

대전방지 PEDOT/PSS 필름 제조를 위한 바인더에 관한 연구

김석준 · 박완수 · 황정석 · 박나영* · 최영주* · 정대원[†]

수원대학교 공과대학 신소재공학과, *(주)에버캠텍
(2015년 4월 22일 접수, 2015년 4월 30일 심사, 2015년 5월 17일 채택)

Study on Binders for Preparing Antistatic Films of PEDOT/PSS

Seok Jun Kim, Wan-Su Park, Jung Seok Hwang, Na Young Pak*, Young Ju Choi*, and Dae-won Chung[†]

Department of Polymer Engineering, College of Engineering, Suwon University, Suwon 445-743, Korea
*EverChemTech Co., Ltd, #313,314, Human Sky Vally, 959, Gosaek-dong, Gwonseon-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, Korea
(Received April 22, 2015; Revised April 30, 2015; Accepted May 17, 2015)

초 록

전도성 고분자인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate) (PEDOT/PSS)의 투명한 필름을 제조하기 위해서는 바인더의 사용이 반드시 필요하다. 본 연구에서는 poly(vinyl alcohol) (PVA), poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) 및 PSS를 바인더로서 검토하여 그 특성을 비교하였다. PEDOT/PSS 필름의 형성 여부는 기본적으로 바인더를 포함하는 코팅액의 표면장력 값에 의존하였다. PSS 또는 PVP를 바인더로 사용하였을 때는 필름이 형성되지 않거나 필름이 기재로부터 쉽게 박리되는 현상이 나타났다. 그러나 PVA를 단독으로 사용하거나 또는 PSS 및 PVP를 PVA와 혼합하여 사용하면 투명하며 균일한 표면저항 값을 나타내는 대전방지 필름을 얻을 수 있었다. 필름의 접착력 및 장기 보관 안정성 등을 종합적으로 판단하면, PEDOT/PSS의 대전방지용 필름을 제조하기 위한 바인더로서는 PVA와 PSS의 혼합물이 최적인 것으로 나타났다.

Abstract

It is essential to employ a binder to prepare transparent films from conductive polymer such as poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate) (PEDOT/PSS). In this paper, poly(vinyl alcohol) (PVA), poly(vinyl pyrrolidone) (PVP), and PSS were selected as a binder, and their effects were investigated. The formation of the film was found to be primarily dependent on the surface tension of coating solution including PEDOT/PSS and a binder. When PSS was used as a binder, the film was not formed. In case of using PVP, it was easily peeled off from the substrate. However, when using the PVA or the mixtures of PVA and PSS or PVA and PVP as a binder, films with good transparency and uniform surface resistances were produced. Based on adhesion and long-term stability tests, we concluded that the mixture of PVA and PSS is the best binder for preparing antistatic films of PEDOT/PSS.

Keywords: poly(3,4-ethylenedioxythiophene), poly(styrene sulfonate), binder, antistatic film, poly(vinyl alcohol)

1. 서 론

유기 고분자 물질인 폴리아세틸렌이 전도성을 띌 수 있다는 연구 결과 [1]가 발표된 이후로 가볍고 필름 형태로 성형이 가능한 다양한 전도성 고분자에 관한 많은 연구가 이루어져 폴리아닐린, 폴리피롤[2,3] 및 폴리싸이오펜[4] 등도 적절한 도핑에 의해 전도성을 띌 수 있는 것이 확인되었다. 이와 같은 전도성 고분자 중에서도, 폴리싸이오펜은 주쇄에 생성되는 양전하를 황 원자가 안정화시켜 안정적으로 전도성을 나타낼 수 있는 것으로 알려졌다. 폴리싸이오펜 중에서도 3과 4 위치에 에틸렌옥사이드가 결

합된 형태의 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)은 전기 음성도가 높은 산소 원자에 의해 산화 상태에서 더욱 안정화된다는 사실[5]이 밝혀진 이후 이와 관련된 많은 연구가 이루어졌다. 특히 수용성 poly(styrene sulfonate)로 도핑된 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate) (PEDOT/PSS)는 수분산이 가능하며, 전기적 특성이 매우 우수하고 투명도 높은 필름을 제공한다는 관점에서 대전방지 코팅을 비롯한 광학용 기기에 널리 응용되고 있다.

