

복합화약 원료들간의 표면특성 해석

Analysis of surface interaction between filler and binder of PBXs

심 정 섭*

Shim, Jung-Seob

ABSTRACT

Plastic bonded explosive(PBX) is mainly composed of the nitramine-polymer compositions. PBX is characterized by high velocity and pressure of detonation, low vulnerability and good thermal stability. Many important applications of PBX require the good adhesion between nitramine crystals and the binder. For PBXs as well as propellants, where good mechanical properties are of great importance, dewetting therefore must be prevented by strong adhesion between filler-binder. Adhesion depends on surface characteristics of filler and binder. In order to design for better adhesion, an understanding of the surface properties of explosive and binder is required.

The surface free energies are calculated from contact angle values by the method of Kaelble. Critical surface tension of solids are calculated by Zisman plot. Critical surface tension is a useful parameter for characterizing the wettability of solid surface. In this study, HMX and 3 kinds of copolymers are selected, since they are widely used in many plastic bonded explosives. The technical objective of this investigation is to predict the interaction between filler and binder from their surface free energies.

Keyword : Surface free energy, Explosives(PBXs), Mechanical properties

1. Introduction

복합화약은 용융화약의 문제점을 개선, 보완하여 무기체계에 적용시 취약성을 개선하고자 고분자 재료와 함께 개발되기 시작하여 현재는 주조, 압축 및 압출형 복합화약이 개발되어 정밀무기체계의 주/보조 장약으로 사용되고 있다. 복합화약은 HMX, RDX 등 결정상의 활성 고폭화약을 고분자 물질과 혼합하여 성형

하는 화약 조성으로서 용융화약에 비하여 열적, 기계적 성질이 우수하며, 속, 고속의 탄자/파편의 충돌, 화재 등 제반 위협요소에 대한 취약성이 개선된 특징을 가질 뿐만 아니라 무기체계의 용도에 따라 성능을 조절할 수 있는 특징을 갖는다.

복합화약 조성개발에 있어서 가장 문제가 되는 것은 결합계로부터 활성충전재의 분리(dewetting) 현상이다. 니트로아민계의 원료화약과 고분자 결합제간의 결합이 약한 시스템의 경우 외부로부터 응력을 받으면 결합계로부터 활성충전재의 분리가 쉽게 일어

* 국방과학연구소 연구원

나며, 이러한 현상은 복합화약의 기계적 물성을 현격하게 저하시키는 물론 성능(performance) 및 감도(sensitivity)에도 영향을 미친다. 결합체계로부터 활성충전재가 분리됨으로써 기공(void)이 생성되는데 이러한 기공들은 복합화약이 기계적 충격(impact)이나 충격파(shockwave)에 의해 단열압축(adiabatic compression)될 때 기폭역할을 하게된다. 따라서 기계적 물성이 중요한 역할을 하는 복합화약이나 추진제의 조성개발을 위해서는 활성충전재와 고분자 결합체간의 결합력을 증대시켜서, 결합체계로부터 활성충전재가 분리되는 현상을 억제하여야하며, 위와 같은 현상은 원료물질간의 표면에너지를 측정하여 결합력을 예측함으로써 설계가 가능하다[1-2].

본 연구에서는 복합화약의 원료화약으로 널리 사용되고 있는 HMX와 압축형 복합화약에 현재 사용되고 있는 copolymer 3종을 선정하였다. 활성충전재와 결합체의 접촉각을 Wicking method와 Wilhelmy plate method로 측정하였으며, Zisman plot을 이용하여 임계표면장력(critical surface tension)을 구하였는데 임계표면장력은 고체 표면의 젖음성을 해석하는데 중요한 인자이다. 접촉각 측정 결과로부터 Kaelble equation을 사용하여 표면자유에너지와 계면에너지를 계산하였으며, 이들 값으로부터 HMX계열 복합화약의 상호 계면력을 비교하였다.

