



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권으로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

변성 에폭시의 블렌딩에 따른 에폭시 수지 물성 변화 연구



2007년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

공업화학과

백 재 호

공학석사 학위논문

변성 에폭시의 블렌딩에 따른 에폭시 수지 물성 변화 연구

지도교수 문 명 준

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함



2007년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

공업화학과

백재호

백재호의 工學碩士 學位論文을 認准함

2007年 2月 日



主 審 理學博士 郭 三 鐸 (印)

委 員 工學博士 李 民 圭 (印)

委 員 理學博士 文 明 俊 (印)

목 차

1. 서 론	1
2. 이론적 배경	
2-1. 기계적인 파괴	4
2-1-1. 인장강도 (Tensile Strength)	4
2-1-2. 영구 변형	6
2-1-3. 극한 강도와 신장	6
2-2. 접착력 시험 방법	7
2-2-1. 인장, 인장 전단, 압축 전단 등의 접착 강도	7
2-2-2. 박리 접착강도	9
2-2-3. 접착 joint design	10
3. 실험	
3-1. 시약	15
3-2. 시편 제조	17
3-3. 분석	19
4. 결 과 및 고찰	
4-1. FT-IR 측정	20
4-2. DSC 측정	23
4-3. Universal Testing Machine (UTM) 측정	26

4-4. 접착 시험	32
4-5. 표면 경도 시험	37
4-6. Rheology 특성	39
5. 결 론	42
참고문헌	43



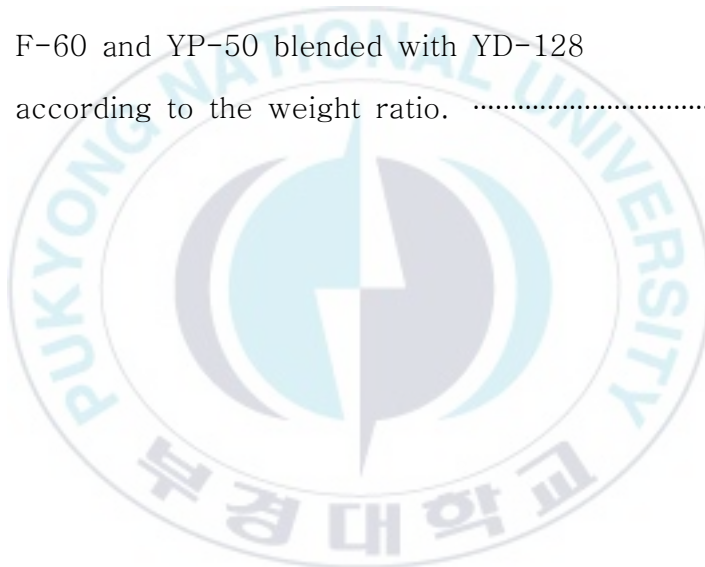
List of Figures

Figure 1	Layout of tensile strength and standard test sample. ..	5
Figure 2	Typical geometry of specimens used in the adhesion tests.	8
Figure 3	Types of stress to which an adhesive joint may be subjected: (a) tensile shear, (b) tensile loading, (c) cleavage and (d) peel.	12
Figure 4	Representations of good and bad joint design.	14
Figure 5	Chemical structures of (a) YD-128, (b) FLEP-60 and (c) YP-50EK35.	16
Figure 6	FT-IR spectrum of (a) YD-128, (b) FLEP-60, (c) YP-50 and (d) G-A0533 used in this work.	21
Figure 7	FT-IR spectrum for films prepared by (a) FLEP-60 and (b) YP-50 blended with YD-128 according to the weight.	22
Figure 8	Tg of epoxy resins used in this work.	24
Figure 9	Change of Tg of (a) F-60 and (b) YP-50 blended with YD-128 according to the weight ratio.	25
Figure 10	Change of tensile strength for films prepared by F-60, YD-128 and YP-50 epoxy resin.	28
Figure 11	Variation of tensile strength for films prepared by F-60 blended with YD-128 according to the weight ratio.	29

Figure 12	(a) Change of crack force, (b) cracking time and (c) extended length in crack point for films prepared by F-60 blended with YD-128 according to the weight ratio.	30
Figure 13	(a) Change of crack force, (b) cracking time and (c) extended length in crack point for films prepared by YP-50 blended with YD-128 according to the weight ratio.	31
Figure 14	Change of shear adhesion strength in (a) pure epoxy resins and (b) blending epoxy resins.	34
Figure 15	Length of the elongation film in detaching from the adhesion part in the adhesion test for the blending epoxy.	35
Figure 16	Pendulum hardness of epoxy films on glass according to the blending ratio.	38
Figure 17	Viscosity change of pure epoxy resins versus shear rate.	40
Figure 18	Viscosity change of the blending epoxy resins versus shear rate.	41

List of Tables

Table 1	Formulation of F-60 and YP-50 blended with YD-128 in this work.	18
Table 2	Shear strength for films prepared by pure epoxy resin.	32
Table 3	Shear strength for films prepared by F-60 and YP-50 blended with YD-128 according to the weight ratio.	33



*Change of properties of epoxy resin blended
with the modified epoxy*

Baek Jae-ho

Department of Industrial Chemistry
Graduate School of
Pukyong National University

Abstract

In order to improve adhesion properties and give a toughness of epoxy system, the epoxy coatings, which have prepared by blending polysulfide modified epoxy resin(FLEP-60) and phenoxy resin(YP-50EK35) with DGEBA type epoxy resin(YD-128) were estimated by UTM test, adhesion test, surface hardness test, and thermal analysis. It was shown that the epoxy film of YD-128 blended with FLEP-60 was increased on the flexibility but have not an effect on the adhesion. In the case of epoxy film of YD-128 blended with YP-50EK35, it is shown that the film blended with the weight ratio of 7 : 3 has the most excellent mechanical properties.

It was found that mechanical properties of epoxy film were influenced by blending of the modified epoxy resins which have other characteristics in T_g, viscosity, and the amount of -OH group of epoxy.

1. 서 론

1909년 러시아 화학자 Prileschajew가 olefine과 peroxy benzoic acid를 반응시켜 epoxide가 생성되는 것을 발견한 것을 시초로 하여, 1934년에 bisphenol-A(이하 BPA)와 epichlorohydrin(이하 ECH)의 반응에 대한 특허로 시작하여 1938년에 스위스에서 Dr. Pierre Castan이 의치 casting용으로 사용함으로써 시작되었다. 상업적으로는 1946년에 CIBA사가 스위스 박람회에 에폭시 접착제를 처음 선보인 후 1948년에 미국의 SHELL에서 에폭시수지가 생산되었다. 에폭시 수지는 한 분자 속에 2개 이상의 에폭시기를 가진 수지의 총칭으로서 경화제나 촉매의 존재하에서 3차원 가교가 가능한 비교적 분자량이 적은 수지이다. 비스페놀 A와 에피클로로하이드린을 수산화나트륨 존재하에 반응시키면, 그 배합 몰비에 따라 분자량이 340~4000 정도인 diglycidylether of bisphenol-A (DGEBA)형 프리폴리머가 얻어진다. 에폭시수지는 반응성이 크기 때문에 합성 중간체로서의 사용 용도가 넓다. 에폭시수지는 디아민, 트리아민, 이미다졸류, 또는 프탈산무수물과 같은 산 무수물을 경화제로 첨가하여 가열하면, 에폭시기의 고리열림에 의한 중축합반응에 의해 3차원 네트워크 구조를 형성한다. 가장 상업적으로 많이 사용되는 에폭시수지는 ECH와 BPA의 반응물로서 DGEBA형 에폭시수지이다(약 90%). 에폭시수지의 주 용도는 중방식용, 자동차용, 공업도료, 분체도료, 건축용도료 등의 coating 재료로서 가장 많이 쓰이고(약 50%), EMC, PCB기판 등의 전기절연재료와 적층구조물, 도로포장, 콘크리트 구조물, 충전재, 접착제 등으로 사용되고 있다.¹⁾

에폭시 수지는 낮은 수축률, 고강도, 내약품성, 그리고 접착성이 우수한 수지로서 전기 절연체, 접착제, 복합재료의 매트릭스 및 코팅 컴파운드

등의 용도로 사용되는 중요한 열경화성 고분자 중의 하나이다. 대표적인 수지인 DGEBA계 에폭시의 골격은 강인한 구조를 지니고 있기 때문에 강인성과 고온 특성의 우수하며 방향족과 에테르 결합이 주성분이므로 내약품성이 우수하다고 알려져 왔다. 또한 주사슬 중의 에테르 결합은 자유회전이 가능하기 때문에 가소성을 부여할 수 있으며 친수성인 수산기와 소수성인 탄화수소가 규칙적으로 분포하고 있으므로 접착성과 반응성이 우수하다. 에폭시 경화물은 위와 같은 우수한 물성을 발현하기 위해서 높은 가교밀도를 가져야 하는데 그 결과로 인하여 구조적인 취약성을 지니고 있기 때문에 가벼운 충격에도 쉽게 파단되는 단점을 지니고 있다.

따라서 많은 연구자들이 이를 극복하기 위하여 에폭시와 네트워크 3차원적 망상구조(IPN)를 형성시킬 수 있는 비닐 에스테르, 불포화 폴리에스테르 등의 열경화성 매트릭스와 액상 고무상을 도입하여 에폭시의 강인성을 증가시켰다.²⁻⁵⁾ 그리고 블렌딩 방법에 의해 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide, PPO)와 폴리스티렌 (PS)의 블렌드는 용융 흐름성 향상을 위해 쓰이며, PVC와 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (ABS)와의 블렌드는 주형 수축 (mold shrinkage)를 감소시키며 강인성을 증가시킨다.^{6,7)} 이런 공정은 고무 산업에도 응용되어 고무 강화제로 알려진 고분자에 탄성체를 첨가하는 시스템에도 응용된다.⁸⁻¹¹⁾

그리고 유리와의 접착력 향상을 위해 silane coupling agent를 첨가하여 기존의 에폭시보다 접착강도가 향상되어진 접착제를 제조하는 연구도 행하여졌다.¹²⁾

이러한 단점을 극복하고 유연한 성질을 부여하거나, 접착력을 향상시키기 위해 본 연구에서는 범용 에폭시 수지에 대해 에폭시에 -SH 기를 부가하여 유연한 특성을 가지도록 합성된 polysulfide 변성 에폭시 수지를 블렌딩하고, 또 polysulfide 변성 에폭시 수지와 블렌딩한 것과 비교하기

위해 에폭시 수지에 대해 phenoxy형 에폭시 수지의 블렌딩 조성을 변화시키면서 수지와 도막의 변화를 연구하기 위해 블렌딩 후에 경화를 시키고, 그 배합비에 따라 원래의 에폭시와 비교해서 블렌딩이 수지에 비해 기계적 물성과 열적 특성, 용액 물성에 어떤 영향을 미치고, 블렌딩의 효과가 어떻게 변화하는지 조사하였다.



2. 이론적 배경

2-1. 기계적인 파괴¹³⁾

고분자 재료에 응력을 많이 가했을 때 그 물질은 영구변형을 하거나 파괴된다. 저분자량을 지닌 고분자는 단순히 풀려 있으며 서로 미끄러져 분리된다. 얽힘에 대한 임계 분자량 이상에서는 분자간의 얽힘과 인력이 고분자내에 있는 공유결합의 세기보다 크지만 지나친 기계적 응력이 가해졌을 때 고분자 분자내의 일차 결합은 완전히 파괴된다. 이러한 파괴가 영구적인 경우에는 응력이 제거되었을 때 더 이상 가역적이지 않다. 실제 측정에서 기계적인 파괴는 (1) 영구변형, (2) 느린 시험 속도에서 극한 강도와 신장률, (3) 빠른 시험 속도에서의 충격강도, (4) 피로 파괴를 유발하는 거듭되는 주기적 응력 등으로 측정된다.

