

## 아크릴계 점착제의 제조 및 점착특성에 관한 연구

김 남 석 · 박 근 호

창원대학교 화공시스템공학과  
(2001년 10월 30일 접수 ; 2001년 11월 23일 채택)

### Preparation and Characteristics of Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives

Nam-Seok Kim · Keun-Ho Park

*Dept. of Industrial Engineering, Changwon National University Kyongnam,  
641-773, Korea*

*(Received October 30, 2001 ; Accepted November 23, 2001)*

**Abstract** : To prepare an acrylic type pressure-sensitive adhesive, quarternary polymers were synthesized from butyl acrylate (BA), 2-ethyl hexyl acrylate (2-EHA), methyl methacrylate (MMA), and 2-hydroxy ethyl methacrylate (2-HEMA). The quarternary polymers were identified by FT-IR and Molecular weight was measured by Gel Permeation Chromatography. Also, viscosity, solid content and peel strength were examined. The peel strength was 160 g/25 mm when the volume ratio of feed monomer to solvent was 1.3:1, and the ratio was relevant to commercial usage. The pot life of adhesive was 30 sec at the 50 m/min of heat treatment rate at, and it indicated that the minimum drying time was 30 sec. In weathering resistance test, peel strength of 160~180 g/25 mm after 1000 h, with no residual remains on the adhesive surface.

*Keywords* : quarternary polymer, adhesive, peel adhesion.

## 1. 서론

점착제는 상온에서 용매, 열, 촉매 등을 사용하지 않고 짧은 시간에 아주 약한 압력으로 피착면에 점착이 가능하고 응집력과 탄성을 지니고 있어 강하게 점착하다가 딱딱한 평활면으로부터 박리가 가능한 특성을 갖고 있다. 이러한 점착제를 각종 기재에 도포한 것을 점착제품이라 하며 최근 산업이 발전함에 따라 산업 각 분야에 걸쳐 고기능성의 점착 제품을 필요로 하게 되었고 그 시장도 점점 커져가고 있는 실정이다 [1,2]. 따라서 전기·전자 절연성 테이프, 자동차용 테이프, 의료용 테이프, 라벨용 테이프, 건축·토목의 양생 및 방수용 테이프, 가정용 테이프, 마스크용 테이프, 표면보호용 테이프, 강관 가공용 테이프, 도로표시용 테이프 등 다양한 용도로 사용되어지고 있다 [3-6].

점착제를 제품형태로 분류해 보면 용액형, 유화형, 핫멜트형 및 액상경화형 등의 형태로 구분되나, 일반적으로 제조법에 따라 용액형과 유화형으로 대별된다. 유화형에는 아크릴계 점착제와 고무계 점착제가 있다. 유화형은 물을 매체로 사용하기 때문에 유기용매를 사용할 때 보다 내수성이 떨어지는 단점이 있으나 도포 가공시 안전위생, 무공해 등의 장점이 있다. 그리고 용액형은 고무계 점착제, 아크릴계 점착제 및 실리콘계 점착제가 있으며 툴루엔 및 에틸아세테이트 같은 유기용매를 사용하여 제조되고 무용제형에는 핫멜트형 점착제가 대부분을 차지하고 있다. 또한 구성 성분으로 분류하면 고무계, 비닐계, 실리콘계, 아크릴계 등으로 나눌 수 있다 [7-9]. 고무계는 예전부터 가장 널리 사용되는 점착제로서 점착력과 피착면과의 밀착성은 좋으나 불포화기를 함유하고 있기 때문에 내열성과 내후성이 약하고 온도변화에 따라 유동성이 심하므로 고온에는 부적합하다. 비닐계는 내수, 내유성은 좋으나 내후, 내열성이 나빠 아크릴계와 공중합시키는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 실리콘계는 가장 최근에 개발된 점착제로 내후성, 전기절연성은 좋으나 응집력이 약하며 특수한 용도에만 국한되어 있고 가격이 비싸며, 특히 범용성으로 사용할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 한편 아크릴계 점착제는 아크릴산 고급에 스테르유를 주성분으로 하는 라디칼 중합체로 고무계와 실리콘계 점착제가 가지지 못한 내후성, 내열성, 내유성이 우수하며, 폴리머 분자 중