2. 이론

2.1. 접촉각 측정[3-4]

고분자 결합체의 접촉각 측정은 식(1)의 Wilhelmy method을 사용하였으며, 이 방법은 flat plates 나 filaments의 static 또는 dynamic contact angle 측정에 가장 유용하게 사용되는 방법이다.

Thin plate에 작용하는 힘은 수직적으로나 부분적으로 액체에 침적하였을 때는 (1)식을 사용하며, $\rho \gamma \cos \theta$ 항은 plate를 지탱하는 액체의 무게이고 ρgAd 는 부력보정항이다. Plate의 끝이 정확하게 액체표면에 접촉하게 되면 (2)식을 사용하는데 여기서 부력보정항은 0이다.

$$F = p\gamma \cos \theta - \rho gAd \quad (1)$$

$$F_o = p\gamma \cos \theta \quad (at \ d=0) \quad (2)$$

Wicking방법은 고체의 충전층 내 빈 공간을 통하여 상승하는 액체의 모세관 오름속도를 결정함으로써 분체와 액체의 접촉각 측정에 사용되는데, capillary를 통과하는 newtonian fluid가 층류흐름(laminar flow)이라고 가정하면 유체의 평균 선속도(average linear velocity) \bar{v} 는 (3)식과 같이 표현된다.

$$v = \frac{R_D^2}{8\eta} \frac{\Delta P}{l} \quad (3)$$

(3)식에서 ΔP 는 capillary pressure 와 hydrostatic pressure의 합이므로 (4)식과 같이 다시 쓸 수 있으며,

$$\frac{dh}{dt} = \frac{R_D^2}{8\eta h} \left[\frac{2\gamma_L \cos \theta}{R_s} \pm \rho gh \right] \quad (4)$$

초기에 hydrostatic pressure는 무시하고 $r=R_D^2/R_s$ 라고 하여 (4)식을 적분하면 (5)식을 얻을 수 있다.

$$h^2 = \frac{k\gamma_L \cos \theta}{2\eta} t \quad (5)$$

(5)식을 Washburn식이라 하며 여기서 경계조건

(boundary condition)은 $t=0$ 일 때 $h=0$ 이다.

충전관에서 solvent 가 흡착된 높이는 흡착량 m 를 사용 (6)식과 같이 쓸 수 있으며

$$m = \varepsilon \cdot \rho \cdot \pi \cdot R^2 \cdot h \quad (6)$$

여기서, ε 는 column에 충전된 분체의 porosity 이며 R 은 충전관의 내부 반경이다. 그러므로 (7)식 및 (8)식을 얻을 수 있다.

$$m^2 = r \varepsilon^2 (\pi \cdot R^2)^2 \frac{\rho^2 \gamma_L \cos \theta}{2 \eta} t \quad (7)$$

$$m^2 = c \frac{\rho^2 \gamma_L \cos \theta}{\eta} t \quad (8)$$

2.2. 임계 표면장력

$(1 + \cos \theta)$ vs. $1/v_L^{0.5}$ plot 은 고체 고분자 표면 위에서 극성 액체의 접촉각을 사용함으로써 직선을 얻을 수 있다. 그러나, 직선은 접촉각이 액체의 극성에 강하게 의존하기 때문에 원점으로부터 큰 편차를 보이고 있다. 이런 경우 직선은 실험방정식에 의해 다음과 같이 표현된다[5].

$$1 + \cos \theta = \lambda \cdot 1/v_L^{-0.5} + \varphi \quad (9)$$

여기서, λ 와 φ 는 $(1 + \cos \theta)$ vs. $1/v_L^{0.5}$ plot에서 기울기와 절편 값이다. Spreading pressure, π_e 는 $\pi \ll v_L$ 이기 때문에 무시한다. 매개변수 λ 와 φ 는 상수 값이다. 임계표면장력 v_c 는 $\theta \rightarrow 0$ 일 때 v_L 값임으로 λ 와 φ 와의 관계를 (9)식으로부터 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\lambda = (2 - \varphi) \cdot 1/v_L^{-0.5} \quad (10)$$

2.3. 부착력

부착력(work of adhesion)은 평형상태에 있는 두 개의 bulk phases A, B를 평형상태에서 분리해 내는데 요구되는 일(work)이며 식(11)와 같이 표시할 수 있다.

$$W_A = v_A + v_B - v_{AB} = v_L(1 + \cos \theta) \quad (11)$$

여기서, W_A 는 접착일, v_A 는 A상의 표면장력, v_B 는 B상의 표면장력, v_{AB} 는 A상과 B상간의 계면장력(interfacial tension)이다.

