

상압 플라즈마 표면처리와 형태학적 조절에 의한 에폭시/폴리아미드/MPD 반응성 블렌드의 접착력 향상

송현우 · 강학수 · 김원호 · 스테판 말지* · 김병민** · 최영선†

부산대학교 화학공학과, *프라운호퍼-IFAM, **부산대학교 기계공학부
(2008년 10월 14일 접수, 2008년 12월 10일 수정, 2009년 1월 13일 채택)

Improvement in Adhesion Properties of Epoxy/Polyamide/MPD Reactive Blends by means of AP Plasma Treatment and Morphological Tuning

Hyun-Woo Song, Hak-Su Kang, Won-Ho Kim, Stephan Marzi*, Byung-Min Kim**, and Youngson Choe†

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 609–735, Korea

*LS-DYNA Simulations Group, Fraunhofer-IFAM, Bremen, Germany

**Department of Mechanical Engineering, Pusan National University, Busan 609–735, Korea

(Received October 14, 2008; Revised December 10, 2008; Accepted January 13, 2009)

초록: 본 연구에서는 에폭시(DGEBA)/폴리아미드/MPD 반응성 블렌드의 폴리아미드 함량에 따른 블렌드계의 형태학적 특징 및 기계적 물성에 대해 고찰하였다. 본 블렌드계의 경화거동은 DSC, 기계적 강도는 UTM, 형태학적 특징 변화는 SEM을 사용하여 관찰하였다. 에폭시와의 상용성이 우수한 폴리아미드를 선택하여 0~30 phr까지 함량을 조절하였으며, 경화 반응을 위해 170 °C의 온도에서 30분간 유지하였다. 에폭시/폴리아미드/MPD 블렌드계에서 폴리아미드의 함량에 따른 경화 반응에서는 시작 온도와 최대 발열 온도가 큰 변화를 보이지 않았다. 이것은 에폭시와의 상용성이 우수한 폴리아미드에 의해 경화 반응이 거의 방해받지 않았음을 보여 준다. 대체적으로 상용성이 우수한 폴리아미드 분산상의 크기는 100–300 nm로써 매우 작았으며, 폴리아미드 함량이 20 phr일 때 폴리아미드 분산상의 경계면 구분이 어려워지고 co-continuous한 분산상이 관찰되었다. 상압 플라즈마 표면처리에 따라 표면 자유 에너지의 증가에 의해 접착력에서 약 20%의 향상 효과를 보였으며, 폴리아미드의 함량이 20 phr일 때 co-continuous한 분산상에 의해 약 50%의 접착력 향상 효과가 있었다. 이것은 시편의 표면처리와 블렌드계의 형태학적 조절을 동시에 고려하면서 구조용 접착제에서 강인성을 확보함과 동시에 우수한 접착력 향상을 기대할 수 있음을 보여 준다.

Abstract: The morphology and mechanical properties of epoxy/polyamide/MPD reactive blends with various amount of polyamide were investigated. The cure behaviors, mechanical strengths, and morphological changes of the epoxy blend systems were analyzed by using DSC, UTM, and SEM, respectively. The amount of high soluble polyamide in epoxy ranged from 0 to 30 phr, and the cure reaction occurred at 170°C for 30 min. The start and maximum exothermic temperature in heat flows during cure reactions appeared at almost same temperature, indicating that soluble polyamide could rarely hinder the cure reactions. From the SEM images, it was found that the size of separated-phase was very fine about 100–300 nm, and at 20 phr of polyamide the boundary of separated-phase was unclear and the phase revealed co-continuous. By AP plasma treatment of specimen surface, the adhesion strength was increased by 20% due to enhanced surface free energy. By blending 20 phr of polyamide with epoxy, the adhesion strength was increased by 50% due to co-continuous phase in morphology. By considering the surface treatment of specimen and morphological tuning of the blends, it can be expected that the improvement in toughness and excellent adhesion strength can be achieved in structural adhesive systems.

Keywords: epoxy, polyamide, AP plasma treatment, structural adhesive, morphology.

서 론

에폭시 수지는 특정 온도에서 일어나는 경화 반응에 의해 본래의 선상구조에서 3차원 망상구조로 변하는 대표적인 열경화성 수지이며, 높

은 가교 밀도를 형성할 수 있어서 대체적으로 일반적인 열가소성 수지에서는 볼 수 없는 매우 강직한 기계적 물성을 가진다. 에폭시 수지는 고강도 탄소 섬유와 같은 강인화제를 도입하여 고강도이면서 초경량의 구조재료인 복합재료의 주재료가 된다.^{1–4} 또한, 에폭시 수지는 금속 재료와의 접착성이 우수하여 구조물용 접착제로도 적용되고 있으며, 최근에는 전단 접착력이 향상되고 저온의 환경에서도 기계적 물성

