

에폭시/폴리우레탄 블렌드 시스템의 표면 자유에너지 변화가 기계적 특성에 미치는 영향

박수진[†] · 진중성 · 이재락 · 박병기*

한국화학연구소 화학소재연구부, *전북대학교 섬유공학과

(1999년 10월 16일 접수)

Effect of Surface Free Energies on Mechanical Properties of Epoxy/Polyurethane Blend System

Soo-Jin Park[†], Joong-Seong Jin, Jae-Rock Lee, and Pyong-Ki Pak

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*Department of Textile Engineering, Chonbuk National University, Chunbuk 561-756, Korea

[†]e-mail : psjin@pado.kRICT.re.kr

(Received October 16, 1999)

요약: 에폭시 (EP) 수지와 폴리우레탄 (PU) 으로 제조된 블렌드 시스템의 접촉각과 기계적 특성을 연구하였다. EP의 경화제로 20 phr의 DDM (4,4'-diamino diphenyl methane)이 사용되었으며 EP/PU의 함량은 100/0~100/60까지 변화시켰다. 접촉각은 Rame-Hart goniometer를 사용하였으며 젖음액으로는 증류수와 diiodomethane을 사용하였다. 본 연구에서는 geometric 방법을 사용한 Owens-Wendt와 Wu's model이 블렌드 시스템의 표면 자유에너지를 알아보는 데 사용되었다. 시편의 기계적 성질과 강인성은 임계 응력 세기 인자 (critical stress intensity factor, K_{IC})와 충격 강도 시험을 통하여 알아보았다. 그리고 특히 충격 강도는 상온과 극저온에서 알아보았다. 그 결과로서, 블렌드 시스템에 있어서 표면 자유에너지의 극성 요소는 저온에서 충격 강도를 증가시키는 PU의 함량에 크게 영향을 주었음을 알 수 있었다.

ABSTRACT: A blend system prepared from epoxy (EP) and polyurethane (PU) was investigated in terms of the contact angle and mechanical properties. The contents of EP/PU were varied within 100/0~100/60 phr in the presence of 20 phr DDM (4,4'-diamino diphenyl methane) as a curing agent for epoxy resin. Contact angle measurements were performed employing a Rame-Hart contact angle goniometer. Deionized water and diiodomethane were chosen as the testing liquids. In this work, Owens-Wendt and Wu's models using a geometric mean were studied to analyze the surface free energy of blend system. For the mechanical and toughening properties of the casting specimens, the critical stress intensity factor (K_{IC}) and impact test were performed. Especially, the impact test was carried out at room and cryogenic temperatures. As a result, specific or polar component of the surface free energy of the blend system was largely influenced on the addition of the PU resulting in increasing the impact strength for the excellent low-temperature performance.

Keywords: epoxy, polyurethane, contact angle, impact test, cryogenic.

서 론

에폭시 수지 (EP)는 반응성이 있는 에폭사이드기의 영향으로 인하여 단량체로부터 중합체를 형성하는데 많은 반응 메카니즘이 알려져 있으며 높은 인장강도와 탄성률, 우수한 내열성 및 내약품성, 전기적 특성 그리고 치수 안정성 등의 물성을 갖는 이유로 인하여 코팅 컴파운드, 구조용 접착제, 절연 재료, 전자 부품, 강화 플라스틱 그리고 고기능성 복합 재료의 매트릭스 수지 등에 사용되고 있다.^{1,2} 에폭시 경화물은 위와 같은 우수한 물성을 발현하기 위해서 높은 가교 밀도도를 가져야 하는데 그 결과로 인하여 원초적인 취성을 가지고 있기 때문에³⁻⁵ 많은 연구가들이 에폭시 네트워크에 고무상을 도입하여 에폭시의 강인성을 증가시키려는 노력을 행하여 왔다.⁶⁻⁹

