산력, 극성, 수소결합, 충전제의 형태 및 양 등 여러 인자들이 밀접하게 작용된다고 Leou<sup>32)</sup>은 보고하였다.

Fig. 6은 촉진제의 종류에 따라 경화시간을 나타낸 것이다. 전체적으로는 촉진제의 함량이 증가할수록 빠른 경화시간을 보여주었다. 멜라민의 경우에는 촉매활성이 약한 관계로 다소 완만한 경화시간단축을 보였다. 이미다졸은 함량이 늘어남에 따라 경화시간을 상당히 단축시켰으나 발열이 커서 표면상태는 불량하였고 색상은 거의 암흑색을 나타내었다. TPP의 경우 반응속도는 중간정도로서 3phr을 첨가했을 때 경화시간은 첨가하지 않았을 때 때보다 1/2로 빨라졌으며 경화시 발열은 낮게 나타났다. 그러한 이유로 경화물의 표면에 기포는 존재하지 않았고 색상은 연한 황색을 나타내었다. 그러나 경화물의 표면은 불완전경화로 인하여 약간의 점착성을 남겼다. 촉진제별로 각각 2phr을 사용하여 제조한 접착제를 70°C에서 장기저장했을 경우 2PZ-CNS, melamine, TPP는 각각 20일, 15일, 10일후에 겔

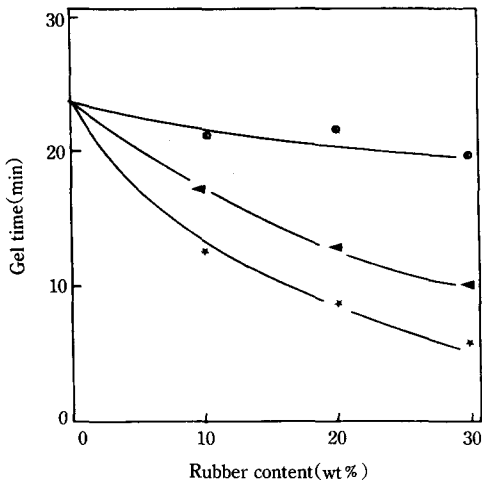


Fig. 6. Gel time vs. promoter content : (●) melamine ; (★) 2PZ-CNS ; (◄) TPP. Composition : R-8828/modified epoxy/DICY/promoter/CaCO<sub>3</sub>=70/30/5/0~3/70. Rubber : CTBN×13. Test Temperature : 175°C.

(gel)화되었다. 이것은 장시간 저장시에는 비록 저온일지라도 촉진제의 촉매작용에 의하여 경화제-에폭시, 에폭시-에폭시간의 가교반응이 서서히 일어난다는 것을 나타내고 있다.<sup>12)</sup>

### 3. 경화물의 유리전이온도(Tg)

Fig. 7은 고무함량에 따른 Tg를 나타낸 것이다. 전체적으로 고무를 함량이 늘어남에 따라 Tg는 낮아졌는데, 촉진제별로는 2PZ-CNS가 melamine이나 TPP에 비하여 보다 높은 값을 나타내었다. 고무를 첨가하지 않은 것의 Tg는 130~158°C로 비교적 높은 값을 나타내었는데, 이것은 디시안디아마이드가 다른 아민계통의 경화제와는 달리 관능기를 4개나 가지고 있어서 에폭시수지와 강인한 에테르결합이나 아마이드결합을 형성하기 때문인 것으로 판단된다.<sup>8)</sup> 고무를 함량이 증량될수록 Tg가 떨어지는 것은 Fox<sup>36)</sup>가 제안한 Tg에 관한 복합법칙에 적용하자면 고무자체의 낮은

