

PEI/DGEBA 블랜드계의 열적특성 및 파괴인성

박수진*[†] · 진성열* · 강신영**

Cure Behaviors and Fracture Toughness of PEI/Difunctional Epoxy Blends

Soo-Jin Park*[†], Sung-Yeol Jin*, and Shinyoung Kaang**

요약

본 연구에서는 이관능성 에폭시 (diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA)와 Polyetherimide (PEI) 블랜드를 Amime계 경화제인 DDM을 이용하여 경화를 시켰으며, PEI의 함량 변화가 순수 에폭시 수지의 열적특성과 파괴인성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 경화된 시편의 열적특성은 DSC에 의한 열분석을 통해 Kissinger 식을 이용하여 경화 활성화 에너지 (E_a)를 구하였고, 파괴인성은 크랙성장의 저항을 나타내는 임계응력세기 인자 (K_{IC})을 측정하여 알아보았다. 시편의 표면특성은 주사전자현미경 (SEM)을 통해 조사하였으며, 기계적 계면특성을 알아보기 위해 contact angle로 표면자유에너지를 측정하였다. 실험 결과 DGEBA/PEI 블랜드계의 E_a , K_{IC} 는 PEI 함량이 7.5 phr에서 최대값을 보였다. 이는 PEI 도입에 따른 치밀한 네트워크 구조가 증가했기 때문으로 판단되어 진다. 또한 DGEBA/PEI 블랜드계의 표면자유에너지는 K_{IC} 와 유사한 경향을 보였으며, 이는 에폭시의 하이드록실기와 PEI의 imide 그룹 사이의 수소결합에 의해 극성요소가 증가되었기 때문으로 판단되어진다.

ABSTRACT

In this work, diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)/polyetherimide (PEI) blends were cured using 4,4-diaminodiphenyl methane (DDM). And the effects of addition of different PEI contents to neat DGEBA were investigated in the thermal properties and fracture toughness of the blends. The contents of containing PEI were varied in 0, 2.5, 5, 7.5, and 10 phr. The cure activation energies (E_a) of the cured specimens were determined by Kissinger equation and the mechanical interfacial properties of the specimens were performed by critical stress intensity factor (K_{IC}). Also their surfaces were examined by using a scanning electron microscope (SEM) and the surface energetics of blends was determined by contact angles. As a result, E_a and K_{IC} showed maximum values in the 7.5 phr PEI. This

• 2003년 7월 25일 접수(received), 2003년 8월 13일 채택(accepted)

• *한국화학연구원 화학소재연구부(Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

• **전남대학교 정밀화학과(Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea)

[†]주저자(Corresponding author): e-mail: psjin@kriect.re.kr

result was interpreted in the increment of the network structure of DGEBA/PEI blends. Also, the surface energetics of the DGEBA/PEI blends showed a similar behavior with the results of K_{IC} . This was probably due to the improving of specific or polar component of the surface free energy of DGEBA/PEI blends, resulting in increasing the hydrogen bonding of the hydroxyl and imide groups of the blends.

KEYWORDS : DGEBA EPOXY RESIN, POLYETHERIMIDE, CURE BEHAVIORS, SURFACE FREE ENERGY, FRACTURE TOUGHNESS

1. 서 론

복합재료는 신소재 개발과 기존의 재료들을 대체할 수 있다는 측면에서 관심을 불러 일으키고 있으며, 특히 신진복합재료 (advanced composite materials)는 기존의 금속재료를 대체하여 고강도 구조재료, 고성능 MLB (multi-layer board), 자동차, "우주 항공" 등과 같은 첨단 분야 산업 전반에 걸쳐 확대되고 있다. 고분자 복합재료의 매트릭스로 사용되는 수지 중 경화과정을 통해 3차원적인 망상구조를 갖는 에폭시 수지는 수지 및 경화제의 종류가 다양해 여러 가지 물성을 나타내며, 기계적 강도, 전기적 성질, 접착성, 내열성, 내부식성 및 내약품성이 우수하고 경화시 수축변형이 작아 경화 반응시 부산물이 생성되지 않는 장점을 가지고 있다.^[1,2]

