

Poly(dimethylsiloxane-*co*-*N*-phenylsiloxazane) 변성 Acrylate Resin의 제조와 그 특성

강두환[†] · 금민우 · 윤재선

단국대학교 공과대학 고분자시스템공학과

(2009년 11월 13일 접수, 2009년 12월 15일 수정, 2010년 1월 7일 채택)

Preparation and Properties of Poly(dimethylsiloxane-*co*-*N*-phenylsiloxazane) Modified Acrylate Resin

Doo Whan Kang[†], Min Woo Kum, and Jae Seon Yoon

Department of Polymer Science & Engineering, College of Engineering,

Dankook University, Yongin City 448-701, Korea

(Received November 13, 2010; Revised December 15, 2009; Accepted January 7, 2010)

초록: α, ω -Dichlorohexamethyltrisiloxane의 aniline과 고리 반응으로부터 *N*-phenylcyclotrisiloxazane (D_3^{NPh})을 합성하고 이를 hexamethylcyclotrisiloxane (D_3)과 이온 공중합시켜 poly(dimethylsiloxane-*co*-*N*-phenylsiloxazane) 공중합체(PDMS-NPSOX)를 제조하였다. 이를 chloroethyl methacrylate에 도입하여 PDMS-NPSOX unit가 도입된 아크릴 단량체를 제조하였으며, 이를 MMA 및 *n*-butyl acrylate와 공중합시켜 PDMS-NPSOX가 도입된 삼원 아크릴 공중합체를 제조하고, 그 특성을 조사하였다. 단량체 조성은 생성 공중합체의 T_g 가 25 °C가 되도록 선택하여 공중합시켰다. 공중합체에서 PDMS만 도입된 경우 T_g 가 20 °C인데 비하여 PDMS-NPSOX unit이 도입됨에 따라 25 °C로 증가되었으며 접착력도 1.76 N/cm에서 2.23 N/cm로 증가되었다.

Abstract: We first synthesized *N*-phenylcyclotrisiloxazane (D_3^{NPh}) through a cyclization of α, ω -dichlorohexamethyltrisiloxane with aniline and prepared poly(dimethylsiloxane-*co*-*N*-phenylsiloxazane) copolymer (PDMS-NPSOX) by a ring opening copolymerization of them with hexamethylcyclotrisiloxane (D_3). An acrylate monomer modified with PDMS-NPSOX was synthesized by using chloroethyl methacrylate and copolymerized with methylmethacrylate (MMA) and *n*-butylacrylate. The composition of the copolymer was chosen to control their glass transition temperature (T_g) to 25 °C. By changing the comonomer from PDMS to PDMS-NPSOX, T_g and adhesive strength of the copolymer were increased from 20 to 25 °C and from 1.76 to 2.23 N/cm, respectively.

Keywords: *N*-phenylcyclotrisiloxazane, poly(dimethylsiloxane-*co*-*N*-phenylsiloxazane), hexamethylcyclotrisiloxane, acrylic copolymer.

서 론

최근 세계적으로 에너지 자원의 확보는 각국의 생존 전략과 직접 관련된 문제로 받아들여지고 있으며 기존에 사용되어 왔던 화석연료의 가격상승과 이산화탄소 배출 규제 등과 같은 에너지, 환경문제가 전 세계적인 문제로 부각됨에 따라 신재생에너지에 관심이 모아지고 있다. 현재 무기실리콘을 중심으로 한 태양에너지를 전기에너지로 변환시키는 태양전지에 대한 연구가 많이 되고 있다. 이러한 태양전지에서 태양광 집광 소자나 모듈의 상부에 코팅 막을 도포해 줌으로써 이들을 보호해 줄 수 있다. 코팅 막의 열화는 광택저하,¹ 변색,² 부풀음,³ 탈리⁴ 및 오염물의 부착 등의⁵ 도막 결함 현상이 발생하게 된다. 따라