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: choe@pusan.ac.kr

이 일정 부분 유지되는 구조물용 접착제가 연구되고 있다. 이러한 구조물용 접착제로 사용되기 위해서는 에폭시 수지가 가지는 본래의 강직한 성질을 강인한 성질로 바꿀 필요가 있다. 이를 위하여 일반적으로 열가소성수지 및 고무 계열의 수지를 에폭시계에 도입하여 강인한 성질인 강인성(toughness)을 부여하게 된다.⁵⁻⁸

대표적인 에폭시 수지로는 2관능성 수지인 diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA)이 있으며, 경우에 따라서 수지의 가교 밀도를 높이기 위하여 4관능성 에폭시 수지인 tetraglycidyl diamine diphenyl methane (TGDDM)을 사용하기도 한다. 4관능성 수지인 TGDDM의 도입으로 가교 밀도를 적절하게 높여 기계적 및 열적 특성을 향상시킬 수 있다. 그러나, TGDDM계는 높은 가교밀도로 인해서 순간적인 충격에 매우 취약하기 때문에 DGEBA계와 혼합하여 사용하기도 하며, 단독으로 사용할 경우 재료의 강직성을 개선하기 위하여 강인화제(toughening agent)를 사용하게 된다.⁹⁻¹⁶ 그러나, TGDDM계 에폭시 수지는 저온에서 기계적 물성이 취약하여 구조물용 접착제에 적용하기 어렵다. 에폭시 수지의 취약한 충격 또는 저온 특성을 개선하기 위하여 저온에서도 강인성을 유지하게 하는 강인화제를 도입하게 된다. 에폭시계를 강인화하기 위해 주로 에폭시 수지와 블렌딩하여 사용하게 되는데, 고무를 사용하는 방법이 가장 성공적인 방법의 하나로서 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나, 우수한 강인성 효과에 반하여 고무 첨가제의 사용에 의한 낮은 유리전이온도, 낮은 열분해온도 및 기계적 물성 저하로 인하여 새로운 강인화제에 대한 연구가 요구되어 왔다. 이에 열가소성 고분자들에 대한 많은 연구가 진행되었는데, 열가소성 고분자를 첨가함으로써 수지의 강인성 향상은 물론 열분해 및 기계적 특성 저하가 작은 장점이 있다고 알려져 있다. 최근에는 고성능 열가소성 고분자인 polyethersulfone, polyetherimide, polycarbonate, polyimide, polyamide 등을 사용한 연구들이 활발히 진행되고 있다.¹⁷⁻²⁰ 그러나, 열가소성 고분자의 높은 분자량으로 인하여 에폭시와의 상용성이 미흡할 경우 경화 반응 시에 상이 분리되면서 분산상을 가지게 되는데 이 때 분산상의 경계면이 뚜렷하게 나타난다. 이러한 경향은 저온 환경에서 충격 특성과 전단 접착력 향상을 기대하기 어렵다. 따라서, 저온에서의 기계적 물성을 향상시키기 위하여 섬세한 강인화제의 선택과 형태학적인 특징 조절이 요구된다.

그리고, 시편의 표면처리를 위하여 적용된 상압 플라즈마 표면처리에 의하여 대부분의 물질에서 표면 자유 에너지의 증가가 확인되고, 이로 인하여 표면에서의 젖음성(wettability)이 촉진되어 접착제에 의한 접착력이 증가하는 효과를 기대할 수 있다. 또한, 대부분의 상압 플라즈마 표면처리에서 표면이 활성화되며, 어떤 경우에는 새로운 산소를 함유하는 반응성기 또는 관능성기의 생성으로 표면이 화학적으로 개질되는 경우도 있다. 표면의 활성화에는 주로 산소가 기여하게 되며, 이러한 경우 표면에서의 산소 농도가 대기 기준보다 높은 30 wt% 정도로 측정될 수도 있다. 고분자 물질의 경우에는, 플라즈마에 의해서 표면에서 산소에 의한 반응이 일어나서 표면 토폴로지에도 영향을 준다. 즉, 표면이 거칠게 되어 접착제와의 접촉 면적이 증가되어 접착력 향상의 효과를 기대할 수 있다.²¹⁻²⁴ 금속 물질의 경우에는 표면 형태학적 특징 변화는 관찰되지 않지만 표면 자유 에너지의 증가로 표면에서의 젖음성이 향상되어 접착력 향상 효과를 기대할 수 있으며, 전단 및 T-peel 강도 측정을 통하여 접착력 향상 효과를 평가할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 에폭시 수지로는 2관능성 수지인 DGEBA를

사용하고, 강인성과 접착력 향상을 위하여 알코올에 용해성을 가지는 상용 폴리아미드를 사용하여 에폭시/폴리아미드/m-phenylene diamine (MPD) 블렌드계를 제조하였으며 폴리아미드의 함량에 따른 형태학적 특징 및 기계적 물성을 고찰하였다. 또한, 표면에서의 전단 접착력 향상을 위하여 상압 플라즈마를 이용하여 표면처리를 하였다.