2.4. 표면에너지

고체의 표면자유에너지(γ_s)는 다음의 식(12)으로 표현되는 Young식으로부터 고체와 액체와의 접촉각을 기본으로 하여 결정한다.

$$\gamma_s - \gamma_{SL} - \Pi_{eL} = \gamma_L \cos \theta \quad (12)$$

접촉각 측정 자료로부터 표면에너지를 계산하는 방법은 Fowkes에 의해 제안된 성분분리이론을 근거로 하여 고체와 액체의 표면자유에너지는 London 분산 힘(v^d), Debye 유도 힘(v^i), Keesom dipole-dipole 힘(v^p), 수소결합(v^h)간의 상호작용에 의해 여러 성분으로 구분된다고 하였으나, 본 연구에서는 표면에너지를 분산(v^d)과 비분산($v^n = v^i + v^p + v^h$)성분의 합으로 표현하였다. 또한 비분산(v^n)성분은 극성성분이 제일 강하기 때문에 v^p 로 표현하여 표면에너지는 v^d 와 v^p 의 합으로 나타내었다.

표면에너지는 Fowkes의 이론에 기초한 Kaelble [6]식으로 설명할 수 있으며, 기본 식은 다음과 같다.

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^d + \gamma_{LV}^p = \alpha_L^2 + \beta_L^2 \quad (13)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p = \alpha_s^2 + \beta_s^2 \quad (14)$$

$$\frac{W_A}{2\alpha_L} = \alpha_s + \beta_s(\beta_L/\alpha_L) \quad (15)$$

식(15)은 Kaelble식인데, 접촉각 및 접촉일 data를 사용하여 이식에 의해 도식하면 절편과 기울기 값으로부터 고체의 α_s , β_s 와 표면에너지를 구할 수 있다.

2.5 계면에너지

복합화약의 계면에서 작용되는 에너지는 식(16)로 계산되며, 값이 낮을수록 계면간의 부착력이 좋다고 할 수 있다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2(\gamma_{SV}^p \cdot \gamma_{LV}^p)^{\frac{1}{2}} - 2(\gamma_{SV}^d \cdot \gamma_{LV}^d)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

3. 실험방법

3.1. 액체 시료

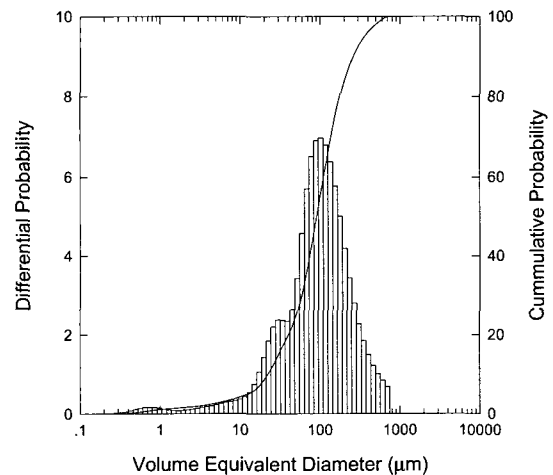
본 실험에 사용된 액체시료의 밀도, 점도, 표면장력 값을 표 1에 나타내었다. 액체 시료의 표면장력 값은 wilhelmy plate, glass capillary rise, ring method 등의 방법을 사용하여 계산되어지며, 문헌 값과 본 장비를 사용하여 계산된 값과는 ± 0.5 dynes/cm 근사한 범위 내에서 일치함을 확인 할 수 있었다. 표면장력 값은 극성(polar)과 비극성 성분(disperse)으로 구성되어 있으며 이 값이 표면에너지의 극성과 비극성 값에 영향을 미친다.