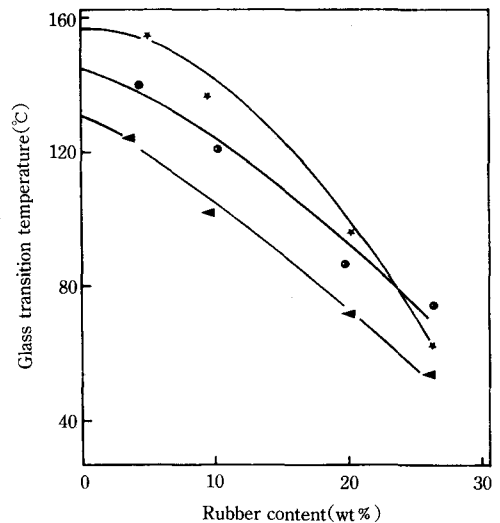


Fig. 7. Glass transition temperature vs. rubber content for promoters. (●) melamine ; (★) 2PZ-CNS ; (◄) TPP. Composition : R-8828/modified epoxy/DICY/promoter/CaCO<sub>3</sub>=70/30/5/2/70. Rubber : CTBN×8. Cure condition : 175°C×1hour.

Tg에 주 원인이 있지만, 그 외에 고무의 섞임성 부족에 의한 분산상태의 불량에도 원인이 있다고 생각된다. 그리고 구조접착제로 사용하기 위해서는 내열성도 우수해야 하는데 적어도 90°C 이상의 Tg를 갖기 위해서는 고무를 15% 이하로 사용해야 한다고 판단된다.

Fig. 8은 경화온도별로 따른 Tg를 나타낸 것이다. Tg는 경화온도가 높을수록 높은 값을 나타내었으며, 고무함량이 늘어날수록 더 낮은 값을 나타내었다. 그리고 170°C 이상의 온도에서는 Tg가 급격하게 증가하였는데, 그 이유는 고온에서 경화제의 활성이 보다 양호해지며, 당량비(에폭시/경화제=1.00/0.46)면에서 볼 때 경화제가 다른 아민경화제에 비하여 과량으로 투입되므로 에폭시-경화제간의 부가반응율이 높아지고, 온도가 높아짐에 따라 에스테르반응이나 에테르반응 등 부반응이 활발하게 일어나 가교밀도를 높여주기 때문이라고 생각된다.<sup>33~34)</sup> 200°C에서는 고온은

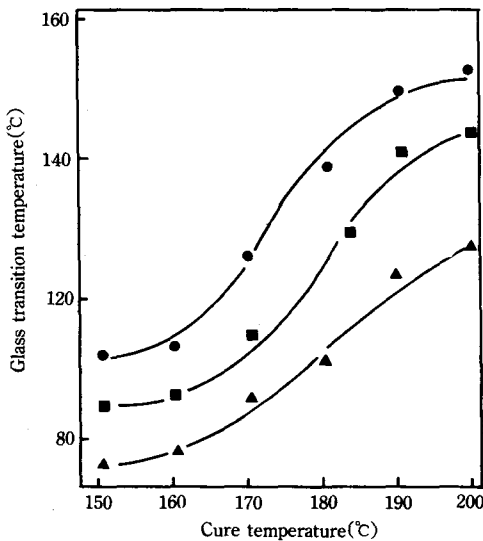


Fig. 8. Glass transition temperature vs. cure temperature for rubber content : (●) 0% ; (■) 5% ; (▲) 10%. Composition : R-8828/modified epoxy/DICY/promoter/CaCO<sub>3</sub>=100~90/0~10/5/70. Rubber : CTBN×8. Cure condition : each temperature×1hour.

로 인하여 경화물 표면과 내부에 평균길이 5~7 mm의 크랙이 형성되었다.