실 험

재료. 본 실험에서 에폭시 수지는 DEGBA 형으로 2관능성인 에폭시 수지로서 국도화학의 YD-128(DGEBA, E.E.W=184~190 g/eq.)을 사용하였으며, 에폭시 수지의 강인성을 향상시킬 목적의 강인화제로는 카프로락탐, hexamethylene diamine, adipic acid 등을 공중합하여 알코올에 용해성을 가지는 폴리아미드(Dupont 및 Henkel: 연화점 130~150 °C)를 구성 성분으로 하는 다성분계 폴리아미드 블렌드를 사용하였다. 이 다성분계 폴리아미드 블렌드는 액상인 에폭시 수지에도 용해성을 가진다. 그리고, 에폭시의 경화제로는 Aldrich사의 특급시약인 m-phenylene diamine(MPD)를 사용하였다. 에폭시 수지, 폴리아미드 블렌드 구성 성분 및 경화제의 화학구조식은 Figure 1에 나타내었다.

에폭시 블렌드계 제조. 본 실험에서는 에폭시 수지와 상용성이 우수한 폴리아미드 수지(다성분계 폴리아미드 블렌드)의 함량을 DGEBA 에폭시 수지에 대하여 각각 0, 5, 10, 20 그리고 30 phr로 변화시켜 약 180 °C에서 혼합하여 제조하였다. 또한, 경화제로 사용된 MPD는 볼밀을 사용하여 1~2 μm의 고운 입자상으로 만들어 사용하였다. 당량비로 준비한 MPD를 예열된 에폭시와 혼합하여 오븐에서 170 °C로 30분간 반응시켰다.

경화 반응 관찰 및 주사전자 현미경 분석. 제조된 에폭시/폴리아미드/MPD 블렌드의 경화 반응에 따른 경화거동을 측정하기 위해서 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter, DSC: Perkin-Elmer Phsis-1)를 사용하였으며 시료 100 mg을 알루미늄 pan에 넣고 승온 속도는 10 °C/min 로, 상온에서부터 200 °C의 온도 범위에서 실행하였다. 그리고, 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM, Phillips XL30)을 이용하여 시편의 파단면에서 나타나는 모폴로지를 조사하였다. 시편은 액체질소로 동결(-196 °C)한 후 파괴하여 파단면을 gold-coating한 후 5.0 kV의 전압조건에서 관찰하였다.

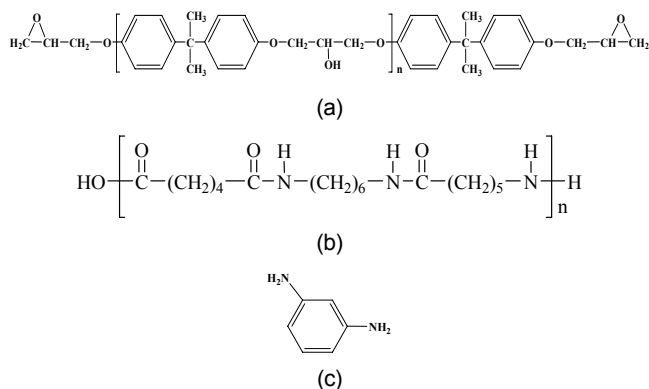


Figure 1. Chemical structures of diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) (a); component of soluble polyamide blend(b); m-phenylene diamine (MPD) (c).

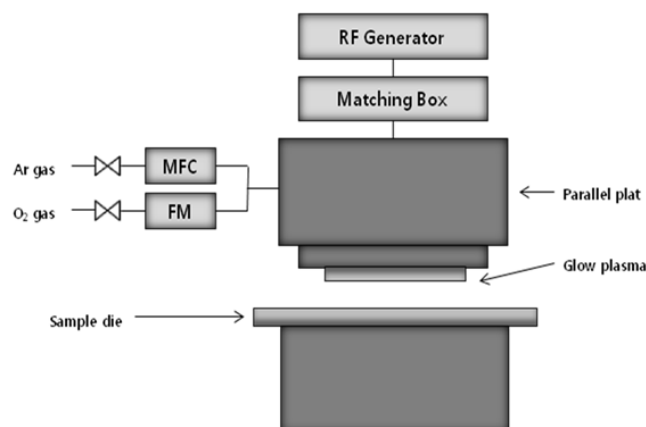


Figure 2. Schematic diagram of atmospheric pressure plasma system.