복합재료의 매트릭스로 사용되는 에폭시 수지 중에서도 가장 널리 사용되고 있는 2관능성 수지인 diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA)는 가교 밀도가 낮으며, 구조적으로 잘 깨지는 취성과 고온에서 기계적 물성과 열안정성이 저하되는 단점을 가지고 있어서 고성능 구조 재료의 이용에 제약이 따르고 있다. 이러한 DGEBA와 같은 열경화성 수지의 단점을 개선하기 위해 수지에 강인화제 (toughening agent)를 도입하여 강인성 (toughness)을 향상시키는 연구가 이루어졌다. 에폭시 수지에 첨가된 강인화제는 매트릭스 내에서 미세한 분산상을 형성하여 수지에 유연성을 부여하고 동시에 외부의 충격을 흡수하는 역할을 하게 된다. 따라서 에폭시 수지의 강인성은 매트릭스에 형성된 분산상의 분산 정도 및 크기 등의 영향을 받게 된다.^[3-6]

에폭시 수지의 강인화제로는 반응성 고무계와 열가소성 고분자로 나눌 수 있으며, 반응성 고무계로는 carboxyl terminated butadiene ac-

rylonitrile (CTBN), amine terminated butadiene acrylonitrile (ATBN), 그리고 hydroxyl terminated butadiene acrylonitrile (HTBN) 등이 사용되고 있다. 이러한 반응성 고무계의 도입으로 충격강도는 향상 되었지만 에폭시 수지 고유의 열적 기계적 물성이 저하되는 결과를 가져와 여전히 고성능 구조 재료의 이용에 제약을 받고 있다.^[7-9] 반면에 에폭시 수지에 비하여 굴곡강도 및 강인성이 우수하며, 유리전이 온도 (T_g)가 비슷한 polysulfone (PS)과 polyimide (PI) 등과 같은 열가소성 고분자를 사용한 경우 에폭시 고유의 물성은 유지하면서 굴곡강도 및 강인성을 향상시킨 연구 결과가 보고되고 있다.^[10-12]

따라서 본 연구에서는 열경화성 수지인 DGEBA에 열적으로 안정하고 기계적 내구성이 뛰어난 polyetherimide (PEI)를 도입하여 PEI의 함량 변화에 따른 에폭시 수지의 열적특성과 파괴인성을 고찰하였다. 또한 DGEBA/PEI 블렌드계의 물리화학적 계면현상을 표면자유에너지를 통하여 알아보고 기계적 특성과의 관계를 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시편제조

본 실험에서 사용된 2관능성 에폭시 수지는 국도화학의 diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA, YD-128, EEW=185~190 g/eq, $d=1.16 \text{ g/cm}^3$)를 사용하였으며, PEI는 (주)한일테크에서 구입하여 사용하였다. 에폭시 수지의 경화제는 분자량 198, 융점이 약 90°C인 diaminodiphenyl methane (DDM)을 사용하였다. DDM은 가사시간 (pot life)이 50°C에서

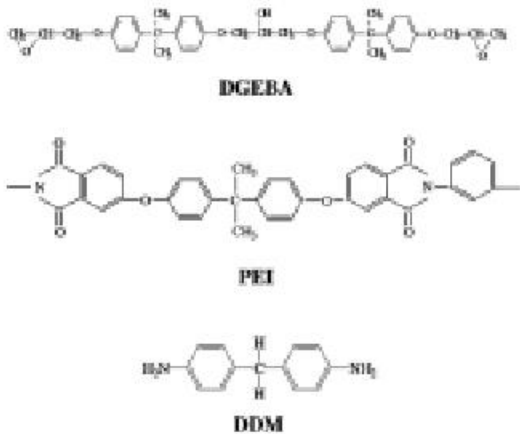


Figure 1. Chemical structures of the material used.

2시간 30분 정도이고, 화학 저항성이 좋고 고온에서 양호한 물성을 갖는다고 알려져 있다. Figure 1에 사용한 수지와 경화제의 화학 구조를 도식하였고, PEI의 기본적인 물성은 Table 1에 나타내었다.