에 임의의 극성기를 유도하면 목적에 맞는 점착제를 비교적 용이하게 만들 수 있는 특징을 가진다. 또한 대기 중의 자외선과 산소에 노출이 되어도 투명성과 점착력에 변화가 적으며 젖은(wetting) 상태에서도 좋은 점착성을 가지고 또한 독성이 적어 신체의 알러지(allergy) 반응을 일으키지 않기 때문에 외과 수술용 테이프와 식품 포장 등에 사용되며 종이와 나무 같은 다공성 표면에 잘 고착시키므로 실용적인 가치가 매우 높다 [10-14]. 이러한 특성으로 인해 아크릴계 점착제의 수요는 최근에 증가하고 있는 실정이며 점착 가공 제품의 확고한 위치를 구축해가고 있다. 아크릴계 점착 테이프에 대한 연구 [15-18]는 상품화를 위해 2원, 3원 그리고 4원 공중합체로 제조하여 그 물성을 조사한 것이 대부분이며 기초 물성 연구에 대해서는 알려진 바가 적다. 본 연구에서는 환경문제를 적게 발생시키고 인체에 비교적 적은 영향을 미치는 용제를 사용하여 박리가 용이하고 피착제 얼룩이나 흠집이 생기지 않는 4원 아크릴계 점착제를 합성하고 그의 특성을 파악하여 최종 생산제품의 안정성을 향상시키고자 하는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

아크릴계 점착제 (이하 BEMH)의 주원료인 butyl acrylate (이하 BA), 2-ethyl hexyl acrylate (이하 2-EHA), methyl methacrylate (이하 MMA), 2-hydroxyethyl methacrylate (이하 2-HEMA)는 Junsei Chemical 사의 1급 시약을 묽은 아황산 나트륨 수용액, 5% 수산화 나트륨 수용액, 20% 염화나트륨 수용액의 순서로 세척하고 무수황산나트륨으로 24시간 탈수시킨 후 감압 증류하였다. 개시제인 benzoyl peroxide(이하 BPO)는 일본 Kanto Chemical사 제 1급 시약으로 클로로포름에 상온에서 용해시킨 후 다량의 메탄올속에 주입시켜 재침전법으로 정제를 하였으며 [19], 용제인 ethyl acetate (이하 EAc)는 Sigma Chemical사의 1급 시약을 그대로 사용하였다. 경화제는 polyisocyanate (PTDI, 일본 Polyurethane Kogyo사제 Colonate L)와 butoxymethylmelamine(BMM, 일본 Teigoku Kagaku Sankyo사제 Teisan Catalyst

30)을 그대로 사용하였다.

## 2.2. 아크릴계 4원공중합체의 합성

교반기, 정량펌프, 온도계, 질소 도입관 및 환류 냉각기가 장치된 pyrex 재질의 용량이 1 L 인 회분식 반응장치를 사용하였으며, 반응기 도식도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험방법으로는 먼저 반응기에 용제를 주입시킨 후 단량체와 개시제를 일정비로 혼합한 것을 중합온도 80°C에서 일정 교반 속도로 4시간동안 일정유속으로 적하시켰으며, 전체 중합시간은 8시간으로 하였다. 또한 중합반응은 질소 기류하에서 실시하였으며, 반응과정이 발열반응을 동반하므로 반응온도를 일정하게 유지시키기 위해 자동온도조절장치를 사용하였다. 이상과 같은 방법으로 단량체, 반응온도, 개시제, 용제 등의 농도변화를 주어서 Table 1과 같은 조건하에서 중합하였다. 합성된 BEMH를 용해도 시험법에 의해 미반응물들을 분리 제거한 후 질소기류로 밀봉된 시료병에 넣어 건조기내에 보관하였다.

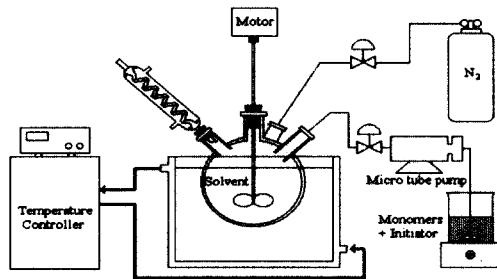


Fig. 1. Schematic diagram of polymerization apparatus.

