

### 3-Isocyanatopropyl Triethoxy Silane이 PU 접착제에 미치는 영향

주흥희<sup>1,2</sup> · 정의습<sup>1</sup> · 박찬영<sup>1</sup> · 이원기<sup>1†</sup> · 김태균<sup>2</sup> · 천제환<sup>3</sup>

<sup>1</sup>부경대학교 고분자공학과, <sup>2</sup>화승 T&C(주), <sup>3</sup>한국신발피혁연구소  
(2013년 2월 8일 접수, 2013년 2월 24일 수정, 2013년 3월 4일 채택)

### Effect of 3-Isocyanatopropyl Triethoxy Silane on PU Adhesive

Honghee Ju<sup>1,2</sup>, Euisub Jang<sup>1</sup>, Chan Young Park<sup>1</sup>, Won-Ki Lee<sup>1†</sup>, Taekyun Kim<sup>2</sup>, and Jae-Hwan Chun<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

<sup>2</sup>Hwaseung T&C, Yangsan, Kyoungnam 626-220, Korea

<sup>3</sup>Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 614-100, Korea

(Received February 8, 2013; Revised February 24, 2013; Accepted March 4, 2013)

**요약:** 폴리우레탄 접착제의 내가수 분해성 향상을 위하여 실란 커플링제를 첨가하여 특성을 고찰하였다. 실란 커플링제는 사슬 내에 2종 이상의 다른 기능성기를 가지고 있는 3-isocyanatopropyl triethoxy silane (ITS)을 사용하였는데 일반적으로 고분자와 무기, 유기 또는 금속소재와의 복합계에서 계면결합으로 접착성 개선을 가져올 수 있다. 본 연구에서는 폴리우레탄 접착제 제조에서 ITS의 양을 0, 0.3, 0.5, 0.7 및 1 wt%로 첨가하여 샘플을 제조하고 가사시간, modulus, 내열성 및 접착력을 평가하였다. ITS가 첨가된 샘플은 대부분의 물성에서 우수한 특성을 나타내었다.

**Abstract:** To improve hydrolytic stability of polyurethane (PU) adhesives, a silane coupling agent (SCA) was added. 3-Isocyanatopropyl triethoxy silane (ITS) as a SCA has two functional groups in the main chain and it is used to improve an interfacial interaction between polymer and inorganic material or metal. In this study, PU adhesives with different amounts of ITS from 0 to 1 wt% were synthesized. Pot time, modulus, thermal stability, and adhesive force of the obtained samples were measured. The results showed that the adhesives with ITS showed better properties than that of pure one.

**Keywords:** hydrolytic stability, polyurethane adhesives, silane coupling agent

## 1. 서 론

폴리이소시아네이트와 폴리올의 중합생성물인 폴리우레탄 올리고머는 경화제, 수분 등과 반응하여 고분자량의 폴리우레탄 수지나 탄성체가 되어 접착제, 피복제, 코킹(caulking) 및 실란트(sealant) 등으로 광범위하게 사용되고 있다[1,2]. 폴리우레탄 중합체는 일액형 성분과 이액형 성분으로 구분하는데, 일액형 성분은 폴리올과 과량의 폴리이소시아네이트의 반응 생성물로 사슬 양 말단에 이소시아네이트기를 가짐으로서 피착제 표면의 수분 또는 경화제 등의 반응에 의하여 요소결합을 형성함으로써 접착력을 발현하는 열가소성 폴리우레탄[3-5]으로서 일반적으로 톨루엔, THF, MEK, MIBK 및 초산부틸

등의 유기용제에 용해시켜 사용하고 있다[6]. 이액형 성분은 폴리올 및 폴리이소시아네이트가 주체로서, 폴리올로서는 폴리에스테르 또는 폴리에테르폴리올, 폴리이소시아네이트로서는 지방족, 지환족 및 방향족 이소시아네이트가 일반적으로 사용된다. 폴리우레탄 이액형 성분이 되기 위해서는 폴리올로서 말단 히드록시기가 다가인 폴리올을 프리폴리머와 혼합하여 사용해야만 반응 조정제 등에 의한 변성이 용이하다[7-9].

폴리우레탄은 합성방법, 소프트 세그먼트의 종류와 분자량 및 하드 세그먼트의 구조변화에 따라 다양한 기계적 특성 및 점탄거동을 나타낸다. 소프트 세그먼트를 형성하는 부분의 분자량이 증가하면 기계적 성질이 더 연해지고, 탄성적으로 되며, 에스테르형 폴리올을 사용하면 기계적 성질과 내열성이 우수하나 내가수분해성이 좋지 않다. 반면 에테르형 폴리올을 사용하면

<sup>†</sup>Corresponding author: Won-Ki Lee (wonki@pknu.ac.kr)

저온물성과 내가수분해성은 우수하나 내열성이 약해진다[10]. 물성을 보완하기 위해 폴리에테르폴리올에 카프로락톤과 같은 폴리올을 혼합하여 사용하면 내가수분해성과 기계적 성질을 개선할 수 있으며 트리올계를 사용하면 가교구조를 형성하여 물성을 향상시킬 수 있다. 또한, 하드 세그먼트로 방향족 디이소시아네이트를 사용하면 지방족 디이소시아네이트보다 우수한 기계적 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다[11].

