

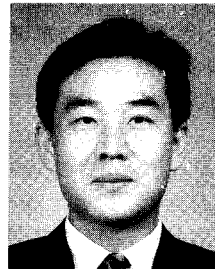
열경화성/열가소성 블랜드의 고차구조형성 및 제어

김 봉 섭 · 이 두 성*

1. 서 론

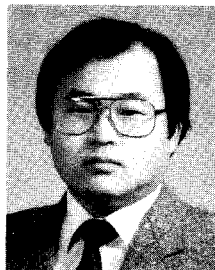
에폭시수지는 페놀수지, 비스말레이미드수지, 시아네이트수지 등으로 대표되는 열경화성수지의 하나로 열적, 기계적, 화학적 그리고 전기적성질이 우수하여 코팅제, 접착제, 전기절연체 그리고 복합재료의 매트릭스 등에 널리 사용되고 있다.^{1,2} 그러나, 불행하게도 이러한 많은 장점에도 불구하고 경화반응후의 냉각에 따른 내부응력의 발생 및 가교밀도가 높은 관계로 구조적으로 잘 깨지는 성질(취성) 때문에 내충격성이 요구되는 고성능 구조재료의 용도에 제약을 받아왔다. 이러한 에폭시수지의 취성적인 성질을 개선하기 위한 시도로서 에폭시수지 자체의 화학구조를 변화시켜 내부응력을 떨어뜨리는 방법과,^{3,4} 고무성분이나 무기물과⁵ 같은 제2성분과의 블렌딩에 의한 방법이 알려져 왔다. 전자의 경우는 에폭시수지 자체에 극성기를 도입한다던지, 아니면 에폭시 주쇄의 페닐기 대신 바이페닐기 및 나프탈렌기의 도입으로 가능하며, 후자의 경우는 제2성분과의 블렌딩으로 열팽창계수나 모듈러스를 떨어뜨리므로써 가능하다. 한편, 고무성분에 의한 개선방법의 시도로서, 1980년대에 들어 CTBN(carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile random copolymer)이나⁶⁻¹¹ ATBN(aminamine-terminated butadiene-acrylonitrile random copolymer)과⁹⁻¹¹ 같은 액상 고무에 의한 개질이 이루어졌다. 이 방법에 의한 상분리 구조는 고무강화 플라스틱인 HIPS(high-impact polystyrene)나 ABS(acrylonitrile-butadiene-styrene)와 비슷한 상구조를 보여주고 있어 우수한 내충격성이 기대된다. 그러나 낮은 유리전이온도를 갖는 액상고무의 첨가로 인하여 에폭시 수지의 고유특성인 고탄성율과 고내열

성을 떨어뜨리는 결과를 초래하였다. 특히, 반도체 봉지재 및 적층판등의 주요한 전기·전자재료 및 복합재료 등



김봉섭

1980~ 성균관대학교 섬유공학과
1984 (학사)
1984~ 성균관대학교 대학원
1986 섬유공학과(석사)
1986~ 한국과학기술연구원
1987 고분자연구부 연구원
1989~ "
1990
1990~ 일본 동경공업대학 대학원
1994 유기재료공학과(박사)
1994~ 한국화학연구소 고분자소재 연구부(Post Doc.)
1995~ 신경인더스트리 연구소
현재 선임연구원



이두성

1973~ 서울대학교 화학공학과(학사)
1978
1978~ KIST 연구원
1979
1979~ KAIST 화학공학과(석사)
1981
1981~ KAIST 화학공학과(박사)
1984
1987~ U. of Mass 객원연구원
1988
1990~ 일본 동경공대 객원연구원
1990
1991~ IBM 객원연구원
1992
1984~ 성균관대 섬유공학과 조교수
1992 고분자공학과 부교수
1995~ U. of Utah(Sabbatical)
1996
1992~ 성균관대 고분자공학과 교수
현재

Structure Development in Thermoset/Thermoplastic Blends

신경인더스트리 연구소(Bong Sup Kim, R&D Center, Sunkyong Industries Ltd., 600 Jungja 1-Dong, Changan-Ku, Suwon-Si, Kyungki-Do 440-745, Korea)

*성균관대학교 고분자공학과(Doo Sung Lee, Dept. of Polymer Science and Engineering, Sung Kyun Kwan Univ., 300 Chunchun-Dong, Changan-Ku, Suwon-Si, Kyungki-Do 440-746, Korea)

은 내충격성과 동시에 고내열성이 요구되고 있는 실정이며 이에 대한 개선이 시급하였다. 이에 1980년 후반들어 폴리카보네이트, 폴리설피론, 폴리에테르설피론, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤 등과 같은 엔지니어링 또는 슈퍼엔지니어링 열가소성수지에 의한 강인화 방법이 활발히 연구되어 왔는데,¹⁷⁻²⁷ 이 방법은 열가소성수지끼리의 블렌딩에서 새롭게 제기된 보강방법, 즉 연성인 고분자 매트릭스에 강인한 고분자 입자들을 분산시켜 얻는 상분리구조에 의한 강인화^{15,16} 방법인데, 이것을 열경화성수지와외의 블렌딩에 확장시킨 것으로서, 열경화성수지가 갖는 기계적특성을 유지하면서 강인성을 향상시키는 방법으로 각광을 받기 시작했다. 한편, 최근에는 열경화성수지와 열가소성수지 계면간의 접착력을 향상시킬 목적으로 열가소성수지의 양말단 또는 주쇄에 반응성기를 도입시켜 열경화성수지와외의 화학반응으로 유도케하여 생성된 in-situ block and/or graft copolymers에 의한 강인화방법과^{24,28-31} 열경화성수지와 열가소성수지에 직접상용화제(pre-made block or graft copolymer)를 넣어 강인화시키는 방법들이 활발히 전개되고 있다. 전자에 의한 방법은 저자 등에²⁴ 의하여 제안된 방법으로 폴리에테르설피론(PES) 말단에 에폭시수지와 화학반응이 가능한 아민말단 또는 하이드록실말단기를 도입시켜 에폭시수지와 PES간의 전처리반응(pre-cure)으로 생성된 in-situ 에폭시수지-PES block and/or graft copolymers가 상용화제의 역할을 하는 것이고, 후자에 의한 방법은 Pearson 등에³¹ 의하여 제안된 방법으로 에폭시수지와 폴리페닐렌옥사이드(PPO)에 직접 상용화제로 styrene-maleic anhydride copolymer(SMA)를 혼합한 방법으로 SMA의 maleic anhydride 성분은 에폭시수지와 화학반응을 유도케 하고, SMA의 styrene성분은 PPO와 상용성을 보임으로써 상구조의 제어를 가능케 하였다. 이러한 강인화 방법은 in-situ 또는 pre-made 에 의하여 생성된 block and/or graft copolymer가 두 상간의 계면장력을 감소시킴으로서 상구조를 조절하는 것으로서, 지금까지 열가소성/열가소성수지 블렌드에 사용된 상용화제의 개념을 열경화성/열가소성수지의 블렌드에 확장시킨 새로운 강인화방법으로 부각받고 있다.

한편 에폭시 수지의 강인화 기구는 파괴역학(fracture mechanics) 또는 파괴인성(fracture toughness)이라는 학문에서 따로 다루고 있을 정도로 상당히 중요한 위치를 점유하고 있으나, 본 논고에서는 주로 상구조형성 및 제어에 초점을 두었으므로 여기서는 간단하게 다루겠다. 에폭시 수지의 강인화 기구는 매트릭스와 분산상이 어떤 성분이나에 따라 변형기구가 다르다. 즉, 고무성분에 의한 개질인 경우 고무입자의 인열에 의한 에너지 흡수메카니즘과 에폭시 매트릭스의 크레이징, 소성변형, 캐비테이션, 전단변형, crack bifurcation, crack pinning 등에

의하여 충격에너지가 흡수되는 것으로 알려져 있으며 이들은 일반적으로 단독 변형보다는 여러 변형기구가 복합적으로 일어나는 것으로 알려져 있다. 한편 열가소성수지에 의한 개질인 경우 앞서 서술한 변형기구에 매트릭스의 연성변형에 의하여도 에너지가 흡수되는 것으로^{6,32-38} 알려져 있다. 이러한 것들은 외부충격시 집중되는 응력을 상분리 구조의 분산상에 의한 응력 분산과 매트릭스의 변형에 의하여 강인화가 이루어진다고 보는데, 이러한 강인화 기구에 영향을 주는 인자를 보면 다음과 같다. 즉, 매트릭스수지의 연성, 분산상의 입자크기, 부피분율, 계면 접착력 등이다. 여기서 상분리구조의 입자크기는 에폭시수지의 경화반응중에 일어나는 물리적 및 화학적 변화와 상분리속도에 의하여 결정되는데, 주로 성분고분자의 조성비 및 경화반응조건 등에 영향을 받는다.³⁹⁻⁴¹ 따라서 본 논고에서는 전반적인 열경화성수지/열가소성수지 alloy에 있어서 상용성 및 상분리에 의한 고차구조 형성 및 제어에 대한 연구를 소개하고자 한다.