시편은 DGEBA의 함량을 100으로 하고, PEI의 함량을 각각 0, 2.5, 5, 7.5, 그리고 10 phr로 변화시켜 유기 용매인 methylene chloride에 녹인 후, 혼합하여 제조하였다. 경화제로는 DDM을 사용하였으며, 에폭시 수지와 경화제의 당량 비율은 1:1로 하였다. 먼저 유기 용매에 녹인 PEI와 DGEBA를 혼합하여 80°C 진공오븐에서 잔류 유기 용매 및 기포 등을 탈기한 후 경화제를 첨가하였다. 경화제가 첨가된 혼합물을 이형제를 바르고 100°C로 예열시킨 유리 볼드에 주입한 후 경화시켰다. 경화는 에폭시 수지의 급격한 경화시 발생하는 유리화를 방지하기 위해 120°C (1시간), 150°C (2시간), 180°C (1시간)의 3단계 경화과정을 거쳤다.

2.2. FT-IR 측정

DGEBA/PEI 블렌드계의 관능기 변화 스펙트럼을 확인하기 위하여 FT-IR 분광기 (Hartmann & Braun Model Boman MB 102)를 사용하였으며, DGEBA/PEI 블렌드계의 시편 분말을 KBr 분말과 혼합하여 KBr pellet 형태로 만들어 주사 범위 400~4000 cm^{-1} 에서 분석하였다.

Table 1. Mechanical Properties of Polyetherimide

Nomenclature	Value
Flexural Strength [MPa]	145
Flexural Modulus [MPa]	3,310
Tensile Strength [MPa]	109
Hardness, Rockwell R	120

2.3. 열적특성

DGEBA/PEI 블렌드계의 경화 온도는 Perkin Elmer사의 시차주사열량계 (DSC-6)를 사용하여 측정하였다. 먼저 아연과 인듐을 이용하여 보정을 하였으며, 질소 30 mL/min의 조건하에서 분석을 실시하였다. 또한 DGEBA/PEI 블렌드계의 PEI 함량 변화에 따른 최대 발열온도 (T_m)와 경화 활성화 에너지 (E_a)를 알아보기 위해 동적 DSC 실험을 실시하였다. 승온속도는 다중 주사 방법 중 승온속도에 따른 PEI 함량이 블렌드계에 미치는 영향에 대해 알아보기 위해 5, 10, 15, 그리고 20°C/min의 승온속도로 실시하였다.

2.4. 파괴인성 및 모폴로지

DGEBA/PEI 블렌드계의 파괴인성을 알아보기 위해 시편을 ASTM D5045-95 1a에 준하여 7개의 single edge notched bending (SEBN)을 제작하여 만능재료시험기 (Universal Testing Machine # 1125, Lloyd LR 5 K)를 사용하여 측정하였다. 지지대간 거리와 시편 두께와의 비는 4:1로 고정하고 cross-head speed는 1 mm/min으로 유지하였다. 또한 파괴 인성 측정 후 주사전자현미경 (scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 파단면의 모폴로지를 관찰하였다.

2.5. 접촉각 측정

DGEBA/PEI 블렌드계의 표면 자유 에너지 변화는 Rame-Hart geniometer를 이용하여 sessile drop method 통해 상온에서 접촉각을 측정하여 확인하였다. 본 실험에서 사용한 젖음액은 증류수와 diiodomethane로 Table 2에 용액에 대한 표면장력과 특성 값을 나타내었다. 접촉각은 젖음액을 떨어뜨린 후 형성된 각을 3초 이내에 10회 측정하여 평균값을 이용하였다.

Table 2. London Dispersive (γ_s^L) and Specific (γ_s^{SP}) Components of Surface Tension (γ_s)

Wetting liquids	γ_s^L (mJ/m ²)	γ_s^{SP} (mJ/m ²)	γ_s (mJ/m ²)
Water	21.8	51.0	72.8
diiodomethane	50.42	0.38	50.8

3. 결과 및 고찰

3.1. 적외선 분광 분석

DGEBA/PEI 블렌드계의 경화 후의 구조 변화를 알아보기 위해 FT-IR을 이용하여 관능기를 변화를 측정하였다. Figure 2는 DGEBA/PEI 블렌드계의 PEI 함량 변화에 따른 FT-IR spectra이다. Figure 2의 (a)에서 보는 바와 같이 3500~3300 cm⁻¹ 범위에서 OH stretching vibration을 확인할 수 있었고, (b)에서는 PEI 첨가에 따라 나타나는 1720과 1780 cm⁻¹의 C=O peak와 1608 cm⁻¹의 aromatic C=C vibration, 그리고 1370 cm⁻¹ 부근의 C-N vibration의 intensity 증가를 관찰할 수 있었다. 이는 DGEBA에 앞서 (b)에서 확인한 PEI의 관능기들이 효과적으로 도입되어 PEI의 함량이 증가함에 따라 관능기의 intensity가 증가된 것으로 판단되어진다.