PEDOT/PSS는 그 자체로는 필름 형성이 어렵고 충분한 접착력을 내기 위해서는 바인더 물질을 사용해야 한다. 주로 유기 고분자 물질인 바인더는 필름의 접착력뿐만 아니라 열적 특성, 기계적 물성 등을 개선하기 위해서도 필요하다. PEDOT/PSS용 바인더로는 수계 폴리에스터 또는 폴리우레탄 등이 가능하며 고전압 하에서 사용 가능한 폴리 에스터계 바인더가 알려져 있기는 하지만[6], 일반적으로는 폴리비닐 알코올(PVA)이 사용되고 있다[7].

PVA는 금속, 무기물 등의 분야[8-10] 및 유기물과의 복합화 분야

[†] Corresponding Author: Suwon University,
Department of Polymer Engineering, College of Engineering, Suwon 445-743,
Korea
Tel: +82-31-220-2156 e-mail: dwchung@suwon.ac.kr

Table 1. The Effect of Binders on Surface Resistance and Transmittance of PEDOT/PSS Films

Binder	Electrical properties			Transmittance
	log Rs (Ω /sq)	STDEV*	Uniformity**	
PVA	6.60	0.06	0.95%	97.26%
PSS	N.F	-	-	-
PVP	6.28	0.08	1.97%	97.19%
PVA+PSS	6.30	0.03	0.51%	97.57%
PVA+PVP	6.33	0.05	0.93%	97.30%

* : Standard deviation of log Rs, ** : STDEV / Average of log Rs

[11-13] 등에서 폭넓게 바인더로 사용되고 있으며, PVA를 바인더로 사용하였을 때의 용출(migration) 현상[14] 또는 점도 변화[15] 등에 관한 학문적 연구도 동시에 이루어지고 있다. 최근에는 PVA를 키토산[16] 또는 폴리에틸렌글리콜[17]과 결합시킨 복합물질들도 바인더로 검토되고 있다. 또한, 바인더로서의 PVA는 세라믹의 전기적 특성에도 영향을 입히는 것으로 알려져 있으며[18] PEDOT/PSS와 PVA의 혼합체로부터 만들어지는 전도성고분자 섬유에서는 PVA에 의해 PEDOT/PSS의 구조가 expanded coil conformation으로 변화하여 전기적 특성을 향상시켰다[19]. 또한 최근에는 PEDOT/PSS와 PVA와의 블렌딩으로부터 제작한 필름에서 PEDOT/PSS의 젖음성(wettability), 열적 안정성, 기계적 물성 등이 향상된다는 보고[20]가 있었으며, 이는 PVA가 PEDOT/PSS 필름의 바인더로서 우수한 물질임을 나타내는 것으로 이해할 수 있다. 그러나 필름 형성 후의 장기 안정성은 우수하지 못한 것으로 알려져 있다[7].

본 연구에서는 대전방지 필름용 PEDOT/PSS의 바인더로서 PVA의 특성을 재검토하고 PVA를 대체할 수 있는 고분자 물질들을 검토하였다. 구체적으로는, 수용성 고분자가 적용되는 다양한 분야에서 PVA를 현실적으로 대체하고 있는 PVP 및 PEDOT/PSS와의 상용성이 우수할 것으로 기대되는 PSS를 바인더로 적용하여 PVA와 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

PEDOT/PSS는 Heraeus사의 Clevis™ (PT2)를 구매하여 사용하였다. 바인더로 사용한 PVA (평균분자량, 22,000 g · mol⁻¹), PSS (평균분자량, 70,000 g · mol⁻¹), PVP (평균분자량 29,000 g · mol⁻¹) 등은 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 사용하였다. 기재로 사용한 PET 필름은 일반적인 OHP film으로 AST사에서 구매하였고, 저항 측정에 사용한 저항 측정기는 SIMCO사의 ST-4를 사용하였다. 접착력 테스트는 Mecmesin사의 BFG 10N을 사용하여 수행하였으며, 필름의 투과도 측정에 이용한 UV/Vis Spectrophotometer는 Mecasys사의 Optizen POP를 사용하였다.

