

Polyorganosiloxane 변성 Polyurethane Dispersion의 제조와 그 특성

강두환[†] · 윤영남^{*}

단국대학교 공과대학 고분자시스템공학과
(2009년 9월 18일 접수, 2009년 10월 12일 채택)

Preparation and Properties of Polyorganosiloxane Modified Polyurethane Dispersion

Doo Whan Kang[†] and Yong Nan Yin^{*}

Department of Polymer Science & Engineering, College of Engineering, Dankook University, Yongin 448-701, Korea
(Received September 18, 2009; Accepted October 12, 2009)

양말단에 하이드록시프로필 기를 갖는 폴리올가노실옥산을 합성한 다음 이를 isophorone diisocyanate (IPDI), propylene glycol (PPG) 및 2,2-bis(hydroxymethyl) propionic acid (DMPA)와 함께 공중합하여 폴리올가노실옥산변성 폴리우레탄 중합체(PDMS-PU)를 제조하였다. 이 중합체의 양말단에 있는 이소시아네이트기를 butanon oxime으로 blocking시킨 다음 트리에틸아민(TEA)으로 중화시켜 PDMS-PU 수분체를 얻었다. 열분해로 deblocking되는 온도를 측정하였으며 수분산체는 우수한 수분산 안정성을 보였다. 중합 시 NCO/OH의 당량비를 1.12~1.53으로 하고 DMPA의 함량을 변화시켜 제조한 PDMS-PU 중합체의 수분산체에 대한 분산입자크기를 측정하였으며 반응물에서 DMPA의 함량을 7.2, 13.5, 18.7 mole%로 증가시키기에 따라 입자의 크기는 136, 100, 65 dnm로 감소하는 경향을 나타내었다. DMPA의 함량을 변화시켜 얻은 PDMS-PU 필름의 접촉각 및 접착강도를 측정하였다.

Polyorganosiloxane modified polyurethane (PDMS-PU) polymers were prepared from copolymerization of α, ω -hydroxypropyl terminated polyorganosiloxane with isophorone diisocyanate (IPDI), polypropylene glycol (PPG), and 2,2-bis(hydroxymethyl) propionic acid (DMPA). Hydrophobic polyorganosiloxane was introduced in polyurethane main chain as soft segment block unit. The isocyanate groups in PDMS-PU block copolymer was blocked with 2-butanon oxime and obtained PDMS-PU dispersions in water by neutralizing with triethylamine (TEA). The deblocking temperature of PDMS-PU polymer was measured from thermal analysis. The good stability of the PDMS-PU dispersion was obtained by dispersing into water. PDMS-PU prepolymers were prepared with various contents of DMPA under [NCO]/[OH] = 1.12~1.53 equivalent ratio. Increasing DMPA from 7.2, 13.4, and 18.7 mole% in preparation of PDMS-PU polymer, particle sizes were decreased from 156, 100, 65 dnm. Also contact angle and adhesive strength were measured.

Keywords: α, ω -hydroxypropyl terminated polyorganosiloxane, polyorganosiloxane modified polyurethane

1. 서 론

최근 코팅제는 환경오염이나 안정성의 문제점에 대한 관심이 커짐에 따라 용제에 대한 규제가 엄격해져 무용제형이나 수용액 분산형으로 개발되고 있다. 폴리우레탄 수분산체(PUD)는 일반적으로 주사슬 내에 이온기를 도입해 줌으로써 얻을 수 있으며, 이 PUD를 응용하여 얻어진 코팅막은 유용성 폴리우레탄을 응용한 경우에서와 같이 hard segment와 soft segment의 상분리 현상으로 이들 세그먼트의 특성에 따라 다양한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다[1,2]. 따라서 폴리우레탄의 주사슬에서 hard segment, soft segment의 화학조성구조를 변화시키기에 따라 다양한 물성을 가지게 할 수 있고 유연성과 강인성, 내화학성, 내용매성, 내마모성과 같은 물성도 비교적 쉽게 제어할 수 있다[3,4]. 일반적으로 soft segment로 사용되는 폴리올의 분자량이 적으면 soft segment의 길이가 짧아져 강인성이 우수해지는 반면 분자량