3.2. 열적특성

PEI의 함량 변화가 DGEBA/PEI 블렌드계의 경화 반응기구에 어떠한 영향을 미치는가를 동적 DSC를 통해 살펴보았으며, DSC thermogram을 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 보는 바와 같이 함량 변화에 따라 발열 peak가 162~167°C 사이에서 나타났으며, 이는 순수 DGEBA의 발열 peak와 별다른 차이점이 없었다. 이것으로 보아 PEI의 함량 변화가 경화 온도에는 거의 영향을 주지 않은 것으로 판단되어진다.

동적 경화 동력학 분석에는 크게 단일 주사(scan) 방법과 다중 주사 방법이 있다. 단일 주사 방법은 공정은 빠르지만 열경화와 같은 복잡한 반응에는 부적합한 것으로 알려져 있으므로^[13] 본 실험에서는 다중 주사 방법중의 하나인 Kis-

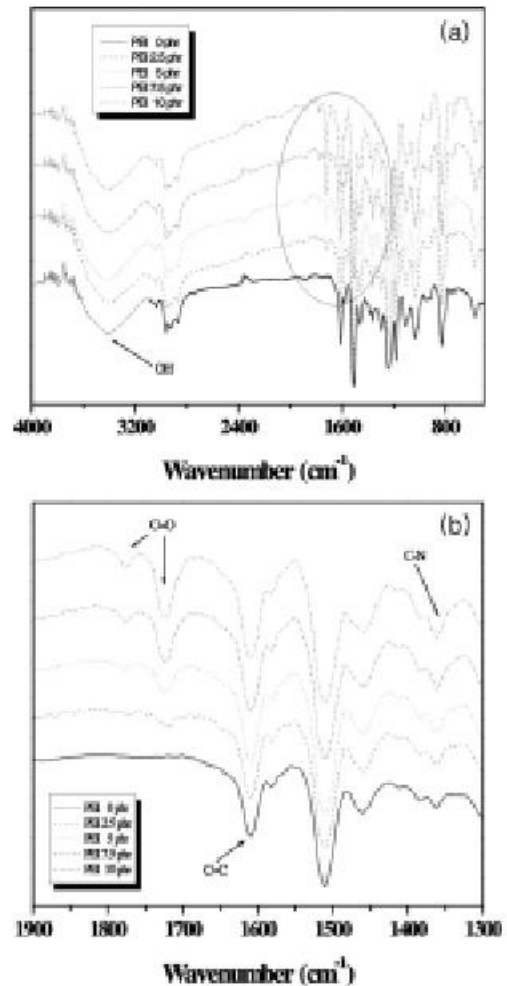


Figure 2. FT-IR spectra of DGEBA/PEI blends.

singer method^[14]를 이용하였다. 이 방법은 동적 DSC로부터 구해지는 peak가 최대 반응 속도 시 얻어진 것이라는 가정을 전제로 하여 동적 동력학 분석에 많이 이용되고 있다. Kissinger 식 (1)은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \left[\frac{\phi}{T_m^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{E_a} \right] - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_m} \quad (1)$$

여기서 ϕ 는 승온속도, A 는 지수알 인자, T_m 은 최대 발열 피크의 온도, 그리고 R 은 기체상수를 나타낸다.