2.2. 필름 제조

고형분 농도가 1.2%인 PEDOT/PSS 수분산액인 PT2에 증류수를 첨가하여 0.8 wt%의 농도가 되도록 희석하고 PEDOT/PSS의 고형분 대비로 5 : 1이 되도록 각각의 바인더들을 첨가하고 초음파 파쇄기로 5 min 동안 분산시켰다. 분산시킨 용액을 가지고 Mayer bar coater 3번 바를 사용하여 습도막 기준으로 7 μ m가 되도록 PET 필름(가로 21 cm × 세로 29.5 cm) 위에 코팅하고 120 °C에서 1 min간 건조시켰다. 이렇게 제조한 필름의 각각의 모서리(끝에서 안쪽으로 4 cm) 및 정중앙

부분, 즉 5부분의 면저항(sheet resistance, Rs)을 측정하였다. 하나의 코팅액에 대해서 3장의 필름을 제작하고, 각각의 필름에서 5군데를 측정하였으므로, 총 15개의 Rs 값을 측정하고 그로부터 평균값, 표준편차, 균질도(uniformity) 등을 계산하였다.

투과도 측정은 PET 필름에 코팅된 필름을 일정 부분을 잘라내어 파장 550 nm에서의 투과도를 측정하였으며 코팅하지 않은 PET 필름 자체의 투과도에 대비하여 코팅된 필름의 투과도 데이터를 얻었다.

2.3. 접착력 테스트

접착력 테스트는 미국재료시험학회(ASTM) D1876-08 방법을 참고하여 진행하였다. 접착력 테스트 분석을 위해서는 PET 필름에 코팅된 필름을 가로 2.5 cm, 세로 12 cm가 되도록 잘라내어 시편으로 사용하였다. 접착력 테스트로 얻어진 데이터는 시편의 전체 구간을 측정하여 그 평균치를 측정한 것이므로 얻어진 데이터는 신뢰성을 가진다.

2.4. 표면장력 측정

코팅액의 표면장력은 표면장력계(KRUSS사의 Force Tensiometer K11)를 사용하여 Wilhelmy plate 방법[21]에 따라서 측정하였다. 이때 probe로는 폭이 19.9 mm, 높이 10 mm인 직사각형 모양의 plate를 사용하였다. 코팅액과 동일한 비율로 제작한 샘플을 그대로 측정에 사용하였으며 비교를 위하여 바인더를 첨가하지 않은 PEDOT/PSS 그 자체도 측정하였다. 측정은 probe를 코팅액에 0.2 mm 담그고 올리면서 측정된 표면장력을 시간에 따른 값과 평균값으로 나타내었다.

사용한 PET 필름의 표면장력은 접촉각 측정기(KRUSS사의 DSA30)를 이용하여 측정을 하였다. 필름 위에 물방울을 떨어뜨려 얻어진 접촉각을 이용하여 표면장력 값을 측정하였으며, 10회를 진행하여 얻어진 표면장력 값의 평균치를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바인더 후보 물질의 필름 형성에 미치는 영향

각각의 바인더 후보 물질을 포함하는 PEDOT/PSS의 코팅액을 PET 필름 위에 코팅 후, 제작한 필름의 Rs 값 및 투과도를 Table 1에 정리하였다. Table 1에는 측정된 Rs 값을 log 값으로 환산하여 평균값을 구하였으며 또한 log Rs 값의 표준편차와 균질도도 함께 나타내었다. 균질도는 측정된 log Rs의 표준편차를 측정된 log Rs의 평균값으로 나누어 준 것[22]으로, 표준편차 %로도 표현되는 지수[23]이다. 즉, 균질도는 하나의 필름에서 위치에 따른 Rs 값의 균질 여부를 정량적으로 표현하는 것으로, 최근에는 ITO 등의 투명전극의 특성을 연구하는 분야에서 주요한 지표로 사용되고 있다[24]. 본 연구에서도 각각의 필름에서의 균질도를 계산하여 Table 1에 정리하였다.