#### 4. 접착력

Fig. 9는 고무함량에 따른 접착력을 나타낸 것이다. 고무의 종류별로는 분자량이 비교적 적고 아크릴로니트릴 함량이 높은 CTBN×13이 가장 높은 값을 나타내었다. 고무함량 12~15%까지는 함량이 늘어날수록 접착력은 증가하였으나 그 이상에서는 점차 감소하였다. 15% 이하의 고무 첨가시 접착력이 증가하는 것은 경화 후 냉각시 접착소재인 구리(Cu B-153)와 접착제의 선펡창 계수가 서로 달라 발생하는 인장이나 압축에 의한 응력을 탄성체인 고무가 흡수하여 주기 때문인 것으로 풀이된다. 그리고 고무함량 25% 이상에서는 고무를 첨하지 않은 것보다 더 낮은 값을 나타내었다. 이것은 고무를 과량으로 첨가됨에 따라 가교밀도가 떨어졌으며, 또한 고무끼리의

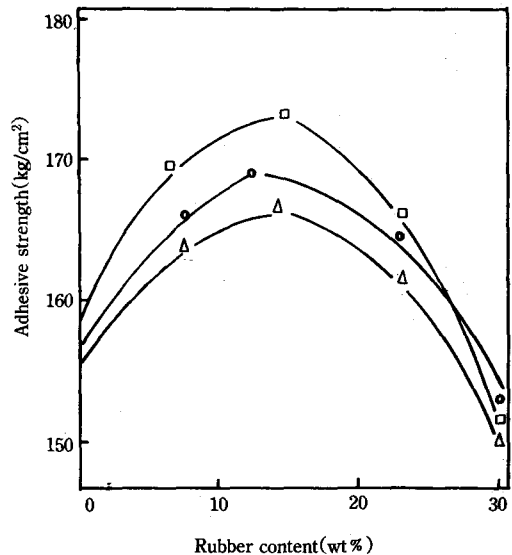


Fig. 9. Adhesive strength vs. rubber content : (○) CTBN×8 ; (□) CTBN×13 ; (△) CTBN×31. Composition : R-8828/modified epoxy/DICY/CaCO<sub>3</sub>=100~25/0~75/5/70. Cure condition : 190°C×1hour.

응집이 일어나 수지액의 흐름성을 나쁘게 하여 결국 접착제의 계면확산이나 미세기공으로의 침투가 원활하게 이루어지지 않았기 때문이라고 생각된다.

Fig. 10은 경화제의 함량에 따른 접착력을 나타낸 것이다. 고무함량 15% 이내에서는 경화제의 함량에 따라 큰 차이를 나타내지 않았지만, 그 이상에서는 경화제의 함량이 늘어날수록 고강도를 나타내었다. 고무함량 30%에서는 경화제 함량이 5phr에서 10phr, 15phr로 늘어날수록 접착력은 각각 3%, 6%의 증가를 보여주었다. 경화제 함량 15%의 경우 고무함량 10%이하에서 가장 낮은 접착력을 보이는 것은 경화제의 함량이 과량인 관계로 가소성이 부족하고 딱딱하며 낮은 신율을 가진 디시안디아마이드 자체의 성질이 물성면에서 많이 나타나 접착력 시험시 인장응력의 감소를 가져왔기 때문이라고 판단된다. 고무함량 15%

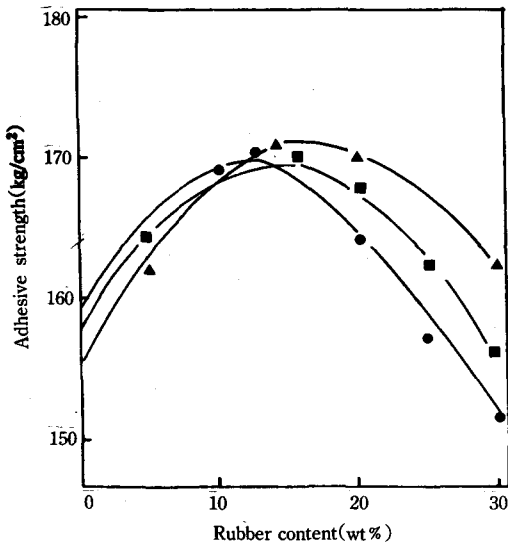


Fig. 10. Adhesive strength vs. rubber content for hardner. : (●) 5phr ; (■) 10phr ; (▲) 15phr. Composition : R-8828/modified epoxy/DICY/CaCO<sub>3</sub> = 100~25/0~75/5~15/70. Rubber : CTBN×13. Cure condition : 190°C×1hour.