2-1-1. 인장강도 (*tensile strength*)

인장력 시험시편은 Figure 1에 도시되었다. 중심단면이 1/2“인 두꺼운 아령형 모양(두께 1/8”)시편을 주로 사용한다.(ASTM D-638)(KSM3006) 또한 인장 시험은 아래 그림에서 보는 것과 같이 시험편의 한 쪽은 지그로 집어 고정하고 다른 한쪽을 화살표 방향으로 잡아 당겨서 게이지에 나타나는 값을 읽는다.

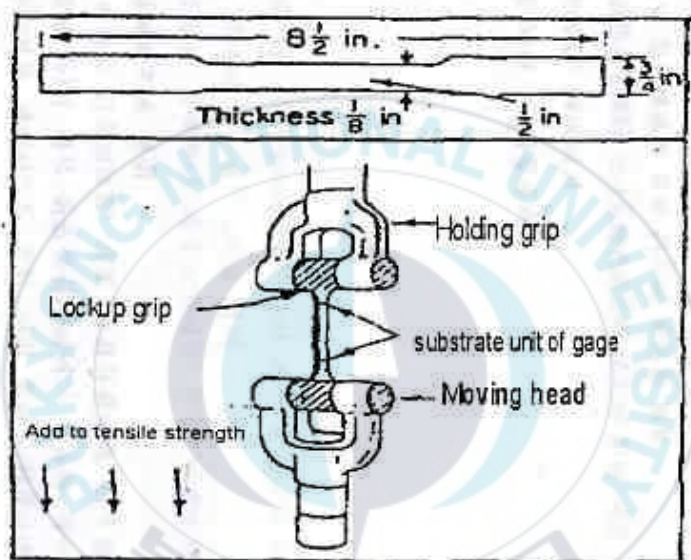


Figure 1. Layout of tensile strength and standard test sample.

2-1-2. 영구변형

영구변형은 항복 강도, 크리이프 또는 응력 완화로써 측정된다. 단단한 유리 형태인 고분자는 일반적으로 약 8000psi 정도의 인장 항복 강조를 가진다. 지속되는 기계적인 응력하에서 크리이프는 중량 평균 분자량에 반비례한다. 임계 최소 M_w 이상에서는 분자간의 얽힘은 크리이프를 제한하고 지연시키는 가교결합과 유사하게 작용한다. 고무에서 응력감퇴 혹은 응력완화도 비슷하게 분자량에 의존한다.

일반적으로 지속되는 응력하에서의 영구변형은 분자들이 점점 풀려서 서로서로 미끄러지는 것이 원인이 된다. 분자들의 이동성이 거의 없는 유리상태에서는 영구변형은 무시해도 좋다. 분자들의 이동성이 더 크고 유연한 고무형태인 고분자에서는 분자량이 증가함에 따라 얽힘이 증가하고 선형 무정형 고분자들이 풀리는 속도를 줄여서 영구변형의 속도를 줄인다.

2-1-3. 극한 강도와 신장

기계적 응력을 점점 증가시킬 때 최종적인 파괴는 일반적으로 파괴될 때의 강도(응력)와 파단신율(변형)로 측정된다. 저분자량 물질에서는 분자내의 결합력은 크지만 분자간의 인력은 작다. 파괴는 분자간의 분리에 의해 일어나며 작은 응력에 의해서 가능하다. 고분자의 분자량이 증가함에 따라 인접 고분자 분자간의 인력 하에서의 힘이 상응하게 증가하고, 이 인접 고분자들을 분리하는 데는 기계적 응력이 필요하다.

결국 인접 고분자 분자간의 인력의 합이 각 분자내의 일차 공유결합의 세기를 능가하여 이들 공유결합의 파괴를 통해 기계적인 파괴가 일어난다. 파괴될 때 최종 강도는 일반적으로 분자량에 의존하는 것으로 관찰되어진다. 여기서 신장률은 극한 파괴에서 고분자 분자들이 완

전히 분리되기 전에 서로서로 미끄러지는 정도를 나타낸다. 이리하여 신장률은 고분자 분자간의 분리에 의해서 파괴가 일어날 때까지 분자량에 따라 증가한다. 분자량이 더 증가하면 가공성이 나빠진다 할지라도 강도에서 연속적이고 현저한 개선이 이루어지며 이런 고분자는 가공성을 위해 필요로 하는 저분자량의 고분자의 필요성과 최종 생산품에서의 최적의 강도를 나타내기 위해서 요구되는 고분자량의 고분자에 대한 요구는 서로 상반된다.

2-2. 접착력 시험 방법¹⁴⁻¹⁷⁾

2-2-1. 인장, 인장 전단, 압축 전단 등의 접착 강도

시험편이 파괴될 때의 최대하중(N)을 측정하고 실측한 접착면적(cm^2)으로 나누어서 접착강도를 계산한다. 다만, 이 경우 피착재의 응집 파단율과 계면의 접착 파단율도 측정한다.

시험기는 파괴 하중이 인장 시험기 용량의 15~85%에 해당하는 것으로, 그 표준 하중에 대하여 허용차 $\pm 1\%$ 인 것을 사용한다. 하중 속도는 매분 4.9 kN 이하, 또는 크로스헤드의 이동 속도를 매분 50mm 이하로 조정한다. 피착재의 종류는 금속, 플라스틱, 강화 플라스틱으로 하고, 금속의 두께는 약 3.0mm로 한다. 본 실험에 사용된 시험편의 모양 및 치수는 Figure 2에 나타내었다.

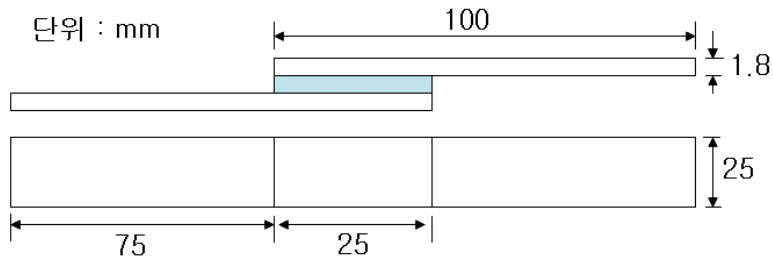


Figure 2. Typical geometry of specimens used in the adhesion test.

시험편의 물림 부분을 지지체와 함께 시험기의 물림구에 고정하고, 시험편의 장축과 물림구 중심선이 일직선상에 있고, 하중이 올바르게 그 선위를 통과하도록 하여 하중을 걸고 시험편이 파괴될 때까지의 최대 하중을 기록한다. 또한 이때 파괴 상태를 조사한다. 이렇게 하여 얻어진 최대 하중과 전단 면적에서 다음 식에 따라 각각의 시험편에 대한 접착제의 인장 전단 접착 강도를 구하고, 전체 측정값의 평균을 정수 자리로 끝맺음하여 인장 전단 접착 강도로 한다.

$$S = \frac{P}{A} \quad (2. 2)$$

S : 인장 전단 접착 강도 (N/mm²)

P : 최대하중 (N)

A : 시험편의 전단 면적 (mm²)

2-2-2. 박리 접착강도

시험편의 접착 부분의 한 끝을 미리 약 20mm 이상 박리시키고, 한쪽을 시험기의 클립에 물린다. 시험체를 박리할 때의 인장 하중의 곡선을 그래프에 그리고, 그 파상부의 각 정점(값이 높은 쪽)의 평균값을 구하여 접착강도로 한다.

2-2-2-1. 90° 박리

강성 피착재는 접착면의 크기는 나비 25.0 ± 0.5 mm, 최소 길이가 150mm가 되어야 한다. 선호되는 재질로는 연강이 있으며, 연강이 사용될 때에는 몸통 부분의 크기가 $75 \times 25 \times 10$ mm인 T자형 부품을 사용하는 것이 편리하다. 만약 연강 외의 재질이 사용될 경우, 나비 25.0 ± 0.5 mm, 최소 길이가 150mm인 피착재의 부품을 위에서 언급한 T자형 부품 머리 부분 위에 붙인다. 이 방법은 두 개의 유연한 피착재가 사용될 경우에 사용되는 방법으로서 유연한 피착재 한쪽을 T자형 부품에 붙이면 된다. 이러한 목적으로 사용되는 접착제는 이 접합부가 분리되지 않을 정도의 적당한 접착 강도를 가져야 한다.

연성 피착재는 90° 보다 약간 큰 굽힘이 비가역적인 크기 변화 없이 가능하여야 한다. 피착재의 크기는 $(250 \times 25.0 \text{ mm}) \pm 0.5 \text{ mm}$ 이다.

2-2-2-2. 180° 박리

그림의 한쪽은 작용하는 힘이 접착면과 평행하도록 강성 피착재를 견고히 고정하기에 적당하여야 하며, 다른 한 쪽은 연성 피착재를 고정하기에 적당하여야 한다. 후자의 그림은 힘이 접착면에 평행하게 걸릴 수 있도록 자동으로 정렬되어야 하며, 인장 시험기의 센서에 연결되어 있어야 한다.

강성 피착재는 나비가 25.0 ± 0.5 mm, 최소길이가 200mm 평평한 스트립으로 구성되도록 한다.

연성 피착재는 크게 비가역적인 수치의 변화없이 180° 각도로 구부러질 수 있는 것이어야 한다. 길이는 350mm 보다 작아서는 안된다.

결과는 각각의 시험편에 대하여 평균 박리 강도를 힘 대 그림 분리 곡선으로부터 뉴턴 단위로 결정하는데, 처음 25 mm 를 제외하고 적어도 100 mm 의 전체 박리 길이에 대하여 한다.

2-2-3. 접착 *joint design*¹⁸⁻²¹⁾

대부분의 접착 부분 구성은 두 가지 형태(편평한 면과 원통형 면) 중 하나가 쓰일 수 있다. 가장 좋은 방법은 접착 부분이 접착된 결합에 맞게 특별히 제작되어야 한다. 주로 원통형 접착부분에만 접착물에 대해 특별히 제작되지 않은 것을 사용한다. 결합력, 물성, 부착형태, 표면조사, 응용 방법 그리고 물질의 조건은 처음부터 각각 다른 외부조건을 고려해야 한다. 제작물은 특별히 접착 부분의 전단, 장력, 깨짐과 박리의 효과 등을 고려해야 한다.(Figure 3)(힘과 갈라짐의 모식도)

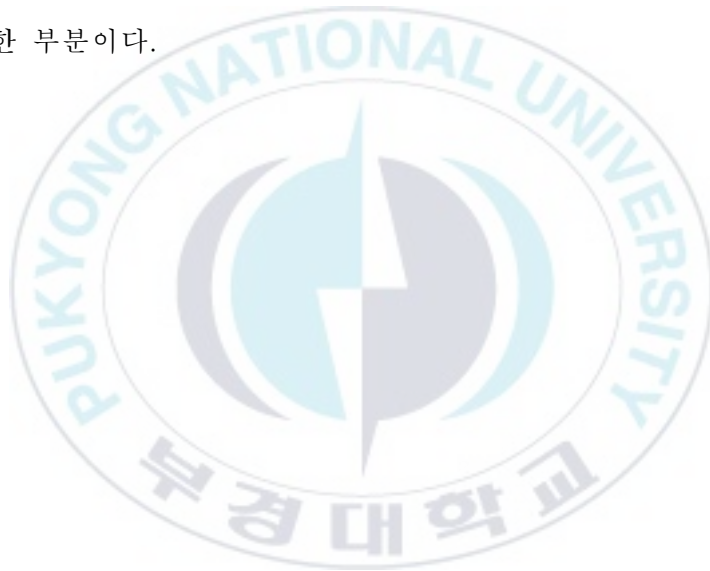
Tensile shear(Figure 3a)은 가장 강한 힘을 가진다. 결합면적 이상으로 응력은 분배된다. 전단 하중만큼의 힘을 가했을 때 접착부분은 떨어지는 것에 대한 대부분의 저항을 가지고 있다.

Tensile loading(Figure 3b)은 전체 결합면적 이상의 힘을 가할 것이다. 그러나, 주의해야 할 것은 일정한 하중을 유지하기 위해 단단하게 되어야 하는 것이다. 편차가 발생할 때, 크랙이 발생할 수 있고 초기 부착 실패가 이어질 수 있다.