## 2.3. 아크릴 점착제의 제조

합성된 아크릴계 수지(BEMH) 100g에 가교제인 PTDI 및 BMM 2g을 혼합하여 아크릴계 점착제(BEMHP, BEMHB)를 제조하였다.

## 2.4. 분석

### 2.4.1. 기기분석

합성된 BEMH의 구조를 확인하기 위하여 THF에 시료를 용해시켜 KBr window에 도포한 후 용제를 건조시키고 Fourier 변환 적외선 분광분석기(FT-IR spectrophotometer, Nicolet

사 710형)로 분석 확인하였다. BEMH의 수평균분자량과 중량평균분자량을 측정하기 위하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC, 미국 Waters사 150C형)를 이용하였다. 측정조건은 시료농도 0.5%, 시스템 온도 40°C, 유속 1.0mL/min이었으며 column은 투과율 500, 10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup> 및 10<sup>5</sup> Å 순서로 된  $\mu$ -Styragel column을 사용하였으며, 측정시의 보정은 폴리스티렌 표준품(Waters Associates)를 이용하였다.

### 2.4.2. 중합체 점도와 고형분 측정

25°C 항온수조에 BEMH를 30min 유지시킨 후 C-형 점도계(일본 Tokyo Keiki사제)를 사용하여 측정하였다. 또한 BEMH의 고형분의 무게는 BEMH 1g을 진공건조기(40°C, 50mmHg)속에서 48시간 유지하여 유기용매를 완전 제거하여 건조시킨 후 계산하였다.

## 2.5. 점착력 측정과 내후성 시험

지지체로 폴리에틸렌(환화중합화학사제)를 사용하였고, 이 필름에 시료인 BEMH를 직접 50  $\mu$ m의 두께로 균일하게 도포하여 100°C에서 3 min간 건조시켜 표준상태에서 24시간 방치한 것을 시료로 하였다. 표준상태는 실내온도 23 $\pm$ 1°C, 상대습도 65 $\pm$ 2%로 하였으며 두께를 균일하게 도포시키는데 doctor blade법(일본 Yasuda Seiki Seisakusho제)을 사용하였으며, 두께는 dial thickness gauge(일본 Mitutoyo사제)를 사용하여 측정하였다. 점착력 시험장치로 사용한 인장시험기는 push-pull장치(일본 Imada사제)를 사용하였으며, 압착장치는 수동식 로울러를 각각 사용하였다. 시험판은 유리판을 사용하였고 점착력(peel strength) 시험법은 180° 당겨벗김법을 채택하였다. 시험방법으로는 세척된 시험판에 시험편의 점착면을 아래로 하여 시험판과 시험편의 길이 방향의 한쪽 끝을 일치시키고 시험편이 시험편의 나비 방향 중앙에 오도록 하여 시험편의 남은 약 125mm의 부분을 남겨놓고 남겨진 부분의 점착면에 탈크를 바르거나 또는 종이를 붙인다. 다음에 시험편의 위에서 로울러를 약 300mm/min의 속도로 1회 왕복시켜 압착한다. 압착 후 20~40min 사이에 시험편의 남은 부분을 180° 되짚어 약 25mm 벗긴후 시험편은 위쪽 물림구에, 시험판은 아래쪽 물림구에 끼우고 300 $\pm$ 30mm/min의 속도로 시험편을 당겨 벗긴다. 당겨 벗기기 시작해서

Table 1. Polymerization Conditions and Physical Properties of Quarternary Polymers