상압 플라즈마 표면처리. 시편의 전단 접착력 향상을 위한 표면처리를 수행하기 위하여 상온, 상압에서 운전되는 Plasmart사의 Atoms Lab Lite 상압 플라즈마 장치를 사용하였으며, Figure 2에 개략도를 보였다. 주파수 13.56 MHz, 출력 300 W로 설정한 후 표면 개질을 하고자 하는 시편을 100×25 mm의 크기로 재단한 뒤 sample die에 놓고 시료표면과 플라즈마 방전관부의 거리를 약 3 mm로 유지하면서 표면처리를 하였다. 아르곤과 산소 유입량은 본 연구에서 사용된 상압 플라즈마 발생기의 안정된 출력을 유지할 수 있는 500, 5 sccm (standard cubic centimeter per minute)으로 각각 유지하였다. 또한, 표면처리 시간을 0~200초까지 다양하게 변화시키면서 표면 접촉각 변화를 관찰하였으며, 표면 접촉각은 표면 위에 액적의 형상을 표면 접촉각 측정기를 통해 분석하고 이에 따른 표면자유에너지를 계산하였다.

기계적 물성. 본 에폭시 블렌드계의 기계적 물성 특성을 알아보기 위해서 구조용 접착제에서 가장 중요시되는 lap shear 강도와 T-peel 강도를 측정하였다. 시편의 재질은 SPRC 440이며, 시편의 표면을 아세톤으로 세정한 후 상압 플라즈마 표면처리를 거친 후 에폭시계 접착제를 시편의 표면에 도포하여 오븐에서 170 °C로 30분간 접착하여 제조한 시편을 전단(lap shear) 강도, T-peel 강도 측정을 위하여 각각 ASTM D 1002과 ASTM D 1876-01에 준하여 UTM(United Test Machine, Instron Series IX)을 사용하여 측정하였다.²⁵

결과 및 토론

폴리아미드 함량 변화에 따른 블렌드계의 경화 반응 관찰. 에폭시 수지와 불용성인 일반적인 나일론 계열과 달리 본 연구에서 사용된 폴리아미드는 에폭시와의 상용성이 고려되어 합성 제조된 상용 폴리아미드이다. 상용성이 개선된 폴리아미드를 포함하는 에폭시/폴리아미드 블렌드계는 온도를 약 180 °C까지 상승시키면서 균일한 액상으로 만든다. 경화제가 첨가된 에폭시/폴리아미드/MPD 블렌드계의 경화 반응을 DSC를 이용하여 관찰한 결과를 Figure 3에 나타내었다. DSC를 이용하면 경화 반응에 의한 열흐름 피크 형상으로부터 에폭시 경화 반응의 경향과 반응 시작 온도 및 종결 온도를 알 수 있다. DSC 결과에 의하면 경화 반응은 발열하는 반응이며, 폴리아미드의 함량이 증가할수록

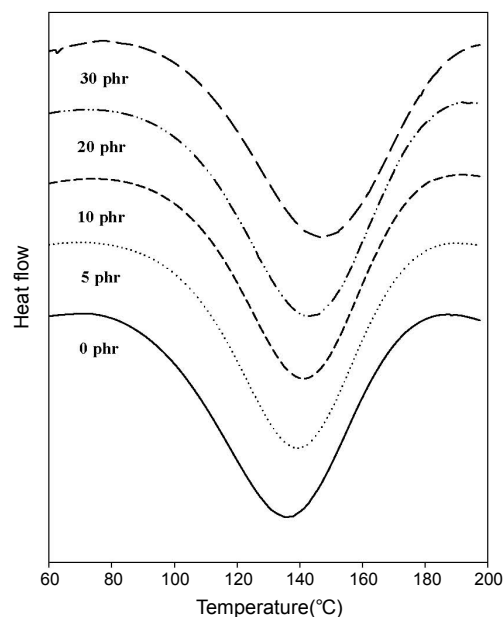


Figure 3. DSC thermograms of epoxy/polyamide/MPD reactive blends with various contents of polyamide.

발열 반응의 시작 온도와 최대 발열 온도²⁶ 거의 일정하게 유지하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 에폭시/나일론 블렌드계에서의 경화 반응은 조성에 매우 의존적이며 나일론 함량이 증가하면서 최대 발열 온도가 급격하게 감소하게 된다.²⁷ 이러한 현상은 에폭시와의 상용성이 없는 나일론 분산상이 에폭시의 발열 반응을 방해하여 발열 온도가 낮아지게 된다. 그러나, 본 블렌드계에서는 폴리아미드 함량에 따른 발열 온도의 급격한 감소가 관찰되지 않는다. 이것은 본 연구에 사용된 폴리아미드와 에폭시 수지간의 상용성으로 인하여 액상 상태에서 경화제의 확산을 방해하는 요소가 적어 수월하게 반응이 일어날 수 있음을 의미한다. 폴리아미드 함량에 따라서 경화 반응 경향의 변화가 적을 경우 접착제로 사용되는 에폭시 블렌드계를 실제 공정에서 경화 반응 특성을 어느 정도 유지하면서도 에폭시/폴리아미드 블렌드 비를 수월하게 조절할 수 있어 적용의 용이성이 있다고 판단된다.