2. 상 용 성

와인과 위스키는 물과 알코올성분이 분자수준으로 혼합되어 있는 균일한 혼합물인 반면, 마요네즈와 샐러드 드레싱은 물과 기름의 불균일한 혼합물이다. 여기서 알 수 있듯이 저분자 화합물들의 혼합에 있어서는 "like dissolves like" 다시말해서 "화학구조가 비슷한 물질들끼리는 잘 섞인다"라는 일반법칙이 잘 들어맞지만, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 혼합물과 같은 고분자 혼합물에 있어서는 저분자 혼합물과는 달리 화학구조가 비슷해도 섞이지 않는 경우가 다반사이다. 여기서 고분자혼합물에 있어서는 왜 "like dissolves like" 법칙이 적용되지 않을까 하고 의문을 갖게 되는데, 이 궁금증을 풀기 위한 방법으로 혼합에 따른 열역학적 자유에너지의 변화량을 살펴보기로 하자.

일반적으로 서로 다른 물질들이 섞이느냐, 섞이지 않느냐 하는 문제는 식 (1)과 같이 표기되는 혼합하기 전과 후의 자유에너지의 변화량에 의하여 결정되는데, 두 혼합물이 완전히 섞이기 위해서는 식 (2) 조건을 만족시켜 주어야 한다.

$$\Delta G_m = G'' - G' \quad (1)$$

$$(\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi^2)_{T,P} > 0, \Delta G_m < 0 \quad (2)$$

여기서 G' 과 G'' 는 각각 혼합 전·후의 자유에너지의 양이며, ΔG_m 는 그 변화량이다. 식 (1)에서 혼합에 따른 부피변화가 없다고 가정하면 식 (1)은 Flory-Hug-

gins 이론에⁴² 의거하여 식 (3)으로 표기 가능하다.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (3)$$

여기서 ΔH_m 는 혼합에 따른 엔탈피의 변화량, S 는 혼합에 따른 엔트로피의 변화량 그리고 T 는 절대온도이다. 여기서 엔탈피의 변화는 상호작용파라미터로 표기 가능하다.

$$\Delta H_m = n RT \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \quad (4)$$

여기서 ϕ_i 는 i 고분자의 용적분율, R 은 기체상수, χ_{12} 는 상호작용파라미터이다. 마찬가지로 엔트로피의 변화는 다음 식으로 나타낼 수 있으며,

$$\Delta S_m = -n R \left(\frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 \right) \quad (5)$$

식 (4)와 (5)를 식 (3)에 대입하여 보면 식 (6)으로 표기 가능하며, 이를 Flory-Huggins-Scott식이라 부른다.⁴²⁻⁴⁶

$$\Delta G_m = \frac{V}{V_r} \left(\frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right) \quad (6)$$

여기서, V 는 혼합계의 체적, V_r 은 세그먼트의 몰체적, ϕ_i 는 i 고분자의 용적분율, r_i 는 V_r 을 단위로 본 i 고분자의 중합도, R 은 기체상수, χ_{12} 는 상호작용파라미터이다. 위식 (6)에서 우변의 제1항과 제2항은 혼합에 따른 combinatorial entropy의 변화이고, 제3항은 엔탈피의 변화에 따른 항으로서, 일반적으로 고분자혼합물의 경우 r 의 큰 값으로 우변의 제1항과 2항이 거의 0에 가까운 값을 보여, ΔG_m 은 제3항의 값, 즉 엔탈피변화에 크게 의존하게 된다. 즉 서로 다른 고분자간의 상호작용에 따른 음의 엔탈피 값을 가지지 않으면 섞이지 않게 된다.

3. 상도 및 상분리

분자량이 수천이하인 열경화성수지의 올리고머와 열가소성수지의 혼합은 lower 혹은 upper critical solution temperature(LCST 혹은 UCST)형의 상도를 갖는데, 이는 위 식 (6)에서 우변의 제1항의 값이 작은 경우로 온도에 따라 서로 섞이는 영역을 갖고 있다는 것이다. **그림 1**은 에폭시수지와 폴리(에테르설폰) 혼합계의 상도로서 저온영역에서는 서로 섞이지만 고온에서는 서로 섞이지 않는 LCST형태의 상거동을 보여주고 있다. 예를 들어

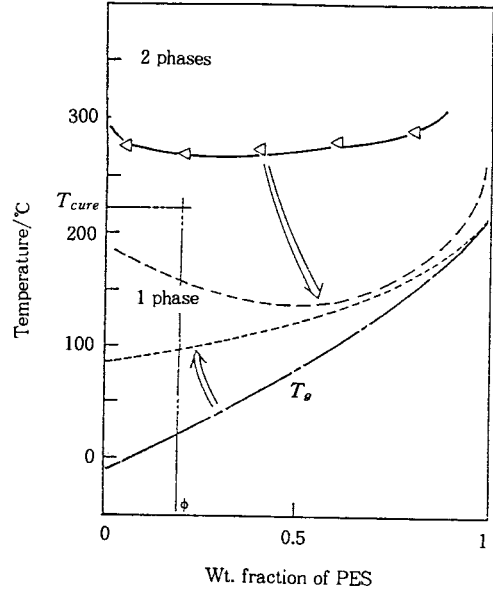


그림 1. Phase diagram of epoxy/poly(ether sulfone) mixture.

조성 ϕ 의 혼합물을 온도 T_{cure} 에서 경화시키면 경화반응 초기에는 균일상(1 phase)의 혼합물을 보여주고 있지만, 경화반응과 함께 에폭시성분의 분자량증가로 인하여 LCST가 저하하여 혼합계는 2상영역에 돌입, 과냉각도 (quench depth)의 연속적인 증대에 의하여 스피노달분해 (spinodal decomposition) 혹은 핵생성과 성장양식 (nucleation and growth)에 의하여 상분리가 일어나게 된다.

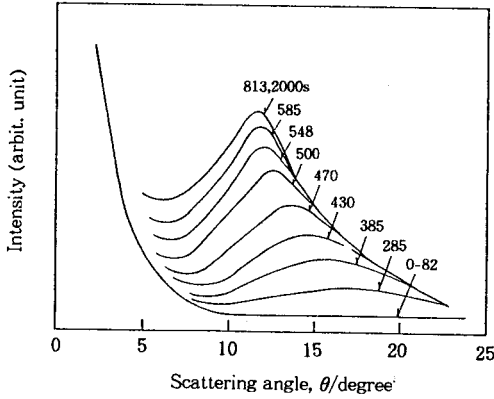
그림 2는 에폭시수지/DDS/PES 혼합물의 경화온도 180 °C에서의 상분리과정을 광산란법으로 추적한 결과로서, **그림 2a**는 산란프로파일의 변화를, **그림 2b**는 경화시간 2000 sec에서의 산란패턴이다. 경화반응이 진행함에 따라 어느정도 time-lag을 보이다가 계의 농도변화 (density fluctuation)에 의하여 산란프로파일의 산란극대피크가 나타나, 소각쪽으로 이동하면서 산란강도의 증가현상을 보여주고 있어, 스피노달분해양식에 의하여 상분리가 진행되고 있음을 알 수 있다. 여기서 산란프로파일의 산란피크각도로부터 Bragg식에 의한 구조주기 (periodic distance), Λ_m 는 다음과 같다.