Polymers	Reaction materials(mole)				Reaction Conditions				Conversion (%)	Viscosity (cps)	Solid content (wt %)
	BA	2-HEA	MMA	2-HEMA	Temp. (°C)	Time (h)	Monomers /Solvent	BPO (g)			
BEMH-1	0.40	0.2	0.13	0.05	80	8	1	1.2	73	930	30
BEMH-2	0.40	0.2	0.05	0.05	80	8	1	1.2	70	850	26
BEMH-3	0.40	0.2	0.08	0.05	80	8	1	1.2	71	905	28
BEMH-4	0.40	0.2	0.17	0.05	80	8	1	1.2	74	954	33
BEMH-5	0.40	0.2	0.13	0.04	80	8	1	1.2	71	910	27
BEMH-6	0.40	0.2	0.13	0.07	80	8	1	1.2	72	950	32
BEMH-7	0.40	0.2	0.13	0.05	80	8	1	0.8	75	1157	39
BEMH-8	0.40	0.2	0.13	0.05	80	8	1	1.0	74	1100	36
BEMH-9	0.40	0.2	0.13	0.05	80	8	1	1.4	72	920	31
BEMH-10	0.40	0.2	0.13	0.05	70	8	1	1.2	73	1130	37
BEMH-11	0.40	0.2	0.13	0.05	75	8	1	1.2	73	1050	32
BEMH-12	0.40	0.2	0.13	0.05	90	8	1	1.2	71	870	28
BEMH-13	0.40	0.2	0.13	0.05	80	8	0.6	1.2	67	500	15
BEMH-14	0.40	0.2	0.13	0.05	80	8	0.7	1.2	68	620	20
BEMH-15	0.40	0.2	0.13	0.05	80	8	0.75	1.2	69	840	25
BEMH-16	0.40	0.2	0.13	0.05	80	8	1.3	1.2	73	1100	35

20mm를 벗긴 시점부터 80 mm까지 사이의 평균치를 적분계로 구한다. 시간의 경과에 따라 변화하는 테이프 및 시트의 겉모양이나 물리, 화학적 변화 경시변화를 관찰하였으며 시험방법으로는 항온 항습기 (일본 Tokyo Keiki사제)를 사용하여 조건은 온도  $65 \pm 5^\circ\text{C}$ , 상대습도  $70 \pm 5\%$ 에 방치시킨 후 일정한 시간 간격으로 최고 90일까지 점착력 변화를 측정하였다. 내후성 시험은 미국 Q-Pannel Lab product사제 QUV(accelerated weathering test)를 사용하여 블랙판넬 온도  $60^\circ\text{C}$ , 48시간 조사 후 12분 스프레이를 1사이클로 하여 100시간 광 조사 후에 표면관찰(SEM)을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 점착제의 특성

아크릴 점착제 주요성분으로 사용되는 모노머는 유리전이온도( $T_g$ )가 낮고 유연한 성질이 있는 것과 여기에다  $T_g$ 가 높고 딱딱한 성질을 가진 모노머를 소량 첨가하여 중합하여 점착성과 용집성의 균형을 이룰 수 있는 종류이어야 한다. 본 연구에서는 점착성을 부여할 목적으로 BA, 2-EHA을, MMA는 용집력의 필요성에 의해서, 또한  $T_g$ 값이 중간인 2-HEMA는 가교화 작용기를 가져 반응성을 부여하기 위하여 각각 사용하였다. Table 1에 단량체의 농도, 개시제 농도, 단량체와 용제의 농도비, 반응온도 변화에 따른 BEMH 합성과 그 결과를 나타내었다. 먼저 BEMH 합성여부를 고찰하기 위하여 BEMH-1을 선택하여 그의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다.  $2960\text{ cm}^{-1}$ 와  $2870\text{ cm}^{-1}$ 에서 알킬기의  $\text{CH}_3$  신축진동과  $1450\text{ cm}^{-1}$ 부근에서  $-\text{CH}_2-$  변각진동이 각각 존재하고  $1750\text{ cm}^{-1}$ 에서 아크릴레이트의  $\text{C}=\text{O}$  신축진동이 나타나고 있으므로 중합된 BEMH-1의 구조를 확인할 수 있었다. Table 1의 여러 반응조건 변화에 따른 분자량 분포 경향성을 Fig. 3에 나타내었다. 분자량 분포는 점착제 물성에 큰 영향을 미치지만 분자량 분포에 대한 영향으로 점착제의 성능을 파악하기는 어렵다. 먼저 (a)는 단량체 조성 중 MMA의 조성 변화에 따른 분자량 분포를 나타낸 것으로 MMA의 조성이 증가할수록 분자량은 감소함을 보이고 있다. 그리고 2-HEMA에 대해서도 MMA와 유사한 경향성을 보이고 있다.