Cleavage loading(Figure 3c)은 접착부분의 한 쪽으로만 힘이 집중 할

것이다. 결합면적이 일방적인 하중을 견디기 위해서 넓어져야 할 것이다.

Peel 힘은 보통 접착부분의 종류 중에 가장 약한 성질을 가진다. 넓은 접착부분은 Peel stress(Figure 3d)에 견디기 위해 필요할 것이고, 높은 Peel 힘을 가진 접착물의 사용이 또한 필요할 것이다. 사용하려는 접착물은 접착부분에 손쉽게 부착되어야 하며, 충분히 경화시켜야하고 똑같은 힘을 주어 제작되어야 한다. 서로 맞대는 접착부분에서 두 면이 결합되고 경화될 때 까지 접착물이 남아 있게 하기위해 한 면만 접착물을 가해주어야 한다. 이러한 요구는 thixotropic 접착물이나 얇고 두꺼움의 선택성에 있어 가장 중요한 부분이다.



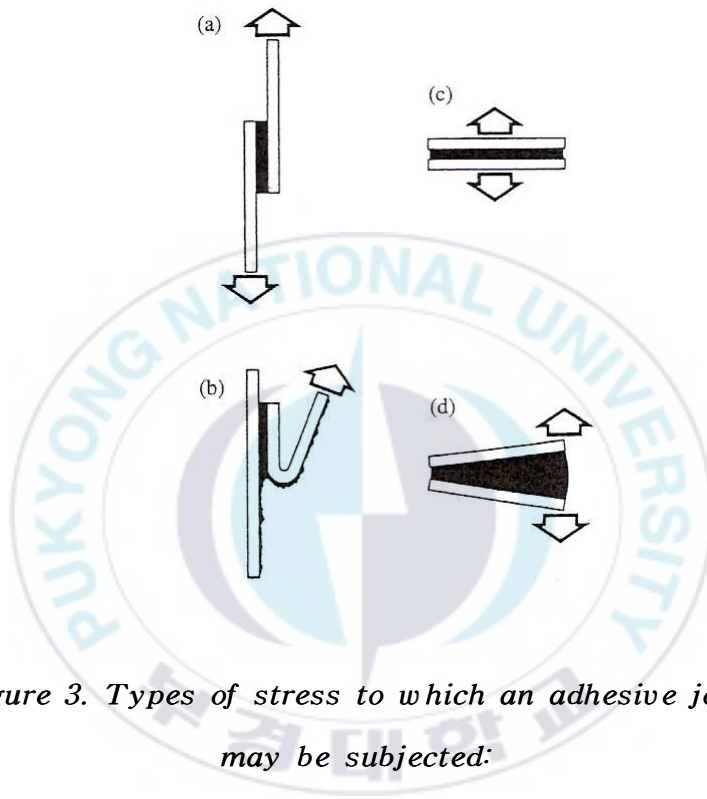


Figure 3. Types of stress to which an adhesive joint may be subjected:

(a) tensile shear, (b) tensile loading, (c) cleavage and (d) peel.

Figure 4는 진행과정에 관해서 몇 가지의 접착부분 제작의 좋고 나쁨의 개략도를 보여준다. 좋고 나쁨의 주요한 차이점은 접착부분의 peel-cleavage 힘을 제한하는 것임을 명확히 보여준다.

두께 때문에 생기는 접착 필름의 두 면 사이의 갭은 접착부분의 특성들과 중요한 관계를 가진다. 단순한 힘의 관점에서 보면 지지 되지 않은 수지 필름의 물리적인 힘이 그 물질의 물리적인 힘보다 작을 것이기 때문에 두꺼운 결합 라인은 일반적으로 약한 성질을 가질 것이다. 그러나 두꺼운 결합 라인은 장점은 가질 수 있다. 그 접착이 일반적으로 지지물이나 물질보다 좀 더 유연성을 가진다는 것이다. 이것은 특별히 금속이나 다른 단단한 물질이 결합될 수 있는 대부분의 기술 응용분야에서 더욱 그러하다. 이것으로부터 두꺼운 결합 라인은 충격 에너지를 흡수하는 능력을 지닌다. 그러므로 결합력은 증가되는 것이다.

만약 다른 물질이 결합되고 열로 인한 특이한 팽창 때문에 두 표면의 면적에 특별한 변화 같은 것이 생긴다면, 그 이유로 두꺼운 필름이 실패에 대한 스트레스 없이 훨씬 수용하기 좋을 것이다. 결합 라인 두께의 고려는 바로 주위환경의 내성 문제가 따른다. 접착 결합은 주위환경의 공격에 항상 여지가 남아 있을 것이고, 또한 그러한 공격이 수용되지 않을 수준으로 결합력을 감소시키지 않는 것이 중요하다.

여기서 가장 중요한 요인은 접착의 적절한 선택이지만, 접착 부분의 제작은 상당한 차이를 발생시킬 수 있다. 그러므로, 두꺼운 결합 라인은 경화된 접착제를 통해 확산 될 수 있는 다른 용제나 수증기로부터 접근하기 위한 쉬운 경로를 제공한다.

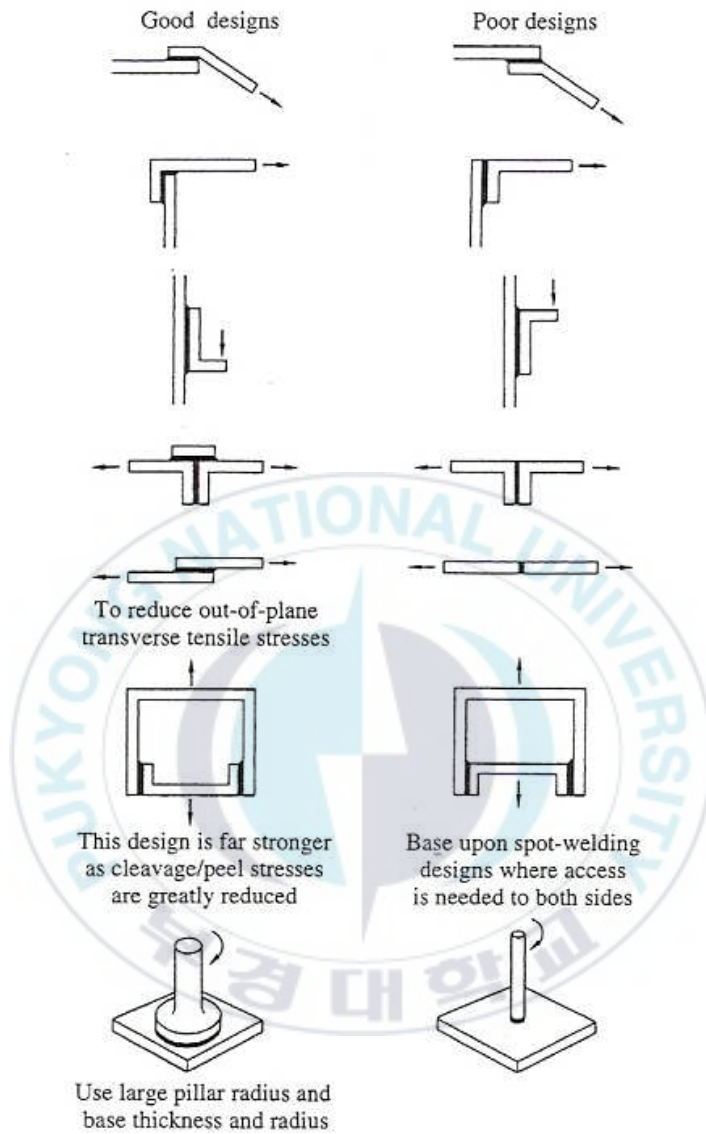
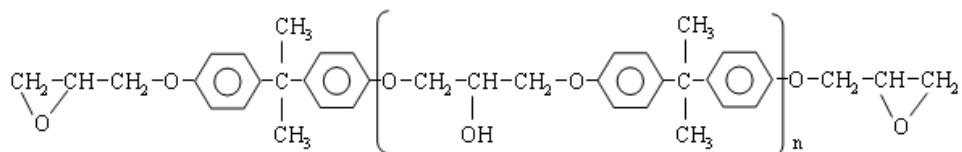


Figure 4. Representations of good and bad joint design.
(Reproduced with permission from A J Kinloch, Adhesion and Adhesives: Science and Technology, Chapman and Hall, London, 1987).

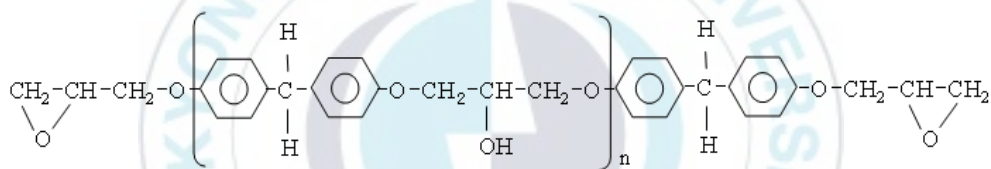
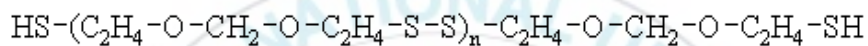
3. 실험

3-1. 시약

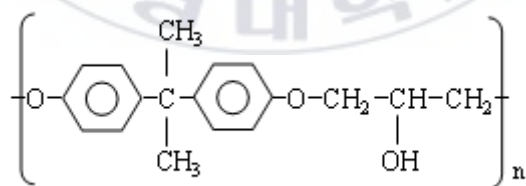
본 연구에서는 전형적인 비스페놀 A형 에폭시수지로서 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)인 국도화학의 YD-128(EEW 184-190)과, 캡리치 교역의 Polysulfide polymer와 bisphenol F를 블록공중합시킨 polysulfide 변성 에폭시 FLEP-60,(EEW 280), 국도화학의 BPA형 에폭시수지 중 하나로 1액형 phenoxy 수지인 YP-50EK35를 블렌딩하여 주제로 사용하였고, 경화제는 아민 경화제로 국도화학의 G-A0533(아민가 310-350 (HCl법), 활성수소당량 95-115 g/eq)를 사용하였다. 그 주제의 화학 구조는 다음과 같다.



a) Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)



b) Block copolymer of polysulfide polymer and Bisphenol F



c) Phenoxy resin

Figure 5. Chemical structures of (a) YD-128, (b) FLEP-60 and (c) YP-50EK35.

3-2. 시편 제조

Table 1에 따라 에폭시 주제를 블렌딩하기 위하여 YD-128과 FLEP-60을 배합비율에 따라 혼합하고 경화제를 블렌딩되어진 전체 주제의 당량비에 따라 경화제를 첨가하였다. 두 번째 샘플로 YD-128과 YP-50EK35를 배합비에 따라 혼합하고 경화제를 당량비에 따라 첨가하였다. 그 배합비와 경화제 첨가량은 Table 1에 나타내었다. YP-50EK35는 60-70%가 용제로 경화제가 필요없는 자연경화형으로 블렌딩된 YD-128만의 당량을 고려하여 경화제를 첨가하였다. 경화는 건조기(FO-600M drying oven, JEIO TECH (KOREA))에서 80℃로 40분간 실시하였다.

분석을 위한 시험편의 준비는 두께 300 μ m의 applicator로 15×7 cm의 철 시편과 15×7 cm의 유리판에 각각 도포하여 경화시킨 필름을 떼어내어 분석을 실시하였다.

*Table. 1 Formulation of FLEP-60 and YP-50EK35 blended
with YD-128 in this work*

<i>YD-128 : FLEP-60</i>	<i>YD-128 : YP-50EK35</i>	<i>Curing agent (G-A0533) (g)</i>
90 : 10		54 g
80 : 20		53 g
70 : 30		50 g
60 : 40		49 g
50 : 50		47 g
	90 : 10	50 g
	80 : 20	45 g
	70 : 30	39 g
	60 : 40	34 g
	50 : 50	28 g

3-3. 분석

각 배합비에 따른 유리전이온도(T_g)의 변화를 측정하기 위해 DSC(Pyris 1, PERKIN-ELMER社(U.S.A))를 사용하였다. DSC 측정은 이용하여 N_2 분위기에서 승온속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, $50\sim 200^\circ\text{C}$ 까지의 범위에서 T_g 를 측정하였다.