[표 1] Physical Properties of Test Liquids at 20 °C

Test liquid	Density (g/cc)	Viscosity (cP)	γ_{LV} (dyne/cm)
Water	0.997	0.97	72.8
Glycerol	1.251	1412	64.0
Formamide	1.134	3.76	58.3
Diiodomethane	3.321	2.72	50.8
Ethylene glycol	1.114	21	48.3
1-Bromo-naphthalene	1.483	4.52	44.6
Dimethyl sulfoxide	1.096	1.99	43.5
Trycresyl phosphate	1.143	2.91	40.9
N,N-dimethyl formamide	0.949	0.92	37.3
2-ethoxy ethanol	0.930	2.05	28.6
n-Hexadecane	0.773	3.09	27.6
n-Dodecane	0.749	1.51	25.4
Ethanol(abs.)	0.789	1.08	22.4

3.2. 분체(Powder)

본 연구에 사용된 원료화약은 영국 Royal Ordnance에서 제조한 평균입경이 131 μ m인 β -HMX를 선택하



[Fig. 1] Particle size distribution of HMX

였다. 화약의 입도분포 및 평균입경은 FRITCH사의 laser particle sizer로 측정하여 그림 1에 나타내었고, SEM사진을 측정하여 팔각형 모양의 형상을 하고 있음을 확인하였다. 원료화약에는 수분이 다량 포함되어 있기 때문에 진공 oven 에서 5시간 이상 건조시켜 수분을 모두 제거시켰으며, 측정하고자 하는 solvent 들도 vacuum oven 에서 진공을 통해 solvent 에 포함되어 있는 수분을 모두 제거하여 실험 오차를 줄일 수 있도록 하였다.

3.3. 결합제(Binder)

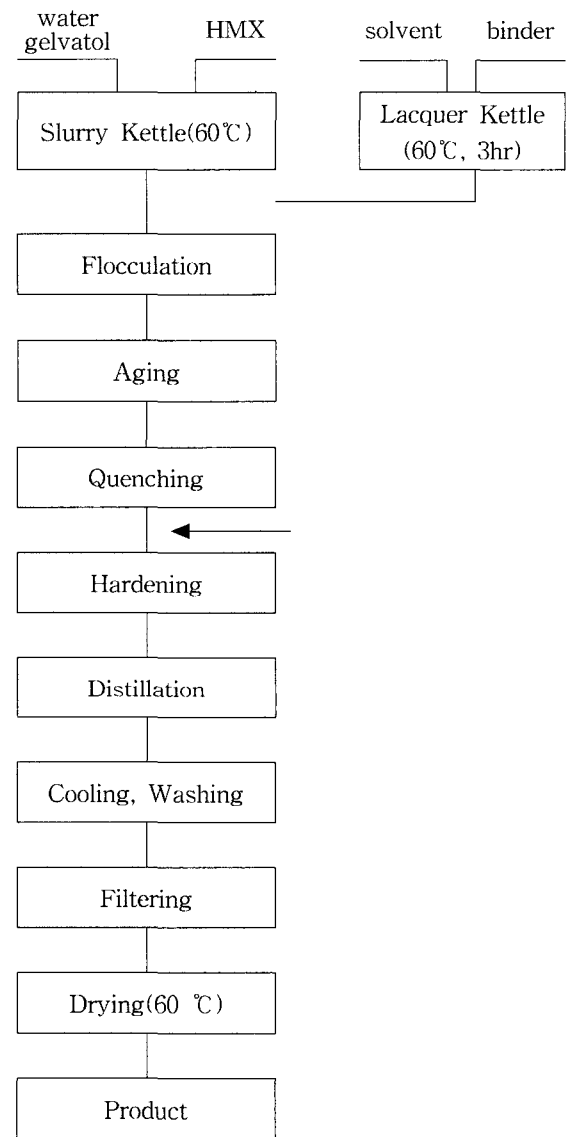
결합제는 copolymer 3종을 선택하였는데 HyTemp-4454는 Zeon Chemical 제품으로 ethyl acrylate와 buthyl acrylate의 공중합체로 약 5% 미만의 chorine reactive cure site가 함유되어있는 물질이며, Estane 은 B.F. Goodrich 사의 poly- urethane binder 이다.