이 큰 폴리올은 soft segment의 길이가 증가하여 부드럽고 유연해지는 특성을 나타낸다[5]. 최근에 많이 이용되고 있는 폴리우레탄 수분산체를 코팅제로 사용하였을 경우 생성된 도막은 수분에 대한 저항성이 약하고 또한 친수 특성을 나타내서 도막의 기계적 강도가 약하다. 이와 같은 특성을 해결하기 위하여 양말단에 수산기를 갖는 폴리올가노실옥산을 폴리우레탄 주사슬의 soft segment의 한 부분으로 도입하여 그 특성을 향상시키는 연구가 많이 이루어지고 있다[6-8]. 폴리올가노실옥산은 주 사슬이 유· 무기화합물로 된 R₂Si-O결합으로 이루어져 있어 그 특성이 유연하고 내수성 및 열이나 산화안정성이 매우 우수한 것으로 알려져 있다. 따라서 이를 양말단에 수산기를 갖는 폴리올가노실옥산을 폴리올과 함께 soft segment로 도입해 줌으로써 폴리올가노실옥산 폴리우레탄 수지를 제조하고 코팅제로 응용하고자 하는 연구가 많이 이루어지고 있다. 이를테면 Wynne[9] 등은 실리콘화 폴리우레탄을 제조하고 이를 코팅제로 응용함으로써 수분에 대한 저항성의 증가, 수축을 감소 및 기계적 강도의 향상 등에 대한 연구결과를 보고 하였고 Qing-Xuan도 폴리올가노실옥산으로 변성시킨 폴리우레

[†] 교신저자 (e-mail: kdoowh@dankook.ac.kr)

Table 1. Formulation of PDMS-PU dispersion

Exp. No	Polyol (mole)			Isocyanate (mole)	TEA (mole)	NCO value*	Equivalent value NCO/OH	Contact angle
	PPG	PDMS-OH	DMPA	IPDI				
1	0.15	0.018	0.037	0.31	0.037	3.72	1.53	64.3
2	0.15	0.018	0.075	0.31	0.075	2.39	1.29	63.5
3	0.15	0.018	0.11	0.31	0.11	1.11	1.12	60.5

* Calculated NCO value after complete polymerization.

탄 수지를 제조하고 이를 필름으로 응용하였을 경우 내후성이나 열적 특성이 우수해 진다는 결과를 발표하였다[10]. 또한 Philips[11]는 poly(tetramethylene oxide) (PTMO)와 함께 폴리디메틸옥산(PDMS)을 soft segment로 폴리우레탄 주사슬 내에 도입해 줌으로써 PDMS-PU 공중합체 내에서 분TMO 및 PDMS의 상용성이 향상되어 우수한 결과를 얻을 수 있다는 것을 발표하였다. 특히 Chen은[12] PDMS를 폴리우레탄 주사슬 내에 2,2-bis(hydroxymethyl) propionic acid (DMPA)와 함께 isophorone diisocyanate (IPDI)와 우레탄 반응으로 폴리올가노실 옥산변성 폴리우레탄 수분산체를 제조하고 그 특성을 보고한 바 있다. 그러나 이들의 경우 폴리올가노실옥산을 폴리올의 한 성분으로 직접 사용함으로써 이를 코팅제로 응용하였을 경우 폴리올가노실옥산이 쉽게 분해되는 경향이 있다. 더욱이 폴리실옥산 변성 폴리우레탄 프리폴리머의 말단에 있는 이소시아네이트기를 blocking 시켜 안정성을 갖는 폴리우레탄 수분산체를 얻은 다음 이를 가열하여 말단의 이소시아네이트기를 다시 발현시켜 코팅제로 응용하는 연구는 없었다. 따라서 본 연구에서는 양 말단에 하이드록시프로필기를 갖는 폴리올가노실옥산을 제조하고 이를 PPG 및 DMPA와 함께 IPDI와 공중합시켜 합성한 폴리우레탄의 soft segment 성분으로 사용하였다. 특히 이온성기를 갖는 DMPA의 함량에 따라 제조한 수지를 물에 분산시켰을 때 분산된 입자의 크기가 어떻게 변화되고 있으며 이를 가열하여 발현되는 이소시아네이트기를 확인하기 위하여 본 연구를 수행하였으며 폴리올가노실옥산 변성 폴리우레탄 수분산체가 반응에 사용한 DMPA의 함량에 따른 분산 입자의 크기 및 특성을 측정하였다.