각 수지의 블렌딩에 따라 인장강도가 어떻게 변화하는지 알기위해 ASTM D638법에 따라 만능시험기 UTM(Universal Testing Machine : SHIMADZU)을 사용하여 측정하였다. 시험속도는 $10\text{ mm}/\text{min}$ 으로 일정하게 유지하여 파괴점과 절단이 시작될 때까지 걸리는 시간을 측정하였다.

완전 경화 후의 각 배합비율에 관한 도막의 경도를 측정하기 위해 ASTM D4366에 의해 경화온도에 따른 경도의 변화를 진자 경도 측정기인 pendulum hardness tester(BYK)를 사용하여 시편의 표면경도를 측정하였다. 진자의 모양은 König방법을 취하고 무게는 $200\pm 0.2\text{g}$, 복직경은 $5\text{mm}/0.2\text{in}$, 편향도는 시작이 6° 끝이 3° 인 것으로 진자주기는 1회에 1.4s 이며 감쇠시간은 $250\pm 10\text{s}$ 인 것을 사용하여 도막의 표면경도를 측정하였다.²²⁾

각 배합비율에 따라 블렌딩 용액의 레올로지 특성을 알아보기 위하여 Rheometer(CARRI-MED, ENGLAND)를 사용하여 점도를 측정하였다. $37.5\text{psi}(2.5\text{bar})$ 의 압력으로 25°C 에서 $4\text{cm } 10\text{ Degrees cone}$ 을 사용하였고, 시료 0.3ml 를 취하여 전단속도를 $0.1/\text{sec}$ 에서 $10\text{ dyne}/\text{cm}^2$ 까지 변화시키면서 전단속도 변화에 따른 점도의 변화를 측정하였다.

각 배합 비율에 따른 반응은 FT-IR(FT/IR-5300, JASCO(JAPAN))로 분석하여 확인하고, 경화 전후 작용기의 변화를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1 FT-IR 측정

에폭시 재료들과 경화제의 FT-IR 스펙트럼을 Figure 6에 나타내었다. 그리고 Figure 7에 블렌딩한 시료의 FT-IR 스펙트럼을 에폭시 혼합 비율 별로 나타내었다. 이 FT-IR의 결과로부터 에폭시수지의 상용성 여부를 검토하여, Figure 6에서 볼 수 있듯이 3500cm^{-1} 부근에서 나타나는 -OH 피크가 YD-128을 기준으로 서로 다른 종류의 에폭시 수지가 블렌딩되면서 피크가 조금씩 이동하는 것을 알 수 있다. 이것은 상용성에 중요한 역할을 하는 -OH 기 간의 상호작용에 의해 흡수대가 이동하고 이를 통해 두 수지간의 상용성을 확인할 수 있다. Figure 7 a)의 그림에서 나타나는 YD-128과 FLEP-60의 블렌딩의 경우는 블렌딩 되어지는 FLEP-60의 첨가량이 늘어남에 따라 -OH의 피크가 조금씩 이동하면서 증가하는 것을 볼 수 있었고, Figure 7 b)의 그림에서 나타나는 YD-128과 YP-50EK35의 블렌딩의 경우는 블렌딩되어지는 YP-50EK35의 양이 늘어감에 따라 -OH의 피크가 처음에는 늘어나다가 나중에는 다시 줄어드는 것을 볼 수 있다.

이러한 현상은 접착력에 직접적으로 연관되어지는 것으로 에폭시 수지에서 -OH 기 즉 극성기가 접착력에 가장 크게 영향을 미치게 되기 때문이다. 접착력 결과를 보면 YD-128과 FLEP-60의 블렌딩은 접착력이 미세하게 증가하는 경향을 보이고, YD-128과 YP-50EK35는 일정 비율까지는 증가하지만 YP-50EK35의 첨가량이 증가하게되면 다시 접착력이 감소하는 것을 볼 수 있다. 여기서 보여지는 결과도 FT-IR의 -OH peak의 세기

변화와 관계되어지는 것으로 여겨진다.

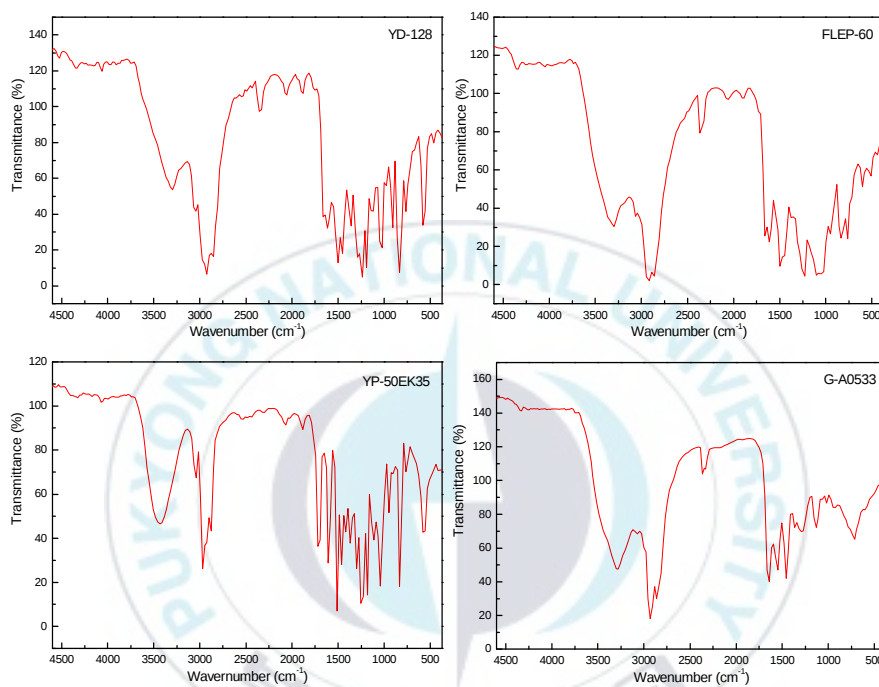


Figure 6. FT-IR spectrum of (a) YD-128, (b) FLEP-60, (c) YP-50EK35 and (d) G-A0533 used in this work.

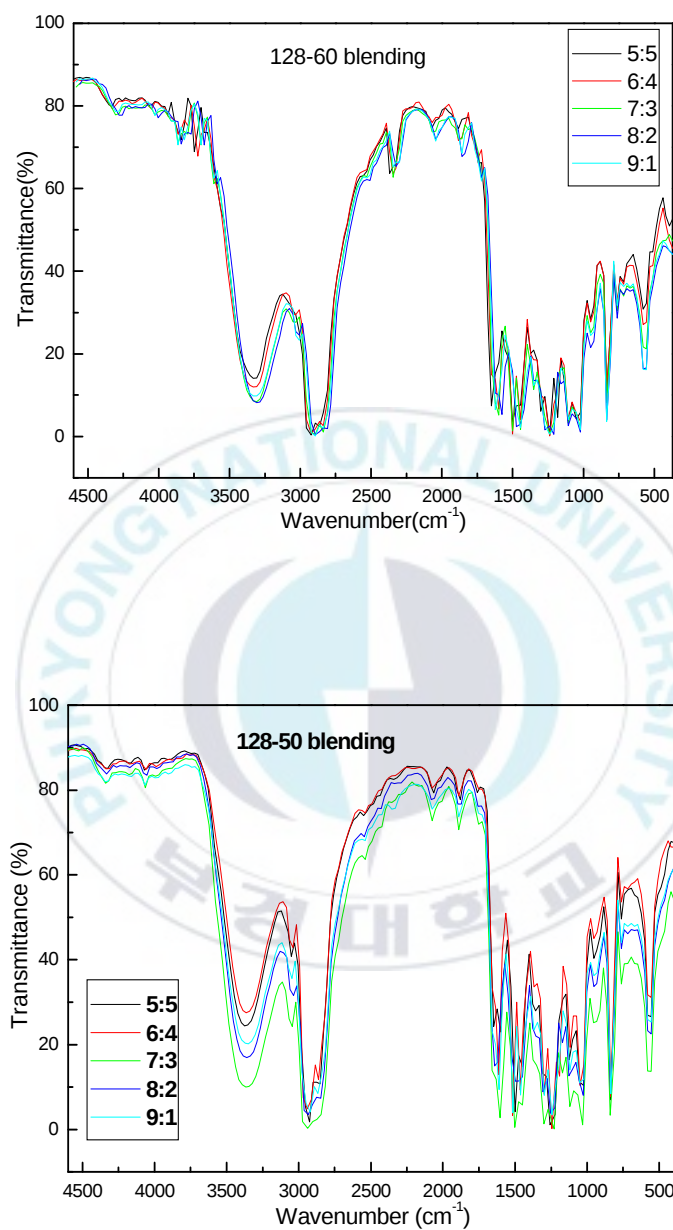


Figure 7. FT-IR spectrum for films prepared by (a) FLEP-60 and (b) YP-50EK35 blended with YD-128 according to the weight ratio.

4-2 DSC 측정

원료 수지의 측정되어진 Tg 값을 Figure 8에 나타내었다. 이번 실험의 원재료인 YD-128의 Tg는 65-70℃ 근처에서 형성되어지고, YP-50EK35는 80-83℃에서 형성되어지며, FLEP-60의 경우는 film상이 상온에서도 충분히 유연하고 tacky한 상태인 것으로 보아, 상당히 낮은 Tg값을 가지므로 상온에서 film의 각종 물성을 측정하는 본 연구에서는 FLEP-60 자체의 Tg를 측정하지 않았다.

블렌딩 되어진 수지의 Tg 변화를 살펴보면 실험한 전 조성에 걸쳐서 하나의 Tg 값을 보이고 있고, 이것은 두 수지가 상분리되지 않고 상용성이 좋음을 보여준다.

Figure 9는 블렌딩되어진 수지의 Tg값의 변화를 나타내었다. Figure 9 a)는 YD-128과 FLEP-60의 블렌딩 수지의 Tg 변화이다. 이들은 평균적으로 70℃ 부근에서 형성이 되어지고 FLEP-60의 첨가량이 늘어감에 따라 Tg값이 감소함을 나타낸다. Tg가 낮아진다는 것은 수지가 유연해짐을 의미하며 FLEP-60의 Tg가 상당히 낮다는 것을 알 수 있다. Figure 9 b)는 YD-128과 YP-50EK35의 블렌딩 수지의 Tg 변화 그래프이다. 평균적인 Tg는 60-70℃ 사이에서 형성되어진다. 그리고 그것은 배합비가 7:3이 될 때까지는 Tg값이 증가하다가 YP-50EK35의 첨가량이 증가하게 되면 -OH 기간의 성호결합이 증가하면서 Tg 값이 증가하다 최대점을 지나면서 결합되지 않은 YP-50EK35수지의 효과로 free volume이 증가하여 Tg 값이 감소하는 경향을 보여준다. 이것은 7:3까지는 hard하다가 그 이후에서는 유연성이 증가된다고 할 수 있다.