Viton은 Dupont 사 제품으로 vinylidene fluoride hexafluoro propylene copolymer로 상온에서 고체 성질을 띠고 있는 물질이다.

상온에서 고체의 성질을 띠는 Estane과 Viton은 hot press에서 두께가 3mm 정도의 sheet로 압축한 후 가로 2.5cm 세로 3cm 크기로 절단하여 사용하였고 상온에서 soft한 HyTemp-4454는 용매에 적당량을 용해시켜 가로 2cm 세로 2.5cm 크기의 glass sheet에 코팅하여 48시간 이상 상온에서 건조시켜 사용하였다.

3.4. 복합화약(PBX)

실험에 사용된 복합화약에는 원료화약이 92~95 중량%가 포함되어 있으며, 변형된 water-solvent slurry 방법에 의해 제조되었다. HMX는 적절한 분산제를 사용하여 물에 분산시켜 slurry를 형성시킨 후 결합제가 녹아있는 lacquer용액을 slurry에 첨가한다.



[Fig. 2] molding powder 제조 공정 흐름도

결합제가 화약 결정표면에 코팅이 되어 적당한 크기의 molding powder가 형성되면 증류과정을 통해서 용매를 제거시켰다.

Cooling, washing, drying 과정을 거친 molding powder를 사용하였으며, 그림 2에 복합화약 제조 공정을 도식화하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 원료화약과 결합제의 접촉각

액체시료와 원료들간의 접촉각을 표 2에 나타내었다. 접촉각은 예상한대로 극성액체인 water가 측정시료 모두에서 50~63° 전후의 높은 값을 나타내었는데 이는 표면장력이 측정 시료중에서 제일 크기 때문에 complete nonwetting 현상에 가까운 제일 높은 접촉각을 보였으며 비극성 액체중에서 n-hexadecane, n-dodecane, ethanol등은 낮은 표면장력으로 인하여 complete wetting현상인 0°를 나타내었으며, 극성액체 중에서는 diiodomet-hane과 1-bromonaphthalene이 polymer들의 고유한 표면성질 때문에 낮지 않은 표면장력에도 불구하고 접촉각이 0°을 나타냈다. 일반적으로 v_L 값이 낮아질수록 접촉각은 작아짐을 볼 수 있었으며, water, glycerol, formamide, ethylene glycol의 극성액체에서는 Estane/Viton/HyTemp 순으로 접촉각이 커짐을 확인하였는데 이는 Estane/Viton/HyTemp 순으로 solvent에 더 잘 흡착됨을 알 수 있었다.

[표 2] Contact angles of binders and explosive

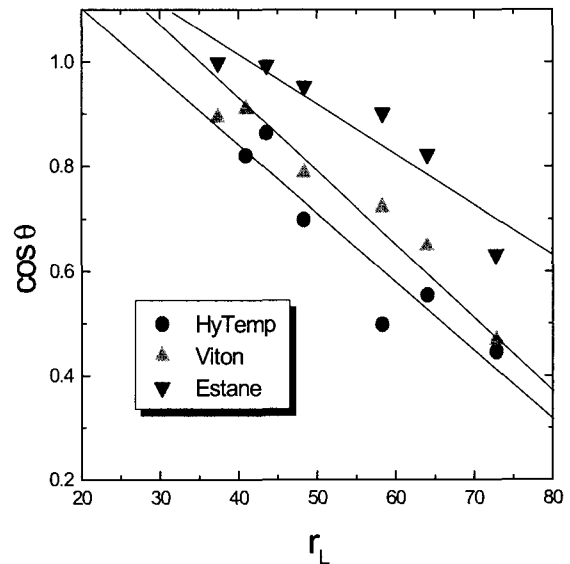
Test liquid	v_L	HyTemp 4454	Estane	Viton	HMX
Water	72.8	63.53	50.85	62.06	60.10
Glycerol	64.0	56.32	34.67	49.58	-
Formamide	58.3	60.11	25.69	43.8	53.61
Ethylene glycol	48.3	45.67	17.76	38.05	37.25
Dimethyl sulfoxide	43.5	30.26	6.86	-	-
Trycresyl phosphate	40.9	34.86	-	24.51	-
N,N-Dimethyl formamide	37.3	-	3.43	26.68	-
Diiodo methane	50.8	-	-	-	50.22