$$\Lambda_m = 2\pi/q \quad (7)$$

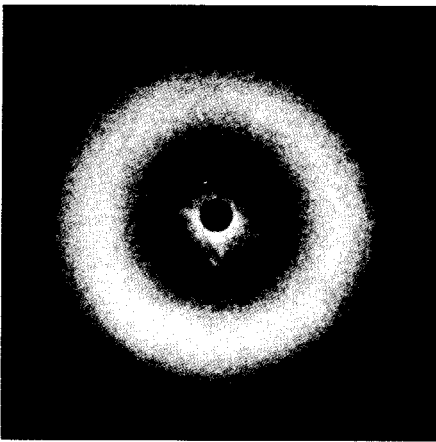
여기서 q 는 산란벡터로서 $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta_m/2)$ 이므로 식 (7)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Lambda_m = \lambda [2 \sin(\theta_m/2)]^{-1} \quad (8)$$

Λ_m 의 시간의존성을 살펴보면 경화시간과 함께 경화반



(a)



(b)

그림 2. Change in the light scattering profile with curing (a) and light scattering pattern at 2000 sec (b): tetrafunctional epoxy/PES/DICY(100/25/5) cured at 190 °C. The numbers shown are the cure times.

응초기에는 균일상의 혼합물이 스피노달 상분리에 의하여 규칙적인 구조주기로 성장하다가 어느 시점에서 에폭시 수지의 겔화 또는 유리화에 의하여 상분리구조가 고정되어지는 것 알 수 있다. **그림 3**은 에폭시수지/폴리에테르설폰 블렌드의 경화반응에 따른 구조주기, Λ_m 와 invariant Q 의 시간의존성을 보여준다. 구조주기, Λ_m 의 시간 의존성을 보면 경화반응이 진행함에 따라 상분리구조의 구조주기가 증가하다가 에폭시수지상에 가교구조가 생성되는 단계인 t_g 시점(전환율; 42%)에서 일정하게 된다. 한편 invariant Q 의 값은 경화반응초기에는 균일상의 혼합물이므로 0의 값을 보여주다가 t_{os} 시점에서 스피노달 상분리에 의하여 증가하기 시작하여 t_{ss} 시점에서 일정한 값을 갖는다. 여기서 주목해야 할 것은 구조주기가 고정된 t_{gf} 시점 이후에도 invariant의 값은 두상간의

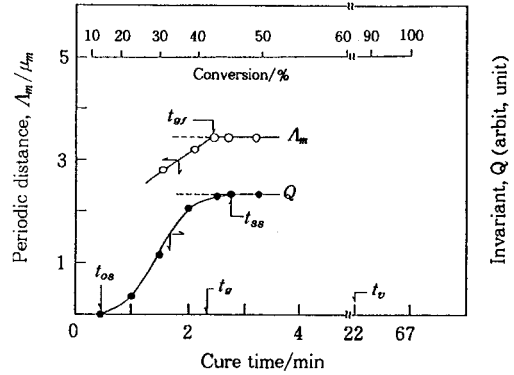


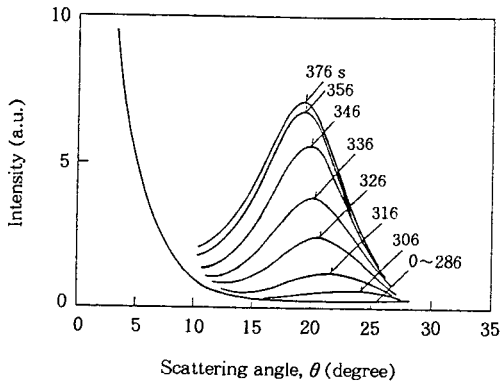
그림 3. Time variation of periodic distance Λ_m and invariant Q during cure; tetrafunctional epoxy/PES/DICY(100/25/5) cured at 220 °C.

농도차에 의하여 약간 더 증가하다가 일정해지는 것을 알 수 있다.

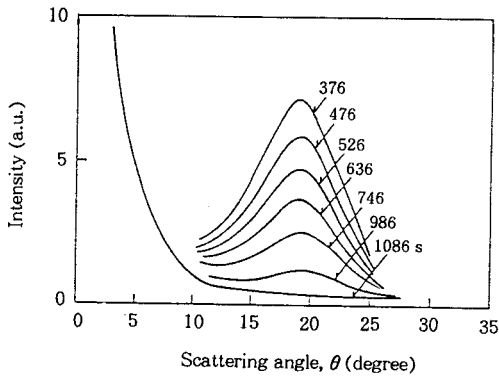
4. 상 용 해

한편, 저자²⁷ 등에 의하여 열경화성수지/열가소성수지 혼합계의 상분리거동에 있어서 지금까지 거론된 바 없는 새로운 현상이 발견되었는데 이를 한마디로 말하자면 상분리되어진 구조물의 상용해현상으로, 경화반응 초기에는 균일한 혼합물을 보이던 계가 경화반응이 진행함에 따라 에폭시 분자량의 증가로 인하여 두성분의 농도변화로 산란강도 프로파일의 극대피크가 나타나 광각에서 소각쪽으로 이동하면서 산란강도의 증기현상을 보이다가 에폭시 수지의 겔화에 의하여 가교구조가 형성되는 시점에서 상분리구조의 고정이 일어나고 산란강도 프로파일의 변화가 없는 것이 일반적인 상분리현상이나 **그림 4b**와 같이 계속되는 경화반응에 의하여 산란강도의 극대피크의 위치는 변하지 않고 시간에 따라 산란강도 프로파일이 감소하기 시작, 결국에는 거의 사라지는 현상을 보여주고 있다. 이를 단순히 생각하면 처음에 균일한 혼합물이 일단 상분리되었다가 다시 상용해되어 균일한 혼합물로 되는 것 처럼 보이나 전자현미경(backscattered electron SEM)사진(**그림 5a, 5b**)과 비교해서 생각하면 산란강도 프로파일이 완전한 사라진 후에도 여전히 상분리된 구조를 보여주고 있음을 알 수 있다. 그러면 과연 산란강도 프로파일의 감소는 어떻게 일어났으며 어떤 의미를 갖고 있나? 하고 의문이 가리라 본다. 이에 대한 대답을 하기 위하여 산란강도프로파일의 적분치인 invariant Q 를 도입하기로 한다. Q 는 다음과 같이 나타낼 수 있으며,⁴⁷

$$Q = \int_{\infty}^0 I(q) q^2 dq \quad (9)$$



(a)



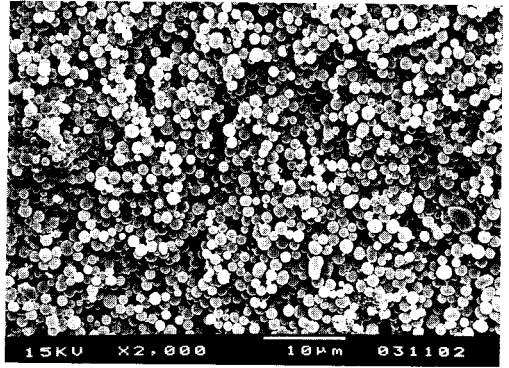
(b)

그림 4. Change in the light scattering profile with curing: (a) early stage, (b) late stage. Trifunctional epoxy/PES/DDS(47/30/23 wt%) cured at 220 °C. Number shows the cure time.