이상에서 경화제의 함량이 늘어날수록 높은 접착력을 보이는 것은 비극성이며 약한 결합력을 가진 고무의 성질을 극성이며 단단한 성질을 가진 경화제가 어느정도 보강시켜 주기 때문인 것으로 풀이된다. 또한 디시안디아마이드는 용점(209°C)이 높아 경화온도에서 녹지않고 그대로 반응되기 때문에 경화제의 입도도 접착력에 큰 영향을 미쳤다. 그러한 이유로 경화제의 분산이 효과적으로 이루어지지 않았을 때에는 접착력은 극히 불량하였다. 예를들어 three roll mill로 3회 분산시킨 것(입도 40μ)은 고속분산기로 3000rpm에서 30분간 분산시킨 것(입도 80μ)보다 강도면에서 1.4배 높은 값을 나타내었다. 한편 충전재(CaCO<sub>3</sub>)함량도 접착력에 영향을 미치는데 접착력은 30~50%에서 최대값을 나타내었고 60% 이상에서는 낮은 접착력을 나타내었다. 30~50%에서 높은 값을 가지는 것은 충전재가 전체적으로 균일하게 분산되어 인장시 응력분산이 균일하게 이루어지며, 경화시 밀도차에 의한 수축변형이 감소되어 복합재의 열팽창계수가 작아짐에 따라 피착체와 유사한 신율을 가져 변형에 의한 박리가 균일하게 일어나기 때문이라고 생각된다.<sup>35)</sup> 고충진시 강도가 떨어지는 것은 충전재와 피착체 사이에 기공의 형성량이 보다 많아지고 수지와 접착력이 불량해져서 인장시 충전재의 분리현상이 빨리 일어나 클레이즈나 크랙의 발생을 촉진시키기 때문이라고 생각된다.

Fig. 11은 충전제 함량에 따른 접착력을 나타낸 것이다. 충전제의 함량이 늘어남에 따라 저장안정성은 불량해졌지만 경화시간은 단축되었고 접착력은 전반적으로 향상되었다. 접착력은 2PZ-CNS, TPP, melamine을 각각 1.5%, 2.0%, 2.5% 사용했을 때 가장 높은 값을 나타내었다. 이미다졸은 2.5% 이상 사용했을 경우에는 경화될 때 발열이 너무 커 크랙이 형성되었고 표면상태가 불량하였다. 멜라민을 사용한 것은 다른 것들에 비하여 Tg는 낮지만 내수접착력은 가장 우수하였다.

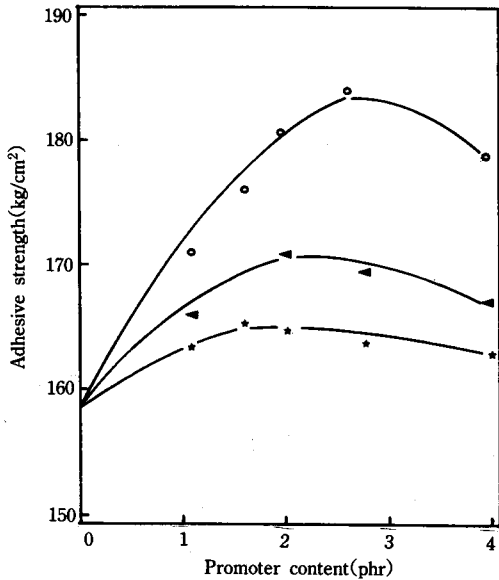


Fig. 11. Adhesive strength vs. promoter content : (●) melamine ; (★) 2PZ-CNS ; (◄) TPP. Composition : R-8828/modified epoxy/DICY/promoter/CaCO<sub>3</sub> = 90~10/5/0~4/70. Rubber : CTBN×13. Cure condition : 190°C×1hour.