Figure 1. Photographs of PEDOT/PSS coated on PET film when binder was PVA (A), PVP (B), and PSS (C).

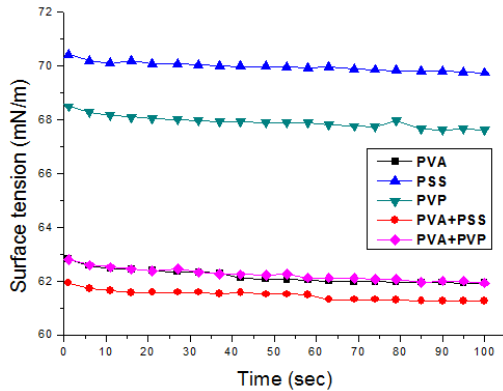


Figure 2. Surface tensions of various coating solutions.

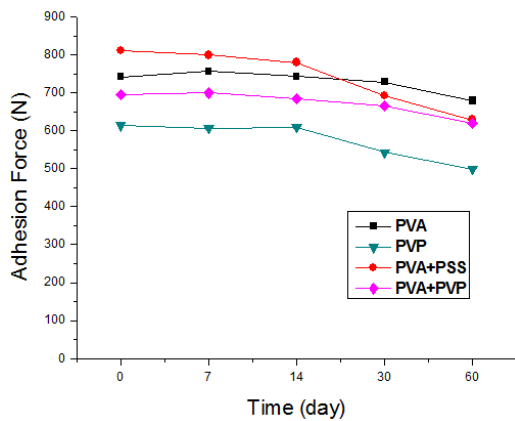


Figure 3. The effect of binders on adhesion forces of PEDOT/PSS films.

일반적으로 대전방지 기능을 위해서 필요한 Rs 값은 응용용도에 따라서 차이가 있으나, 10^6 - $10^9 \Omega/cm$ 정도의 범위로 알려져 있다 [25,26]. Table 1에 나타낸 바와 같이, 본 연구에서 제조한 필름의 Rs 값 역시 10^6 - $10^7 \Omega/cm$ 정도를 나타내어 대전방지 용도로 적용이 가능한 범위인 것을 알 수 있다. PEDOT/PSS의 바인더로서 널리 사용되는 PVA 뿐만 아니라 PVP에서도 투명한 필름이 형성되었으나, PSS에서는 코팅액이 충분히 wetting이 되지 않고 균일한 형상의 필름이 형성되지 않았다. 3종류의 바인더를 사용하여 PEDOT/PSS 수용액을 코팅한 필름의 사진을 Figure 1에 나타내었다. PVA의 경우에는 투명한 필름을 나타내었으나, PSS를 바인더로 사용한 경우에는 필름이 형성되지 않고 그림에서와 같이 얼룩진 형상으로 남아 있었다.

그러나 PSS를 PVA와 무게비로 1 : 1로 혼합한 경우에는 투명한 필름을 제공하는 것으로 나타났다. 또한 양이온성 바인더로 널리 사용 [27,28]되는 아민계 고분자인 poly(diallyldimethylammoniumchloride) 및 poly(ethylenimine) 등을 바인더로 검토한 경우에도 PET 필름에 전

혀 wetting이 되지 않았으며, 이들 고분자 물질들은 PVA와 혼합하여도 wetting이 불완전하여 필름이 형성되지 않았다. 따라서 Table 1에 표기하지 않았으며 또한 더 이상의 추가 연구도 수행하지 않았다.

필름이 형성된 4종류의 필름의 투과도는 Table 1에 나타낸 바와 같이 전부 97% 이상으로 매우 높게 나타나 PEDOT/PSS의 투명 필름용 바인더로서의 기본 물성을 만족하는 것으로 나타났다. 또한 Rs 값에는 큰 차이가 나지는 않았지만 PVA를 바인더로 사용하였을 때 더 높은 값이 나오고 나머지 3종류의 바인더에서는 비슷한 값을 나타내었다. 그러나 균질도 측면에서는 PVP를 사용하였을 때가 1.97%로 다른 3종의 샘플들에 비해 2배 이상으로 큰 값이 나와 위치에 따른 Rs 값의 균일함이 상대적으로 떨어지는 것으로 나타났다. 전도성 또는 대전방지 코팅액과 기재 필름과의 젖음성은 일반적으로 필름의 형성 여부뿐만 아니라 전기적 특성의 균질도에도 큰 영향을 입히므로, 각각의 코팅액의 표면장력을 측정하여 바인더 물질들에서 나타난 특성을 규명하고자 하였다.