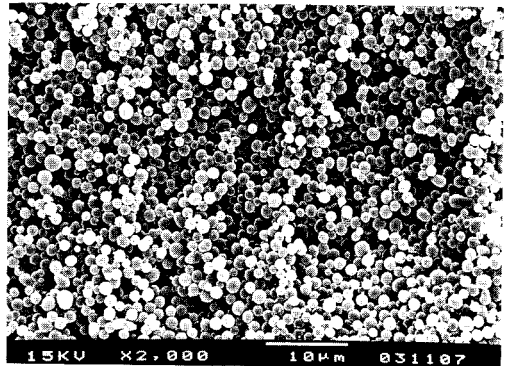
여기서, $I(q)$ 는 산란벡터 q 에서의 산란강도, q 는 산란 벡터로서 다음과 같이 $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta_m/2)$ 로 나타낼 수 있다. **그림 6**은 **그림 4**에 나타난 산란프로파일의 적분치, 즉 invariant Q 의 시간에 따른 변화를 보여주는 그림으로 산란프로파일의 변화 그 자체보다 상분리의 시작과 종료시점을 알아보기 쉽게 해준다. 한편, 식 (9)는 상분리계에서 식 (10)과 같이 분극율(α_i)와 체적분율(ϕ_i)의 적으로 표기되는 농도차의 제곱($\langle \eta^2 \rangle$, mean-square concentration fluctuation)에 비례하는 관계식으로 표기 가능하다.⁴⁷

$$Q \propto \langle \eta^2 \rangle = \phi_1 \phi_2 (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \quad (10)$$

위식 우변의 첫째항인 ϕ_i 는 **그림 5**의 경화시간 t_2 와 t_3 에서의 전자현미경사진으로부터 알 수 있듯이 일정하므로, $\langle \eta^2 \rangle$ 의 변화는 주로 분극율의 변화(α_i)에 기인하는 것을 알 수 있다. 식 (10)에서 알 수 있듯이 ($\alpha_1 - \alpha_2$)의 제곱항으로 되어 있으므로 분극율의 조그만 변화에도



(a)



(b)

그림 5. SEM micrographs of fractured and etched surfaces cured at (a) t_2 and (b) t_3 of Figure 6.

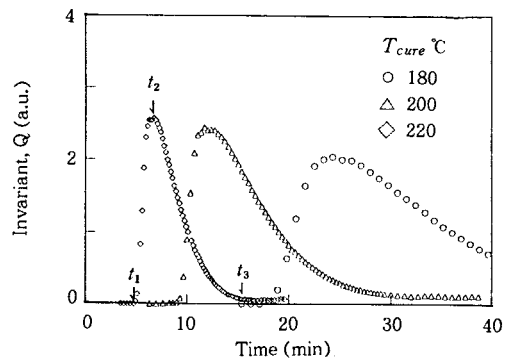


그림 6. Time variations of invariant Q during cure at various temperatures: epoxy/PES/DDS(47/30/23 wt%).

invariant Q 에는 큰 변화를 가져오는 것을 알 수 있다. 따라서 invariant Q 의 변화는 경화반응에 따른 에폭시수지와 PES의 분극율의 변화를 측정하면 가능하다는 결론이 나왔다. 여기에서 분극율의 변화를 식 (11)로 표기되는 Lorentz-Lorenz equation에 의거 간단히 측정가능한 굴절률 n 의 변화로 나타내보면 다음과 같다.

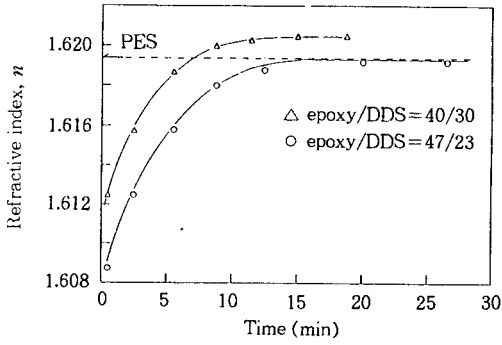


그림 7. Change in refractive index of epoxy/DDS(47/23wt%) mixture (O) with time at 220 °C. Similar change (Δ) is also shown for different composition(40/30).

$$\alpha = \frac{n^2 + 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad (11)$$

여기서 M 과 ρ 는 각각 물질의 분자량과 밀도이다.

그림 7은 굴절율을 측정하기 위해 사용한 광엘립소메트리광학장치로부터 구한 경화반응에 따른 에폭시수지와 PES의 굴절율의 시간에 따른 변화를 보여주는 그림으로, 에폭시수지가 경화반응에 따라 올리고머상태에서 고분자량의 3차원 망목을 형성함에 따라 굴절율의 값이 증가하는 거동을 보여주고 있다. 에폭시와 경화제의 혼합비에 따라 굴절율의 증가가 다르지만 당량비로 혼합한 경우 (epoxy/DDS=47/23), 그림에서 볼 수 있듯이 경화시간 20 min에서 에폭시수지의 굴절율 값이 PES의 값과 일치하는 거동을 보여주고 있다. 따라서, 그림 7의 경화반응중의 굴절율의 변화를 그림 5의 SEM사진과 그림 6의 invariant Q 의 결과와 종합하여 보면 그림 3과 같은 개략도를 얻을 수 있다. 경화반응전에는 균일한 상이므로 하나의 굴절율 값을 가지지만 에폭시수지의 분자량 증가로 인하여 상분리가 일어나 t_1 시점에서 각각 PES-rich 상과 에폭시-rich상의 굴절율 값을 갖다가 t_2 에서 가장 큰 굴절율 차이를 보이며 에폭시수지의 굴절율 값의 연속적인 증가로 그 차이가 점점 줄어들다가 t_3 시점 에폭시수지의 고분자량화로 인한 굴절율의 값이 PES의 굴절율 값과 같아지는 것이라고 볼 수 있다. 이 결과를 실용적인 측면에서 활용한다면, 강인하면서도 광학적으로 투명성이 요구되는 광학재료로서의 응용도 가능하지 않나 생각된다.

5. 경화반응기구

열경화성 수지의 경화반응은 올리고머의 등은 열처리 과정을 통하여 3차원 가교구조물을 형성하게 되는데, 경화제로는 크게 아민계 경화제에 의한 것과 무수산화물에

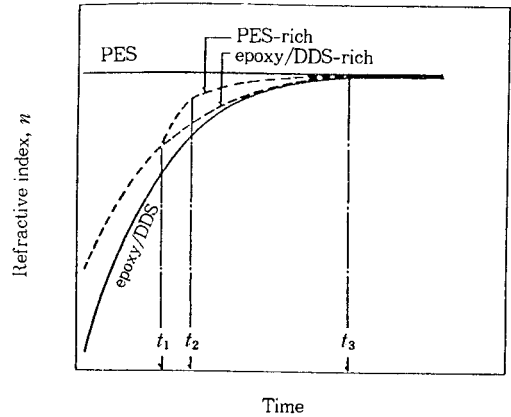
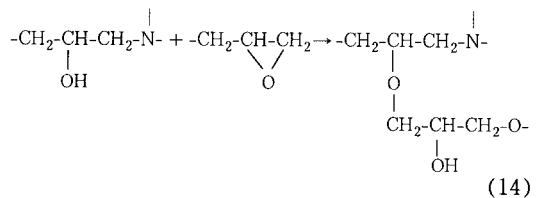
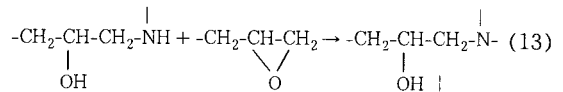
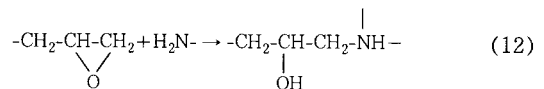


그림 8. Schematic illustration in time variation of refractive index difference between PES-rich and epoxy/DDS-rich phases, showing the increase (t_1-t_2) and decrease (t_2-t_3) during cure process.