경화동력학 분석을 위해 식 (1)로부터 각 승온 속도에 따른 최대 발열 peak를 이용하여 $\ln[\phi/T_m^2]$ vs. $1/T_m$ 의 관계를 Figure 4에 나타내었

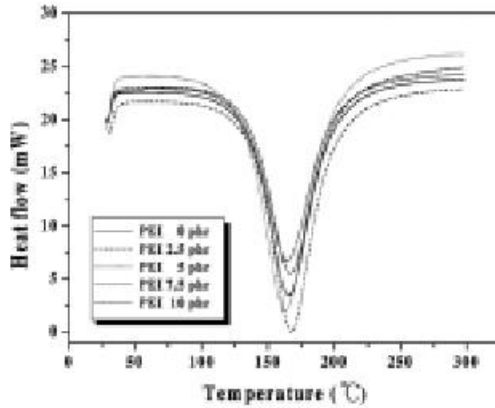


Figure 3. Dynamic DSC thermograms of DGEBA/PEI blends.

고, 그래프 기울기를 통해 활성화 에너지를 구할 수 있으며 Table 3에 구한 값과 동력학 인자를 나타내었다. 실험 결과에서 알 수 있듯이 PEI 함량이 증가함에 따라 활성화 에너지가 점차 증가하였으며, 7.5 phr에서 최대값을 보였고 그 이후는 감소하였다. 이는 PEI의 첨가로 인해 네트워크 구조 형성에 영향을 주어 경화를 지연하는 효과를 초래하여 활성화 에너지가 증가한 것으로 판단되어진다.⁽¹⁵⁾

3.3. 파괴인성

일반적으로 우수한 기계적 물성을 얻기 위해서는 블렌드 시스템을 구성하는 각각의 구성 요소

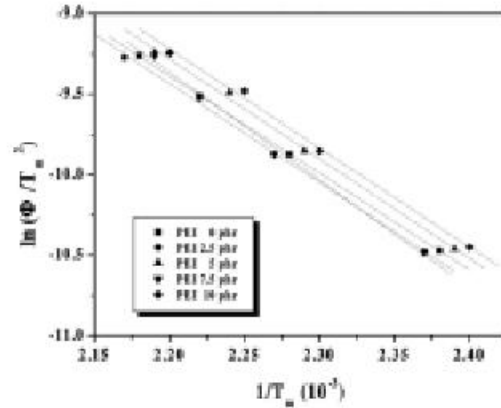


Figure 4. Plot of $\ln[\phi/T_m^2]$ vs. $1/T_m$ for DGBBA/PEI blends.

들 사이의 물리적 계면 접착력이 요구되어지며, 블렌드 시스템에서 기계적 물성은 각 상 간의 계면 접착력의 영향을 받는 것으로 알려져 있다.⁽¹⁶⁾

본 실험에서는 DGEBA/PEI 블렌드계의 파괴인성을 삼점 굴곡시험 (three-point bending test)를 통하여 알아보았으며, 경화 시편의 크랙 성장 저항 (crack growth resistance)을 나타내는 임계응력 세기인자 (K_{IC})는 다음 식 (3)으로부터 값을 구하였다.

$$K_{IC} = \frac{P \cdot L}{b \cdot d^{3/2}} \cdot Y \quad (3)$$

여기서 P 는 하중, L 은 span간의 거리, b 는 시

Table 3. Cure Activation Energies (E_a) of DGEBA/PEI blend system

PEI contents	Kinetic factors	Heating rate (°C/min)				E_a (kJ/mol)
		5	10	15	20	
0 phr	$1/T_m$ (10^{-3})	2.38	2.28	2.22	2.18	50.20
	$\ln(\phi/T_m^2)$	-10.47	-9.87	-9.51	-9.26	
2.5 phr	$1/T_m$ (10^{-3})	2.37	2.27	2.22	2.17	51.02
	$\ln(\phi/T_m^2)$	-10.48	-9.87	-9.52	-9.27	
5 phr	$1/T_m$ (10^{-3})	2.39	2.29	2.24	2.19	51.50
	$\ln(\phi/T_m^2)$	-10.46	-9.85	-9.49	-9.24	
7.5 phr	$1/T_m$ (10^{-3})	2.37	2.27	2.22	2.19	55.69
	$\ln(\phi/T_m^2)$	-10.48	-9.87	-9.51	-9.26	
10 phr	$1/T_m$ (10^{-3})	2.40	2.30	2.25	2.20	51.21
	$\ln(\phi/T_m^2)$	-10.45	-9.85	-9.48	-9.24	