3.2. 바인더 물질의 표면장력

각각의 바인더가 포함되어 있는 PEDOT/PSS 코팅액의 표면장력을 측정한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 먼저 모든 샘플에서 시간의 변화에도 일정한 표면장력 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었으며, 바인더의 첨가 없이 PEDOT/PSS만의 표면장력 값은 약 71 mN/m로 나타났다. PSS를 바인더로 사용한 경우에도 거의 동일한 값을 나타내었다. 반면에 PVA, PVA+PSS 및 PVA+PVP의 경우에는 약 62에서 63 mN/m 정도의 낮은 표면장력 값을 나타내어 젖음성이 상대적으로 우수한 것으로 판단된다. 그러나 PVP를 바인더로 사용한 경우에는 약 68 mN/m 정도로 나타나, PSS보다는 낮지만 나머지 3종류의 바인더에 비하면 높은 표면장력 값을 나타내었다. 일반적으로 PET 필름의 표면장력 값은 40.2 mN/m[29] 또는 40.4 mN/m[30]로 알려져 있으며, 본 연구에서 사용한 PET 필름의 표면장력 값은 40.9 mN/m로 측정되었다. 즉, 본 연구에서 검토한 바인더들을 포함하는 코팅액은 전체적으로 기재 필름인 PET보다는 표면장력이 높으며, 특히 PSS를 바인더로 사용한 경우에는 표면장력이 71 mN/m 정도로 매우 높아서 필름이 형성되지 않았으며, PVP의 경우에는 68 mN/m 정도로 PSS 보다 낮은 표면장력 값을 가지므로 필름은 형성되고 투과도도 높게 나왔으나 상대적으로 젖음성이 떨어져 필름의 위치에 따른 Rs 값의 균질도는 떨어지는 것으로 판단된다.

3.3. 필름의 접착력 및 안정성

이상과 같이 PEDOT/PSS의 필름 형성 능력을 나타낸 바인더 물질을 사용하여 제조한 필름의 접착력을 측정하여 시간의 변화에 따른 차이를 비교하였다. Figure 3에 나타낸 바와 같이, 필름을 제조하였을 때의 접착력은 큰 차이는 아니지만, PVA+PSS, PVA, PVA+PVP 그리고 PVP 순으로 나타났으며, 2주 경과할 때까지는 시간에 따른 접착력의 변화는 거의 나타나지 않았다. 그러나 한 달이 경과한 후에는 모든 필름들에서 접착력이 감소되는 경향이 나타났으며, 그 경향은 PVP를 바인더로 사용했을 때가 더욱 뚜렷하였다. 이는 Figure 2에서 나타낸 바와 같이, PVP를 바인더로 사용한 코팅액의 표면장력 값이 상대적으로 높기 때문으로 이해된다.

한편 상온에서 보관하면서 시간에 따른 필름의 표면 저항의 변화를 추적한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 필름을 제조한 시점에서는 거의 유사한 값을 나타내던 필름들의 전기적 특성이 시간이 지남에 따라 조금씩 나빠지는 것을 알 수 있으며, 특히 PVP를 사용한 필름에서

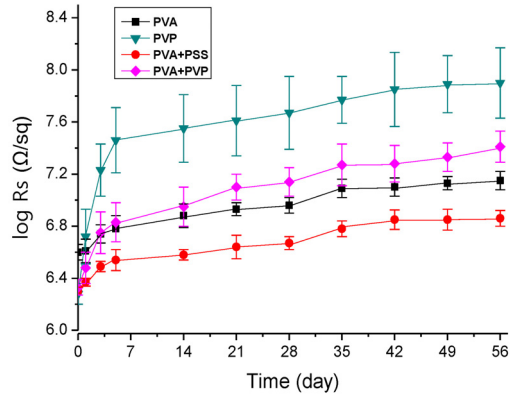


Figure 4. The stability of PEDOT/PSS films stored at room temperature.