HMX의 접촉각은 copolymer들보다 많은 용매에서 complete wetting현상을 볼 수 있었으며, 준비된 용매 중 4지에서만 접촉각을 얻을 수 있었다.

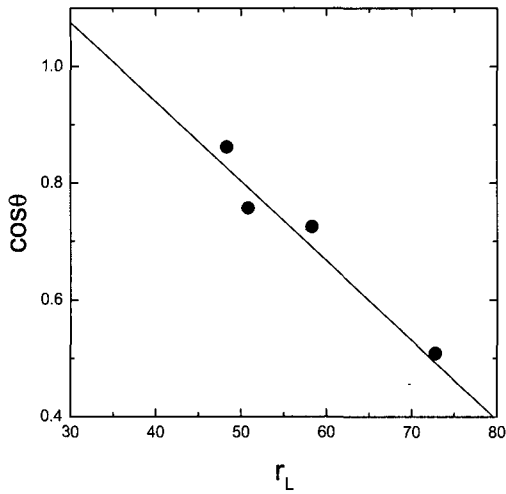
HMX도 다른 결합제들과 같은 경향을 볼 수 있었으며 극성 액체인 water의 접촉각이 제일 높은 값을 나타낸 반면에 ethylene glycol($v_L=48.3$)이하의 용액에서는 접촉각을 볼 수 없었고 비극성 액체에서는 거의 complete wetting 현상을 보임을 알 수 있었다.

4.2. 임계표면장력

그림 3과 4에 접촉각 측정에 사용된 액체의 표면장력값과 측정된 접촉각으로부터 $\cos \theta$ 와 v_L 의 관계를 나타내었다. 그림 2의 Zisman plot에서 얻은 결합제의 임계표면장력값 v_c 는 HyTemp-4454는 27.34 mN/m, Estane은 41.72 mN/m, Viton은 34.54 mN/m 이었고, HMX는 그림 4에서 볼 수 있듯이 34.51 mN/m 임을 알 수 있었다.



[Fig. 3] Zisman plot of binders



[Fig. 4] Zisman plot of HMX

4.3. 표면에너지

측정된 접촉각을 식(11)에 적용하여 계산된 부착력 값을 표 3에 나타내었다. 일반적으로 고체-액체의 두 계면에서 접촉일이 최대가 될수록 고체-액체의 계면 장력값이 최소가 되어 젖힘이 잘 이루어진다. 일반적으로 v_L 의 증가에 의해 W_A 도 증가하는 경향을 나타내는데 copolymer들과 분산액체와의 W_A 는 표면장력 값이 증가할수록 역시 증가함을 볼 수 있었고 이는 고체와 액체간의 상호작용이 증가하기 때문에 접촉일도 증가하게 된다고 판단된다.