형태학적 특징 관찰. 에폭시/폴리아미드/MPD 블렌드계의 형태학적 특징을 SEM을 이용하여 관찰하였으며, Figure 4에 에폭시 블렌드계를 구성하는 폴리아미드의 함량을 0 phr에서 30 phr까지 증가시키면서 나타난 형태학적 특징을 보여 주고 있다. 폴리아미드의 함량이 5와 10 phr일 경우를 보면 폴리아미드 분산상의 분산된 정도가 매우 균일하고 분산상의 크기 또한 균일하여 5 phr인 경우 100~200 nm의 크기를 보이며, 10 phr인 경우 200~300 nm의 크기를 보여 준다. 이것은 일반적인 폴리아미드를 사용한 에폭시계에서 보이는 분산상의 크기보다 매우 작은 것으로 상용성이 우수한 폴리아미드를 도입하였기 때문인 것으로 판단된다. 그러나, 폴리아미드의 함량이 20 phr 경우에는 폴리아미드와 에폭시 상과의 구분이 어렵고 두 상의 경계면이 뚜렷하지 않으면서 일정한 크기를 가지는 co-continuous한 분산상이 관찰된다. 희미한 경계면으로 둘러 쌓인 경계면의 크기는 약 300~400 nm 크기로 상대적으로 큰 분산상을 보이고 있으며, 분산상의 형태도 구형이 아닌 불규칙한 형상을 보인다. 폴리아미드의 함량이 30 phr 경우에는 폴리아미드와 에폭시 상의 불규칙한 경계면이 관찰되며, 크기는 200~600

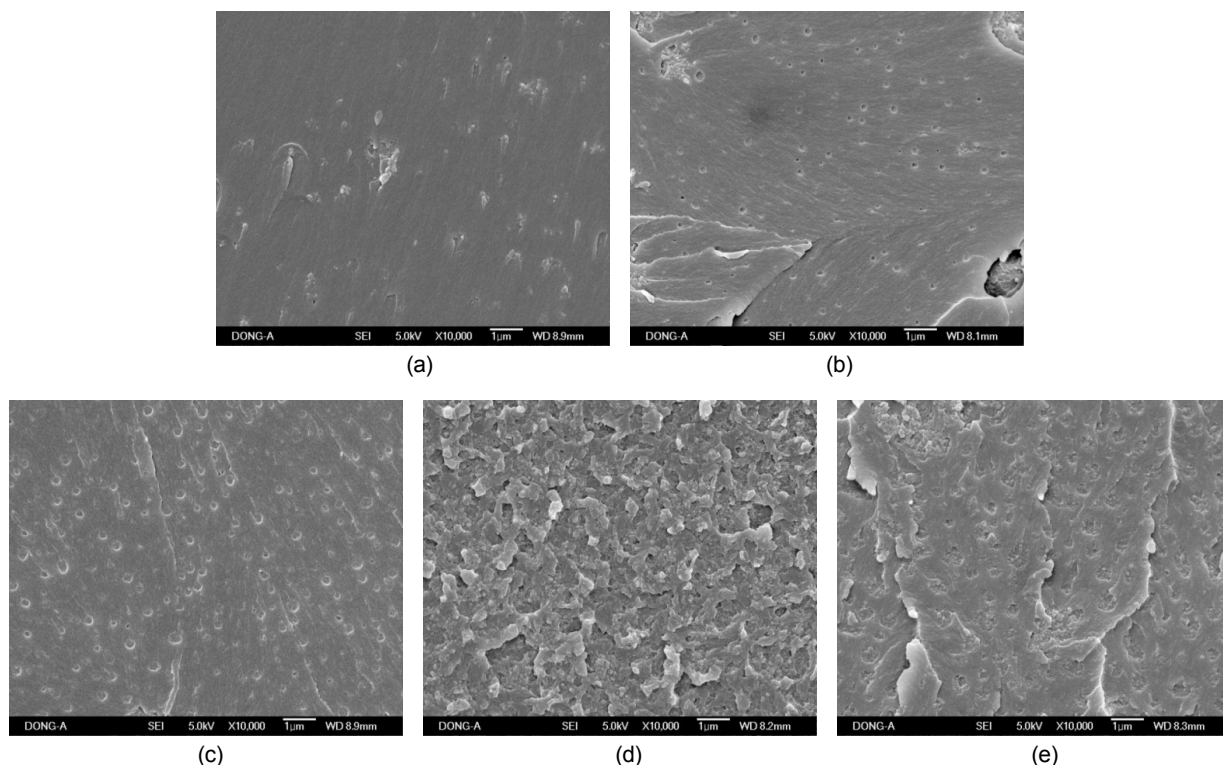


Figure 4. SEM images of epoxy/polyamide/MPD reactive blends with 0 phr (a); 5 phr (b); 10 phr (c); 20 phr (d); 30 phr (e) content of polyamide.