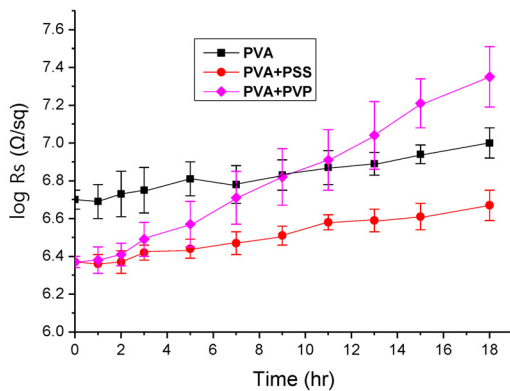


Figure 5. The stability of PEDOT/PSS films stored at 65 °C.

의 Rs 값의 증가가 뚜렷하게 나타나며 또한 Rs 값의 표준편차 역시 상대적으로 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 상기에 언급한 것과 같이, PVP를 바인더로 사용한 코팅액의 표면장력 값이 상대적으로 높아서 기재 필름과의 젖음성이 열악하기 때문으로 판단된다.

또한, PVP를 제외한 나머지 3종류의 바인더에서의 Rs 값의 증가에는 큰 차이가 없었지만, 상대적으로 PVA+PSS가 가장 우수한 것으로 나타났다. 이들 필름에서의 차이를 좀 더 검토하기 위하여 65 °C에서 보관하면서 측정한 Rs 값을 Figure 5에 정리하였다. 상온에서 보관했을 때와 유사하게 3종류의 필름에서 큰 차이가 나타나지는 않았지만 PVA+PSS에서 가장 우수한 전기적 특성을 나타내었으며, 시간의 경과에 따라 PVA+PVP를 바인더로 사용한 필름에서의 Rs 값이 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 PVA는 deacetylation에 의해 acetate 라디칼이 발생되고 이 라디칼이 PVA backbone의 분해에 관여하게 되므로 PVP보다 열적 안정성이 떨어지는 것으로 알려져 있다[31,32]. 실제적으로 PVA의 열적 안정성을 보완하기 위해서 PVA에 PVP를 블렌딩하는 방법이 많이 사용되고 있다[33-35]. 따라서 본 연구에서 나타난 것과 같이 PVA 필름에 비해서 PVA+PVP 필름에서 Rs 값이 급격하게 증가한 현상은 PVA 또는 PVP 자체의 열적 안정성과는 직접적인 관련이 없는 것으로 사료된다.

이상의 결과를 종합하면, PEDOT/PSS의 대전방지 필름용 바인더로서 필요한 전기적 특성 및 필름의 안정성 등을 고려하였을 때, PVA와 PSS를 혼합한 물질이 최적으로 나타났다.

4. 결 론

전도성 고분자인 PEDOT/PSS의 대전방지 필름을 제조하기 위하여 필요한 바인더 물질로서 다양한 고분자들을 비교 검토하였다. 먼저 검토한 고분자 중에는 필름 자체를 형성하지 않는 물질들도 있었으며 필름의 형성 여부는 기본적으로 코팅액의 표면장력 값에 의존하였다. 즉, 표면장력 값이 약 62에서 63 mN/m 정도인 PVA, PVA+PSS 및 PVA+PVP에서는 투명하며 안정적인 대전방지 필름을 제공하였다. 또한, 60 °C에서 진행한 필름의 안정성 실험에서는 PVA+PVP의 경우 시간의 경과에 따라 Rs 값이 급격하게 증가하는 경향을 보였다. PEDOT/PSS 필름용 바인더로 일반적으로 사용되는 PVA보다 PVA+PSS를 바인더로 사용하였을 때, 접착력 및 Rs 값의 장기적인 안정성 등 모든 면에서 조금씩 더 향상되는 것으로 나타났다. 이 결과는 향후 대전방지용 전도성 고분자 필름의 응용 연구에 유용하게 활용될 수 있을 것이라고 기대된다.