식(15)의 Kaelble식에서 α_s (intercept)와 β_s (slope)를 구하기 위해서 먼저 측정 액체 시료의 v_{LV}^d (dispersion force)와 v_{LV}^p (polar force) 값을 문헌에서 구하였고, 측정된 접촉 각으로부터 표 4에 (15)식을 사용하여 계산한 원료화약(HMX)과 결합제(3종)의 표면에너지 값을 정리하였으며, 그림 5 ~ 6에 나타내었다. 이 결과로부터 결합제의 v_s 는 HyTemp-4454는 38.17 mNm^{-1} , Estane은 49.39 mNm^{-1} , Viton은 41.96 mNm^{-1} 값을 얻었으며 원료화약의 표면에너지는

[표 3] Work of adhesion of binders and explosive

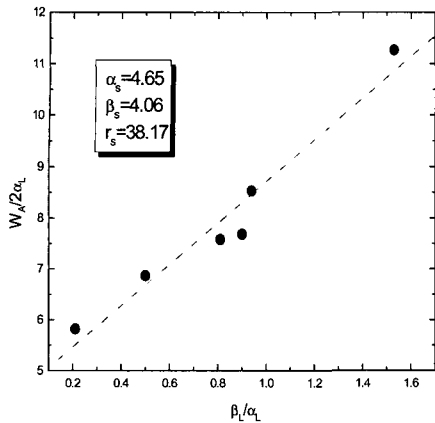
Test liquid	v_L	HyTemp 4454	Estane	Viton	HMX
Water	72.8	105.25	118.77	106.90	109.09
Glycerol	64.0	99.49	116.63	105.5	-
Formamide	58.3	87.35	110.84	100.38	92.89
Ethylene glycol	48.3	82.05	94.30	86.34	86.75
Dimethyl sulfoxide	43.5	81.07	86.69	-	-
Trycresyl phosphate	40.9	72.82	-	76.59	-
N,N-Dimethyl formamide	37.3	-	74.53	70.63	-
Diiodo methane	50.8	-	-	-	83.30

[표 4] Surface free energy of binders and explosive

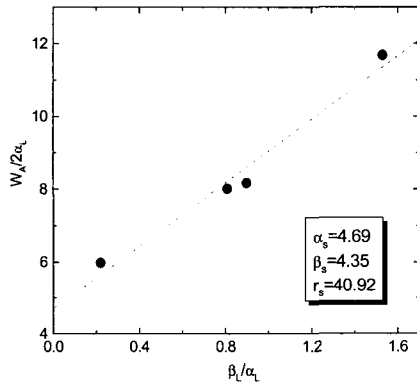
Material	v_c	α_s	β_s	v_s^d	v_s^p	v_s	v_s^d/v_s
HyTemp -4454	27.34	4.65	4.06	21.62	16.49	38.17	0.4320
Estane	41.72	4.76	5.17	22.66	26.73	49.39	0.5412
Viton	34.54	4.88	4.26	23.81	18.15	41.96	0.4326
HMX	34.51	4.69	4.35	22.00	18.92	40.92	0.4624

40.92 mNm^{-1} 이었다.

본 실험에서 측정된 접촉각은 동적 상태에서 측정하였기 때문에 문헌에 나와 있는 정적 상태에서 수행한 실험값들 보다는 극성 성분이 비교적 큰 값을 보이고 있음을 확인 할 수 있었다.



[Fig. 5] Surface free energy of HyTemp



[Fig. 6] Surface free energy of HMX

일반적으로 각 물질의 표면에너지는 커야 되며, 계면성분들의 표면에너지 차이가 작을수록 계면에서의 부착력이 좋아지는 결과를 보인다.

4.4 계면에너지

식(16)의 geometric mean equation을 사용하여 원료화약과 결합제간의 계면장력을 계산하였다. 두 물질이 계면을 형성하고 있을 때 두 물질간의 성질(계면에너지)이 비슷할 수록 계면장력은 낮은 값을 나타내며, 계면을 분리하는데 요구되는 일인 부착력의 값이 클수록 그 계면에서 원료화약과 결합제는 좋은 접

착 상태를 이루고 있다고 해석할 수 있다. 그러므로 원료화약과 결합제 사이의 계면장력이 낮은 복합화약이 화약과 결합제의 coating 정도가 좋을 것이며, 더 나아가 감도에도 영향을 미칠 것으로 판단된다.

HMX-binder로 구성된 3가지 복합화약의 계면장력은 HMX를 solid로 하고, binder를 liquid로 하여 (16)식을 사용하였고 부착력은 (15)식을 사용하여 표 5에 나타내었다.