폴리우레탄 (PU)은 1937년 Bayer와 그의 공동 연구자들에 의해서 발견된 고무와 같은 성질을 나타내는 탄성체로서 현재 세계적으로 가장 많이 사용되는 플라스틱 중 하나이다.¹⁰ PU는 macroglycol 성분의 soft segment와 diisocyanate와 chain extender 성분으로 구성되는 hard segment가 상분리된 2상 구조를 가지며, PU 탄성체 특유의 물성들이 이 상분리에 기인한다. 이러한 상분리 거동은 우레탄기의 -NH 기가 polyester diol 혹은 polyether diol 중의 산소와도 수소 결합을 할 수 있으므로 일부 hard segment는 soft segment 상으로 녹아 들어가며, 그 정도는 soft segment의 종류, 분자량, chain extender의 종류 등에 민감하게 변화됨이 보고되고 있다.^{11,12} 이러한 PU는 섬유나 발포체, coating, 접착제 그리고 페인트 등의 형태로 건축용 자재에서부터 일반 생활용품에 이르기까지 광범위하게 사용되고 있으며, 이렇게 다양한 용도로 사용될 수 있는 이유는 PU가 가질 수 있는 구조나 범위가 광범위하기 때문이다. 또한 PU는 높은 충격 강도와 우수한 저온 특성을 가지고 있으며^{13,14} EP와의 경화 메카니즘 또한 널리 보고되어지고 있다.¹⁵

물리화학적으로 고체상 표면 또는 계면 특성이라고 하면 두 가지 서로 다른 조성 사이에 일어나는 분자간의 인력으로 동일시 할 수 있으며, 이를 표면 자유에너지 또는 과잉 자유에너지라 일컫는다. 이러한 계면에서의 결합은 분자간력과 표면 자유에너지의 관점

에서 기술될 수 있으며, 고체의 표면 자유에너지를 측정하는데 이용되는 방법 가운데 접촉각 측정방법은 여러 공정 중에 일어나는 고체의 흡착, 젖음 및 접착 현상 등을 예측가능하게 한다.¹⁶ 이러한 접촉각을 측정하는 방법으로는 크게 앓은 방울법 (sessile drop method)과 Wilhelmy 평판법의 두 가지 방법이 알려져 있으며,^{17,18} 이 중 sessile drop method는 액을 고체 표면 위에 떨어뜨려 이로 인해 생기는 각을 측정하는 것으로 이러한 접촉각 형성이 되기 위해서는 액체, 고체, 그리고 기체 간의 여러 상호 작용에 기인한다고 알려져 있다. 접촉각은 주로 젖음성을 측정하는데 이용되며, 이러한 젖음성 등을 이용하여 고체 물질의 친수성, 소수성 등의 물성을 측정할 수 있다.¹⁹⁻²¹

따라서 본 연구에서는 열경화성 수지인 EP와 PU와의 블렌드 시스템을 도입하여 EP가 가지고 있는 취성을 개선하고 높은 충격 강도를 가지며, 가공성, 유연성, 강인성, 내화학성 등을 향상시키는데 목적이 있다. 또한 EP와 PU 간의 계면 현상을 표면 자유에너지를 통하여 알아보고 그와 기계적 특성과의 관계를 알아보려고 한다.

실 험

재료 및 시편 제조. 본 연구에 사용된 에폭시 수지는 국도화학의 YD-128 (점도 12000 cps, E.E.W = 185~190 g/eq.)을 사용하였고, 폴리우레탄은 강신산업(주)의 ADIPRENE L-100 (점도 18000 cps, NCO 함량 4.1%)을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 에폭시 수지의 경화제로는 분자량이 198, 용점이 약 90 °C인 4,4'-diamino diphenyl methane (DDM)을 사용하였다. DDM은 가교시간이 50 °C에서 2시간 30분 정도이고, 화학 저항성이 좋고 고온에서 양호한 물성을 갖는다고 알려져 있다. 본 실험에 사용된 EP, PU, 그리고 경화제 DDM의 화학구조를 Figure 1에 나타내었다.

EP/PU 혼합물의 T_g 측정은 TA2100이 장착된 시차주사열량계 (differential scanning calorimeter, DSC) DuPont DSC910을 사용하여 10 °C/min의 속도로 행하였으며, 보정은 아연과 인듐에 의해 수행되었고 30 mL/min의 속도로 질소를 공급하면서 분석을 진행하였다.

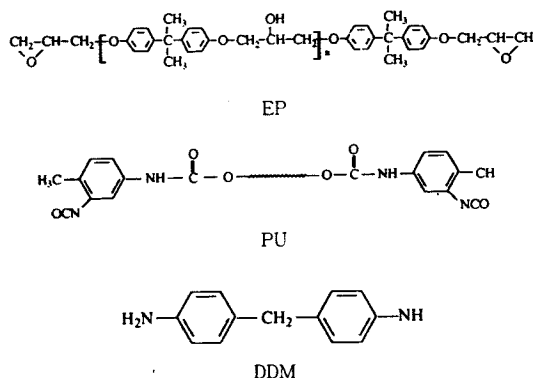


Figure 1. Chemical structure of DGEBA, DDM, and urethane.