감 사

본 논문은 2013년도 중소기업청 융복합기술개발과제(센터연계형 기술개발사업, S2099377)의 연구비에서 지원되었으며, 이에 감사를 드립니다.

References

- H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **16**, 578-580 (1997).
- J. H. Hong and K. S. Jang, Synthesis and Characterization of Soluble Polypyrrole with High Conductivity, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 234-238 (2007).
- Y. H. Lee, Y. W. Ju, H. R. Jung, Y. I. Huh, and W. J. Lee, Preparation of Polypyrrole/Sulfonated-SEBS Conducting Composites Through an Inverted Emulsion Pathway, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 550-555 (2005).
- J. M. Lee and K. H. Lim, Electrochemical Synthesis of Conducting Polythiophene in an Ultrasonic Field, *J. Ind. Eng. Chem.*, **6**, 157-162 (2000).
- H. Munstedt, Ageing of Electrically Conducting Organic Materials, *Polymer*, **29**, 296-302 (1988).
- S. G. Park, J. J. Na, J. S. Lee, and R. A. Osteryoung, Characteristics of Film Preparation with Conducting Polyphenylenediamine Powder, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2**, 181-188 (1996).
- A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, and K. Reuter, PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer, 199-200, CRC Press, Boca Raton, FL, USA (2010).
- K. Ando, Z. Kato, N. Uchida, K. Uematsu, and K. Saito, Wetting of aqueous solutions of organic binder (PVA) on sapphire and fused quartz, *J. Mater. Sci.*, **24**, 4048-4051 (1989).
- S. Mandai and Y. Hirai, Polyvinylalcohol Applied for The Ink Jet Silica Binder -Application of Crosslinkable PVA Gohsefimer Z-, *Japan Tappi J.*, **58**, 1555-1562 (2004).
- S. Wan, W. Z. Lu, Z. X. Fu, and X. C. Wang, Aqueous tape casting of ZnO varistor ceramics with PVA as binder and their properties, *Electron. Compon. Mater.*, **34**, 13-17 (2012).