2. 실험

2.1. 시약

폴리올가노실옥산 변성 폴리우레탄 수분산체를 제조하는 데 사용되는 isophorone diisocyanate (IPDI), 2-butanon oxime 및 allyl alcohol은 Tokyo Kasei사의 1급 시약을 그대로 사용하였으며 폴리프로필렌글리콜(PPG; \bar{M}_n , 1000)은 KPX 케미칼 사의 제품을 80 °C, 0.1 mmHg 하에서 기포가 생기지 않을 때까지 건조하여 사용하였다. 2,2-Bis(hydroxymethyl) propionic acid (DMPA) 및 dibutyltin dilaurate는 Aldrich사의 1급 시약을 α, ω -hydrogen terminated polyorganosiloxane (H-PDMS; \bar{M}_n , 1000)은 Shin Etsu사의 제품을 그대로 사용하였으며 그리고 N-methyl-2-pyrrolidone은 증류하여 사용하였다. 트리에틸아민은 Dae Jung사의 1급 시약을 3일 동안 3 Å 분자체로 걸러서 사용하였다.

2.2. α, ω -Hydroxypropylpolyorganosiloxane (PDMS-OH)의 합성

H-PDMS 18 g (0.018 mole), 톨루엔 40 mL 및 Karstedt 촉매 0.005 g을 교반기, 환류각기 및 질소도입기가 부착된 500 mL 3구 플라스크에 가하고 질소기류하 70~75 °C로 가열한 다음 교반 하에서 allyl alcohol 17 g (0.3 mole)를 50 min 동안 적가하였다. 적가 후 반응물의

온도를 90~95 °C로 상승시켜 1 h 동안 더 반응시키고 회전증발기를 이용하여 감압 하에서 미반응의 allyl alcohol을 제거하였다. 반응생성물을 FT-IR로 측정하고 allyl alcohol의 이중결합이 없어진 것을 확인한 다음 24 h 동안 진공건조시켜 PDMS-OH를 제조하였다(수득율 95%).

2.3. Polyorganosiloxane 변성 폴리우레탄(PDMS-PU) 수분산체의 제조

PDMS-PU 수분산체를 제조하는 반응물의 배합비를 Table 1에 나타내었다. 이를테면 실험번호 2를 제조하는 경우 PDMS-OH의 제조 장치에 PPG 150 g (0.15 mole)과 PDMS-OH 20 g (0.018 mole)을 가하고 반응기의 온도를 80 °C까지 상승시킨 다음 DMPA 10 g (0.075 mole)을 NMP 40 mL에 녹인 용액을 가하였다. 질소기류하 이 온도에서 30 min 동안 교반해 준 다음 IPDI 70 g (0.31 mole)과 소량의 DBTL가하고 NCO가 2.4 부근에 도달될 때까지 반응시켰다. 남아있는 NCO는 2-butanon oxime을 가하여 blocking시켰으며 NCO가 0이 되었을 때 TEA 7.6 g (0.075 mole)를 가하고 50 °C에서 30 min 동안 반응시켰다. 반응생성물에 증류수 250 mL를 600 rpm으로 심하게 교반해 주면서 일정한 속도로 적가하여 PDMS-PU 수분산체를 제조하였다.

2.4. NCO가 측정

300 mL Erlenmeyer 플라스크에 PDMS-PU 수지 1 g 정도를 정확하게 평량하여 취하고 톨루엔 50 mL를 가하여 용해시켰다. 여기에 카벨마이어 10 mL 및 지시약으로 bromophenol blue를 4~5방울 가한 다음 2~3 min 동안 교반하였다. 이 용액을 0.5 N-HCl로 적정하여 청색에서 황색으로 변하는 점을 종말점으로 하였다. 동일한 방법으로 공시험을 행하고 다음 식으로 NCO가를 구하였다.

$$\text{NCO가} = (B - V) * F * 42 * 100/W/100$$

B : 공시험에서 소모된 0.5 N HCl의 부피

V : 시료를 측정하는 데 소모된 0.5 N HCl의 부피

F : 0.5 N HCl의 factor W : 시료의 무게

2.5. 기기분석

2.5.1. 적외선 분광분석

적외선 분광분석은 Perkin Elmer Spectrum GX를 이용하여 시료를 KBr 셀에 도포하거나 필름을 제작하여 400~4000 cm^{-1} 범위에서 측정하였다.

2.5.2. 분자량 측정

분자량은 겔투과크로마토그래피(Waters Millipore 2414)를 사용하

여 측정였다. PDMS-PU 수지 시료를 THF에 0.1 중량%로 용해하여 희박용액을 제조하고 이를 Styragel HR2, HR4 및 HR5 칼럼을 연결한 GPC에 주입하여 분자량을 측정하였다.