서, 이러한 특성을 향상시키기 위해서는 태양전지 모듈과 같은 각종 소자를 보호하기 위한 코팅된 도막의 특성이 내후성이나 내구성이 우수하고 높은 접착력을 가진다. 동시에 스스로 오염물에 대해 세정작용이 있는 방오성을 가져야 하고 또한 광의 투과성이 우수하여야 한다. 일반적으로 내후성 및 방오성이 우수한 고분자화합물은 불소계열을 제외하고는 대부분이 방향족 골격을 갖는 고분자 화합물이기 때문에 유연성이 없지만 실리콘 화합물은 유연성이 크면서도 내열성이 우수하고 더욱이 열이나 자외선 등에 화학적·물리적으로 불활성으로 내후성이 우수한 화합물이다. 또한, 아크릴계 수지는 수경과 같은 투명성을 갖고 광 투과율이 93% 이상이나 되며 가볍고 강인한 특성과 내약품성 및 가공에 용이한 특성을 가지고 있다. 그러나, 열팽창 계수가 크고 기계적 특성이 취약한 단점을 가지고 있어 외부 사용에 제한되는 문제점을 가지고 있다. 따라서, 이들 제품에 적용하기 위하여 우수한 내후성

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kdoowh@dankook.ac.kr

과 접착강도 및 기계적 성질을 갖는 재료가 요구됨에 따라 이들 코팅 재료의 개발에 대한 많은 연구가 국·내외적으로 진행되어 오고 있다. 이를테면, Suzuki 등은⁶ 실리콘을 변성시킨 아크릴레이트를 제조하고 이를 화장품 원료로 사용하거나, Lin 등은⁷ poly(methyl methacrylate)와 *n*-butyl acrylate를 polydimethylsiloxane과 에멀전 중합으로 공중합시켜 latex particle을 제조하고, 이를 코팅 막으로 응용하여 표면특성을 밝힌 연구결과를 발표하였다. 이밖에도 실리콘 변성 아크릴 수지를 Kangafuchi Chemical사에서 개발하여 도료로 적용한 결과 불소수지나 우레탄 수지에 비해 내후성이 우수하다는 결과를 보고하였고⁸ Rao는⁹ vinyltriacetoxysilane과 bromoacrylate를 공중합시켜 얻은 화합물에 대하여 열적특성을 보고한 바 있으며 Witucki는¹⁰ 알콕시실란을 아크릴 에멀전과 블렌드시켰을 경우 알콕시실란을 10%만 변성시켜도 백아화에 대한 영향이 없어지고 광택 및 색상보존력이 개선된다는 결과를 보고하였다. 그러나, 이들 연구에서는 실리콘 화합물의 주사슬에 Si-N-Si의 silazane unit가 함유된 siloxazane 화합물을 함유한 화합물을 합성하고 이를 아크릴 수지에 변성시켜 그 특성을 밝힌 것에 대한 연구는 이루어지지 않고 있다. Polysiloxazane 화합물은 내열특성이나 기계적 특성이 우수하여 항공 및 우주산업 분야에서 특수 내열 코팅재로 사용되고 있는 것으로 알려져 있다.¹¹ 따라서, 본 연구에서는 *N*-phenylhexamethylcyclotrisiloxazane (D_3^{NPh})을 합성한 다음 이를 hexamethylcyclotrisiloxane (D_3)과 공중합시켜 poly(siloxane-co-*N*-phenylsiloxazane) 공중합체(PDMS-NPSOX)를 제조하고 이를 chloroethyl acrylate에 도입하여 PDMS-NPSOX이 도입된 아크릴 단량체를 제조하였다. 이를 태양전지 패널이나 전기 전자제품의 코팅재로 응용하기 위하여 T_g 가 낮고 도막의 유연성을 부여하는 butyl acrylate와 T_g 가 높고 도막의 경도를 높여주는 MMA와 공중합시켜 PDMS-NPSOX 변성 아크릴 공중합체를 제조하고 그 특성을 측정하였다.