의한 것으로 구별된다. 무수산화물에 의한 경우, 긴 hot-life를 가지고, 경화물의 전기특성이 우수하고 발열량이 적어 대형경화물의 성형에 이용되고 있으나 여기서는 주로 방향족아민계 경화제에 의한 경화반응을 논하고자 한다. 경화반응기구를 보면 물리적 변화에 의한 것과 화학적 변화에 의한 것으로 설명될 수 있다. 먼저 화학적인 변화 측면에서 보면, 크게 다음의 세가지 반응으로 진행되는 것을 알 수 있다. 즉, 식 (12)와 같이 표기되는 에폭시수지의 에폭사이드기와 경화제의 제1차아민기와와의 반응, 식 (13)과 같이 표기되는 에폭사이드기와 경화제의 제2차아민기와와의 반응 및 앞의 반응에서 생긴 하이드록실기와 에폭사이드의 반응으로 알려진 에테르화반응 식 (14)를 통하여 3차원 가교구조가 형성되는 것을 알 수 있다.^{48,49}



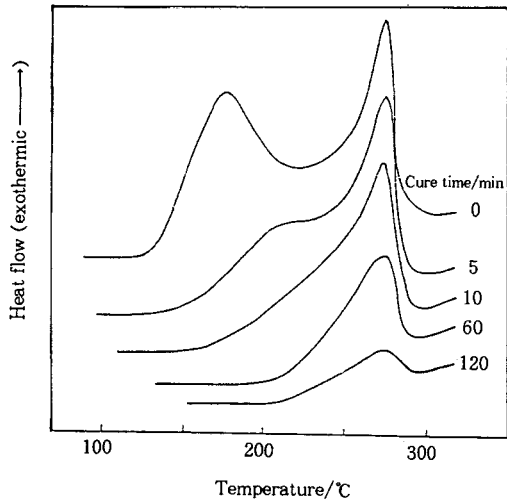


그림 9. D.s.c. thermograms of uncured and partially cured blend: tetrafunctional epoxy/PES/DICY(100/25/5) cured at 190 °C. Cure time(min) is given next to each curve.

6. 겔화 및 유리화

경화반응의 물리적변화와 화학적변화는 등은 및 동적 DSC 열분석과^{40,41} 적외선분광법(IR)을^{48,49} 사용하여 추적 가능하다. 등은 DSC 열분석에 의한 에폭시수지의 경화반응 해석이 주로 경화반응중에 일어나는 물리적변화에 초점을 맞추었다면, 동적 DSC 열분석에 의한 경화반응해석은 에폭시경화반응중에 일어나는 화학적변화에 초점을 두었다고 보는데, 이 두가지 DSC분석과 IR분석을 종합하면 해석하면 전체적인 경화반응기구를 이해하는데 상당한 도움이 되리라 본다.

그림 9는 에폭시수지의 동적 DSC 열분석에 의한 등은 열처리시의 시간에 따른 발열반응의 곡선으로 미경화물의 경우, 저온쪽에 에폭사이드와 제 1급아민과의 반응으로 인한 발열반응피크가 보이고 고온쪽에 에폭사이드와 제 2급아민, 에테르화반응, 그리고 에폭시간의 반응으로 인한 발열반응피크를 볼 수 있다. 등은열처리 시간에 따라 먼저 저온쪽의 피크가 사라지기 시작하고, 경화반응 후기에는 고온쪽의 발열반응피크도 사라지는 것을 알 수 있다. 이러한 발열반응피크의 변화로부터 계산된 전환율을 그림 10에 나타내었다. 그림 10은 에폭시수지 및 에폭시/폴리에테르설폰 혼합물의 시간에 따른 전환율을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 에폭시/폴리에테르설폰 혼합물의 경우 높은 T_g 를 갖는 폴리에테르설폰을 혼합함에 따라 단독의 에폭시수지보다 계의 점도가 높아져 반응속도가 지연되는 것을 알 수 있다. 한편 이러한 시간에 따른 전환율중에 어느 시점에서 겔화가 일어나는 지를 알아보기 위하여 Flory-Stockmayer the-

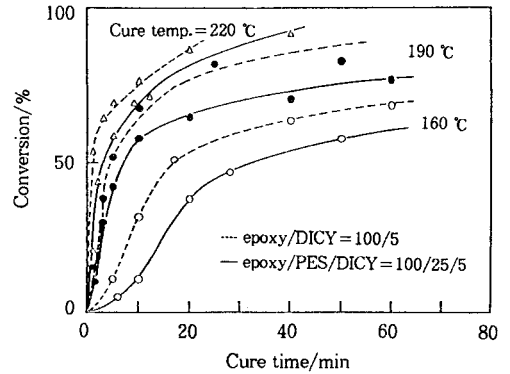


그림 10. Time-conversion curves at various temperatures.

ory로부터⁵⁰ 이론적인 겔화점을 구하여 보았다.

$$\alpha_{gel} = \{r/(f-1)(g-1)\}^{1/2}$$

여기서 r 은 에폭시수지와 경화제의 당량비이고, f 는 에폭시수지의 관능기 수, g 는 경화제 아민의 수소 수이다. 위 식으로부터 계산된 이론적인 겔화점을 보면, $r=1$ (당량비로 혼합)이라고 가정하고, f 와 g 가 4이므로 α_{gel} 은 0.333으로 전환율 33.3%에서 겔화가 시작되지 않나 생각된다. 그러나 이값은 Flory-Stockmayer theory의 가정에서 알 수 있듯이 아민경화제의 제1급아민과 제2급아민의 반응속도상수가 일정하다고, 그리고 환화반응 등의 부반응이 일어나지 않는다고 가정했으므로 실제로는 33.3%보다 낮은 시점에서 겔화가 시작되리라 본다. 이러한 Flory-Stockmayer theory로부터 이론적인 겔화점을 구하는 방법외에 Winter가 제안한 유변학적 성질로부터 구하는 방법과⁵¹ Gillham이 제안한 TBA로부터 구하는 방법^{52,53} 있다. 일반적으로 에폭시수지는 경화반응 초기에는 낮은 점도를 갖는 점성적인 성질을 띠다가 경화반응이 진행함에 따라 결국 어느시점에서 겔화가 일어나 점도가 높아지기 시작하고 경화반응후기에는 탄성적인 성질을 띠는 변화를 하게되는데, 이러한 점탄성적 변화를 TBA는 에폭시수지를 포함한 braid를 이용하고, RDS는 두 plate사이에 에폭시수지를 넣고 shear stress를 주어 측정하는 것이다. 그림 11은 에폭시/폴리에테르설폰 혼합물의 RDS로부터 구한 경화시간에 따른 동적저장탄성률 G' 과 동적손실탄성률 G'' 의 변화를 보여주는 그림으로, 경화반응 초기에는 계의 점성적인 성질로 인하여 G' 성분보다 G'' 성분이 지배하다가($G' < G''$), 어느 시점에서 G' 와 G'' 는 일치하게 되는데($G' = G''$), 이 시점이 겔화점으로 계는 3차원 가교구조를 형성하기 시작한다. 한편, 경화반응 후기에는 계의 탄성적인 성질로 인하여 G' 성분이 지배하는현상($G' > G''$)을 보여주게 된다. 이 RDS로부터 구한 실험치(ca. 40%)가 이론치보다 조금

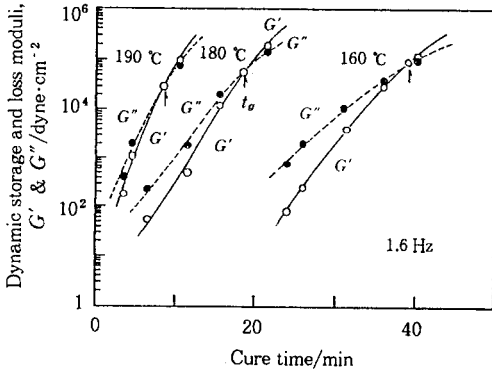


그림 11. Time variation of dynamic storage modulus G' (○) and dynamic loss modulus G'' (●) at various cure temperatures, at 1.6 Hz.

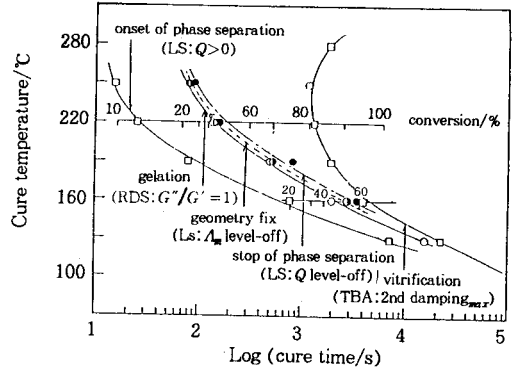


그림 12. A new TTT cure diagram (LS, light scattering; RDS, Rheometrics dynamic spectrometer; TBA, torsional braid analysis).