2.5.3. 열중량분석

TGA는 TA Instrument사의 TGA 2050을 사용하였다. 열분석 측정에 앞서 시료로부터 수분이나 휘발 성분을 제거하기 위해 상온에서 100 °C까지 10 °C/min.의 가열속도로 가열한 다음 100 °C에서 5 min 간 유지하고 질소 기류 하에서 냉각시킨 다음 측정하였다. 전 처리한 시료 6~8 mg을 알루미늄 팬에 넣고 질소기류하 25~800 °C 범위에서 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였다.

2.5.4. 시차주사 열량분석

DSC는 TA Instrument사의 DSC 2010을 사용하였다. 시료 7~9 mg을 알루미늄 팬에 넣고 -100 °C까지 급냉시킨 다음 -100~100 °C의 범위에서 10 °C/min의 승온 속도로 질소 기류 하에서 측정하였다.

2.5.5. 입자크기 측정

수분산된 입자의 크기 및 분포는 Malvern Instrument사의 Zeta Sizer 3000 HSA를 사용하여 측정하였다.

2.5.6. 접착각

접착각을 측정하기 위한 필름은 실리콘이형지에 제조한 수지를 일정한 두께로 도포하고 이를 진공건조기에서 80~100 °C로 24 h 건조시켜 제조하였다. 이 필름에 대한 접착각은 SEO사의 Phenix 300을 이용하여 측정하였다.

2.5.7. 접착특성 측정

접착력은 ASTM D903의 방법에 따라 측정하였다. 이를테면 시료를 알루미늄 판(2/5 cm)에 고르게 도포한 다음 서로 붙여 경화시켰다. 이를 냉각시킨 다음 UTM (Model : LLOYD LR10K)을 이용하여 1 cm/min.의 속도로 힘을 가하여 알루미늄 판이 떨어지는 힘을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Polyorganosiloxane 변성 polyurethane 수분산체의 제조

Soft segment를 이루는 폴리올로 사용한 PPG는 분자량 1000인 화합물을, 그리고 PDMS-OH는 $\text{Pt}[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-\text{Me}_2)\text{O}]_2$ 의 착화합물인 Karstedt 촉매 존재하에서 양 말단에 hydrogen기를 갖는 H-PDMS에 allyl alcohol을 수소첨가 반응으로 반응시켜 양 말단에 하이드록시프로필기를 갖는 PDMS-OH를 제조하여 사용하였다. 이들 폴리올과 NMP에 용해시킨 DMPA를 IPDI와 우레탄 반응을 시켜 양 말단에 이소시아네이트기를 갖는 PU 프리폴리머를 합성하였다. 반응에서 폴리올과 IPDI의 함량은 NCO/OH의 당량비가 1.12~1.53 범위가 되게 하

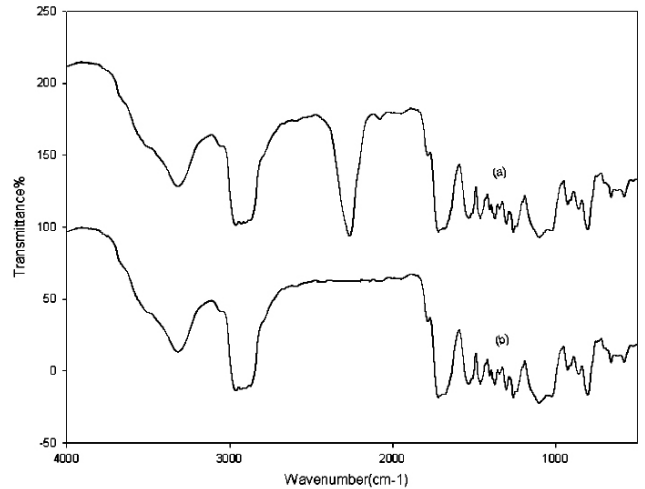
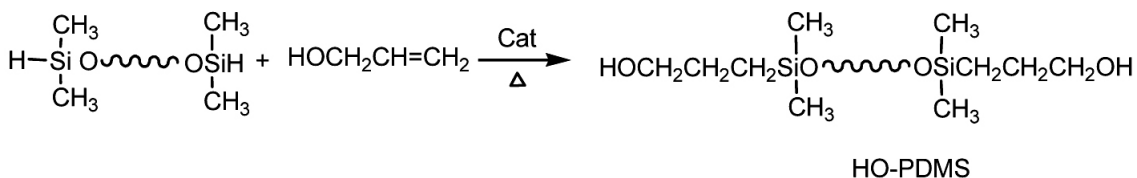


Figure 1. FT-IR Spectra for PDMS-PU; (a) NCO terminated PDMS-PU, (b) Butanon Oxime end blocked PDMS-PU.