편의 넓이, d 는 시편의 두께, 그리고 Y 는 크랙 길이, 크랙의 위치, 하중 방법에 의존하는 geometric factor를 나타내며 아래 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$Y = \frac{3(ad)^{1/2}[1.99 - (ad)(1 - ad)(2.15 - 3.93ad + 2.7a^2/d^2)]}{2(1 + 2ad)(1 - ad)^{3/2}} \quad (4)$$

여기서 a 는 크랙의 길이를 나타낸다. 식 (3)과 식 (4)를 이용하여 구해진 경화 시편의 파괴인성 값을 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 나타낸 바와 같이 PEI 함량이 증가함에 따라 K_{IC} 값이 증가하였고, 7.5 phr에서 가장 높은 기계적 물성을 보였으며, 이후에는 물성이 감소하였다. K_{IC} 는 앞서 논의 하였던 활성화 에너지와 유사한 경향을 보였으며, 이는 내구성이 뛰어난 PEI의 증가로 7.5 phr까지는 분자들간의 상호 작용의 증가로 발달된 가교 구조를 형성하여 기계적 물성이 증가하지만 7.5 phr 이상에서는 부반응 등으로 불완전한 네트워크 구조를 형성하여 기계적 물성이 감소한 것으로 판단되어진다.^[11]

3.4. 표면자유에너지

복합재료의 흡착, 젖음성, 접착성, 그리고 표면 현상 등은 표면자유에너지 (γ_s)의 영향을 받으며, 이는 복합재료의 물리적 기계적 특성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.^[17] 표면자유에너지의 개념은 Fowkes^[18]에 의해 도입되었으며, 본 실험에서는 고체 표면에서 다른 특성을 가지는 두 가지 이상의 액체를 사용하여 얻은 접촉각을 통해 표면자유에너지를 구한 Owens와 Wend,^[19] 그리고 Wu^[20]의 geometric mean method를 이용하였다. 이들은 Fowkes의 개념을 도입하여 아래 식 (5)을 유도하였다.

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_L^L \gamma_S^L)^{1/2} + 2(\gamma_L^{SP} \gamma_S^{SP})^{1/2} \quad (5)$$

여기서, 아래첨자 L 은 액체를, S 는 고체를 나타내며, γ 는 표면자유에너지, γ^L 은 London 인력에 대한 van der Waals 힘, 그리고 γ^{SP} 는 물리적 상호작용에서의 극성 요소를 나타낸다.

DGEBA/PEI 블렌드계의 표면자유에너지 변화는 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에 보는

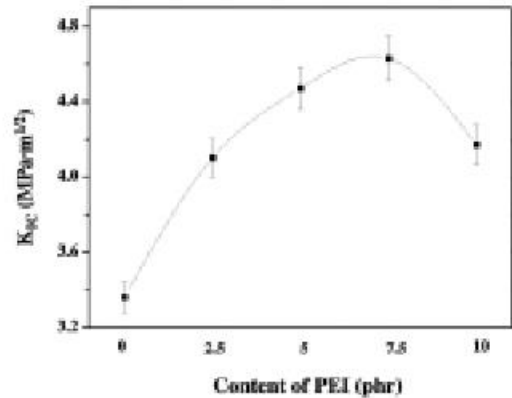


Figure 5. K_{IC} values of DGEBA/PEI blends.

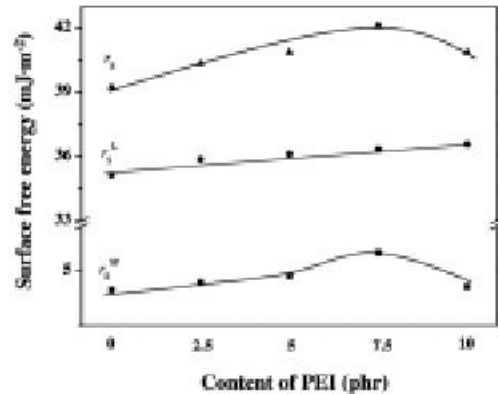


Figure 6. Surface free energies of DGEBA/PEI blends.