#### IV. 결 론

에폭시수지와 CTBN(carboxyl terminated butadiene acrylonitrile rubber) 고무를 60 : 40(중량비)으로 반응시켰다. 이 반응물을 0~75% (중량%) 범위에서 에폭시수지와 혼합하고 디시안디아마이드로 열경화시켜 경화특성, 열적특성, 접착력 등을 연구한 결론을 다음과 같다.

1. CTBN×13은 섞임성, 경화시간, 접착력에서 가장 우수하였다.
2. 경화제와 경화촉진제의 적절한 사용량은 경화 및 접착특성을 볼 때, 에폭시수지에 대하여 각각 10phr, 1.5~2.5phr였다.
3. 경화촉진제 중 2PZ-CNS와 멜라민은 각각 Tg와 접착력에서 보다 양호한 물성을 나타내었다.
4. 접착력은 경화제와 충전제의 분산상태에

따라 크게 영향을 받았으며, 고무함량 12~15%에서 최대값(183kg/cm<sup>2</sup>)을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. D. L. Hunston, *J. Elastomers and Plastics*, **12**, 133(1980).
2. T. Young, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, **95**, 65 (1905).
3. U. S. Patent 3,632,795.
4. U. S. Patent 3,488,742.
5. JP Patent 15,479.
6. JP Patent 28,423.
7. JP Patent 11,527.
8. JP Patent 106,827.
9. 加門, 齊藤, 三輪, *日本化學會誌*, **10**, 1958(1972).
10. E. M. Carhkoba, *N3B Akaa Hayk CCCP Xnm*, **4**, 786(1972).
11. U. S. Patent 3,635,894.
12. 加門 降, *高分子加工*, **3**, 120(1977).
13. R. Dewbenko, *I and EC Prod. Res. Develop.*, **10**, 334(1971).
14. U. S. Patent 3,903,048.
15. U. S. Patent 3,391,113.
16. U. S. Patent 3,660,316.
17. U. S. Patent 2,870,170.
18. U. K. Patent 2,067,570A.
19. W. T. Kim and S. D. Kim, *Polymer(Korea)*, **4**, 109(1980).
20. J. Lilly and D. G. Holloway, *Phil. Mag.*, **21**, 215(1973).
21. L. E. Nielsen and T. B. Lewis, *J. Polym. Sci.*, **7**, 1705(1969).
22. R. R. Jay, *Chemistry*, **36**, 667(1964).
23. S. C. Kunz and R. A. Assink, *Polymer*, **23**, 1987 (1982).
24. U. S. Patent 3,525,779.
25. J. A. Schmitt and H. Keskkula, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 325(1956).



26. J. A. Schmitt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 503 (1968).
27. E. H. Rowe, *Mod. Plast.*, **47**, 110(1970).
28. L. T. Manzion, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 889 (1981).
29. J. N. Sultan, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 29(1973).
30. A. R. Sibert and C. K. Rien, *Ameri. Chem. Soc. Prepr., Organic Coating Div.*, **31**, 555(1971).
31. 洪錫杓, 崔相久, 全北大學校 論文集, 第31輯 自然科學編, 333(1989).
32. J. K. Leou, *Lucky Polym. Tech.*, **4**, 10(1988).
33. W. A. Zisman, "Contact Angle, Wetting, and Adhesion", *Am. Chem. Soc.*, p. 1(1984).
34. JP Patent 140,394(1988).
35. J. G. Lee, *Lucky Polym. Tech.*, **5**, 60(1988).
36. T. G. Fox, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **1**, 123(1965).