nm이다. 일반적인 에폭시/폴리아미드 블렌드계의 폴리아미드 분산상은 폴리아미드의 함량이 증가함에 따라 폴리아미드 분산상의 크기는 일정하게 유지되면서 더욱 조밀하게 분산상이 분포되는 경향을 보여 준다. 그러나, 본 연구에서는 폴리아미드의 분산상의 크기가 조금씩 커지면서 조밀하게 분산상이 분포되는 경향을 보이고 있다. 에폭시 블렌드계에서 분산상의 경계면 구분이 어려워지고 co-continuous한 분산상이 관찰되는 경우는 주로 경화촉진제를 사용하였을 경우 경화제와의 반응보다 경화촉진제에 의한 반응이 먼저 일어나,^{15,16} 반응에 참여한 일부 열가소성 수지가 열가소성 수지 분산상으로 확산 이동되는 과정이 제약을 받아 나타나는 결과로 경계면이 불분명하여 진다. 이와 동일한 현상은 반응성 말단기로 치환된 열가소성 수지를 에폭시 수지와 블렌드계를 만들었을 때도 나타날 수 있다.²⁶⁻²⁸ 일반적인 열가소성 수지를 함유하는 에폭시계에서 보이는 분산상의 크기는 수 μm 에서 수십 μm 의 크기를 가진다. 본 연구에서도 폴리아미드 함량이 많아지는 20 phr 이상에서 분산상의 경계면 구분이 어려워지는 상이 관찰되는데 폴리아미드의 확산이 방해받기 일어난 현상으로 판단된다. 그러나, 본 연구에서의 특이한 점은 상용성이 개선된 폴리아미드의 선택으로 분산상의 크기가 100–400 nm로 문헌에 보고된 에폭시 블렌드계에 비하여 매우 작은 크기로 분산된다는 것이다. 이러한 형태학적인 특징을 가지는 에폭시 블렌드계가 보이는 접착력 특성을 고찰하고자 한다.

상압 플라즈마 표면처리. 시편의 표면에 있는 오염물을 용제를 사용하여 제거한 후 전단 접착력 향상을 위하여 상압 플라즈마를 사용한 표면처리를 수행하였다. 표면처리 시간을 0, 50, 100, 150, 200 초로 각각 정하여 플라즈마에 노출시킨 후 이온 제거 증류수와 다이오드메테인을 사용하여 표면 접촉각 변화를 관찰하여 Owen 등이²⁹ 제

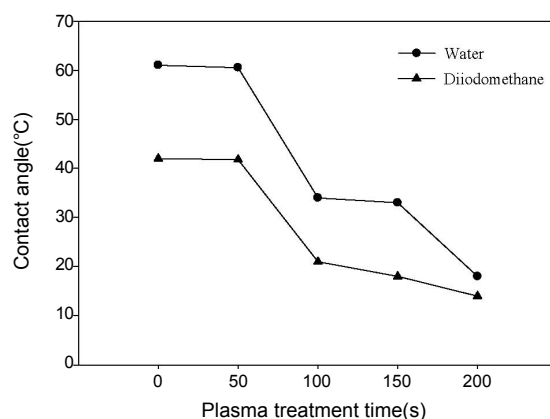


Figure 5. Changes of contact angle after plasma surface treatment with various exposure time.

안한 방법을 사용하여 표면 자유 에너지를 제시하였다. 플라즈마 표면에 따른 접촉각 변화를 Figure 5에 나타내었으며 이에 따른 표면 자유 에너지 변화를 Figure 6에 보였다. 플라즈마 처리 50초까지는 접촉각의 크기 변화가 없었으며 100초 이후부터는 접촉각의 크기가 급격하게 떨어 졌다. 접촉각의 크기 변화는 표면의 표면 자유 에너지의 크기와 절대적인 관계가 있으며, 접촉각의 크기가 작을수록 표면에서의 표면 자유 에너지 크기는 비례하여 커진다. 플라즈마에 의하여 생성된 산소 이온이 표면에 강하게 흡착되어 이 산소 이온은 강한 극성을 가지고 있어 표면에서의 에너지 증가를 초래한다. 표면 자유 에너지의 증가는 접착제의 접착 능력 향상에 중요한 역할을 하는데 그것은 표면에서 접

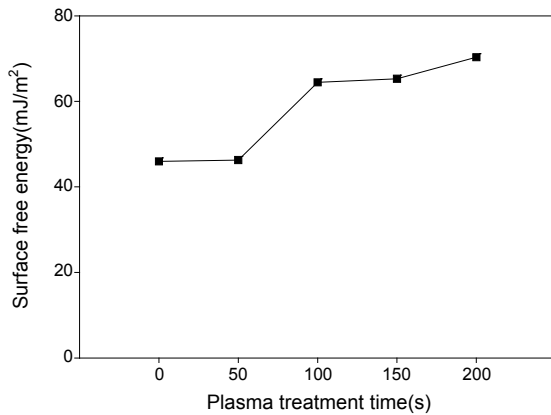


Figure 6. Changes of surface free energy after plasma surface treatment with various exposure time.