바와 같이 표면자유에너지는 PEI의 함량이 증가할수록 증가하다가 7.5 phr에서 최대값을 보였으며, 그 이후에는 감소하는 경향을 보였다. 이는 7.5 phr까지는 에폭시의 하이드록실기와 PEI의 imide 그룹의 수소결합에 의해 극성 요소 (γ_s^{SP})를 증가시켰기 때문으로 판단되어진다. 또한 PEI 7.5 phr 이상 첨가시에는 블리딩 (bleeding) 등의 부반응으로 인해 수소결합을 감소시켜 치밀한 가교 구조를 형성하지 못한 것으로 판단되어진다.^[21]

Figure 7은 계면현상에 영향을 주는 γ_s^{SP} 와 γ_s^L 의 합인 γ_s 와 K_{IC} 의 상관관계를 나타낸 그래프이다. Figure 7에서 보는 바와 같이 표면자유에너지와 파괴인성이 비교적 일직선상에 위치하는 것을 통해 서로 밀접한 관련이 있는 것으로 판단되어지며, 앞선 결과에서 확인하였던 기계적 물성의 증가는 DGEBA/PEI 블렌드계의 극성

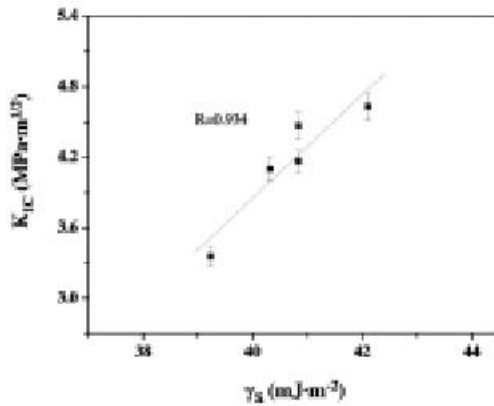


Figure 7. Dependence of K_{IC} on surface free energy of DGEBA/PEI blends.

요소의 증가에 따른 표면자유에너지의 증가와 관련이 있음을 확인할 수 있었다.

3.5. 모폴로지

DGEBA/PEI 블렌드계의 파괴인성 시험 후 주사전자현미경 (SEM)을 통하여 관찰한 결과를 Figure 8에 나타내었다. 순수 에폭시를 나타내는 (a)의 경우는 불규칙적인 균열성장형태의 파단면을 나타내었으며, PEI 함량이 증가함에 따라 균열성장이 지연되어 크랙 저항의 혼적인 능선들

을 관찰할 수 있었다. 특히 K_{IC} 값이 가장 높게 나타난 (d)의 경우는 완곡한 균열과 많은 능선을 볼 수 있었다. 이는 앞서 언급한 열적 특성 및 파괴인성의 결과와 유사함을 보여주고 있다.

4. 결론

본 연구에서는 열경화성 수지인 DGEBA에 열안정성과 기계적 물성이 뛰어난 polyetherimide (PEI)를 도입하여 PEI의 함량 변화에 따른 DGEBA/PEI 블렌드계의 열적특성과 파괴인성을 고찰하였으며, DGEBA/PEI 블렌드계의 기계적 특성과 표면자유에너지와의 상관관계를 살펴 보았다.

적외선 분광 분석을 통해 경화 후의 관능기 변화를 살펴본 결과, PEI 도입에 따라 C=O, C=C, 그리고 C-N peak가 나타남을 확인할 수 있었으며, PEI 함량이 증가함에 따라 이들 관능기의 intensity도 증가하는 것을 알 수 있었다.

열적특성과 파괴인성은 PEI의 함량이 증가함에 따라 활성화 에너지와 K_{IC} 모두 증가하다가 7.5 phr 이상에서는 감소하는 경향을 보였다. 이는 PEI의 첨가로 인해 네트워크 구조를 형성하여 활성화 에너지와 기계적 물성이 증가하다가 7.5 phr 이상에서는 부반응 등으로 불완전한 네