고 DMPA의 량을 변화시켜 제조하였다. 반응물의 온도를 50 °C로 냉각시키고 2-butanon oxime을 가하여 blocking시킨 다음 TEA를 가하여 PU의 주 사슬 중간에 음이온으로 존재하는 carboxylic acid기를 중화시켰다. 이 반응물을 고속으로 교반하면서 탈 이온수를 천천히 가하여 PDMS-PU 수분산체를 제조하였으며 이에 대한 반응 구조식을 Scheme 2에 나타내었다. 제조한 PDMS-PU 중합체를 확인하기 위하여 FT-IR을 측정하였으며 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 그림에서 보면 (a)의 경우 NCO기가 PU수지의 양 말단에 존재하는 프리폴리머로서 NCO기가 2260 cm^{-1} 에서 나타나 있으나 이를 2-butanon oxime으로 blocking시킨 (b)의 경우 NCO기에 기인된 흡수대가 사라지고 1100~1200 cm^{-1} 사이에서 Si-O-Si에 기인된 흡수대가 나타나 있으며 또한 3300 cm^{-1} 에서 NH에 기인된 흡수대가, 그리고 1700 cm^{-1} 에서 C=O에 기인된 흡수대가 나타나 있는 것으로 보아 폴리올가노실옥산이 도입된 PU가 제조되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. 입자크기 분포

NCO가 1.11~3.72가 되도록 hard segment 성분인 IPDI와 soft segment 성분인 폴리올의 각 화합물을 일정하게 취하고 카르복실 음이온 기를 가진 DMPA의 양을 7.2, 13.5, 18.7 mole%를 가하여 제조한 폴리올가노실옥산 변성 PU는 사슬 중에 이온층이 형성됨으로써 수중에서 안정하게 분산이 될 수 있다. 사슬 중에 도입된 DMPA의 함량에 따라 생성된 고분자 화합물의 분자량과 분산입자의 크기를 측정하고 분산입자의 크기에 대한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 제조한 PDMS-PU수분산체에서 보면 DMPA의 함량을 증가시켜 7.2, 13.5, 18.7 mole%로 증가시켜 제조한 수지의 경우 수 평균 분자량이 42000, 40900 및 33900으로 조금씩 감소되는 경향을 나타내었다. 이는 고분



Scheme 1. Preparation of α, ω -hydroxypropyl terminated polyorganosiloxane.