다음은 개시제 농도, 반응온도 변화에 따른 분자량 분포를 각각 (b), (c)에 나타내었는데 개시제 농도 증가와 중합온도 상승에 따라서 수, 중량평균분자량은 감소하는 경향성을 보이고 있으며, 이는 개시제 농도증가와 중합온도 상승에 따라 개시제의 라디칼이 과잉으로 생성되어서 정지반응이 증가하기 때문이며, 라디칼 중합에서 나타나는 경향성[19]과 유사하였다. (d)는 단량체 양과 용제의 혼합 부피변화에 따른 경향성을 나타낸 것으로 단량체 양이 증가함에 따라 분자량이 증가하나 단량체 양과 용제와의 혼합 부피비가 1:1이상일 때는 다소 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 사용하는 용제의 chain transfer agent의 영향으로 보아진다.

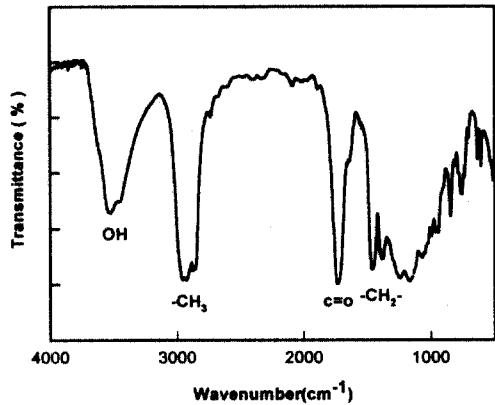
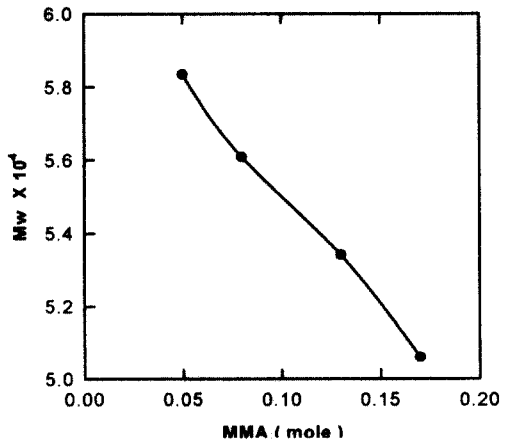
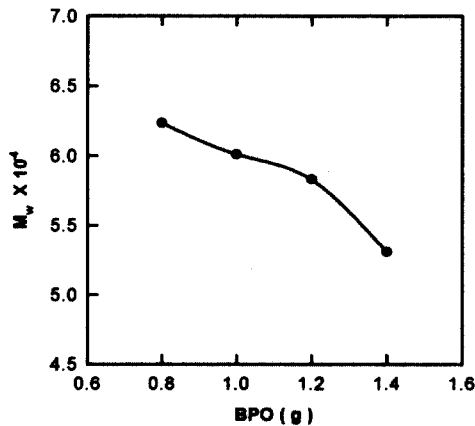


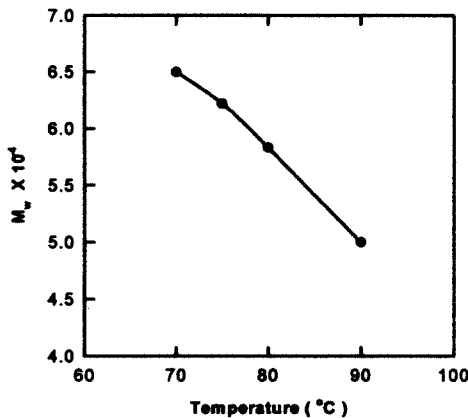
Fig. 2. FT-IR spectrum of BEMH-1.



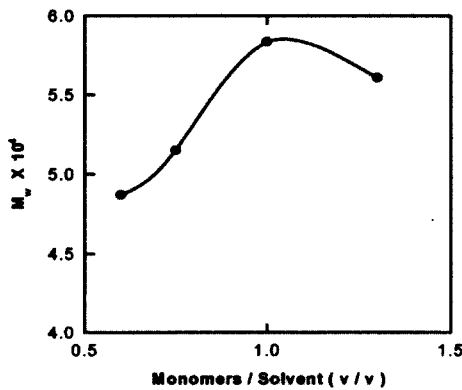
(a) Variation of molecular weight as a function of MMA concentration



(b) Variation of molecular weight as a function of initiator concentration



(c) Variation of molecular weight as a function of temperature concentration



(d) Variation of molecular weight as a function of monomers/solvent ratio

Fig. 3. Characterization of BEMH.