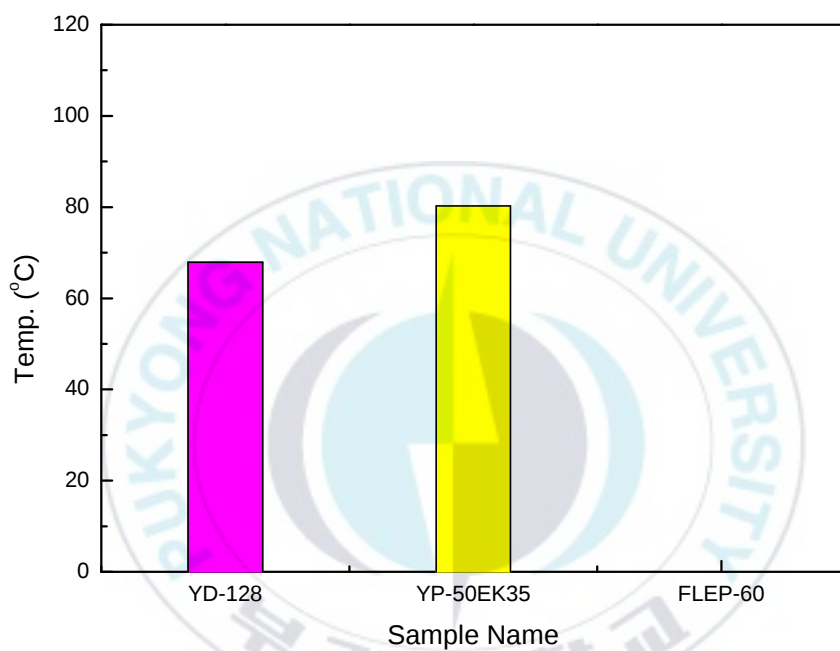


Figure 8. T_g of epoxy resins used in this work.

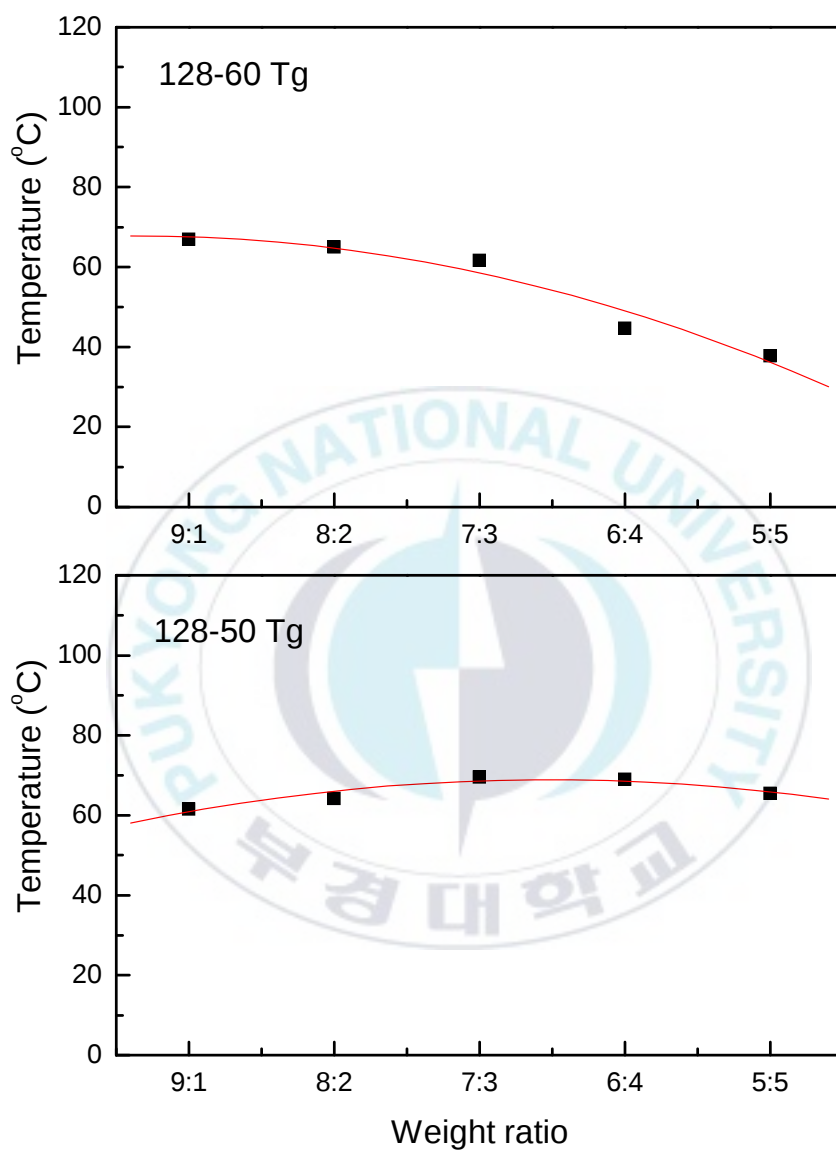


Figure 9. Change of Tg of (a) FLEP-60 and (b) YP-50EK35 blended with YD-128 according to the weight ratio.

4-3 Universal Testing Machine(UTM) 측정

일반적으로 새로 제조되는 블렌드의 실용화 가능성을 평가하기 위해서는 기계적 물성에 대한 연구가 필수적으로 요구된다. 이러한 이유로 본 실험에서 제조되어진 블렌딩 에폭시 수지의 기계적 특성을 평가하고자 UTM을 사용한 인장시험을 실시하여 그 결과를 Figure 10에서 18까지 나타내었다. Figure 10는 원재료의 인장강도에 대해 나타내었다. FLEP-60의 경우는 처음 출발점에서 평행한 부분이 없이 바로 가해지는 힘에 따라 길이가 늘어나는 것을 알 수 있다. 반면 YD-128과 YP-50EK35는 처음 출발점에서부터 일정한 값으로 평행선을 그리고, 그 이후에 늘어나는 길이가 증가한다. 이것은 경화되어진 수지에서 수지간의 상호작용에 의해 처음 yield value의 힘까지는 견디다가 힘이 더 가해지게 되면 늘어나기 시작하고, FLEP-60의 경우는 유연한 성질과 수지간의 인력이 약해서 yield value 없이 바로 늘어나게 되는 것이다. 그리고 평행선을 그리는 거리를 보면 YP-50EK35보다는 YD-128이 더 유연한 성질을 가진다는 것을 알 수 있다. 즉, YD-128이 기준이라고 생각하면 YP-50EK35의 경우는 좀 더 hard하다는 것을 알 수 있고, 인장력이 YD-128보다는 떨어진다고 볼 수 있다. 반대로 FLEP-60의 경우는 YD-128에 비해 엄청나게 유연하다는 것을 알 수 있다. 그래서 파괴되는 시간과 파괴시까지 늘어나는 길이가 증가된다.

YD-128과 FLEP-60 블렌드의 경우 배합비에 따른 인장강도의 변화를 Figure 11에 나타내었다. Figure 11을 살펴보면, 7:3의 비율까지는 brittle한 특성을 더 많이 가지고, FLEP-60의 함량이 많아질수록 유연한 특성을 더 많이 가지는 것을 볼 수 있다.

즉, Figure 12에서 보여지는 바와 같이 인장력의 변화가 거의 없으나 7:3을 기준으로 FLEP-60의 함량이 늘어나게 되면서 파괴되는 힘은 급격하게 줄어들고, 파괴까지 늘어나는 길이와 파괴시까지 걸리는 시간은 급격하게 증가함을 알 수 있다. 이것은 Sulfide기로 인한 결합구조로 1선형 구조로 선형체인의 함량이 늘어나게 되어 경화밀도가 낮아져 좀 더 유동적인 형태를 가지게 되는 것으로 생각되어 진다. 그리하여 FLEP-60의 물성이 블렌드 되어진 에폭시 수지의 인장력을 지배하게 되어 유연한 특성을 가지는 것으로 판단되어진다.

그리고 YD-128과 YP-50EK35 블렌드의 경우 배합비에 따른 인장강도의 변화를 Figure 13에서 볼 수 있듯이 YP-50EK35의 함량이 증가할수록 인장강도는 증가하게 되지만, 7:3의 배합비를 기준으로 다시 감소하게 되는 성향을 보인다. 이것은 7:3까지는 -OH기의 상호인력에 따른 물리적 cross-linking에 의해 조밀한 network 구조를 가져서 인장력이 증가하는 것으로 생각되어진다. 그리고 YD-128과 FLEP-60의 블렌딩 수지보다 당기는데 소요되어지는 힘이 더 들어가고, 늘어나는 길이는 더 작게 늘어나는 것을 볼 수 있다. 이것은 YD-128과 FLEP-60의 블렌딩 수지보다 YD-128과 YP-50EK35의 블렌딩 수지가 더 hard 하다는 것을 보여준다.

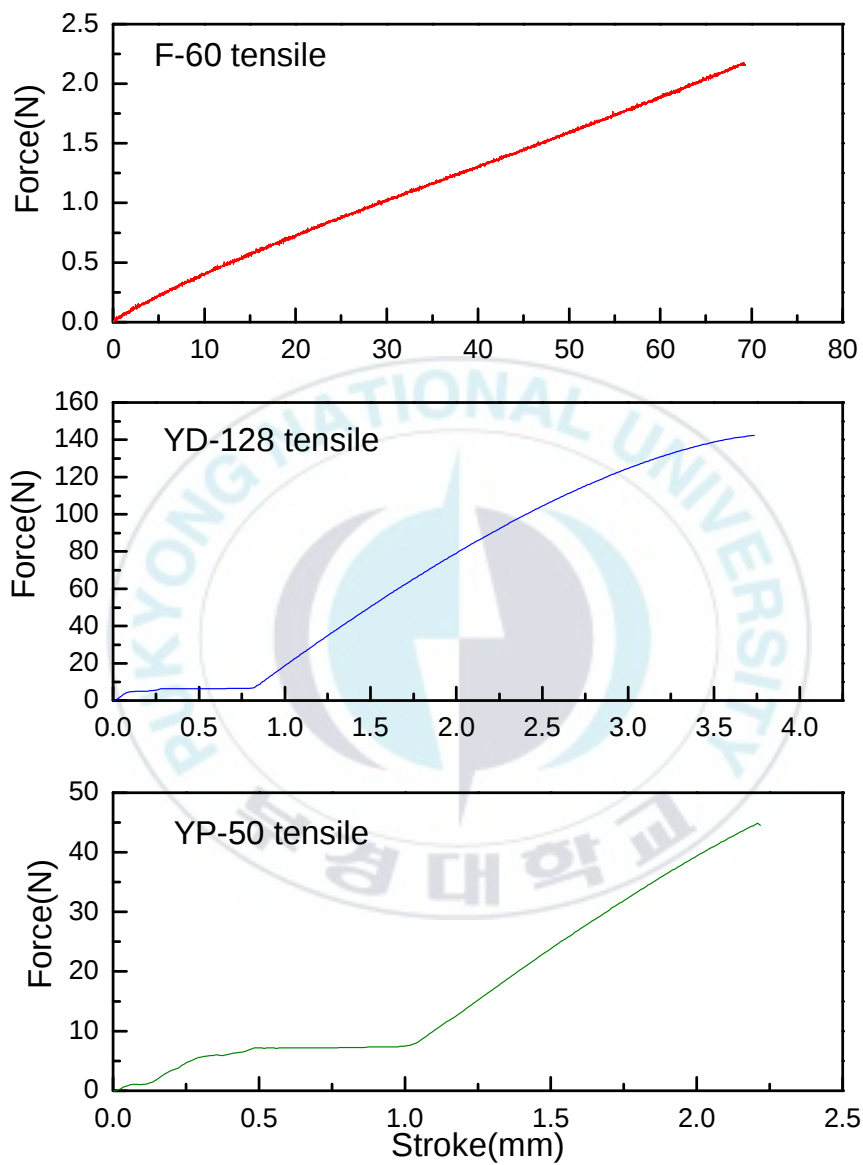


Figure 10. Change of tensile strength for films prepared by FLEP-60, YD-128 and YP-50EK35 epoxy resin.