11. J. Cao, H. L. Lin, L. H. Yho, Y. Shi, and P. J. Xia, Chemical Sensitization of Sodium Benzenesulfinate in Photothermographic Materials Using PVA as Binder, *J. Photochem. Photobiol.*, **23**, 247-252 (2005).
12. J. Cao, H. L. Lin, L. H. Yao, X. Zhi, J. P. Li, and P. J. Xia Effects of Grain Size and Content of AgBr on Sensitivity of PTG Materials Using PVA as a Hydrophilic Binder, *Photogr. Sci. Photochem.*, **23**, 6-13 (2005).
13. J. Cao, H. L. Lin, L. H. Yao, Y. Shi, J. P. Li, and P. J. Xia, Effects of Conventional Chemical Sensitivity of PTG Materials Using PVA as a Hydrophilic Binder, *Photogr. Sci. Photochem.*, **23**, 108-113 (2005).
14. U. Kim and W. M. Carty, The Effect of Solution Chemistry on PVA Binder Migration, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **24**, 183 (2003).
15. M. Moshen-Nia and M. Hamid, Viscometric study of aqueous poly(vinyl alcohol) (PVA) solutions as a binder in adhesive formulations, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **20**, 1273-1280 (2006).
16. J. H. Cheng and D. J. Wen, An Aqueous Photocrosslinkable Chitosan-PVA (Polyvinyl Alcohol) Binder for Tape casting Alumina Substrates, *Key. Eng. Mater.*, **368-372**, 656-658 (2008).
17. L. Suhrenbrock, G. Radtke, and K. Knop, Suspension pellet layering using PVA-PEG graft copolymer as a new binder, *Int. J. Pharm.*, **412**, 28-36 (2011).
18. W. X. Yuan and Z. J. Li, Effects of PVA organic binder on electric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Chem. Phys.*, **73**, 599-603 (2012).
19. H. Miura, K. Morohosh, J. Okada, B. Lin, and M. Kimura, Tensile Strength and Conductive Performance of PVA and PEDOT/PSS Blended Fiber, *SEN'I GAKKAISHI*, **66**, 280-283 (2010).
20. N. Romyen, S. Thongyai, P. Preserthdam, and G. A. Sotzing, Enhancement of poly(3,4-ethylenedioxy thiophene) / poly(styrene sulfonate) properties by poly(vinyl alcohol) and doping agent as conductive nano-thin film for electronic application, *J. Mater. Sci.*, **24**, 2897-2905 (2013).
21. S. C. Biswas, L. Dubreil, and D. Marion, Interfacial Behavior of Wheat Puroindolines: Study of Adsorption at the Air-Water Interface from Surface Tensio Measurement Using Wilhelmy Plate Method, *J. Coll. Interf. Sci.*, **244**, 245-253 (2001).
22. M. A. Mckee, B. S. Yoo, and R. A. Stall, Uniform growth of InSb on GaAs in a rotating disk reactor by LP-MOVPE, *J. Cryst. Growth*, **124**, 286-291 (1992).
23. H. Ji, H. M. Lim, Y. W. Chang, and H. S. Lee, Comparison of the Viscosity of Ceramic Slurries using a Rotational Rheometer and a Vibrational Viscometer, *J. Korean Ceram. Soc.*, **49**, 542-548 (2012).
24. M. H. Ahn, E. S. Cho, and S. J. Kwon, Process Optimization of ITO Film on PC Substrate Deposited by In-line Sputtering Method for a Resistive-type Touch Panel, *J. Korean Vacuum. Soc.*, **6**, 440-446 (2009).
25. J. Y. Kim, H. J. Yang, N. Y. Pak, Y. J. Choi, S. M. Lee, and D. W. Chung, Study on the Synthesis of the Binder for Antistatic Coating Applicable under High Voltage, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 196-200 (2013).
26. J. Y. Chea, J. K. Yoon, O. G. Kang, B. J. Ryn, and K. W. Koo, The Electrical Characteristics of the Antistatic Wafer Carrier, *Trans Korean Inst Electr Eng.*, **63**, 319-324 (2014).
27. H. L. Wang, D. W. Mcbranch, V. I. klimov, and R. Helgeson, Controlled unidirectional energy transfer in luminescent self-assembled conjugated polymer superlattices, *Chem. Phys. Lett.*, **315**, 173-180 (1999).
28. J. W. Bae, S. H. Cha, and J. N. Park, A new polymeric binder for silicon-carbon nanotube composites in lithium ion battery, *Macro. Mol. Res.*, **1**, 826-831 (2013).
29. A. Kaminska, H. Kaczmarek, and J. Kowalonek, The Influence of side groups and polarity of polymers on the kind and effectiveness of their surface modification by air plasma action, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1915-1919 (2002).
30. H. W. Chung and S. R. Kim, Detergency of PET Film Having Various Surface Free Energy: Part 1. Surface Tension of MAA Grafted PET Film, *J. Korean Soc. Cloth Text*, **12**, 217-223 (1988).
31. M. C. M. Zaccaron, R. V. B. Oliveira, M. Guiotoku, A. T. N. Pires, and V. Soldi, Blends of hydroxypropyl methylcellulose and poly(1-vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate) Miscibility and thermal stability, *Polym. Degrad. Stab.*, **90**, 21-27 (2005).
32. R. Jayasekara, I. Harding, I. Bowater, G. B. Y. Christie, and G. T. Lonergan, Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films, *Polym. Test.*, **23**, 17-27 (2004).
33. M. H. Abou Taleb, Thermal and Spectroscopic Studies of Poly(N-vinylpyrrolidone)/Poly(vinyl alcohol) Blend Films, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1202-1207 (2009).
34. N. Nishioka, S. Hamabe, T. Murakami, and T. Kitagawa, Thermal Decomposition Behavior of Miscible Cellulose/Synthetic Polymer Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 2133-2137 (1998).
35. A. B. Seabra and M. G. de Oliveira, Poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl pyrrolidone) blended films for local nitric oxide release, *Biomaterials*, **25**, 3773-3782 (2004).