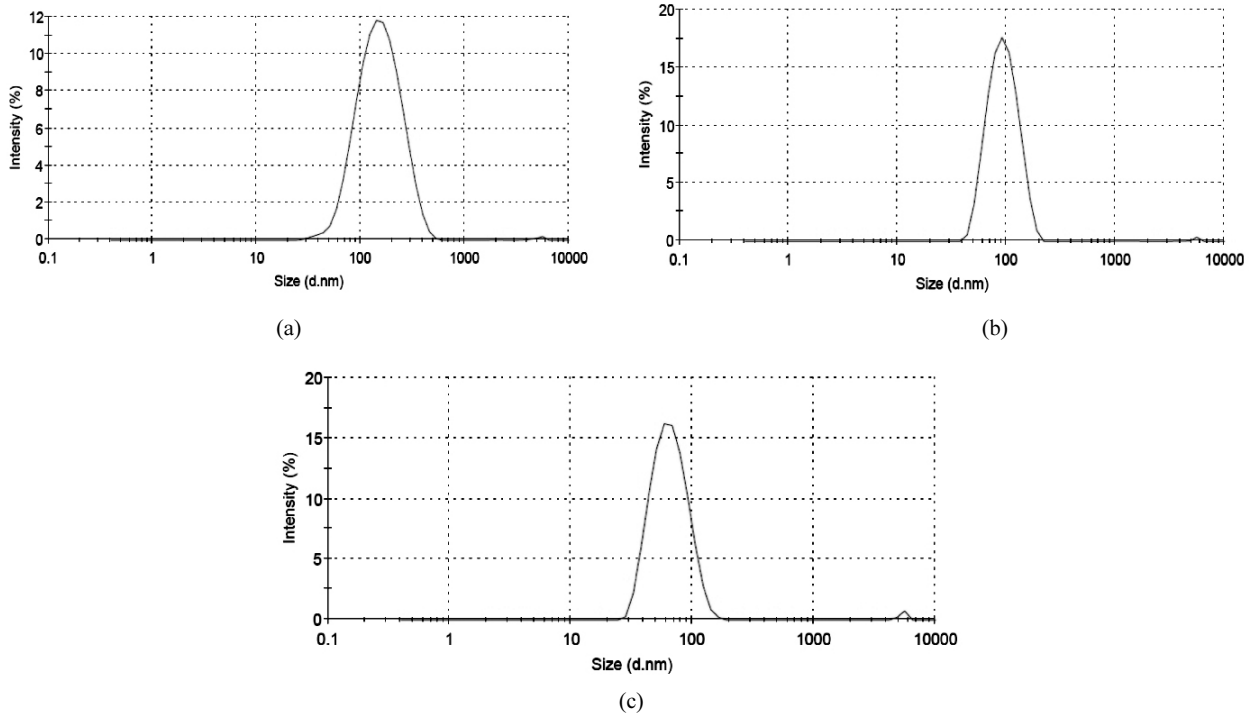


Figure 2. Particle size distributions of PDMS-PU dispersion in water; (a) 7.2 mole% DMPA Containing, (b) 13.5 mole% DMPA Containing, (c) 18.7 mole% DMPA Containing.

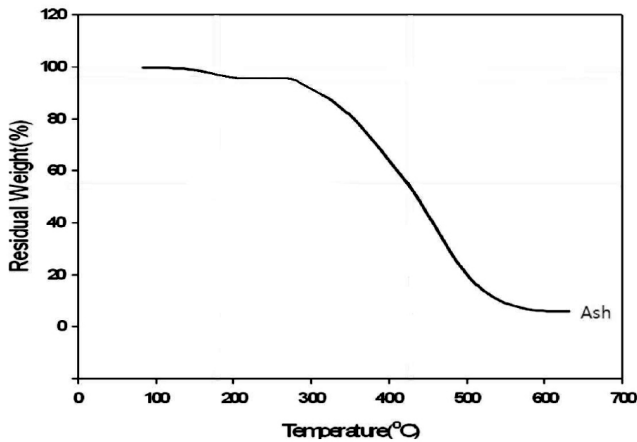
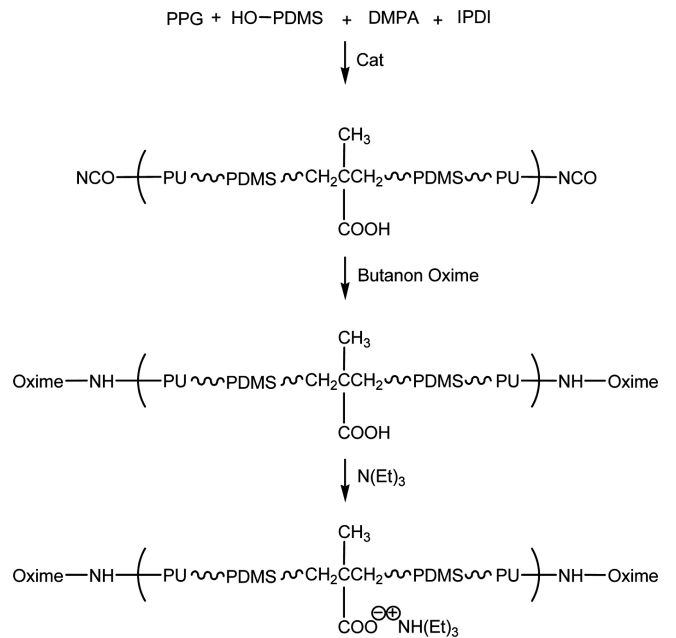


Figure 3. TGA Thermogram of PDMS-PU.

자 화합물의 주 사슬 내에 이온의 함량이 증가하므로 일어나는 현상으로 사료된다. 또한 Figure 2에서 보면 전체적으로 DMPA의 함량에 관계없이 분산 안정성이 양호한 단 분산 형태의 입자가 생성되고 있음을 알 수 있다. DMPA의 양을 증가시키에 따라 분산입자의 크기는 136, 100, 65 d.nm로 감소되고 있음을 알 수 있다. 이는 수 분산시킨 이후 PDMS-PU 중합체 내에 물이 투입되는 초기에는 water-in-polymer 형태의 분산 액이 형성되고 물의 첨가가 더욱 진행됨에 따라 점도의 상승과 함께 상전이가 일어나게 되는데, 이 때 낮은 점도를 갖는 물이 영속상이 되고 PDMS-PU 중합체가 분산상인 형태의 분산 액이 된다. 따라서 이러한 분산거동에서 이온기의 함량이 많은 경우 상전이가 용이하게 일어나고 분산 입자 내의 고분자의 소수성분이 적어짐으로써 상전이가 쉽게 일어남으로써 분산 입자의 크기가 작아지는 것으로 사



Scheme 2. Preparation polyorganosiloxane modified polyurethane dispersion in water.