기계적 특성을 위해 제조된 시편은 EP를 100으로 고정시키고 PU를 0, 10, 20, 40, 그리고 60 phr까지 변화시켰다. 이를 95 °C로 고정된 oil bath 내에서 교반하였으며, 경화제 20 phr을 서서히 첨가하면서 완전히 용해시켰다. 용해 과정 중 에폭시-아민 혼합물에서 생긴 미량의 기포를 제거하기 위해 진공펌프를 이용하여 실온에서 탈기시켰다. EP에 대한 DDM의 화학당량비가 약 27 phr 정도이지만, EP 혼합물의 경화 반응 중에 PU의 이소시아네이트와 EP의 하이드록실기와의 반응 효과를 고려하여 경화제의 양을 화학당량비보다 적게 사용하였다.²² 이렇게 제조된 시료는 대류 오븐에서 승온속도 5 °C/min로 하여 70 °C (30 min), 140 °C (2 h), 그리고 200 °C (1 h)의 경화 사이클로 열경화시켰다.

접촉각 측정. 고분자의 표면 특성 중 표면 에너지는 표면 장력을 알고 있는 용매와 고분자간의 접촉각을 측정함으로써 얻을 수 있다. 본 연구에서 표면 자유에너지를 알아보기 위하여 측정된 접촉각은 Rame-Hart goniometer를 이용하여 sessile drop method로 20 ± 1 °C의 온도 조건에서 측정하였다. 접촉각의 측정은 임계 표면장력을 측정하기 위하여 젖음액(wetting liquids)을 떨어뜨린 후 형성된 각을 5초 이내에 측정하였다.²¹ 본 연구의 접촉각 측정을 위해 사용된 젖음액으로는 증류수와 diiodomethane 두가지를 사용하였으며, 각 시편에 대해서 10번 이상 접촉각을 측정하여 그 평균값을 취하였고 이를 이용하여 EP/PU의 표면 자유에너지를 구하였다.

기계적 특성. 임계 응력 세기 인자(critical stress intensity factor, K_{IC})는 EP/PU의 조성에 따라 각각 5개의 SENB (Single Edge Notched Bending) 시편을 준비하였다. 제조된 SENB 시편은 Instron Model 1125 (Instron Flexural Tester)를 사용하여 ASTM D 5045-91a에 준해 측정하였으며, 53 × 12 × 6 mm의 크기로 절단하였다. 지지대간 거리와 시편 두께와의 비(span-to-depth ratio)는 4:1로 고정하고 cross-head speed는 1 mm/min로 유지하였다.

또한 Izod method를 이용한 충격 강도는 ASTM D 256에 의거하여 Timius Olsel Model 66 Izod Impact Tester기를 사용하여 측정하였다. 또한 PU의 저온 충격 특성을 알아보기 위하여 시편을 극저온에 30분간 함침시켰다가 5초 이내에 측정하였다.

결과 및 고찰

유리전이온도. 균일한 공중합체의 경우 유리전이온도(T_g)는 Fox식에²³ 의해 예상할 수 있는 하나의 T_g 를 나타내게 되지만 일반적인 고분자 블렌드에서는 열역학적 비상용성으로 인하여 서로 상이 분리되면서 두 개의 T_g 를 나타내게 된다. Table 1은 DDM 20 phr을 함유한 조성에 따른 EP/PU의 유리전이온도를 경화 후(T_{gI} , T_{gII})와 경화 전(T_g)으로 나타낸 것이다. T_{gII} 와 T_g 에서 보는 것처럼, 상온에서는 116~130 °C의 온도를 나타냈으며 경화 전의 T_g 역시 비슷한 온도범위를 나타내었다. 이는 EP에 PU가 블렌드 됨에 따라 쌍극자 인력에 의한 충전 밀도(packing density)가 높아짐으로 인해서 PU가 많이 포함되더라도 T_{gII} 와 T_g 에는 조성별 큰 차이를 보이지 않고 거의 비슷한 값을 갖는 것으로 생각된다.²⁴ 반면, 상온 이하의 T_{gI} 에서는 많은 차이를 보이는데 이것은 PU의 flexible segment 영향이 큰 것이고, T_{gII} 에서는 rigid segment의 영향 때문으로 생각된다.²⁵ 또한 이러한 구조 형태는 기계적 특성에도 영향을 주는데 이것은 PU 고유의 우수한 특성 때문이라고 생각된다.²⁶