큰 값을 갖게 되는데 이는 앞서 말한 에폭시수지의 환화반응과 아민경화제의 reactivity 차이로 인하여 실제로는 이론치보다 조금 늦게 일어나는 것으로 사료된다. 한편 에폭시수지의 경화반응에 또하나의 중요한 경화거동으로 에폭시수지의 유리화를 들 수 있는데, 이는 경화물의 유리전이온도가 경화온도와 같아지는 지점으로 이때부터 계는 diffusion-controlled로 반응이 진행된다.

Babayeovsky와 Gillham은^{52,53} TBA(torsional braid analyzer)를 이용하여 에폭시수지의 경화반응중에 일어나는 물리적변화를 설명하기 위하여 TTT(time-temperature-transformation) cure diagram을 제안하였다. 이 cure diagram은 주로 에폭시수지의 경화반응중에 일어나는 겔화 및 유리화를 경화시간과 경화온도의 함수로 나타낸 그림이다. 최근에 저자 등에²³ 의해 이것을 더욱 발전시켜 에폭시수지에 열가소성수지를 혼합한 계에 있어서 에폭시수지의 물리적변화외에 열가소성수지를 혼합함으로써 인하여 야기되는 상분리변화를 추가시켜 혼합물의 경화반응중에 일어나는 변화들을 보다 체계적으로 설명 가능케한 새로운 TTT cure diagram을 제안한 바 있다(그림 12).

7. 상구조 형성

상분리에 의한 최종 morphology는 크게 상분리구기에 따라 크게 spherical structure, co-continuous structure, combind structure(dual structure) 등의 다양한 morphology를 갖는다. 여기서 앞서 거론된 스피노달 상분리(spinodal decomposition)구조의 형성과정을 보면, 그림 13에서 보는 바와 같이 경화반응 초기에는 균일한 혼합물이 스피노달분해 양식으로 상분리가 개시하여, 공연속상인 상분리구조를 보이며(a), 경화반응의 진행과 함께 그 상분리구조는 자기상이적(self-similarly)으로

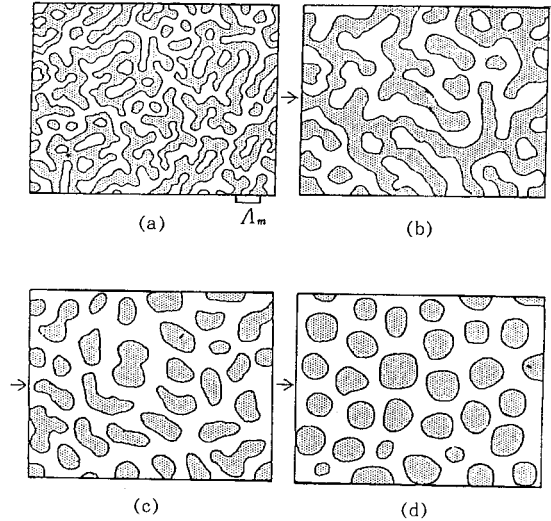
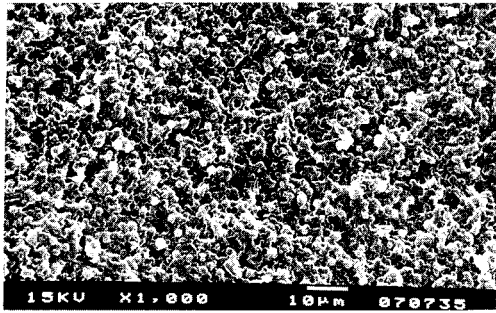
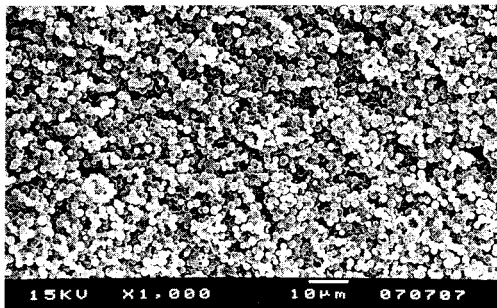


그림 13. Schematic representation of phase separation scheme. Bicontinuous structure (a) develops at the early stage of spinodal decomposition and it grows up self-similarly to yield the similar structure with longer periodic distance (b). Then the phase connectivity is interrupted to be converted to a fragmented structure (c) and further to the spherical domain structure (d).

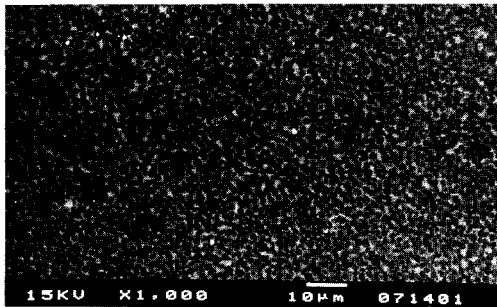
성장하다가(b) 계면장력의 증가에 의해 상의 연속성은 서서히 잃어버려지고(c), 이후 coarsening과정에 들어가 최종적으로는 그림 14의 SEM사진에서 보는 바와 같이 폴리에테르설폰 매트릭스중에 에폭시-리치상이 3차원적으로 규칙성 있게 분산된 구조(spherical structure)를 보여주고 있다(d). 그림 14는 에폭시수지와 비반응성 PES 혼합물의(80/20 wt%) SEM사진으로 그림 14a는 경화후 액체질소속에서 파단시킨 후의 secondary electron SEM사진으로 매트릭스와 분산상의 계면간의 접촉이 전혀 없는 그림을 보여주고 있고, 그림 14b는 파단



(a)



(b)



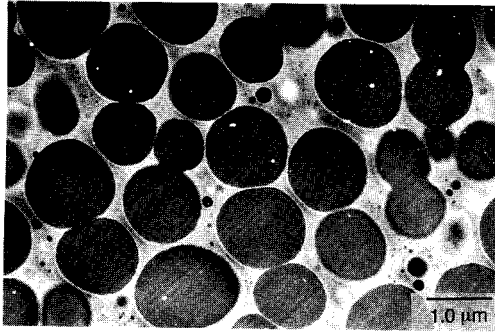
(c)

그림 14. SEM micrographs of tetrafunctional epoxy/PES/DICY (100/25/5) cured at 160°C for 24h: (a) fractured; (b) fractured and etched; (c) microtomed.

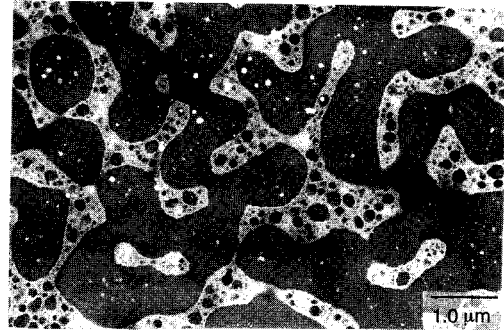
후 dichloromethane에 에칭, 폴리에테르설폰 성분을 용해, 추출시킨 후의 사진으로 균일한 크기를 갖는 에폭시-리치 입자들이 균일하게 분산되어 있는 모습을 보여주고 있다. 한편 **그림 14c**는 ultramicrotome으로 박편(70 nm)한 후, backscattered electron에 의한 SEM사진으로 검게 보이는 에폭시-리치상의 입자들이 전자밀도가 높아 회계 보이는 폴리에테르설폰의 매트릭스에 균일하게 분산되어 있는 그림을 보여주고 있다. **그림 13**의 상분리구조의 모식도와 **그림 14**의 SEM사진 결과를 다시 한 번 정리하면 다음과 같다. 즉 경화반응의 초기에는 균일한 혼합물이 스피노달분해양식으로 상분리가 개시, co-continuous한 상분리구조를 보이며, 상분리의 진행과