료된다.

3.3. 열분석

NCO/OH의 당량비를 1.29로 고정하고 DMPA의 함량을 13.5 mole%로 하여 제조한 수지(실험번호 2)의 TGA를 측정하고 그 결과를 Figure 3에, 그리고 DSC 결과를 Figure 4에 각각 나타내었다. 열분석 측정에

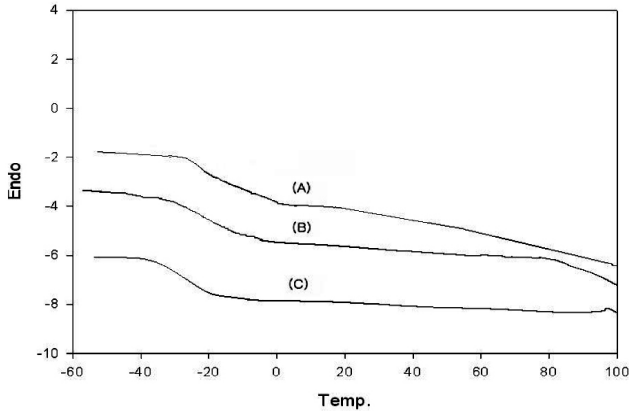


Figure 4. DSC Thermogram of PDMS-PU; (a) 7.2 mole% DMPA Containing, (b) 13.5 mole% DMPA Containing, (c) 18.7 mole% DMPA Containing.

앞서 시료로부터 수분이나 휘발 성분을 제거시킨 다음 측정하였다. Figure 3의 TGA 결과를 보면 170~190 °C에 중량 감소가 미미하게 나타나고 있는데 이는 수지의 말단에 blocking된 butanon oxime이 분해되면서 나타나는 현상으로 생각되며 또한 전체적으로는 250~350 °C 사이에서 현저한 열 중량 감소가 일어나는 것으로 보아 폴리올가노실옥산이 도입됨에 따라 내열 특성이 향상됨을 알 수 있었다. DSC의 측정결과를 나타낸 Figure 4에서 보면 PDMS-PU 중합체 내에 DMPA의 함량을 증가시키에 따라 Tg도 -20, -28, -35 °C로 약간씩 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 DMPA의 함량을 증가시키에 따라 수 분산 입자의 크기가 작아짐으로써 폴리올가노실옥산의 도입량이 많아지기 때문인 것으로 사료된다.

3.4. 접착각

DMPA의 함량을 7.2, 13.5, 18.7 mole%로 변화시켜 제조한 PDMS-PU 수지를 실리콘 이형지에 도포하여 필름으로 만든 다음 접착각을 측정하고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 표에서 보면 DMPA의 함량을 7.2, 13.5, 18.7 mole%로 증가시켜 제조한 필름의 경우 64.3, 63.5, 60.5로서 큰 차이가 나지는 않았으나 약간 감소되는 경향을 나타내었다. 이는 DMPA의 함량이 증가됨에 따라 PDMS-PU중합체의 주 사슬 내에 존재하는 극성인 음이온기의 함량이 약간 증가되었기 때문인 것으로 사료된다.

3.5. 접착력

PDMS-PU수지의 접착력을 측정하고 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 보면 DMPA의 함량을 7.2, 13.5, 18.7 mole%로 증가시켜 제조한 중합체의 경우 접착력이 4.0, 3.5, 및 3.0 N/cm로 DMPA의 함량이 증가됨에 따라 약간씩 감소되는 경향을 나타내었다. 이는 중합체의 입자의 크기가 작아짐으로써 주 사슬 내에 음이온의 양은 증가되고 이에 따라 소수성을 갖는 폴리올가노실옥산의 함량이 증가되어 가교밀도가 낮아지기 때문인 것으로 사료된다.