접촉각 측정. 복합재료의 흡착, 젖음성, 그리고 표면 현상은 계면 혹은 표면 자유에너지의 영향을 크게 받으며, 이것은 물리적 및 기계적 특성을 알아보는 데 중요한 역할을 한다. 1960년 초반에 Fowkes는²⁷ 표

Table 1. Glass Transition Temperature of EP/PU IPNs

compositions (EP : PU)	T_{gI} (°C)	T_{gII} (°C)	T_g (°C)
100 : 0	-	130	110
100 : 10	-55.1	128	105
100 : 20	-48.2	121	99
100 : 40	-42.6	123	104
100 : 60	-73.7	116	92

면 자유에너지의 개념을 보고하였으며, 여기에서 표면 자유에너지는 아래의 식 (1)과 같이 London 비극성 요소 (윗첨자 : L)와 극성 (specific : SP) 요소로 나눌 수 있다.

$$\gamma = \gamma^L + \gamma^{SP} \quad (1)$$

여기서, γ 는 표면 자유에너지, γ^L 은 London 인력에 대한 van der Waals 힘을 나타내며, γ^{SP} 는 물리적 상호작용 (Debye, Keesom 인력에 대한 van der Waals 힘, 수소결합, 그리고 다른 작은 극성 효과) 등의 모든 극성 요소를 나타낸다.

고체 표면상에서 크게 다른 특성을 가진 두 가지 이상의 액체를 사용하여 접촉각을 측정할 때, Owens와 Wendt,²⁸ 그리고 Wu는²⁹ geometric mean method를 이용한 위의 Fowkes의 개념을 도입하여 다음과 같은 식 (2)를 유도해 냈다.

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

여기서, 아래첨자 L은 액체를, S는 고체를 나타낸다.

다시, 식 (2)에 따라 두 가지 액체에 대하여 식을 연립하여 풀면 추정하고자 하는 고체의 표면 자유에너지인 γ_S^L 과 γ_S^{SP} 를 구할 수 있다.²¹

PU 첨가량에 따른 각각의 시편에 대하여 사용된 젖음액에 대한 표면 장력과 각각의 성분들의 값을 Table 2에 나타냈으며,^{29,30} 이를 사용하여 측정한 접촉각을 Table 3에 나타내었다. 표면 장력이 높은 젖음액일수록 고체 표면에 대한 접촉각은 더욱 작아짐을 알 수 있었으며, London 비극성 요소 (dispersive component)가 큰 diiodomethane 보다 극성 요소 (specific component)가 큰 물과의 PU 첨가량에 따

Table 2. Specific (γ_L^{SP}) and London Dispersive (γ_L^L) Component of Surface Tension (γ_L) in Wetting Liquid (subscript : L), Measured at 20 °C

wetting liquids	$\gamma_L^{SP}/\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	$\gamma_L^L/\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	$\gamma_L/\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
water	51	21.8	72.8
diiodomethane	1.3	49.5	50.8

Table 3. Contact Angle Determination (in degree) of EP/PU with the Content of PU

	0 phr	10 phr	20 phr	40 phr	60 phr
water	73	69	65	61	68
diiodomethane	30	30	29	30	31

른 EP/PU의 접촉각 변화가 큰 것으로 미루어 분산력에 의해서 보다는 표면의 극성기에 의한 영향이 클 것으로 생각된다.

Figure 2에 two-liquid geometric method를 이용한 식로부터²¹ 각각의 시편에 대한 표면 자유에너지를 나타내었다. 표면 자유에너지 γ_S 는 PU의 함량이 증가할수록 증가함을 보이다가 PU 40 phr 이상 첨가시 감소하는 경향을 보였고 PU 40 phr에서 가장 높은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 Figure 3에서처럼 EP의 하이드록실기와 PU의 이소시아네이트기 사이에서의 분자간 수소결합이 PU 40 phr에서 γ_S^{SP} 가 가장 크게 증가시켰기 때문으로 생각되며, 앞에서 예상할 수 있었던 것처럼 γ_S^L 보다는 γ_S^{SP} 의 영향이 크게 작용하였음을 알 수 있었다. 또한 PU가 첨가됨으로써 γ_S 는 증가하지만 PU 40 phr 이상 첨가시에는 과량으로 인해 EP와의 결합보다는 PU끼리 길게 graft된 사슬의 증가와 블리딩 (bleeding) 등의 부반응으로 인하여 치밀한 가교 구조를 형성하지 못하고 감소되었기 때문으로 생각된다.^{23,31}