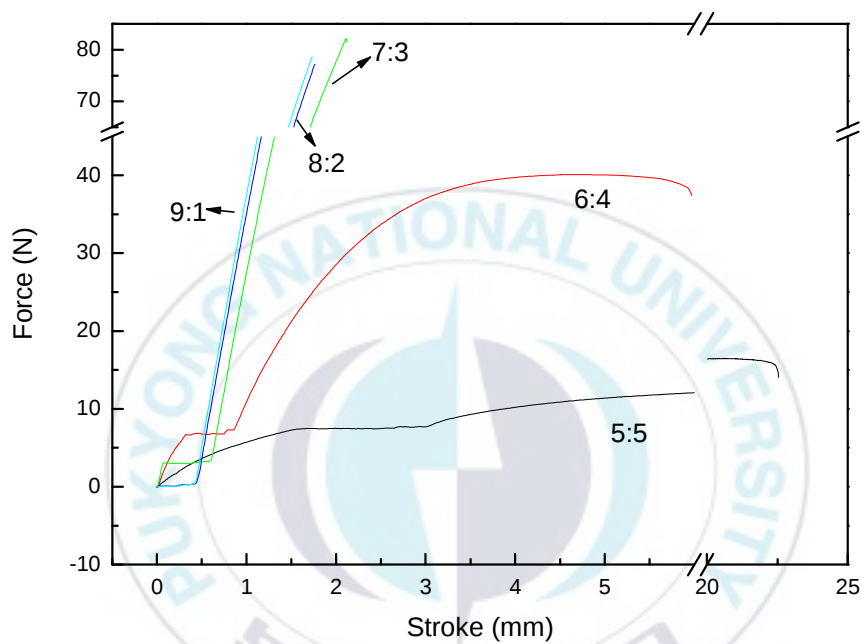


Figure 11. Variation of tensile strength for films prepared by FLEP-60 blended with YD-128 according to the weight ratio.

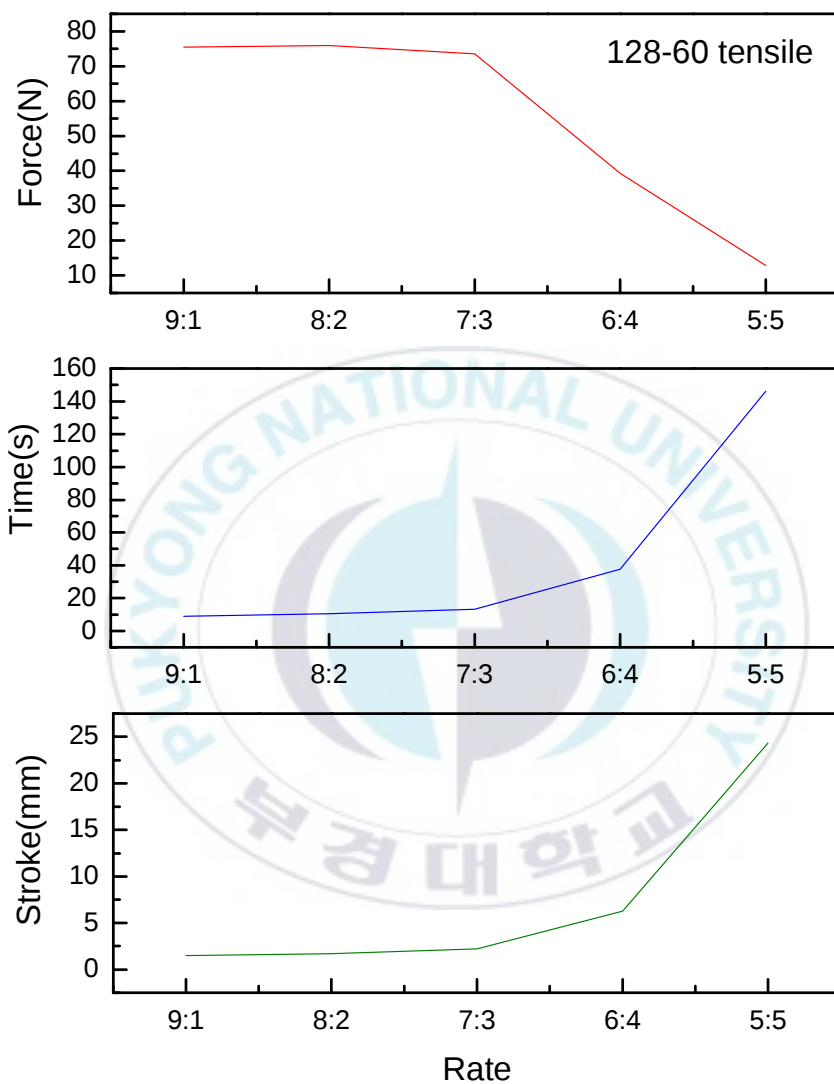


Figure 12. (a) Change of crack force, (b) cracking time and (c) extended length in crack point for films prepared by FLEP-60 blended with YD-128 according to the weight ratio.

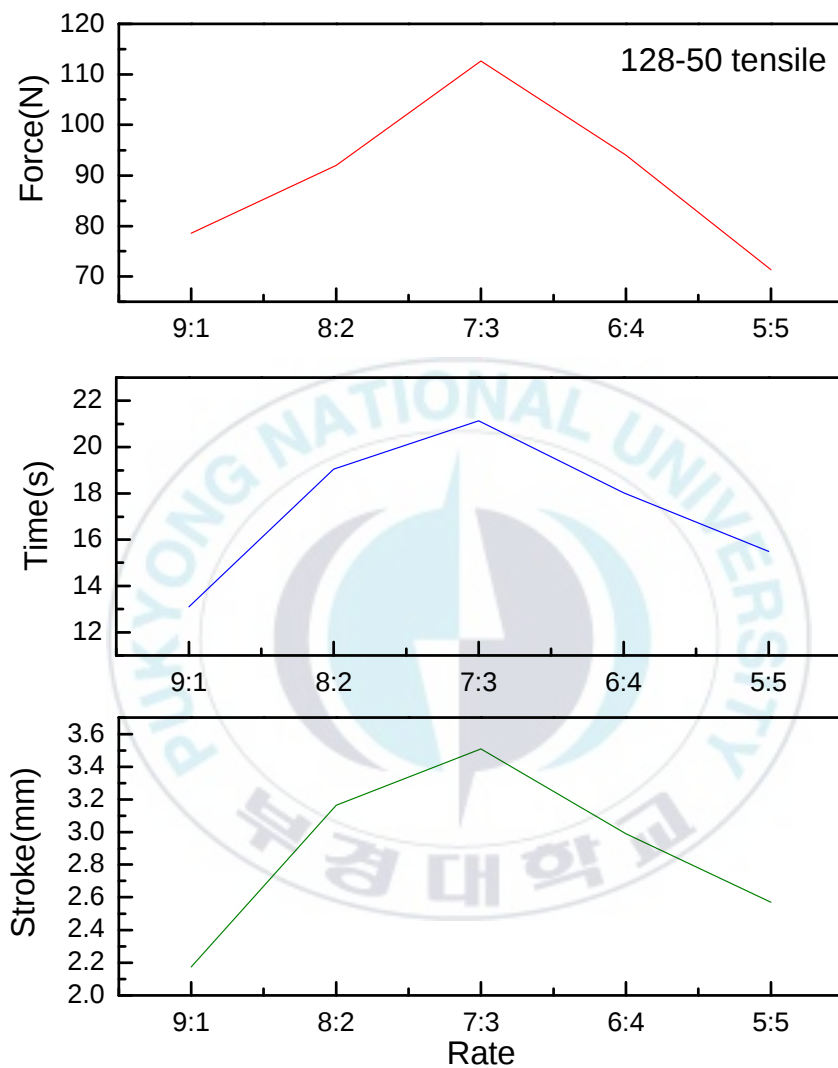


Figure 13. (a) Change of crack force, (b) cracking time and (c) extended length in crack point for films prepared by YP-50EK35 blended with YD-128 according to the weight ratio.

4-4 접착 시험

접착성을 알아보기 위하여 UTM을 이용하여 ASTM D1002에 의해 측정하였다. 시편에 사용된 금속 피착제로는 SUS304 스테인리스 스틸을 사용하였으며, 시편은 Figure 2와 같은 모양과 치수로 제조하였다. 진공상태 (76 mmHg)에서 기포와 휘발성분을 제거한 후 접착면에 도포한 후 일정한 하중을 가한 상태로 80℃에서 1시간 경화시켜 시편을 제조하였다.²³⁾

Table 2. Shear strength for films prepared by pure epoxy resin

<i>Pure epoxy</i>	<i>Shear Strength (N/mm²)</i>
YD-128	0.454
FLEP-60	1.723
YP-50EK35	0.645

Table 3. Shear strength for films prepared by FLEP-60 and YP-50EK35 blended with YD-128 according to the weight ratio

<i>YD-128 : FLEP-60</i>	<i>YD-128 : YP-50EK35</i>	<i>Shear Strength (N/mm²)</i>
9 : 1		2.8045
8 : 2		2.8517
7 : 3		2.9520
6 : 4		3.0964
5 : 5		3.1135
	9 : 1	1.4667
	8 : 2	3.5455
	7 : 3	4.4034
	6 : 4	3.2064
	5 : 5	2.3953

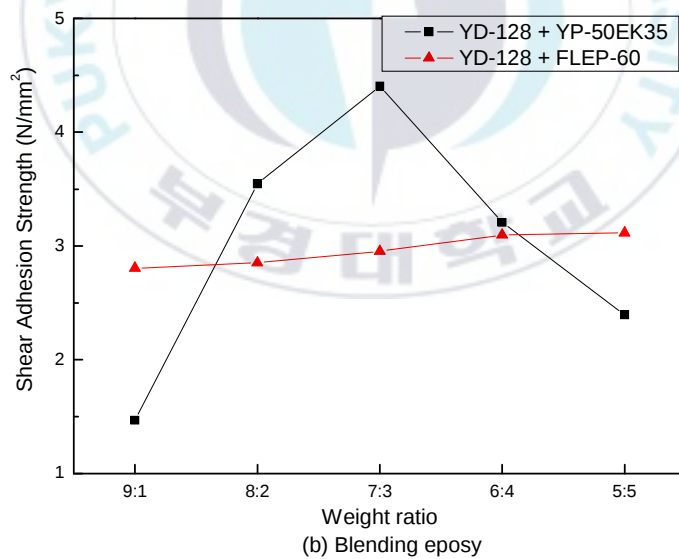
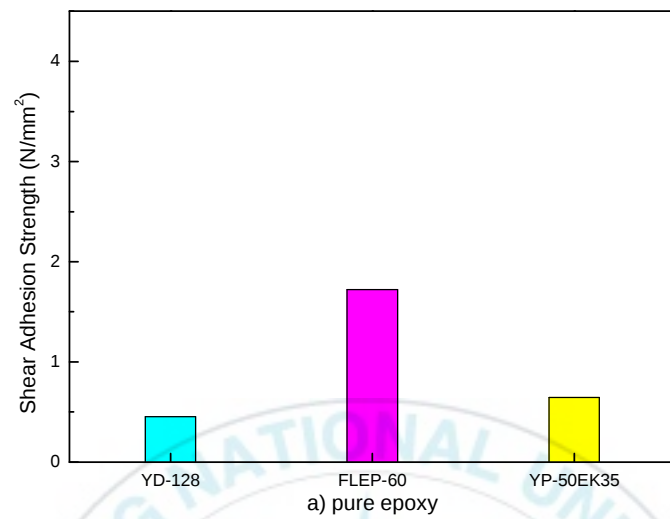


Figure 14. Change of shear adhesion strength in (a) pure epoxy resins and (b) blending epoxy resins.