실 험

재료. Hexamethylcyclotrisiloxane(D_3)는 Tokyo Kasei Kogyo사의 1급 시약을, thionyl chloride, aniline, triphenylphosphate 및 dimethylsulfoxide(DMSO)는 Aldrich사의 1급 시약을 그대로 사용하였다. Methyl methacrylate(MMA), *n*-butyl acrylate(BA), 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)는 Samchun사의 1급 시약을 정제하여 사용하였고 2,2-azobisisobutyronitrile(AIBN)은 Junsei사의 1급 시약을 재결정하여 사용하였다. Toluene, acetonitrile, *N,N*-dimethylformamide(DMF), triethylamine(TEA)는 시약용을 구입하여 건조제로 건조시킨 다음 감압 증류하여 사용하였다.

α,ω -Dichlorohexamethyltrisiloxane(DHTS)의 합성. 양 말단에 Cl기를 갖는 hexamethyltrisiloxane은 Bennet의 방법을¹² 참조하여 합성하였다. 이를테면 교반기, 온도계, 환류냉각기, dropping funnel 및 질소도입관이 장치된 4구 플라스크에 D_3 0.1 mole, 톨루엔 150 mL, 아세트니트릴 10 mL, triphenylphosphate 1.1 g을 취하고 질소기류 하에서 thionyl chloride 44 mL를 교반 하에서 30분 동안 적하하였다. 적하 후 80 °C에서 5시간 동안 반응시킨 다음 용매를 진공증류하여 제거하였다. 이를 다시 60 mmHg, 95-120 °C에서 증류하여 생성물을 얻었다(수득률 : 93%).

***N*-Phenylcyclotrisiloxazane(D_3^{NPh})의 합성.** D_3^{NPh} 은 Breed의 방법을¹³ 참조하여 합성하였다. 이를테면, DHTS의 제조 장치에 DHTS 0.1 mole, TEA 30 mL, DMF 150 mL를 취하고 질소기류하 0 °C에서 심하게 교반해주면서 aniline 0.1 mole을 50분 동안 적가하였다. 적가 후 반응물을 25 °C에서 8시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료된 후 반응물을 여과하고 여액을 드라이아이스 박스 내에 10시간 동안 저장해둔 다음 여과하여 고체 생성물을 얻고 에테르에 용해하여 불순물을 제거하였다. 에테르 액에서 에테르를 증발 건조시켜 백색의 고체생성물을 얻었다(수득률 : 30%).

Li Terminated Poly(dimethylsiloxane-co-*N*-phenylsiloxazane)(PDMS-NPSOX) 공중합체의 제조. 말단에 Li이 결합된 PDMS-NPSOX는 *n*-BuLi 용액(1.6 mole%) 5 mL를 DHTS의 제조 장치에 가해준 다음 D_3 0.1 mole과 D_3^{NPh} 0.02 mole을 THF 200 mL에 용해시킨 용액과 촉매로 DMSO 0.8 mL를 질소기류 하 0 °C에서 10분 동안 심하게 교반하면서 적하하였다. 적하 후 0 °C에서 15시간 반응시킨 다음 반응생성물을 진공증발기로부터 용매와 미반응물을 제거하여 말단에 Li이 결합된 PDMS-NPSOX 공중합체를 제조하였다.

PDMS-NPSOX 치환 Ethyl Methacrylate(PDMS-NPSOX/EMA)의 제조. PDMS-NPSOX/EMA는 PDMS-NPSOX 공중합체 0.01 mole을 DHTS의 제조 장치에 가해준 다음 hydroxyethyl methacrylate를 thionyl chloride로 염소화 반응시켜 얻은 chloroethyl methacrylate 0.01 mole을 질소기류하 25 °C에서 적하하였다. 이 반응생성물을 60 °C에서 4시간 동안 반응시켜 PDMS-NPSOX/EMA를 제조하고 반응생성물을 10배의 메탄올에 침전시켜 미반응물을 제거하고 60 °C, 10 mmHg에서 진공 건조하여 미황색의 PDMS-NPSOX/EMA를 제조하였다(수득률 : 90%).