함께 계면장력에 의해 상의 연속성은 서서히 잃어버려진다. 그러나, 에폭시-리치영역에 어느정도의 가교구조가 형성되어 있으면 상의 연속성은 유지할 것이고, 최종적으로 공연속성구조가 얻어지리라 본다. 한편, 이 연결된 상분리구조외에 얻어질 수 있는 구조로서 해도구조가 있는데 열가소성수지의 매트릭스에(海) 열경화성수지가 분산되어진(島) 상분리구조로 열가소성수지의 용융온도 이상에서는 성형폼자체가 형상을 잃어버릴 수 있고, 역으로 열경화성수지의 매트릭스에 열가소성수지가 분산되어 있는 상분리구조로 열경화성수지의 장점인 내열성은 살릴 수는 있지만 열가소성수지의 연성변형에 의한 내충격성의 향상은 기대할 수 없다. 따라서 열경화성수지/열가소성수지의 polymer blend(alloy)에서는 각 성분이 어떠한 상분리구조를 형성하느냐에 따라서 재료의 고성능화의 가능성이 달려있다고 해도 과언이 아니다. 한편 상구조 형성과정에서 매트릭스와 분산상간의 계면장력의 증가를 막을 수가 있다면 상의 연속성을 유지시킬 수 있지 않나 하는 생각에 일반적으로 열가소성수지/열가소성수지의 blend(alloy)에 널리 이용하고 있는 상용화제(compatibilizer)의 개념을 적절한 상용화제를 선택하면 열가소성/열경화성수지의 alloy에도 적용 가능하리라 생각된다. 이에 본 저자는 지금까지 사용한 폴리에테르설폰의 양말단에 관능기를 붙여 경화반응전에 에폭시수지와 전반응(pre-reaction)시켜 에폭시-PES block and/or graft copolymer를 생성케 하여 경화반응을 행한다면 pre-made 에폭시-PES block and/or graft copolymer 형성에 의하여 계의 계면장력을 떨어뜨릴 수 있지 않나 하는 생각에 아민 말단과 하이드록실 말단 PES를 합성, in-situ법과 pre-made법으로 경화반응을 시켰다. 이와 비슷한 시기에 Pearson 등은³¹ 열경화성수지와 열가소성수지에 직접 상용화제, 즉 styrene-maleic anhydride copolymer(SMA)를 혼합하여 상분리구조의 제어 가능성을 검토하였다. 여기서, SMA의 PS성분은 PPO에 상용성을 보이고, maleic anhydride 성분은 에폭시수지와 반응하여 block copolymer를 형성시켜 결국에는 계의 계면장력을 떨어뜨리는 역할을 하지 않나 생각된다. 이러한 block and/or graft copolymer에 의한 강인화 방법은 지금까지 열가소성/열가소성수지 blend에 사용된 상용화제의 개념을 열경화성/열가소성수지의 blend에 확장시킨 새로운 강인화방법으로 적절한 상용화제만 선택 되어진다면 열가소성수지/열가소성수지의 alloy처럼 상당히 재미있는 분야라 생각된다.

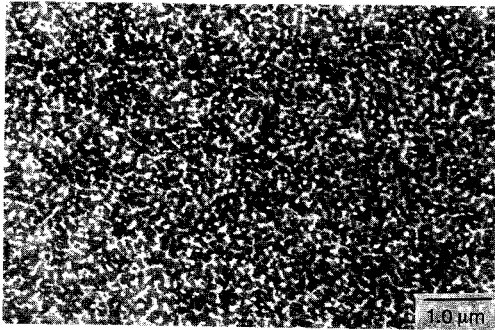
그림 15는 에폭시수지와 PES 혼합물(70/30 wt%)에 있어서 아민말단 반응성기의 농도의 영향을 보여주는 TEM사진으로, 아민말단 반응성기의 농도가 증가할수록 에폭시수지와 폴리에테르설폰이 서로 연결된 구조(co-continuous structure)를 보여주고 있다. 100% 아민말



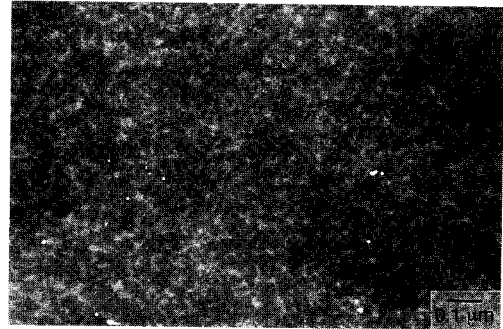
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 15. TEM micrographs of epoxy resin/reactive PES(70/30 wt%) mixture cured at 180 °C. (a) reactive group concentration 0%; (b) 33%; (c) 67%; (d) 100%.

단계의 경우 (그림 15d) 공연속상이고 구조주기(periodic distance)가 20 nm로 비반응성 PES에 비해 상당히 작아진 morphology를 보여주고 있다. 마찬가지로 하이 드록실 말단 반응기를 갖는 PES의 혼합몰도 아민말단과 비슷한 morphology를 보여주고 있다($\lambda_m = 30$ nm). 이처럼 반응성 PES를 도입함으로써 반응성 PES와 에폭시수지의 반응으로 in-situ formed epoxy-PES block copolymer가 형성이 되는데 이 epoxy-PES block copolymer가 에폭시수지와 PES 간에 compatibilizer 역할을 하여, 계의 계면장력을 떨어뜨리고, 상분리형성의 coarsening 속도를 완하시켜주어 스피노달 상분리 초기과정의 morphology를 갖게 해 주었지 않았나 사료된다. 한편 이러한 epoxy-PES block copolymer의 양을 조절할 수만 있다면 다양한 morphology의 제조가 가능하지 않나 사료된다. 이에 epoxy-PES block copolymer의 농도를 조절할 목적으로 반응성 PES에 비반응성 PES를 혼합하여 0, 33, 67, 100%의 혼합 PES를 제조, 에폭시수지와 혼합하였다. 먼저 에폭시수지에 혼합 PES를 혼합하여 pre-reaction에 의해 에폭시-PES block copolymer를 생성시킨후 경화제를 넣고 경화반응을 시켰다. 에폭시-PES block copolymer의 양이 0%인 경우(그림 15a)는 PES-rich 매트릭스에 2 μm 정도

의 에폭시 입자들이 균일하게 분산되어 있는 상분리구조를 보여주고 있고 여기서 검게 보이는 부분이 OsO_4 에 의하여 염색되어진 에폭시-리치상이고 회게 보이는 부분이 폴리에테르설폰-리치상이다. 그림에서 보는 바와 같이 폴리에테르설폰-리치 매트릭스에 수 μm의 에폭시-리치 입자들이 균일하게 분산되어 있는 것을 볼 수 있다. 33%의 에폭시-PES block copolymer의 경우(그림 15b), 1 μm 정도의 구조주기를 갖는 co-continuous구조를 보여주었고, PES-rich상과 에폭시-rich상에서 과냉각도의 연속적인 변화에 의한 조성의 변화로 각각의 상에서 제2의 상분리로 인한 상구조를 관찰할 수가 있었다. 에폭시-PES block copolymer의 양이 67%인 경우(그림 15c)는 0.1 μm 정도의 구조주기를 갖는 co-continuous구조를 보여주었고 100%의 에폭시-PES block copolymer의 경우(그림 15d)는 20 nm의 구조주기를 갖는 co-continuous 구조가 얻어졌다. 이처럼 에폭시-PES block copolymer의 양이 많을수록 상분리구조의 구조주기가 점점 짧아지고 상이 연결된 co-continuous 구조가 얻어졌다. 따라서 epoxy-PES block copolymer의 양을 조절함으로써, 계의 계면장력과 상분리형성의 coarsening 속도를 조절시켜 다양한 상분리구조의 조절이 가능하리라 사료된다.