기계적 특성. 우수한 기계적 특성 및 내구성을 얻기 위해서는 블렌드 시스템을 이루는 각 재료의 강한 화학적 결합력과 구성 요소들 사이의 물리적 계면 접착력이 더욱 요구되어진다고 할 수 있으며, 특히 블렌드 시스템에 있어서의 기계적 특성 및 내구성은 각 상 간의 계면 접착력에 큰 영향을 받는다는 것은 주지의 사실이다.³² 따라서 본 연구에서는 PU 첨가에 따른 EP/PU 계면에서의 기계적 물성을 임계 응력 세기 인자 (K_{IC}), 그리고 충격 강도를 상온에서와 극저온에서 측정함으로써 PU의 저온 특성을 알아보았다.

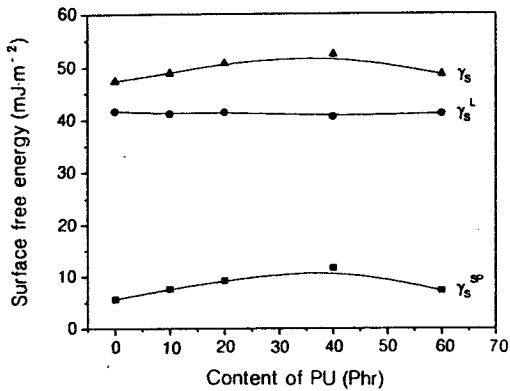


Figure 2. Surface free energies(in mJ.m⁻²) of EP/PU with the content of PU using a two-liquid geometric method.

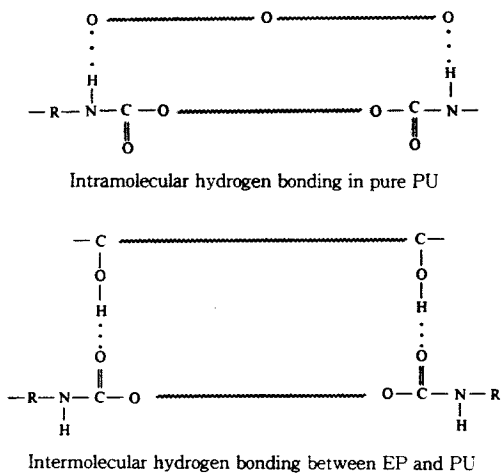


Figure 3. Intermolecular hydrogen bond in pure PU and between PU and EP.

K_{IC} 는 식 (3)와 (4)를 이용하여 구하였다.³³

$$K_{IC} = \frac{P}{B\sqrt{W}} \times f(a/W) \quad (3)$$

그리고

$$f(a/W) = \frac{(2-a/W)[0.886+4.64(a/W)-13.32(a/W)^2-14.72(a/W)^3-5.6(a/W)^4]}{(1-a/W)^{3/2}} \quad (4)$$

여기서, P 는 파괴시 하중 (kN), W 는 시편의 폭

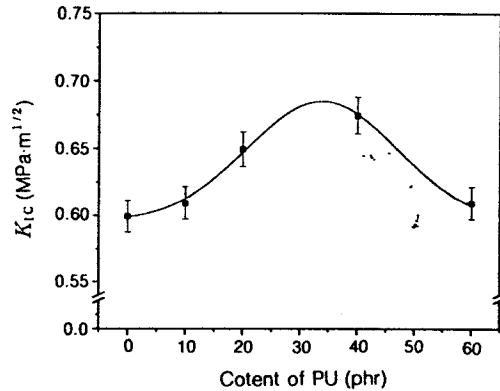


Figure 4. Evolution of K_{IC} with the content of PU.

(cm), B 는 시편의 두께 (cm)를 나타낸다.

Figure 4는 식 (3)와 (4)에 의해 구해진 PU 첨가량에 따른 파괴 인성을 나타낸 것이다. 이 결과 역시 앞에서 논의하였던 표면 자유에너지의 경향처럼 PU 함량이 증가함에 따라 K_{IC} 값이 증가함을 보였고 PU 40 phr에서 $0.67 \text{ MPa}\sqrt{m}$ 로 가장 높은 값을 나타내었다. 그리고 PU 40 phr 이상 첨가할 경우에는 블리딩 현상 등으로 인해 오히려 기계적 물성을 감소시켰다.