### 3.2. 점도에 따른 점착력 변화

점착제 제조에 있어 점도는 점착물성 뿐만 아니라 반응시간과 같은 반응조건을 결정하는 기준으로 작용하고 또한 점착제 사용면과 지지체의 종류에 따라 결정되어진다. 본 연구에서는 여러 가지 반응조건 즉, 단량체 조성, 반응온도, 개시제 농도변화, 그리고 단량체와 용제의 부피를 변화시켜 합성하여 얻은 BEMH의 점도와 점착력 변화를 구하여 Fig. 4~7에 나타내었다. 먼저 Fig. 4에는 실온에서 soft한 아크릴계 공중합체들의 점착력을 증가시키기 위하여  $T_g$ 가 높은 단량체인 MMA를 사용하여 그 조성변화에 따른 점도와 점착력 변화를 나타내었다. 일반적으로 아크릴계 점착제는 점도가 증가함에 따라 점착력은 감소하는 경향성을 보이며 또한 점착력은 분자량이 증가함에 따라 어느 정도까지 같이 증가한다. 여기서는 점착제 구성 성분 중 점착력을 증가시키기 위하여 MMA 조성이 증가함에 따라 점도는 증가하나 점착력은 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 MMA를 적정량 넣어야만 점착제의 점착력 증가효과를 볼 수 있음을 나타내고 있다. 반응온도, 개시제 농도 변화에 대한 점도와 점착력을 Fig. 5, 6에 나타내었다. 반응온도가 상승함에 따라 점도는 감소하고 점착력 또한 감소하는 경향성을 보이며, 개시제 양 변화에 대해서도 반응온도에서 보이는 경향성과 유사함을 나타내고 있다. 그러나 개시제의

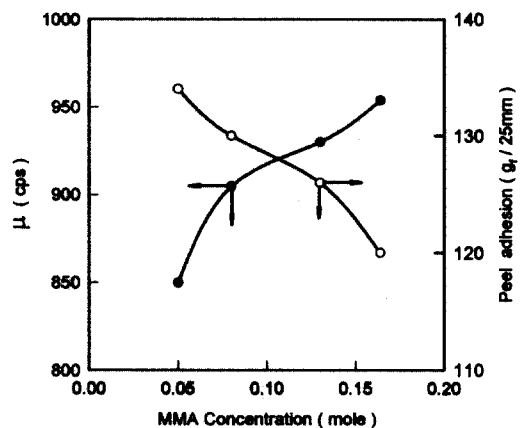


Fig. 4. Viscosity and peel adhesion as a function of MMA concentration [-●-: viscosity, -○-: peel adhesion].

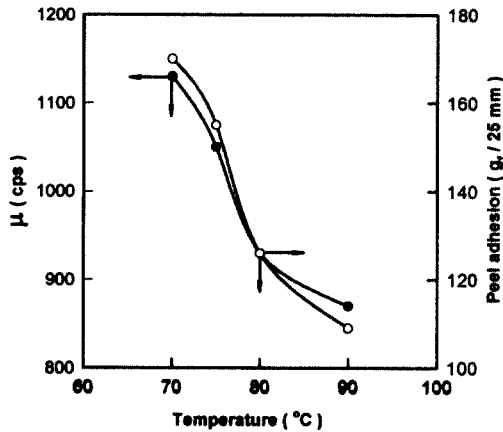


Fig. 5. Viscosity and peel adhesion as a function of temperature [-●-: viscosity, -○-: peel adhesion].