8. 일본에 있어서의 최근 연구동향

위에 언급한 내용 이외에 최근 일본에서의 열경화성수지의 연구동향을 보면 다음과 같다. Nissan 자동차의 Ashida 등은 아크릴레이트계의 코아-셀 입자를 제조하여 주로 자동차의 에폭시접착제로서 사용하였다.⁵⁴ 일본 합성고무의 Ueno 등은 1 μm 이하의 입자크기를 갖는 가교고무입자에 의한 에폭시수지의 강인화방법을 개발했다. 경화전에 미리 1 μm 이하의 입자크기를 갖는 가교된 고무입자를 제조하여 에폭시수지와 블렌딩함으로써 매트릭스수지의 유리전이온도를 떨어뜨리지 않고 강인성이 우수한 재료를 개발하는데 성공하였다.⁵⁵ Aichi 공대의 Yamada 등은 개질제로서 유화중합법에 의하여 아크릴레이트계의 탄성젤을 제조하여 에폭시수지의 강인화 연구에 사용하였다.⁵⁶ 한편 Kansai 공대의 Ochi 등은 에폭시수지 자체에 메조겐기를 도입하여, 가교체의 배향에 따른 강인성의 증가, 열팽창계수의 저하 및 내열성을 향상시켜 새로운 고성능·고기능성 에폭시수지 개발을 목적으로 하였다.⁵⁷ 이처럼 학계 및 산업체에서의 열경화성수지의 강인화 연구는 에폭시수지 자체개질 및 제2성분에 의한 개질 등에 관심이 집중되어 자동차의 접착제 및 반도체의 봉지제 등으로서 개발에 박차를 가하고 있는 실정이다.

9. 결 론

에폭시수지 개질에 있어 열가소성수지의 등장은 에폭시수지 자체의 특성인 내열성을 떨어뜨리지 않고, 에폭시수지의 경화반응에 따른 내부응력 증가를 낮춰줄 수 있어 내충격재료로 각광받고 있는 실정이다. 특히, 전기적 성질(낮은 유전율) 및 열적 성질(높은 유리전이온도)이 우수한 폴리테트라설피온과의 블렌딩물은 반도체의 printed circuit board 봉지제의 재료 등으로 널리 사용될 수 있다. 또한 에폭시수지의 굴절율 값을 폴리테트라설피온의 굴절율 값에 일치되게끔 경화반응을 시킴으로써 광학적으로 투명하면서 강인화된 광학재료로서의 가능성도 살펴 보았다. 에폭시수지와 폴리테트라설피온의 혼합물은 경화반응초기에는 균일한 상을 보이지만 에폭시수지의 분자량이 증가함에 따라 상분리가 일어나는데 경화조건을 잘 선택함으로써 상분리구조물의 입자크기를 조절할 수가 있었다. 특히, 지금까지 열가소성수지/열가소성수지 블렌딩에만 사용되었던 상용화제의 개념을 열경화성수지/열가소성수지 블렌딩에 처음으로 도입하여 다양한 상구조물(해도구조, 공연속상구조)의 조절 또한 가능케함과 동시에 두상간의 계면접착력이 우수한 블렌드물을 얻을 수가 있었다.

감사의 글: 이러한 연구가 가능하게 도와주신 KIST의 김영하 박사님, 성균관대의 이두성교수님, 동성화학의 최윤소박사님과 문부성장학금을 받게 해 주고 고분자 ABC의 낚시하는 법을 사사해 주신 동경공업대학의 T. Inoue선생님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. S. Bauer, Ed., "Epoxy Resin Chemistry", ACS Advances in Chemistry Series No. 114, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
2. H. Lee and K. Nevile, Eds., "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill, New York, 1967.
3. M. Ochi, *J. Adhe. Soc. Jap.*, **23**, 346 (1988).
4. M. Ochi, M. Yoshizumi, K. Yamashita and M. Shimbo, *J. Adhe. Soc. Jap.*, **25**, 222 (1989).
5. Y. Nakamura, M. Yamauchi, K. Iko, M. Okubo and T. Matsumoto, *J. Adhe. Soc. Jap.*, **26**, 295 (1990).
6. C. B. Bucknall and T. Yoshii, *British Polym. J.*, **10**, 53 (1978).
7. T. T. Wang and H. M. Zupko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2391 (1981).
8. S. C. Kunz, J. A. Sayre and R. A. Assink, *Polymer*, **23**, 1897 (1982).
9. P. Bartlet, J. P. Pascault and H. Sautereau, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2955 (1985).
10. A. J. Kinloch, D. G. Gilbert and S.J. Shaw, *J. Mater. Sci.*, **21**, 1051 (1986).
11. A. F. Yee and R. A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2462 (1986).
12. A. Takemura and B. Tomita and H. Mizumachi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4031 (1985).
13. K. Yamanaka, Y. Takagi and T. Inoue, *Polymer*, **30**, 1839 (1989).
14. K. Yamanaka and T. Inoue, *J. Mater. Sci.*, **25**, 241 (1990).
15. K. Koo, T. Inoue and K. Miyasaka, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 741 (1985).
16. J. C. Angola, Y. Fujita, T. Sakai and T. Inoue, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 807 (1988).
17. C. B. Bucknall and I. K. Partridge, *Polymer*, **24**, 639 (1983).
18. C. B. Bucknall and I. K. Partridge, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 54 (1986).
19. R. S. Raghva, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1017 (1987).
20. C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, *Polymer*, **30**, 213 (1989).
21. K. Yamanaka and T. Inoue, *Polymer*, **30**, 662 (1989).
22. D. J. Hourston J. M. Lane, *Polymer*, **33**, 1379 (1992).
23. B. S. Kim, T. Chiba and T. Inoue, *Polymer*, **34**, 2809 (1993).
24. B. S. Kim, T. Chiba and T. Inoue, *Polymer*, **36**, 43 (1995).
25. B. S. Kim, T. Chiba and T. Inoue, *Polymer*, **36**, 67 (1995).
26. B. S. Kim and T. Inoue, *Polymer*, **36**, 1985 (1995).
27. H. Fujiwara, B. S. Kim and T. Inoue, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1541 (1996).

28. J. L. Hedrick, I. Yilgor, M. Jurek, J. C. Hedrick, G. L. Wilkes and J. E. McGrath, *Polymer*, **32**, 2020 (1991).
29. S. J. Pak, G. D. Lyle, R. Mercier and J. E. McGrath, *Polymer*, **34**, 885 (1993).
30. A. J. Mackinnon, S. D. Jenkins, P. T. McGrail and R. A. Pethrick, *Polymer*, **34**, 3252 (1993).
31. K. Kubotera and A. F. Yee, SPE ANTEC '92, 1992.
32. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", Applied Science Publishers, London, 1970.
33. J. N. Sultan, R. C. Liable and F. J. McGarry, *Polym. Symp.*, **16**, 127 (1971).
34. A. J. Kinloch and R. J. Young, "Fracture Behavior of Polymers", Applied Science Publishers, London, 1983.
35. A. F. Yee and R. A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2475 (1986).
36. Y. Haung and A. J. Kinloch, *J. Mater. Sci.*, **27**, 2753 (1992).
37. R. A. Pearson and A. F. Yee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1051 (1993).
38. A. F. Yee, D. Li and X. Li, *J. Mater. Sci.*, **28**, 6382 (1993).
39. J. H. Park and S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997.
40. T. Yoon, B. S. Kim and D. S. Lee, *Polymer(Korea)*, **20**, 403 (1996).
41. T. Yoon, B. S. Kim and D. S. Lee, *Polymer(Korea)*, **20**, 412 (1996).
42. R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **17**, 279 (1949).
43. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1833 (1965).
44. D. Patterson and A. Robard, *Macromolecules*, **11**, 690 (1978).
45. I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2352, 2568 (1976).
46. I. Prigogine, "Molecular Theory of Solutions", North-Holland, Amsterdam, 1957.
47. T. Koberstein, T. P. Russel and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1719 (1979).
48. L. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1981 (1965).
49. K. Dusek, *Adv. Polym. Sci.*, **1**, 78 (1986).
50. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953.
51. F. Chambon and H. H. Winter, *J. Rheol.*, **30**, 367 (1986).
52. J. K. Gillham and P. G. Babayevsky, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2067 (1973).
53. J. K. Gillham, "Development in Polymer Characterization-3", Applied Science Publishers, London, 1982.
54. T. Ashida and T. Yamauti, *J. Adhe. Soc. Jap.*, **31**, 171 (1995).
55. T. Ueno, *J. Adhe. Soc. Jap.*, **31**, 471 (1995).
56. E. Yamada, K. Hasegawa and S. Inagaki, *J. Adhe. Soc. Jap.*, **31**, 423 (1995).
57. M. Ochi, *J. Adhe. Soc. Jap.*, **32**, 24 (1996).