충격 에너지는 네트워크내 짧은 분절의 진동수와 하중 속도의 진동수가 일치할 때 흡수되므로 일정한 시간 내에 흡수된 충격 에너지가 클수록 일시적인 van der Waals 결합을 보다 쉽게 깨뜨릴 수 있으며 이 때 에너지 흡수력은 분자간 결합, 분자 구조, 짧은 분절들의 일시적인 움직임 등에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다.³⁴ Figure 5는 PU 함량에 따라 상온과 극저온에서 측정된 충격 강도의 결과를 나타낸 것이다. 이 결과 역시 앞에서 고찰하였던 것처럼 PU 40 phr에서 가장 높은 값을 나타내었다. 또한 PU의 저온 특성을 알아본 결과 상온에서의 경향은 같게 나타났다지만, 상온에서 PU 40이 PU 0보다 53% 정도의 높은 강도를 나타낸 반면, 극저온에서는 120% 정도의 높은 강도를 나타내었다. 이는 앞에서 설명한 것처럼 EP에 생성된 가교구조 뿐만 아니라 PU가 가지고 있는 탄성체 성질 때문으로 생각된다.¹⁴ 또한 앞에서 DSC를 통해 알아본 T_g 의 실험 결과처럼 PU 함량에 따라 상온보다는 저온에서의 편차가 크게 나타나고 충격 강도 또한 저온에서 크게 나타난 것으로

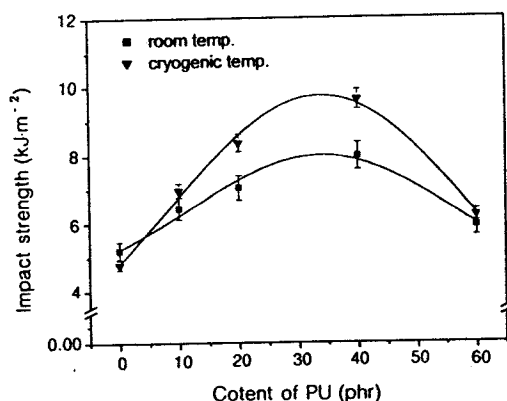


Figure 5. Impact strength measured as content of PU at room and cryogenic temperatures.

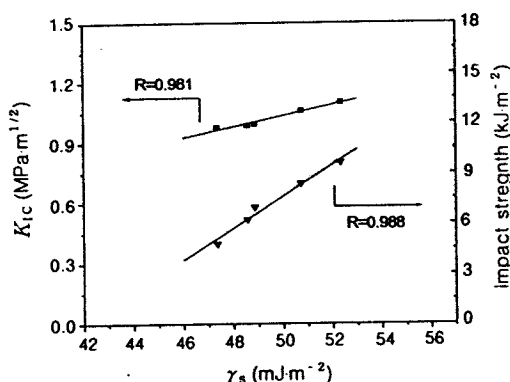


Figure 6. Dependence of critical stress intensity factor (K_{IC}) at room temperature and the impact strength at cryogenic temperature on γ_S .

미루어 PU가 우수한 저온 특성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

Figure 6은 앞에서 알아본 것처럼 EP/PU의 계면 현상에 영향을 주는 γ_S^{SP} 와 γ_S^L 의 합인 γ_S , K_{IC} , 그리고 저온에서의 충격 강도와와의 관계를 나타내었다. 본 그림에서처럼 γ_S^{SP} 의 주된 증가에 따른 표면 자유에너지와 기계적 물성 K_{IC} , 그리고 PU의 저온 특성을 알아본 충격 강도가 서로 직선상에 위치함으로써 이들은 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. 또한 EP/PU 블렌드 계에 있어서 기계적 물성 증진은 극성 요소의 증가에 의한 표면 자유에너지와 관계있음을 확인할 수 있었다.