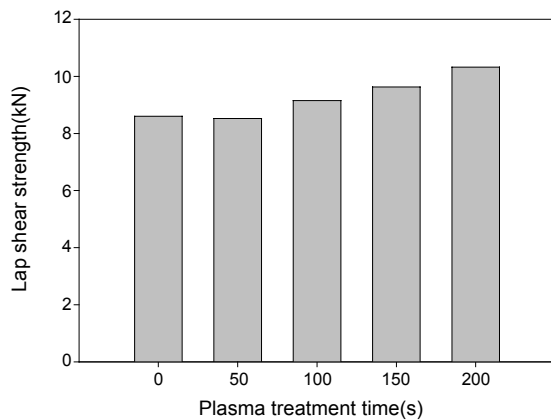


Figure 7. Lap shear strengths of epoxy/polyamide 20 phr/MPD blends with various times of AP plasma surface treatment.

착제의 젖음성을 획기적으로 향상시키는 효과가 있기 때문이다. 또한, 본 과제에서 사용된 시편의 재질은 고강도 강판으로서 상압 플라즈마 처리에 의한 표면 형상의 변화는 관찰되지 않았다.

블렌드계의 접착력 측정. 상압 플라즈마 표면처리를 수행한 후 에폭시/폴리아미드/MPD 반응성 블렌드계에 전단 강도 값을 Figure 7에 나타내었다. 플라즈마 표면처리에 의하여 표면처리를 하지 않은 경우보다 약 20%의 전단 강도 향상을 보였다. 이것은 플라즈마 표면처리에 의한 표면 자유 에너지 및 젖음성 향상이 접착 강도에 직접적으로 영향을 주었음을 나타낸다. 에폭시 블렌드계에서 폴리아미드의 함량 별로 측정된 전단 강도의 변화를 Figure 8에 나타내었다. 결과에서 보듯이 폴리아미드 함량이 20 phr에서 가장 높은 전단 강도 값을 보였다. 이것은 에폭시 블렌드계의 형태학적 특성에 기반하는 것으로 판단되며, 폴리아미드의 함량이 20 phr에서 에폭시와 폴리아미드의 경계면이 구분이 모호한 분산상 즉, co-continuous 상을 갖게 되는데 이러한 상에서 가장 높은 기계적 물성을 기대할 수 있는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 T-peel 강도 측정 결과에서도 뚜렷하게 나타나는데 결과를 Figure 9에 보였다. 폴리아미드의 함량이 20 phr에서 가장 높은 T-peel 강도 값을 나타내었다. 결과적으로 구조용 접착제의 적용 면에서 플라즈마 표면처리는 약 20%의 접착력 향상을 기대할 수 있었으며, co-continuous 상을 갖는 형태학적 특성으로 조절하여 약 50%까지

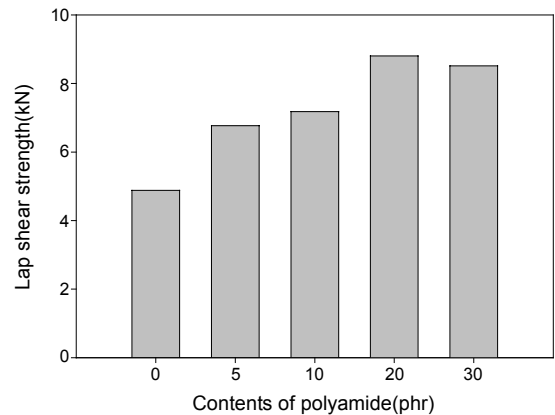


Figure 8. Lap shear strengths of epoxy/polyamide/MPD reactive blends with various contents of polyamide.

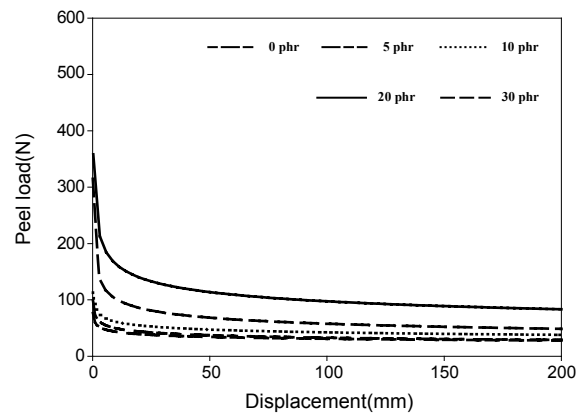


Figure 9. T-peel strengths of epoxy/polyamide/MPD reactive blends with various contents of polyamide.

의 접착력 향상을 기대할 수 있었다. 이렇게 표면처리와 형태학적 조절을 동시에 고려함으로써 열가소성 수지의 첨가에 의하여 기본적으로 얻어지는 강인성을 확보함과 동시에 상당한 접착력 향상을 기대할 수 있다고 판단된다.