4. 결 론

양 말단에 하이드록시프로필기를 갖는 폴리올가노실옥산을 제조한 다음 이와 DMPA 및 PPG를 폴리우레탄의 soft segment로 하여 PDMS-PU 중합체를 제조하고 말단에 있는 isocyanate기를 butanon oxime으

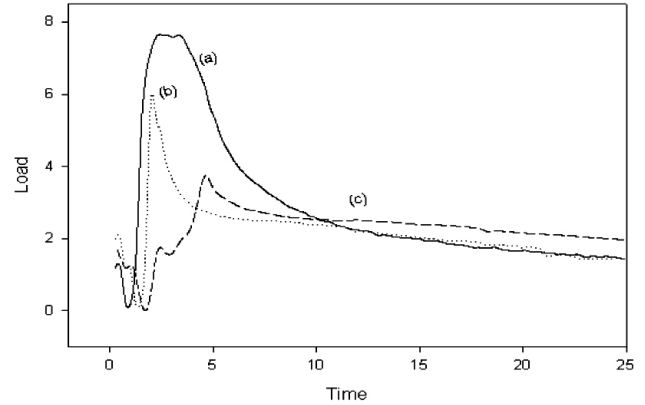


Figure 5. Adhesion test for PDMS-PU dispersion; (a) 7.2 mole% DMPA Containing, (b) 13.5 mole% DMPA Containing, (c) 18.7 mole% DMPA Containin.

로 blocking시킨 다음 TEA 중화시켜 PDMS-PU수분산체를 제조하여 얻은 결론을 다음과 같다.

- 1) 양말단에 hydrogen기를 갖는 폴리올가노실옥산에 allyl alcohol을 첨가 반응시켜 hydroxypropyl terminated polyorganosiloxane (OH-PDMS)을 제조하였다.
- 2) 이소시아네이트와 폴리올을 반응시켜 양 말단에 NCO기가 있는 PDMS-PU중합체를 합성하고 중합시 DMPA의 함량을 7.2, 13.5, 18.7 mole%로 변화시켜 중합하여 중합체 내에 DMPA의 함량이 다르게 함유된 PDMS-PU 중합체의 수분산체를 제조하였다.
- 3) PDMS-PU 중합체 내에 DMPA의 함량이 7.2, 13.5, 18.7 mole%로 증가됨에 따라 136, 100, 65 dnm로 감소되고 Mn은 42000, 40900, 33900으로 감소되었다.
- 4) TGA분석결과 170~190 °C 사이에서 미세한 중량감소가 일어나 PDMS-PU수지의 말단에 있는 blocking기가 분해되었고 DSC에서도 DMPA의 함량이 증가됨에 따라 Tg가 -20, -28, -35 °C로 약간씩 감소하였다.
- 5) 접착각은 중합체 내에 DMPA의 함량이 증가됨에 따라 60.5, 63.5, 64.3로 증가되었으며, 접착력은 4.0, 3.5, 및 3.0 N/cm로 감소되는 경향을 나타내었다

감사의 글

이 연구는 2008년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참 고 문 헌

1. J. B. Ahn, H. K. Cho, and S. N. Noh, *J. of Korea Ind. Eng. Chem.*, **8**, 230 (1997).
2. T. K. Kim, S. J. Kim, and B. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **16**, 604 (1992).
3. S. A. Chen and T. S. Hsu, *Polymer*, **34**, 2769 (1993).
4. W. J. Macknight and M. Yang, *J. Polymer Sci.*, **58**, 301.
5. S. Y. Lee, J. S. Lee, and B. R. Kim, *Polymer International*, **42**, 67 (1997).
6. T. Otsuki, M. Kakimoto, and Y. Imai, *J. Polymer Sci., Part A, Polym. Chem.*, **29**, 611 (1991).
7. M. Shibayama, M. Inoue, T. Yamamoto, and S. Nomura, *Polymer*,

- 31, 349 (1990).
8. D. W. Kang, M. S. Han, and S. M. Lee, *J. Korea Ind. and Engr. Chem.*, **13**, 531 (2002).
9. K. J. Wynne and T. Ho, *Prepr. ACS Polym. Mat. Sci.*, **67**, 445 (1992).
10. Q. Ye, *Chem. Propellents & Polym. Mat.*, **5**, 7 (2007).
11. R. A. Philips, C. J. Stevenson, M. R. Nagarajan, and S. J. Cooper, *J. Polymer Sci., Part A, Polym. Chem.*, **27**, 245 (1989).
12. R. S. Chen, C. J. Chang, and Y. H. Chang, *J. Polymer Sci., Part A, Polym. Chem.*, **43**, 3482 (2005).