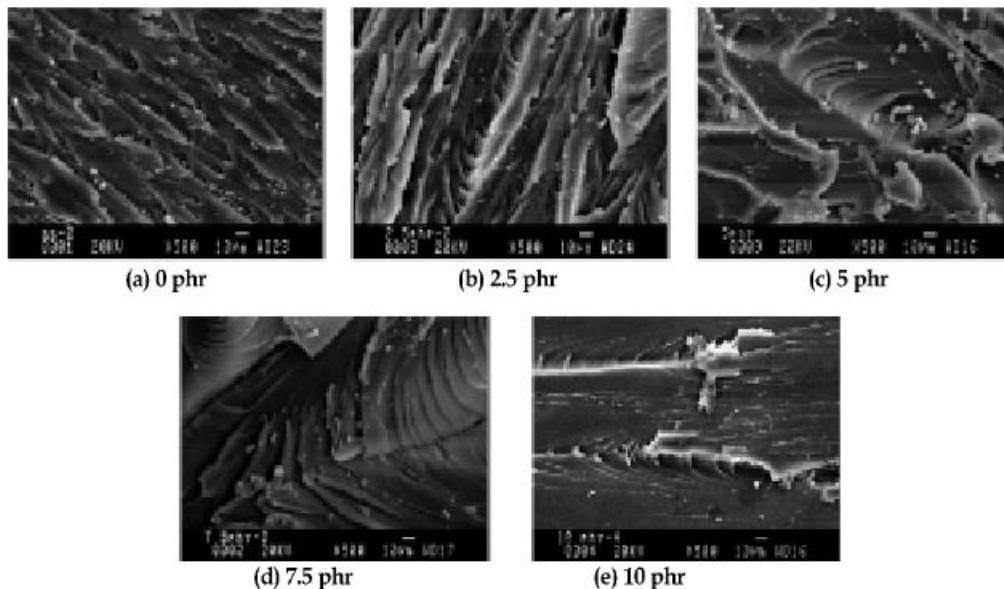


Figure 8. SEM photographs of fractured surfaces after K_{IC} tests.

트위크 구조를 형성하여 값이 감소하는 것으로 판단되어진다.

복합재료의 기계적 물성에 영향을 주는 표면자유에너지는 앞서 언급한 K_{IC} 와 유사한 경향을 보였으며, 이는 에폭시의 하이드록실기와 PEI의 imide 그룹간의 수소결합에 의해 극성 요소가 증가되었기 때문으로 판단되어진다. 이를 통해 기계적 물성의 증가는 DGEBA/PEI 블렌드계의 극성 요소의 증가에 따른 표면자유에너지의 증가와 관련이 있음을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. S. Bauer, ACS Advances in chemistry Series No. 114: Epoxy resin chemistry, American Chemical Society, Washington DC (1979).
2. C. K. Riew, Rubber-Toughened Plastics, American Chemical Society, Washington DC (1989).
3. S. J. Park and J. S. Jin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 775 (2001).
4. B. Fernandez, M. A. Corcuera, C. Marieta, and I. Mondragon, *Eur. Polym. J.*, **37**, 1863 (2001).
5. E. M. Yorkgitis, N. S. Eiss, et al., Epoxy Resins and Composites I, ed. K. Duesk, 79, Springer Verlag, Berlin (1986).
6. Y. C. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **29**, 759 (1997).
7. X. Xie and H. Yang, *Mater. Design*, **22**, 7 (2001).
8. K. Mimura, H. Ito, and H. Fujioka, *Polymer*, **42**, 9223 (2001).
9. S. Li, B. L. Hsu, F. Li, C. Y. Li, F. W. Harris, and S. Z. D. Cheng, *Thermochim. Acta*, **340**, 221 (1999).
10. R. J. Varley, J. H. Hodgkin, D. G. Hawthorne, and G. P. Simon, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **35**, 153 (1997).
11. S. J. Park and H. C. Kim, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **39**, 121 (2001).
12. S. K. Siddhamilli and T. Kyu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1257 (2000).
13. R. B. Prime, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 365 (1973).
14. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
15. S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **38**, 2114 (2000).
16. S. Wu, Polymer Blend, ed. D. R. Paul and S. Newman, Academic press, New York (1978).
17. S. J. Park, Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications, eds. by Hsu, chap. 9, Marcel Dekker, New York (1999).
18. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **66**, 385 (1962).
19. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
20. S. Wu, Polymer Interface and Adhesion, Marcel Dekker, New York (1982).
21. M. I. G. de Miranda, C. Tomedi, C. I. D. Bica, and D. Samios, *Polymer*, **38**, 1017 (1997).