PDMS-NPSOX/EMA/MMA/BA 공중합체(PSEMB)의 제조. DHTS의 제조장치에 PDMS-NPSOX/EMA 0.01 mole, BA 0.1 mole, MMA 0.2 mole 및 톨루엔 150 mL를 가하여 용해시킨 다음 AIBN 0.5 g을 가하였다. 이 반응 용액을 질소기류 하, 90 °C에서 6시간 동안 중합시켜 미황색을 갖는 점조한 공중합 생성물을 얻었다. 이 중합생성물을 10배의 노르말 헥산에 서서히 가하여 침전시켜 미반응물을 제거한 다음 침전 생성물을 10 mmHg, 감압 하에서 24시간 동안 건조하여 미황색을 갖는 점조한 공중합체를 얻었다(수득률 : 90%).

분자량 측정. 분자량은 겔 투과크로마토그래피(Waters Millipore 2414)를 사용하여 측정하였다. PSEMB 공중합체 시료를 THF에 0.1 중량%로 용해하여 희박용액을 제조하고 이를 Styragel HR2, HR4 및 HR5 칼럼을 연결한 GPC에 주입하여 분자량을 측정하였다.

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

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

시차주사 열량분석. DSC는 TA Instrument사의 DSC 2010을 사용하였다. 시료 7~9 mg을 알루미늄 팬에 넣고 -50 °C까지 급냉

시킨 다음 -50~180 °C의 범위에서 10 °C/min의 승온 속도로 질소 기류 하에서 측정하였다.

필름 제조. 공중합체 15 g을 톨루엔에 녹인 용액을 진공 하에서 완전히 탈포시키고 투명한 유리판에 두께 20 μm가 되게 바코터로 코팅하여 75 °C에서 6시간 동안 건조하여 경화된 도막 필름막을 제조하였다.

접촉각. 접촉각을 측정하기 위한 필름은 슬라이드 글라스에 제조한 PSEMB 공중합체를 바코터로 일정한 두께가 되게 도포하고 이를 진공건조기에서 80~100 °C로 24시간 건조시켜 제조하였다. 이 필름에 대한 접촉각은 필름 상에 DI Water를 한 방울 떨어뜨린 후에 SEO사의 Contact Angle and Surface Tension Analyzer (Model: Phenix 300)를 이용하여 DI Water의 형태를 관측하여 측정하였다.

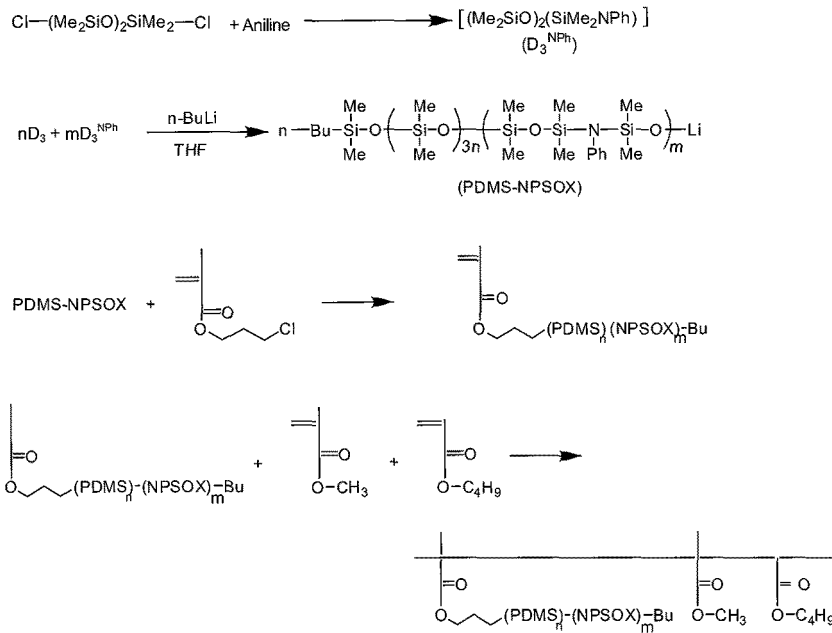
접착특성 측정. 접착력은 ASTM D903의 방법에 따라 측정하였다. 이를테면 PSEMB 공중합체를 알루미늄 판(2/5 cm)에 고르게 도포한 다음 서로 붙여 경화시켰다. 이를 냉각시킨 다음 UTM (Model: LLOYD LR10K)을 이용하여 1 cm/min의 속도로 힘을 가하여 알루미늄 판이 떨어지는 힘을 측정하였다.