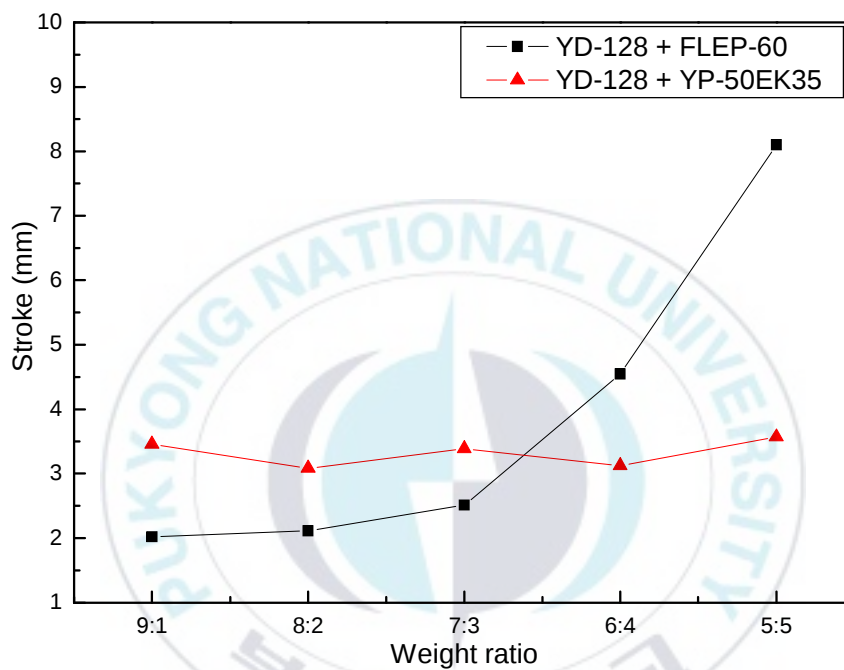


Figure 15. Length of the elongation film in detaching from the adhesion part in the adhesion test for the blending epoxy.

원재료별 접착력과 블렌드 되어진 에폭시 수지의 접착력을 Figure 14에 나타내었다. 이 결과를 살펴보면 모두 2 N/mm^2 이하의 접착력을 보인다. 그중에서 YD-128이 가장 낮은 접착력을 보이고, FLEP-60이 가장 높은 접착력을 보인다.

블렌딩 되어진 배합비에 따른 에폭시 수지의 접착력 변화를 Figure 14 b)에 나타내고, 접착되어진 부분이 떨어질 때까지 늘어난 길이의 변화를 Figure 15에 나타내었다. YD-128과 FLEP-60의 블렌드 수지의 경우, 각각 원재료만의 접착력보다는 높은 값을 보인다. 그러나 FLEP-60의 경우 함량이 증가하여도 접착력의 증가 변화는 크지 않았다. 그러나 Figure 15에서 보여지는 것처럼 접착부분이 떨어질 때까지 7:3까지는 거의 늘어나는 부분이 없지만, 그 이상이 되면 상당히 늘어나면서 떨어지게 된다. 이것은 FLEP-60의 함량이 30%이상이 되면 유연성의 증가가 상당히 부각되어 나타난다고 할 수 있겠다.

YD-128과 YP-50EK35의 블렌드 수지의 경우를 살펴보면, 9:1의 배합비에서는 각 원재료 하나만의 접착력보다 약간 높은 값을 보이지만, 그 이상이 되면 급격하게 높은 접착력을 가지게 된다. 그리고, 7:3의 배합비에서 가장 높은 접착력을 보이며, YP-50EK35의 함량이 그 이상 증가하게 되면, 접착력이 다시 떨어지는 경향을 나타낸다. 접착부분이 떨어지기까지 늘어나는 길이를 살펴보면, 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이것은 원래의 수지에서 가지는 인장 임계점까지만 늘어나게 되고, 바로 크랙이 발생하여 접착부분이 떨어지게 되는 것이다. 이 경우에 블렌드되어지는 YP-50EK35의 영향은 거의 없다고 생각된다.

4-5 표면 경도 시험

Figure 16은 원재료와 배합비에 따른 펜들럼 경도를 나타내었다. Figure 16 a)에서 보는 바와 같이 YD-128이 가장 높은 표면경도를 보이고, YP-50EK35는 그 보다는 낮은 경도를 보인다. 그리고 상대적으로 FLEP-60의 경우는 극히 낮은 표면경도를 가짐으로서 상당히 표면이 유연함을 나타내어준다.

Figure 16 b)는 YD-128과 FLEP-60의 배합비에 따른 표면경도의 변화를 나타낸 것이다. 이것의 표면경도는 FLEP-60의 첨가량이 늘어감에 따라 경화밀도가 낮아져서 표면경도가 감소하여진다는 것을 알 수 있다. 처음 9:1의 경우는 원래의 에폭시 수지인 YD-128의 표면경도와 비슷하지만 FLEP-60이 첨가됨에 따라 그 표면경도는 낮아진다. 그러나 원래의 FLEP-60의 표면경도 만큼은 낮아지지 않는다. 그것은 YD-128 고유의 경화밀도가 높기 때문에 완전한 FLEP-60의 경화밀도로는 되지 않는다.

Figure 16 c)는 YD-128과 YP-50EK35의 배합비에 따른 표면경도의 변화를 나타낸 것이다. 7:3의 배합비까지는 표면경도가 늘어나게 되지만 그 이상 YP-50EK35의 함량이 늘어나게 되어도, 계속 증가되지는 않고, 오히려 감소하는 경향을 보인다. 이는 7:3까지는 OH 기간의 상호작용에 의해 표면 network이 조밀하게 되어 경도가 증가되지만 그 이상이 되면, 경화밀도가 오히려 감소하는 것을 보여준다.

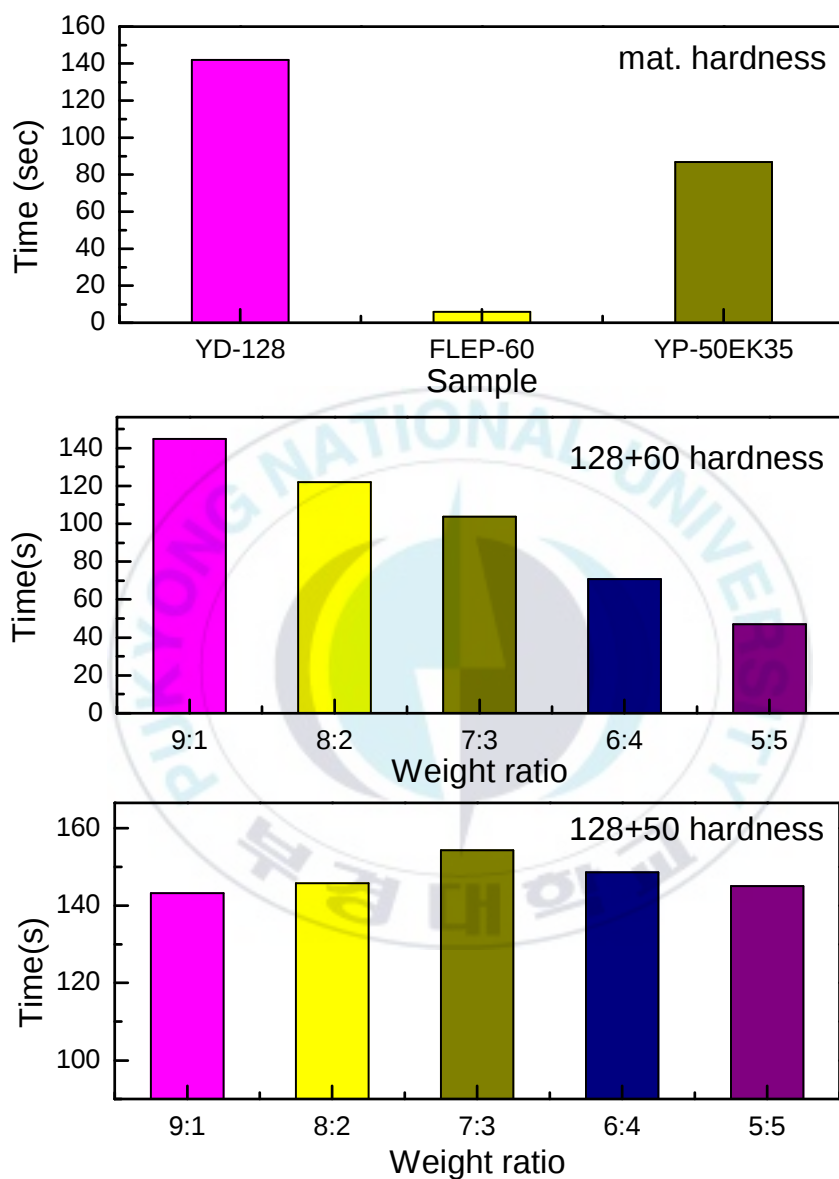


Figure 16. Pendulum hardness of epoxy films on glass according to the blending ratio.

4-6 Rheology 특성

각 원료의 점도는 Figure 17에 나타낸 바와 같이 기본적으로 FLEP-60이 가장 높은 점도(20000 psi 정도)를 가지며, YD-128(70 psi 정도)과 YP-50EK35(50 psi 정도)는 비슷한 점도를 가진다. 이들은 모두 shear-thinning 거동을 보인다. 일정 전단 응력 하에서 시간이 경과함에 따라 점도가 감소하는 time-dependent적인 thixotropic한 현상을 보인다. 처음 점도가 감소하는 부분에서, 전단력이 가해지는 동안 구조적 힘의 감소가 일어나고 정지된 기간동안에는 완전한 구조적 재생이 일어나기 때문이다.

블렌딩 되어진 수지의 shear rate에 따른 점도 변화를 Figure 18에 나타내었다. 이들은 모두 전단 속도의 변화에도 점도의 변화는 보이지 않는 Newtonian 거동을 보인다.

Figure 18 a)는 YD-128과 FLEP-60의 전단 속도에 따른 점도의 변화 그래프이다. FLEP-60 자체의 점도가 워낙 높은 값을 가지기 때문에 FLEP-60의 함량이 늘어감에 따라 점도도 같이 상승하는 것을 볼 수 있다. 그러나 여기서 주목할 만한 것은 FLEP-60 자체의 점도는 20000psi 정도의 점도를 가지지만 YD-128과 FLEP-60의 블렌딩 수지의 점도는 FLEP-60 단독의 점도에 비해 상당히 낮은 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 그리고 Figure 18 b)에서 확인할 수 있듯이 YD-128과 YP-50EK35의 블렌딩 수지의 경우도 YP-50EK35의 함량이 증가함에 따라 점도도 상승하는 것을 볼 수 있다. YD-128과 YP-50EK35의 블렌딩 수지는 앞서 확인한 YD-128과 FLEP-60의 블렌딩 수지와는 다르게 블렌딩이 되어질 수록 원료의 점도보다 상당히 상승하는 것을 볼 수 있고, 이것은 YD128과 YP-50EK35의 상호작용이 현저함을 알 수 있다.

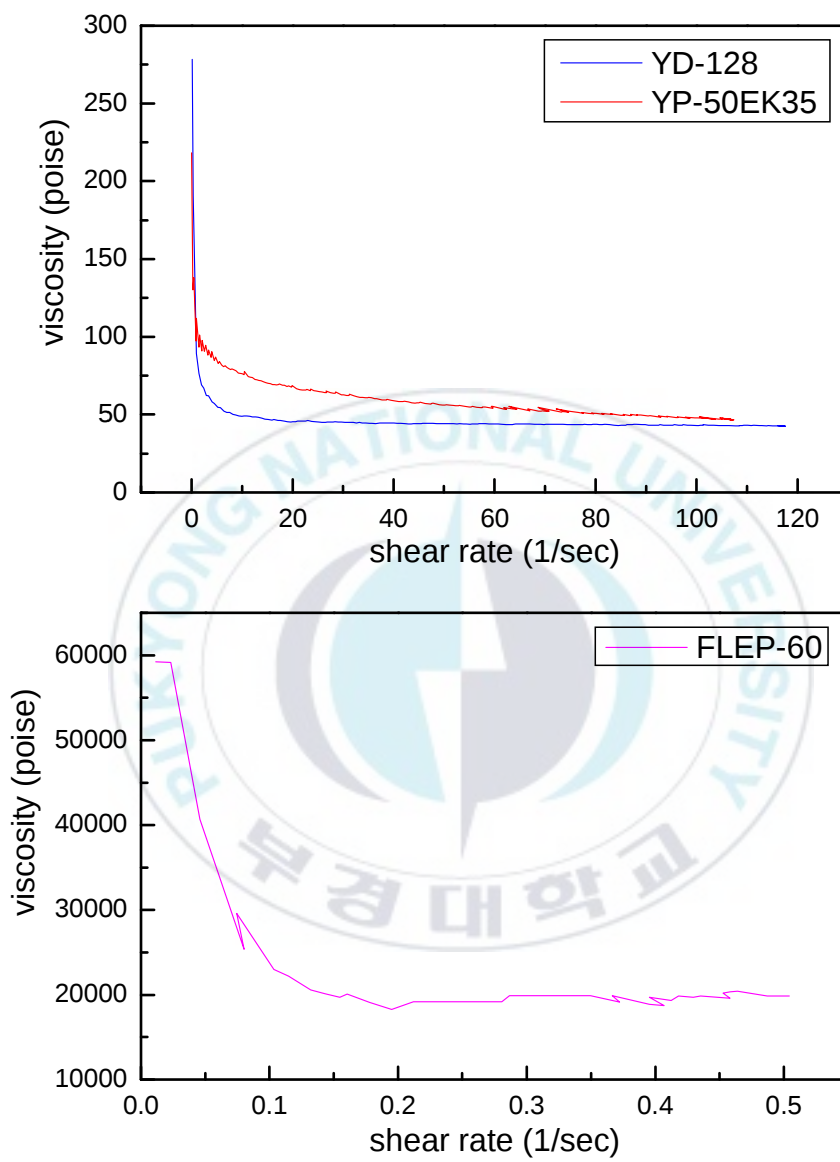


Figure 17. Viscosity change of pure epoxy resins versus shear rate.