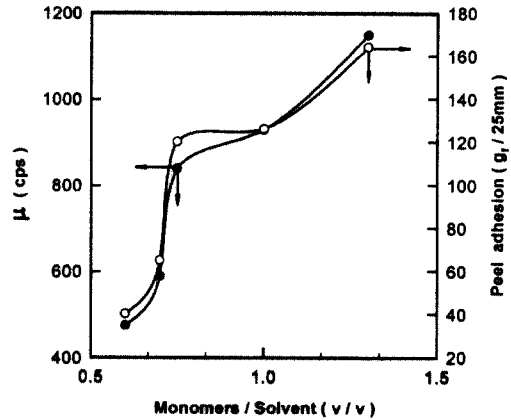


Fig. 7. Viscosity and peel adhesion as a function of monomer/solvent ratio [-●-: viscosity, -○-: peel adhesion].

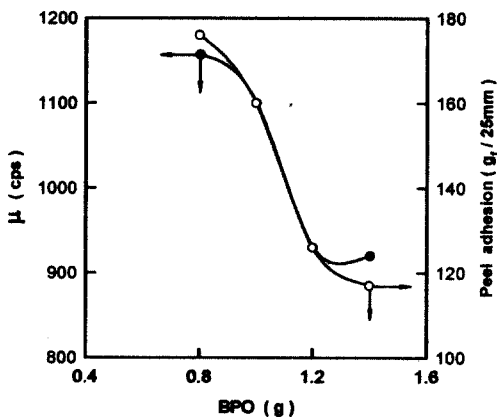


Fig. 6. Viscosity and peel adhesion as a function of initiator concentration [-●-: viscosity, -○-: peel adhesion].

양이 1.2g 이상에서는 점도와 점착력 변화가 크지 않다. Fig. 7는 공급단량체와 용제의 부피 변화에 따른 점도와 점착력 변화를 나타낸 것으로 공급단량체의 조성이 용제의 양보다 많을수록 점도와 점착력은 증가함을 나타내고 있으며 일반적으로 범용성이 우수한 점착력은 160~180 g/25 mm 정도이다. 따라서 단량체 조성과 용제의 양의 비는 1.3:1일 때 가장 널리 사용되는 점착제의 점착력을 보여 주었다.

### 3.3. 열처리속도와 점착력 변화

점착테이프를 제조하는 공정의 순서는 원단풀림 공정(unwinder), 도포공정(resin coater), 건조공정(dry chamber), 두루마리공정(winder)이다. 이중 두루마리 공정의 속도 변화에 따른 점착제(BEMH-16)의 점착력 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 여기서 두루마리 공정의 건조속도를 30, 40, 50, 60, 75 m/min으로 변화시켜 주었다. 건조속도 즉 열처리속도가 50 m/min이었을 때 pot life가 30 sec였다. 이것은 최소 경화시간이 30 sec임을 의미하는 것이다. 따라서 열처리속도를 50~75 m/min로 유지시켜 주었을 때 가장 범용성 있는 제품을 생산할 수 있음을 알 수 있다. 다음은 점착제 성능의 안정성을 유지할 수 있는 내후성 시험을 실시하여 Fig. 9에 나타내었다. 시간 경과에 대해서 다소 점착력은 떨어지고 있지만 1000 h 경과 후에는 점착력은 일정하게 유지되고 있다. 또한 Fig. 10에는 BEMH-16 중합체에 PTDI와 BMM로 가교반응시킨 점착제(BEMHP, BEMHB)를 피착제에 도포하여 박리시킨 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것으로 (a)의 경우 BMM를 사용한 것으로 표면에 점착제의 흔적이 남아 있는데 이것은 점착제 내부의 유지력보다 점착제와 피착제의 결합력이 크기 때문이고, (b)는 PTDI를 사용한 것으로 유지력과 결합력이 균형을 이루어 피착제에 아무런 흔적을 남기지 않았음을 알 수 있었다.

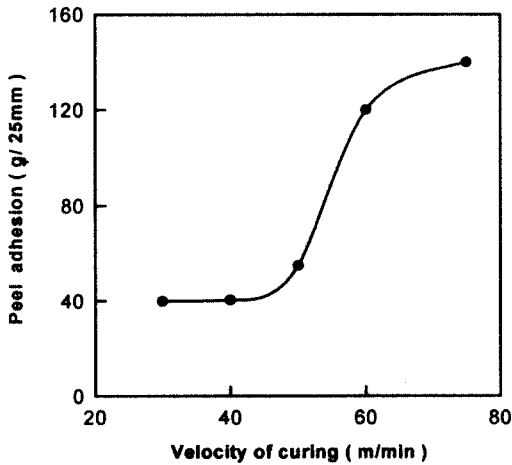


Fig. 8. Correlation between of peel adhesion and velocity of curing.