결과 및 토론

PDMS-NPSOX/EMA의 제조. PDMS-NPSOX 치환 아크릴 단량체인 PDMS-NPSOX/EMA를 제조하는데 있어서 먼저 D₃^{NPh}을 합성하였다. D₃^{NPh}는 DHTS와 aniline을 DMF 용매 존재하에서 HCl acceptor로서 TEA를 사용하여 축합하여 합성하였다. 반응에서 DHTS의 DMF 용액에 aniline을 가해줄 때 반응온도를 0 °C 이상으로 상승하게 되면 siloxazane의 cyclic 화합물이 거의 생성되지 않고 oil 및 고체상의 α,ω-bis(phenyl amino)siloxane 및 1-chloro-5-phenylaminohexamethyl-trisiloxane과 같은 화합물들이 생성되는

것으로 알려져 있다.¹⁴ 또한, 비극성 용매를 사용한 경우도 마찬가지로 있었는데 극성용매인 DMF를 사용하고 반응온도를 조절해줌으로써 siloxazane의 cyclic 화합물을 얻을 수 있었다. 일반적으로 D₃를 개환 중합시켜 polydimethylsiloxane을 얻는데 사용되는 촉매는 (Me)₄NOH으로 알려져 있으나 본 연구에서는 개시제로 *n*-BuLi을 그리고 촉매로 DMSO를 사용하여 이온중합시켰고 말단에 Li 이온을 갖는 PDMS-NPSOX 공중합체를 얻을 수 있었다. 공중합체에서 D₃와 D₃^{NPh}의 반응으로 얻어지는 block unit는 NMR에서 siloxane block의 methyl기와 siloxazane block의 phenyl기에 대한 흡수 피크로 확인 할 수 있었다. 생성 공중합체의 분자량(M_w)은 15000이었으며 분자량 분포는 1.60이었다. 이 공중합체를 HEMA를 염소화 반응시켜 얻은 chloroethylacrylate와 반응시켜 PDMS-NPSOX가 도입된 아크릴 단량체를 제조하였다. PDMS-NPSOX/EMA의 제조에 대한 반응 기구를 Scheme 1에 나타내었다.

PSEMB 공중합체의 제조. PDMS-NPSOX 변성 아크릴계 수지를 제조하는데 있어서 사용된 아크릴계 단량체는 코팅 시 도막의 유연성, 경도, 내열성 및 내후성 등을 고려하여 선택하였으며 생성 공중합체의 T_g는 Fox 식으로¹⁵ 의하여 계산하여 반응물의 조성을 선정하였다. 일반적으로 T_g가 높을수록 점성도가 상승하고 건조가 빠르나 굴곡성, 내충격성, 접착성들이 저하됨으로 hard 코팅제로의 응용에 적합하도록 T_g가 25 °C 내외가 되게 반응물의 mole비를 조절하여 합성하였다. 이 조건에 적합한 반응물로 T_g가 낮고 도막의 유연성을 부여하는 BA와 T_g가 높고 도막의 경도를 높여주는 MMA, 그리고 내열성 및 내후성을 높여주는 PDMS-NPSOX/EMA를 선택하였으며 이들 반응물, PDMS-NPSOX/EMA, MMA, BA의 mole비를 1:2:1로 하여 공중합시켰다. 생성 공중합체의 제조에 대한 반응식을 PDMS-NPSOX/EMA의 제조와 함께 Scheme 1에 나타내었다. 제조한 PSEMB 공중합체를 확인하기 위하여 FT-IR과 NMR을 측정



Scheme 1. Synthesis of PDMS-NPSOX/EMA/BA/MMA terpolymers.