본 실험에서 측정된 원료화약과 결합제사이의 계면장력은 HMX-Estane/HMX-HyTemp/HMX-Viton 순으로 낮아짐을 볼 수 있는 반면에 부착력은 HMX-Estane의 값이 HMX-HyTemp보다 작아야 하는데 오히려 제일 큰 값을 보이고 있다.

이런 현상은 표 4에서 보듯이 전체 표면에너지값 중에서 극성 성분이 차지 하는 비율인 polarity가 Estane이 0.5412로 결합제 중에서 가장 높은 값을 보이고 있어 다른 결합제에 비해 극성 성분이 매우 강함을 알 수 있는데 이런 극성 성분이 HMX-Estane 복합화약 제조시 표면의 morphology에 영향을 미친다고 볼 수 있으며, 따라서 부착력에도 영향을 줄 것으로 본다.

[표 5] Interfacial Tension and Work of Adhesion between of explosive and binder.

PBX Material	Interfacial Tension (dyne/cm)	Work of Adhesion (erg/cm ²)
HMX-Viton	0.044	82.84
HMX-HyTemp4454	0.145	78.93
HMX-Estane	0.678	89.63

또한 표 4에서 비극성성분(v_s^D)의 값이 서로 비슷한 반면에 극성성분(v_s^P)의 값은 많은 차이가 나는 것을 볼 수 있는데 원료화약과 극성성분값이 비슷한 Viton/HyTemp 순으로 복합화약 계면에서 좋은 부착력을 보일 것으로 판단된다.

2. 원료화약과 결합제 사이의 계면장력과 부착일 값으로부터 두 물질 사이의 부착현상을 해석하였다.
3. 원료화약과 결합제 사이의 표면에너지 차이가 적을수록-극성성분의 차이가 적을수록-계면장력은 감소함을 확인하였다.

5. 결 론

원료물질의 표면특성과 이들 원료물질을 사용하여 제조한 복합화약의 기계적 물성간의 상관관계를 규명하기 위하여 본 연구에서는 복합화약에 널리 사용되고 있는 HMX와 현재 복합화약에 적용되고 있는 3종의 결합제(copolymer)를 선정하였다. 활성충전제와 결합제의 접촉각을 Wicking method 와 Wilhelmy plate method으로 측정하였으며, Zisman plot을 이용하여 임계표면장력(critical surface tension)을 계산하였다. 접촉각 측정 결과로부터 Kaelble equation을 사용하여 표면자유에너지를 계산하였으며, 부착력과 계면장력을 계산하여 이들 물질간의 상관관계를 해석하였다.

1. 복합화약의 원료로 사용되는 HMX 와 결합제의 접촉각을 측정하였으며, 측정된 접촉각으로부터 Kaelble equation을 사용하여 이들 물질의 표면에너지를 계산하였다. 결합제의 표면에너지는 Estane /Viton/HyTemp 순으로 작은값을 보였으며, HMX와의 차이는 크지 않았다.

참 고 문 헌

1. 심정섭, 이근득, 김현수, “원료화약 및 결합제의 접촉각 측정 기법”, 국방과학연구소, GWSD-419-971694. 1997. 12.
2. 심정섭, 김현수, 이근득, “접촉각 측정에 의한 RDX/EVA의 표면에너지 해석”, 한국군사과학회지, 제3권, 제2호, 2000, pp.219~230.
3. Wu, S. : “Polymer Interface and Adhesion”, Dekker, NY, 1982, pp.260
4. Janczuk, B., Bruque, J.M., Gonzalez-Matin, M.L. and Morere del poze, J.: Powder Technolo., 80, 127(1994).
5. Yoshihisa Kano and Saburo Akiyama, J. Adhension Sci. Technol, 6(11), 1251~1264 (1992).
6. D.H.Kaelble, P.J.Dynes and E.H.Cirlin, “Interfacial bonding and environmental stability of polymer matrix composites”, *J.Adhesion*, 6, 23~48(1974).