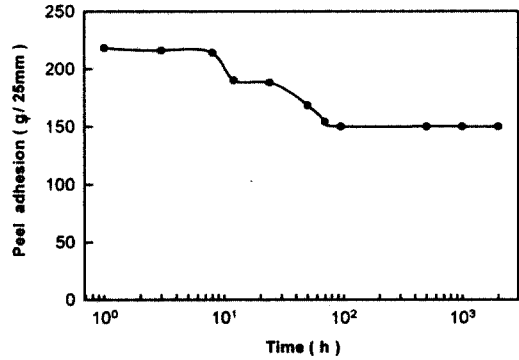
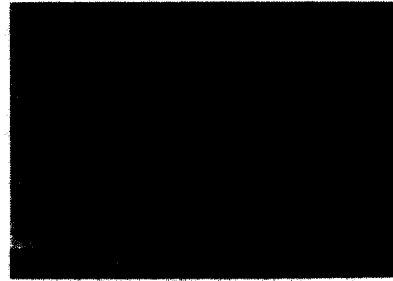


Fig. 9. Correlation between peel adhesion and aging time.



(a) BEMHB



(b) BEMHP

Fig. 10. Scanning electron micrograph of the surface of semiconductor wafers, after 90 days prepared.

#### 4. 결론

본 연구는 아크릴계 점착제를 여러 가지 반응 조건들을 변화시켜 합성하여 그에 따른 분자량 분포 경향성과 점도, 고형분 함량, 점착력, 내후성을 측정하여 적정의 조건을 알아본 결론은 다음과 같다.

1. 단량체들과 용제와의 혼합비가 1.3:1, 점도가 1000~2000cps일 때 점착력이 160 g/25 mm이었으며, 이때의 점착력이 가장 우수하였다.
2. 열처리속도가 50m/min이었을 때 pot life가 30 sec이었으며, 최소 경화시간이 30초임을 알았다.

3. QUV시험에서 1000시간 경과 후에도 점착력이 160~180 g/25 mm로 거의 일정하게 유지됨으로써 양호한 도막 내후성을 보여주었다.

#### 참고문헌

1. K. J. Fukuzawa, *J. Jpn. Adhesive Soc.*, **18**, 14 (1982).
2. N. Brenda, *Adhesive Age*, **30**, 28 (1987).
3. C. Wangman, *Adhesives Age*, **20**, 23 (1977).
4. 三谷惠敏, 上北廣一, “粘着製品の 最新應用



- 技術”, p. 72 (株)シエムシー, 東京 (1989).
5. 森本雄一, “粘着製品の 最新應用技術”, p. 101 (株)シエムシー, 東京 (1989).
  6. K. C. Stueben, *Adhesives Age*, **20**, 16 (1977).
  7. J. T. Hayes, *Adhesive Age*, **22**, 34 (1979).
  8. S. J. Yamazaki, *Color Materials*, **20**, 13 (1977).
  9. D. W. Aubrey and M. J. Sherriff, *J. Polym. Sci.*, **16**, 2631 (1978).
  10. F. M. Mussur, *Adhesive Age*, **19**, 38 (1976).
  11. W. W. Mooncai, *Adhesives Age*, **11**, 33 (1968).
  12. 金子 讓, *日本接着協會誌*, **12**, 431 (1976).
  13. O'Malley, W. J., *Adhesive Age*, **6**, 17 (1975).
  14. 伊藤俊男, *日本接着協會誌*, **22**, 59 (1977).
  15. H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **9**, 277 (1985).
  16. H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **16**, 693 (1992).
  17. J. S. Bae, E. K. Park, H. S. Park and M. S. Pyoun, *Polymer(Korea)*, **17**, 203 (1993).
  18. H. S. Park, *J. Korean Fiber Soc.*, **35**, 44 (1998).
  19. N. S. Kim, S. D. Seul, Y. E. Cheong, K. H. Park and J. J. Choi. *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 796 (1999).