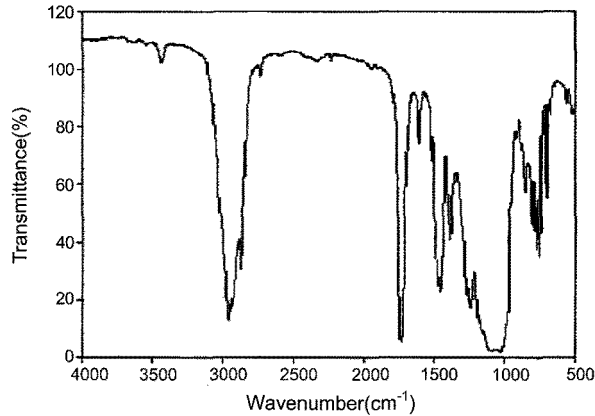


Figure 1. FT-IR spectrum of PDMS-NPSOX/EMA/BA/MMA terpolymer.

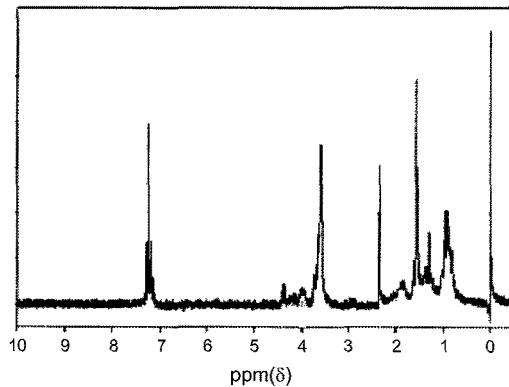


Figure 2. NMR spectrum of PDMS-NPSOX/EMA/BA/MMA terpolymer.

하고 그 결과를 Figures 1과 2에 각각 나타내었다. Figure 1에서 대표적인 흡수 피크를 보면 $1100\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Si에 기인된 흡수대가 나타나 있으며 920 cm^{-1} 에서 Si-N에 기인된 흡수대가 그리고 phenyl기에 기인된 흡수대가 1600 cm^{-1} , C=O에 기인된 흡수대가 1750 cm^{-1} 에서 나타나 있고 또한 Figure 2의 NMR 측정 결과에서도 대표적인 흡수 피크를 보면 0.7 ppm에서 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{N}$, 0.12 ppm에서 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 그리고 6.9-7.3 ppm에서 phenyl기에 기인된 proton 흡수 피크가 나타나 있는 것으로 보아 합성한 화합물을 확인할 수 있었다.

열적특성. PDMS-NPSOX/EMA, MMA, BA의 mole비율 1:2:1로 하여 공중합시켜 제조한 공중합체의 TGA를 측정하고 그 결과를 Figure 3에 그리고 DSC 결과를 Figure 4에 각각 나타내었다. 열분석 측정에 앞서 시료로부터 수분이나 휘발 성분을 제거하기 위해 상온에서 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열속도로 가열하였다. PDMS block만이 도입된 공중합체의 경우 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 정도에서 분해되기 시작하는데 비하여 PDMS 및 NPSOX block이 도입된 경우 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 정도로 향상되고 또한 이들 화합물 모두 잔유물이 5 중량%가 되어 내열 특성이 크게 향상되는 것을 알 수 있었다. 이는 PDMS block이 해중합되거나 또는 고리화합물로 분해되는 반응을 NPSOX block이 방해하기 때문인 것으로 사료된다. 또한, Figure 4의 DSC 결과를 보면 PDMS

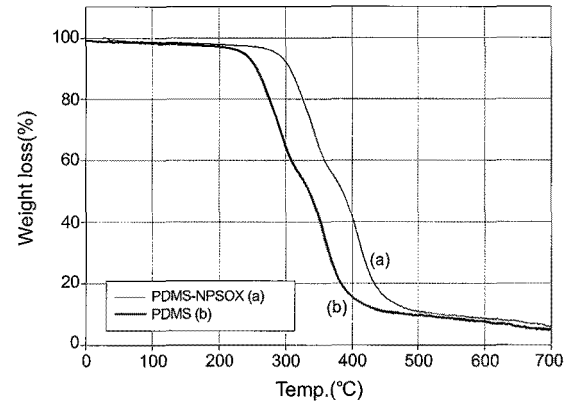


Figure 3. TGA thermogram of terpolymer: (a) PDMS-NPSOX/EMA/BA/MMA; (b) PDMS/EMA/BA/MMA.