결론

본 연구에서는 아민 경화제를 사용하여 제조된 EP/PU를 100/0~100/60까지 변화시켜 PU 함량에 따른 기계적 특성과 그들의 계면에 영향을 미치는 인자, 그리고 PU의 저온 특성을 알아보려고 했다. 기계적 물성을 알아본 결과, PU 함량이 증가함에 따라 K_{IC} 와 충격 강도 모두 증가하다가 PU 40 phr 이상 첨가하였을 때 감소함을 나타냈는데 이는 과량으로 인해 PU가 EP와의 결합보다는 PU끼리 길게 grafting 됨으로써 기계적 물성을 감소시켰기 때문으로 생각된다. 또한 계면 특성에 미치는 영향을 알아본 결과 PU 함량이 변화에 따라 EP의 하이드록실기와의 수소 결합이 γ_S^{SP} 에 영향을 주었으며 이 결과 역시 PU 40 phr 첨가시 가장 높은 표면 자유에너지 값을 나타내었다. 그리고 충격 시험을 통하여 PU의 저온 특성을 알아본 결과, 상온에서보다 저온에서 높은 강도를 나타냈으며 DSC를 통한 T_g 의 편차 또한 크게 나타난 것으로 미루어 PU가 저온에서 우수한 충격 강도와 저온 특성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

1. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", Advances in Chemistry Series, No. 114, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
2. H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill, New York, 1986.
3. C. A. May, "Epoxy resins, Chem. & Tech.", Marcel Dekker, p. 551, New York, 1988.
4. J. D. LeMay and F. N. Kelly, "Structure and Ultimate Properties of Epoxy Resins", Advanced in Polym. Sci., ed. by K. Dusek, Springer-Verlag, vol. 78, p. 115, New York, 1986.
5. H. Ng and I. Manas-Zloczower, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 211 (1993).
6. R. Drakf and A. Siebert, *SAMPE Quarterly*, July, 11 (1975).
7. C. K. Riew and J. K. Gillham, "Rubber-Modified Thermoset Resins", Adv. Chem. Series #208, American Chemical Society, Washington DC, 1984.
8. H. S. Y. Hsieh, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 493 (1990).
9. J. A. Bishopp, *Int. J. Adhesion Adhesives*, **12**, 178

- (1992).
10. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2nd ed., Hanser, New York, 1994.
11. W. Nierzwicki and M. Rutkowska, *Polym. Commun.*, **27**, 327 (1996).
12. B. Bengtson, C. Feger, W. J. Maknight, and N. S. Schneider, *Polymer*, **26**, 895 (1985).
13. K. H. Miska, *Mater. Engin.*, **5**, 45 (1978).
14. J. L. Han, S. M. Tseng, J. H. Mai, and K. H. Hsieh, *Angew. Makrom. Chem.*, **182**, 193 (1990).
15. P. M. Stefani, S. M. Moschiar, and M. I. Aranguren, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1781 (1998).
16. S. J. Park, "Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications", ed. by J. P. Hsu, p 385, Marcel Dekker, New York, 1999.
17. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 5th ed., John Wiley, New York, 1990.
18. J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces", 2nd ed., Academic Press., San Diego, 1991.
19. F. Hoecker and J. Karger-Kocsism, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 139 (1996).
20. K. Ma, T. S. Chung, and R. J. Good, *J. Polym. Sci., Part B*, **36**, 2327 (1998).
21. S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Polymer J.*, **31**, 28 (1999).
22. S. J. Park, J. S. Jin, J. R. Lee, and P. K. Pak, *J. Korean Fiber Soc.*, **36**, 664 (1999).
23. P. H. Sung and W. G. Wu, *Eur. Polym. J.*, **30**, 905 (1994).
24. W. Y. Seo and K. E. Min, *Polymer(Korea)*, **18**, 826 (1994).
25. Y. Li and S. Mao, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **34**, 2371 (1996).
26. H. C. Hsia, C. C. M. Ma, M. S. Li, Y. S. Li, and D. S. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1137 (1994).
27. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **66**, 382 (1962).
28. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
29. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, New York, 1982.
30. C. J. van Oss, "Interfacial Forces in Aqueous Media", Marcel Dekker, New York, 1994.
31. G. H. Kwak, J. H. Park, K. S. Kim, and S. J. Park, *Polymer(Korea)*, **23**, 427 (1999).
32. S. Wu, "Polymer Blend", eds. by D. R. Paul and S. Newman, vol. I, p. 243, 1978.
33. H. L. Ewalds and R. J. H. Wanhill, "Fracture Mechanics", p. 51, Edward Arnold, London, 1991.
34. S. T. Lin and S. K. Huang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **34**, 1907 (1996).