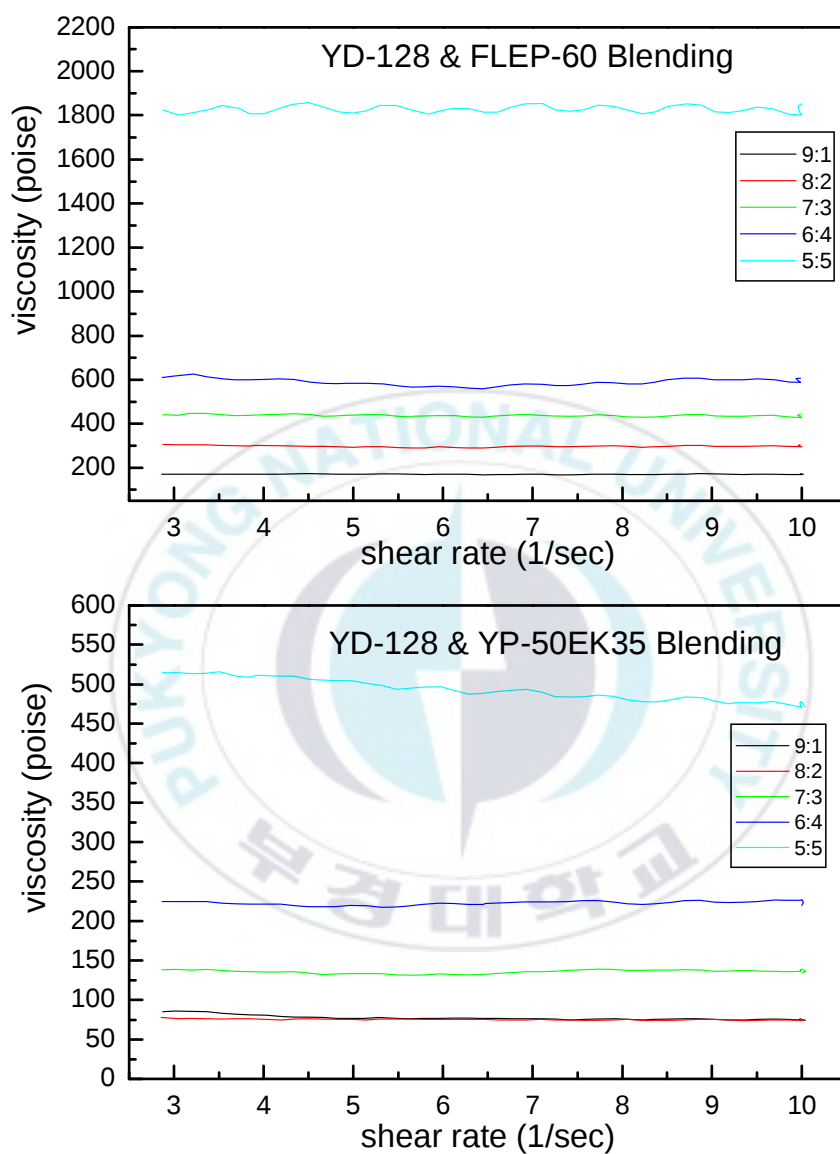


Figure 18. Viscosity change of the blending epoxy resins versus shear rate.

5. 결 론

범용 에폭시 수지에 대해 polysulfide 변성 에폭시 수지(FLEP-60)와 phenoxy형 에폭시 수지(YP-50EK35)를 블렌딩하기 위해 조성을 변화시키면서 수지와 도막의 변화를 비교해서 블렌딩이 수지에 비해 기계적 물성과 열적 특성, 용액 물성에 어떤 영향을 미치는지 블렌딩의 효과를 조사하였다.

FT-IR에서 수지간 상호 작용을 나타내는 흡수피크의 이동은 수지간 상용성에는 문제가 없음을 볼 수 있었고, FT-IR의 -OH peak의 세기 변화를 살펴보면 YD-128과 경화제간의 경화반응이 YP-50EK35의 농도가 증가하면서 방해받아 경화밀도가 감소하고, 이에 따라 기계적 물성과 접착력이 감소함을 볼 수 있었다. FT-IR의 -OH peak 세기변화와 화학적 구조로 부터 -OH 기의 반복되어지는 길이와 -OH 기의 함유량이 접착력과 기계적 물성에 현저한 영향을 미침을 알 수 있었다.

YD-128과 FLEP-60 블렌드 수지는 FLEP-60의 첨가량이 증가함에 따라 유연성이 증가하나, 접착력에는 큰 변화를 보이지 않았고, YD-128과 YP-50EK35 블렌딩의 경우는 무게비가 7 : 3에서 접착력을 포함한 기계적 물성이 가장 우수함을 보였다.

FLEP-60의 블렌딩은 유연성을 증가시키나 접착력의 증가는 크지 않았고, 이에 반해 YP-50EK35를 첨가한 경우는 접착력이 크게 증가하나, 첨가량 증가에 따른 기계적 물성의 감소와 같이 에폭시 수지의 블렌딩 효과가 기계적 물성에 미치는 영향을 이해할 수 있게 되었다.

참고문헌

- [1] J. H. Kim, H. J. Joo, J. H. Kim, F. L. Jin, S. J. Park, *Elastomer* vol.41 No.1, 19-26 (2006).
- [2] S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Polymer J.*, 31, 28 (1999).
- [3] X. Han, Y. Wang, S. Pan, and Q. Zheng, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 65, 190 (1991).
- [4] L. H. Sperling and C. E. Carraher, *Polym. Mater. Sci.*, 65, 222 (1991).
- [5] T. Hur, J. A. Mansin, R. W. Hertzberg, and L. H. Sperling, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 1933 (1990).
- [6] C. W. Wise, W. D. Cook, and A. A. Goodwin, *Polymer*, 41, 4625 (2000).
- [7] M. Frounchi, M. Mehrabzadeh, and M. Parvary, *Polym. Int.*, 49, 163 (2000).
- [8] Olabisi, Robeson, and Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York (1982).
- [9] Paul, and Bucknall, "Polymer-Blends", John Wiley & Sons, New York (2000).
- [10] C. A. May, "Epoxy Resins: Chemistry and Technology", 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, (1988).
- [11] S. V. Rosato, D. P. Dimattia, and D. V. Rosato, "Disigning with Plastics and Composites", Nostrand Reinhold, New York, (1991).

- [12] J. H. Baek, J. H. Lee, M. G. Lee, C. S. Suh, S. T. Kwak, and M. J. Moon, J. of Korean Soc. for Imag. Sci. & Tech. 12(2) 52(2006).
- [13] 조원제, 하창석 “고분자 구조와 물성”, 대명사 (1990).
- [14] 접착제의 접착강도 시험방법 통칙, KS M 3717, 산업표준협회 (2002).
- [15] 접착제의 인장 전단 접착 강도 시험 방법, KS M 3734, 산업표준협회 (2001).
- [16] 접착제-연성-강성 피착재가 접착된 시험편의 박리시험 제1부 : 90° 박리, KS M ISO 8510-1, 산업표준협회 (2002).
- [17] 접착제-연성-강성 피착재가 접착된 시험편의 박리시험 제2부 : 180° 박리, KS M ISO 8510-2, 산업표준협회 (2002).
- [18] W. A. Lees, Ed., "Adhesives and the Engineer", ASME Professional Engineering Publishing, 1989.
- [19] R. B. Krieger, "Adhesive bonding design and analysis", in ASM Engineered Materials Handbook, Vol. 3 Adhesives and Sealants, M. M. Gauthier, Ed., ASM International, 1990, p. 459.
- [20] F. E. Penado and R. K. Dropek, in Numerical Design and Analysis, M. M. Gauthier, Ed., ASM International, 1990, p. 477.
- [21] R. W. Johnson, in Design Proof Testing, M. M. Gauthier, Ed., ASM International, 1990, P. 533.
- [22] Y. H. Kim, K. W. Lee, and Y. C. Kwak, Elastomer, 35(1), 12 (2000).
- [23] J. H. Kim, K. Y. Choi, H. J. Joo, F. L. Jin, and S. J. Park, Elastomer, 40(3), 166(2005).

감사의 글

정말 짧기만 하고 많은 아쉬움이 남는 대학원 2년간의 생활, 그동안 여러 분들께 바쁘단 핑계로 감사의 인사 한번 제대로 못한 것 같습니다. 그래서 이렇게 지면으로나마 고마웠던 분들께 작지만 마음을 표현해보고자 합니다.

먼저 너무나도 부족한 저에게 세심한 배려와 자상한 지도를 해주신 문명준 지도교수님의 은혜에 진심으로 무한한 감사를 드리며 그 고마움을 언제까지나 잊지 않겠습니다.

또한, 옆에서 많은 격려와 배려를 아끼지 않으신 곽삼탁 교수님께 감사드리고, 아울러 저의 학문적 지식이 충만할 수 있게 도움을 주시고 충고를 해주신 이근대, 서차수, 오대희, 박진환, 이민규 교수님의 은혜에 감사의 마음을 전해드립니다.

그리고 마지막 논문 발표 때까지 바쁜 생활 중에 자신의 일처럼 옆에서 도와주고, 저의 전공 실험과 실험결과 도출에 큰 힘이 되어준 사랑스런 후배들 김동원, 이현우, 옥아영, 박선영, 안영미에게도 감사의 마음을 전합니다. 또한 어렵고 힘들 때마다 어깨를 나란히 하며, 늘 친형제처럼 서로를 위로하고 힘이 되어주며, 동고동락 했던 친구 김종호, 이재훈, 안대훈, 박정호에게 진한 우정의 마음을 전하며, 평생 함께 할 동반자로 남아있기를 진심으로 약속합니다. 그리고, 대학원 생활과 실험실 생활을 잘해나갈 수 있도록 옆에서 많이 도와준 선배 이정환, 김봉찬 선배 정말 고맙습니다.

마지막으로 제가 공부할 수 있는 여건과 함께 묵묵히 저를 믿어주시고, 많이 고생하신 아버지 정말 감사하고 사랑합니다. 그리고, 부족한 오빠 공부한다고 옆에서 많이 챙겨준 우리 이쁜 동생 고맙다.

지금 비록 이렇게 감사의 글을 쓰고 있지만, 이것이 끝이 아니고, 새로운 시작을 알리는 글임을 알고 있습니다. 저를 아는 모든 분들과의 소중한 인연을 꼭 기억하며 언제나 성실하게 노력하는 자세로 살겠습니다.

다시 한번, 감사의 마음을 전합니다. 감사합니다.

2007년 1월

백 재 호