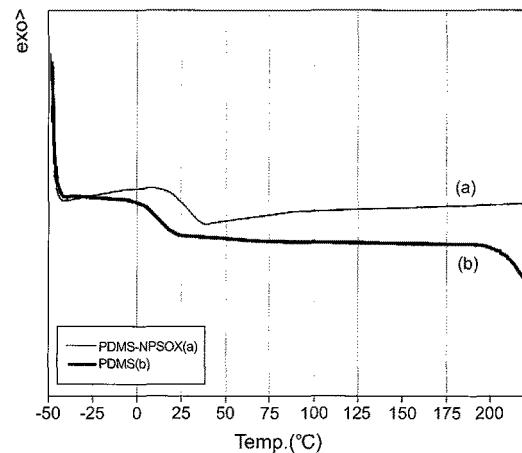


Figure 4. DSC thermogram of terpolymer: (a) PDMS-NPSOX/EMA/BA/MMA; (b) PDMS/EMA/BA/MMA.

block만이 도입된 공중합체의 경우 T_g 가 $12\text{ }^\circ\text{C}$ 정도인데 비하여 NPSOX block이 도입된 공중합체의 경우 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 정도로 크게 향상되고 있음을 알 수 있다. 이는 PDMS block 중에 N-phenyl기가 도입됨으로써 T_g 가 향상되는 것으로 사료된다.

접착각. PDMS block만이 도입된 공중합체 필름과 NPSOX block이 도입된 공중합체 필름에 대한 접착각을 측정하고 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure에서 보면 PDMS block만이 도입된 공중합체 필름의 경우 88° 로 나타났으며 NPSOX block이 도입된 경우는 95° 였다. 이들의 경우 거의 비슷한 값을 나타내었으나 acryl 수지의 70° 보다는 높은 값을 나타내었다. 이는 PDMS block 중에 N-phenyl기가 도입됨으로써 표면의 hydrophobicity가 커지고 또한 표면에 PDMS-NPSOX block이 발현되는 현상으로 인하여 상승되는 것으로 사료된다.

접착력. PDMS 및 NPSOX block이 도입된 공중합체에 대한 접착력을 측정하고 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 보면 PDMS block만이 도입된 공중합체의 경우 $1.79\text{ N}/\text{cm}$ 로 나타났으며 PDMS와 NPSOX block이 도입된 경우는 $2.23\text{ N}/\text{cm}$ 였다. PDMS block 중에 N-phenyl기가 도입됨에 따라 약간 증가되는 경향을 나타 내었는데 이는 PDMS block 중에 N-phenyl기의 기가 도입됨에

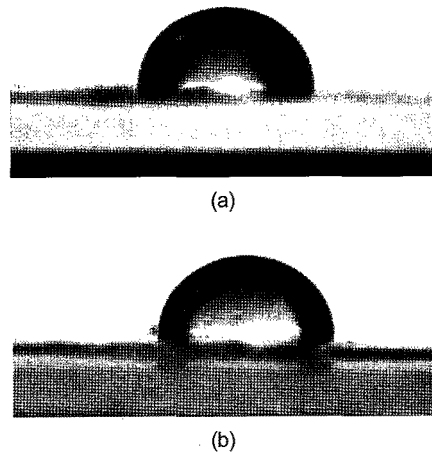


Figure 5. Contact angles of terpolymer films: (a) PDMS/EMA/BA/MMA; (b) PDMS-NPSOX/EMA/BA/MMA.