결론

에폭시/폴리아미드/MPD 블렌드계에서 폴리아미드의 함량 변화에 따른 반응 시작 온도 및 최대 발열 온도가 거의 일정하였으며, 이것은 상용성이 우수한 폴리아미드가 경화 반응 시에 경화제인 MPD의 확산을 방해하는 요소가 적은 것에 기인한다. 따라서, 경화 반응 조건을 유지하면서 폴리아미드의 함량을 변화시킬 수 있다. 형태학적 특징 측면에서 보면, 폴리아미드 함량이 20 phr에서 co-continuous 상이 관찰되며, 이 조건에서 접착력을 측정하였을 때 가장 우수한 전단 강도 및 T-peel 강도 값을 보였다. 또한, 적절한 상압 플라즈마 표면처리에 의한 표면 자유 에너지 증가와 이에 따른 젖음성 향상에 의해 접착력이 약 20% 까지 향상될 수 있었다. 표면처리와 열가소성 수지 첨가에 의한 형태학적 조절을 동시에 고려하면 구조용 접착제에서 강인성을 확보함과 동시에 우수한 접착력 향상을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 2008년도 국제과학기술협력재단(K206 0100004-08E0100-00430)과 교육과학기술부와 한국산업기술 재단의 지역혁신 인력양성 사업으로 수행된 연구결과임.

참 고 문 헌

1. C. C. Su, E. M. Woo, and Y. P. Huang, *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 1 (2005).
2. J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, and R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers, Plastics Engineering Series/64*, Marcel-Dekker Inc., New York, p. 226 (2002).
3. D. G. Kim, S. Y. Park, and C. R. Park, *Polymer(Korea)*, **24**, 58 (2000).
4. S. G. Prologo, M. Buron, and J. Rodriguez, *J. Therm. Anal. Cal.*, **87**, 269 (2007).
5. C. Arribas, R. M. Masagosa, C. Salom, E. Arévalo, S. G. Prolongo, and M. G. Prolongo, *J. Therm. Anal. Cal.*, **86**, 693 (2006).
6. C. B. Bucknall, C. M. Gomez, and I. Quitard, *Polymer*, **35**, 353 (1994).
7. C. B. Bucknall and I. K. Partridge, *Polymer*, **24**, 639 (1983).
8. B. S. Kim, T. China, and T. Inoue, *Polymer*, **36**, 43 (1995).
9. R. W. Venderbosch, H. E. H. Meijer, and P. J. Lemstra, *Polymer*, **35**, 4349 (1994).
10. A. Bonnet, J. P. Pascault, H. Sautereau, M. Taha, and Y. Camberlin, *Macromolecules*, **32**, 8517 (1999).
11. R. W. Venderbosch, H. E. H. Meijer, and P. J. Lemstra, *Polymer*, **36**, 1167 (1995).
12. B. S. Kim, D. S. Lee, and S. W. Hyun, *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 449 (2001).
13. Y. C. Kim, S. J. Park, and S. R. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 960 (1997).
14. S. H. Park, T. V. Phuong, H. W. Song, K. N. Park, B. M. Kim, and Y. Choe, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 471 (2008).
15. S. D. Lee, B. H. An, K. K. Lee, and W. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **5**, 640 (2004).
16. Z. Zhong and Q. Guo, *Polymer*, **39**, 3451 (1998).
17. M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff, and U. Lommatzsch, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **24**, 171 (2004).
18. Y. C. Chen and W. Y. Chiu, *Polymer*, **42**, 5439 (2001).
19. S. J. Kim, K. Y. Huh, J. R. Lee, Y. T. Hong, and K. Y. Choi, *Polymer(Korea)*, **26**, 599 (2002).
20. S. D. Lee, B. H. Ahn, K. G. Lee, and W. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 646 (2004).
21. M. Y. Kim, W. H. Kim, Y. Choe, J. M. Park, and I. S. Park, *Polym. Int.*, **51**, 1353 (2002).
22. W. H. Kim, Y. Choe, J. O. Beak, and D. H. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **22**, 755 (2005).
23. W. H. Kim, Y. Choe, D. H. Kim, M. Y. Kim, and S. C. Hwang, *J. Chem. Eng. Japan*, **38**, 623 (2005).
24. Y. Choe and W. H. Kim, *Macromol. Res.*, **10**, 259 (2002).
25. ASTM D1002 edition, ASTM International (2005).
26. M. D. Green, F. J. Guild, and R. D. Adams, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **81**, 22 (2002).
27. E. Liston, L. Martinu, and M. R. Wertheimer, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **7**, 1091 (1993).
28. S. Tang, O. J. Kwon, N. Lu, and H. S. Choi, *Sur. Coat. Technol.*, **195**, 298 (2005).
29. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1791 (1969).