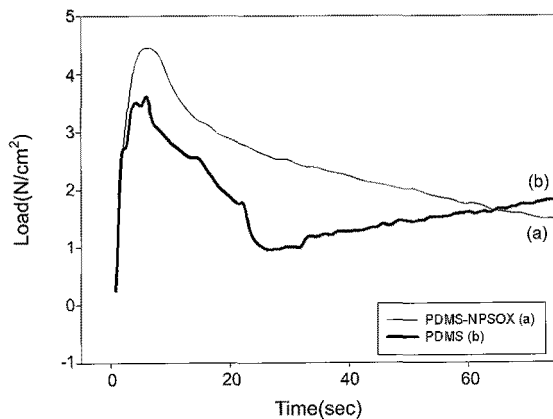


Figure 6. Adhesion strengths of terpolymer films: (a) PDMS/EMA/BA/MMA; (b) PDMS-NPSOX/EMA/BA/MMA.

따라 분자 중에 극성이 향상되기 때문으로 사료된다. 접착력 값은 PDMS block만이 도입된 공중합체의 경우 최대 값인 3.58 N/cm를 가로 2 cm로 나누어 주어 얻었으며 PDMS와 NPSOX block이 도입된 경우 최대 값인 4.46 N/cm를 가로 2 cm로 나누어 주어 얻었다.

결론

Poly(dimethylsiloxane-*co*-*N*-phenylsiloxazane) (PDMS-NPSOX)이 도입된 아크릴 단량체를 제조하고, 이를 MMA 및 *n*-butyl acrylate와 공중합시켜 PDMS-NPSOX이 도입된 아크릴 공중합체를 제조한 다음 그 특성을 측정된 결과 공중합체의 열분해 온도는 PDMS가 도입된 경우 240 °C에서 분해되었으나 내열특성이 높은 NPSOX block이 도입됨에 따라 290 °C로 내열특성이 우수하였으며 T_g 는 PDMS block만이 도입된 경우의 12 °C 보다 높은 25 °C였다. 또한, 공중합체의 접촉각은 PDMS block만 도입된 경우보다 hydrophobicity가 높은 NPSOX block이 도입된 경우가 88° 보다 높은 95°였으며 접착력은 PDMS block만 도입된 경우보다 극성이 높은 NPSOX block이 도입됨에 따라 1.79 N/cm 보다 높은 2.23 N/cm였다.

감사의 글: 이 연구는 경기도 지역협력연구센터 육성사업의 지원으로 연구되었음 (과제번호: GRRC 단국2009-B06; 과제명: 광전자용 소재개발).

참고 문헌

1. A. Asakawa, M. Yamauchi, S. Masuda, and M. Unoki, "Composition for Fluororesin Powder Coating Materials with Low Gloss and Weather-Resistance", PCT Int. Appl., WO 029369A1 (2003).
2. T. Yoshida, *Toso Gijutsu*, **40**, 141 (2001).
3. H. Matsuzawa and S. Kudo, "Ultraviolet-Curable Resin Composition, Ultraviolet-Curable Coating Material, and Coated Article", PCT Int. Appl., WO 095686A1 (2006).
4. I. Nakamoto, *Kogyo Toso*, **201**, 48 (2006).
5. G. Zheng, *Shanghai Tuliao*, **43**, 36 (2005).
6. K. Suzuki, T. Shimizu, M. Yamagoe, and T. Sugisaki, U.S. Pat. 5,219,560 (1993).
7. M. Lin, F. Chae, A. Guyot, J. J. Putaux, and B. Lami, *Polymer*, **46**, 1331 (2005).
8. Kanegafuchi Kagaku Kogyo Co., U.S. Pat. 4,975,488 (1990).
9. V. L. Rao and G. M. Babu, *Eur. Polym. J.*, **26**, 227 (1990).
10. G. L. Witucki, *J. Coat. Technol.*, **65**, 57 (1993).
11. B. J. Aylete, *Organometallic Chem.*, **3**, 151 (1988).
12. E. W. Bennet, U.S. Pat. 3,646,090 (1972).
13. L. W. Bread and R. L. Elliot, *Inorg. Chem.*, **3**, 1622 (1964).
14. D. W. Kang, *J. Kor. Soc. Text. Eng. Chem.*, **21**, 61 (1984).
15. M. Schwartz and R. Baumstrark, *Waterbased Acrylates for Decorative Coating*, Vincentz Verlag, Hannover, pp 17-21 (2001).