특히 폴리이소시아네이트는 유기용제에 쉽게 용해되고, 용제와 혼합하여 액상으로 유지가 용이하다. 또한, 폴리이소시아네이트는 비교적 쉽게 자가중합되어 3차원 폴리머를 형성할 뿐 아니라, 기계적 접착력은 물론 수소결합을 통해 물리적, 화학적 접착력을 동시에 발현하여 강력한 접착력을 가지게 된다. 그 외의 구성 성분으로서 가스제, 충전제, 안료, 용제, 요변성 부여제(thixotropic agent) 등이 있는데, 종류와 함량에 따라 다양한 특성을 가질 수 있다. 하드-소프트 세그먼트 매트릭스 사이의 열역학적 비상용성에 기인하여 하드 세그먼트의 영역이 점성의 소프트 세그먼트에서 물리적 가교점 또는 충전제용 역할을 함으로써 자동차 범퍼, 발포제, 섬유, 가구용 쿠션, 생체적합성 의료용 재료, 코팅 용도로 쓰이는 탄성재료, 건축용 단열재, 신발재료 및 인공피혁 등에 폭넓게 사용될 수 있다[12,13]. 최근 들어 유기용제의 사용으로 발생하는 작업장 및 대기의 환경오염에 줄이기 위하여 high-solid 및 물을 용제로 하는 수분산성 폴리우레탄의 적용이 증가되고 있다. 수분산성 폴리우레탄 필름은 소프트 및 하드 세그먼트의 조성변화에 의하여 폭넓은 물리적 성질을 갖게 할 수 있으며, 사슬 연장제로서의 1,4-부탄디올은 디이소시아네이트기와 반응하여 폴리우레탄의 점탄성, 열적, 기계적, 전기적 및 물리, 화학적 특성에 영향을 끼친다고 보고되어 있다[14-16]. 그러므로 세그먼트드 폴리우레탄은 폴리올과 사슬연장제의 몰 비를 변화시킴으로써 단단한 플라스틱으로부터 상대적으로 연한 탄성체로 단순히 변화시킬 수 있는 구조와 특징을 갖는 고분자 중합체를 제조할 수 있다. 소프트 세그먼트는 실온에서 고탄성을 갖는 중합된 분자량이 500~5,000 범위의 디올이 사용되고, 반면에 하드 세그먼트는 디이소시아네이트와 저분자량의 디올(사슬연장제)로 구성되어 있다. 일반적으로 에스테르형 폴리올을 사용할 경우에 기계적 성질과 내열성이 우수하나 내가수분해성이 약한 단점이 있어 본 연구에서는 실란 커플링제(silane coupling agent)를 사용하여 물성을 개선하고자 하였다.

**Table 1.** Formulation for PU Synthesis with Isocyanatopropyl Triethoxy Silane (unit: wt%)

Sample code	Si-0	Si-0.3	Si-0.5	Si-0.7	Si-1.0
PTMG	100	100	100	100	100
PCD	170	170	170	170	170
PDEA	70	70	70	70	70
BD	10	10	10	10	10
MDI	60	60	60	60	60
ITS*	0	0.3	0.5	0.7	1

\*mol% to polyol

## 2. 실험

### 2.1. 시약

폴리올로는 poly(tetramethylene glycol) (PTMG, Mw = 2,000)를 poly(hexamethylene carbonate diol) (PCD, Mw = 2,000)는 Asahi kasei사의 제품을, poly(1,4-butylene ethylene adipate) (PDEA)는 EG/BD = 1 : 1인 송원산업의 SS-2046 제품을 사용하였다. 쇠연장제로는 1,4-butane diol (BD, Mw = 90), 이소시아네이트로는 4'-diphenylmethane-diisocyanate (MDI, Mw = 250), 실란 커플링제는 Shinetsu사의 isocyanate계 isocyanatopropyl triethoxy silane (ITS, KBE-9007)을 사용하였다. 용매는 특급시약을 정제없이 그대로 사용하였다.

### 2.2. 폴리우레탄의 합성

합성을 위한 성분조성비를 Table 1에 나타내었고 실란 커플링제의 양은 전체 투입량 대비 0 wt%에서 1 wt%로 달리하여 합성하였다. 중합은 4구 플라스크에 폴리올(SS-2046/PTMG-2000/PCD-2000/BDO)을 투입하고 heating mantle에 장착한 다음, 콘텐서와 질소가스 및 온도계를 연결한다. 온도는 75~85°C를 유지하고 적정온도에 이르렀을 때 한 쪽에 이소시아네이트 관능기를 가진 ITS를 투입하고 octyltin계 촉매를 소량 첨가한다. Figure 1에 합성경로를 나타내었다.

### 2.3. 분석

각 단계에서 반응여부는 FT-IR(Nicolet, iS10)을 이용하여 4,000~400 cm<sup>-1</sup>의 파장범위에서 32 scan으로 측정하였다. 합성된 샘플의 점도는 BROOKFIELD사의 LVDV-II PRO를 사용하였으며 #3 spindle로 0.6 rpm의 속도로 30°C에서 측정하였다. 고형분은 150°C로 지정되어 있는 건조오븐에 30 min간 넣어서 용제를 모두 날려 보낸 후에 측정하였다.

분자량 측정은 영린기기사(YL9100 HPLC)의 gel permeation chromatography (GPC)를 이용하여 THF에 1%의

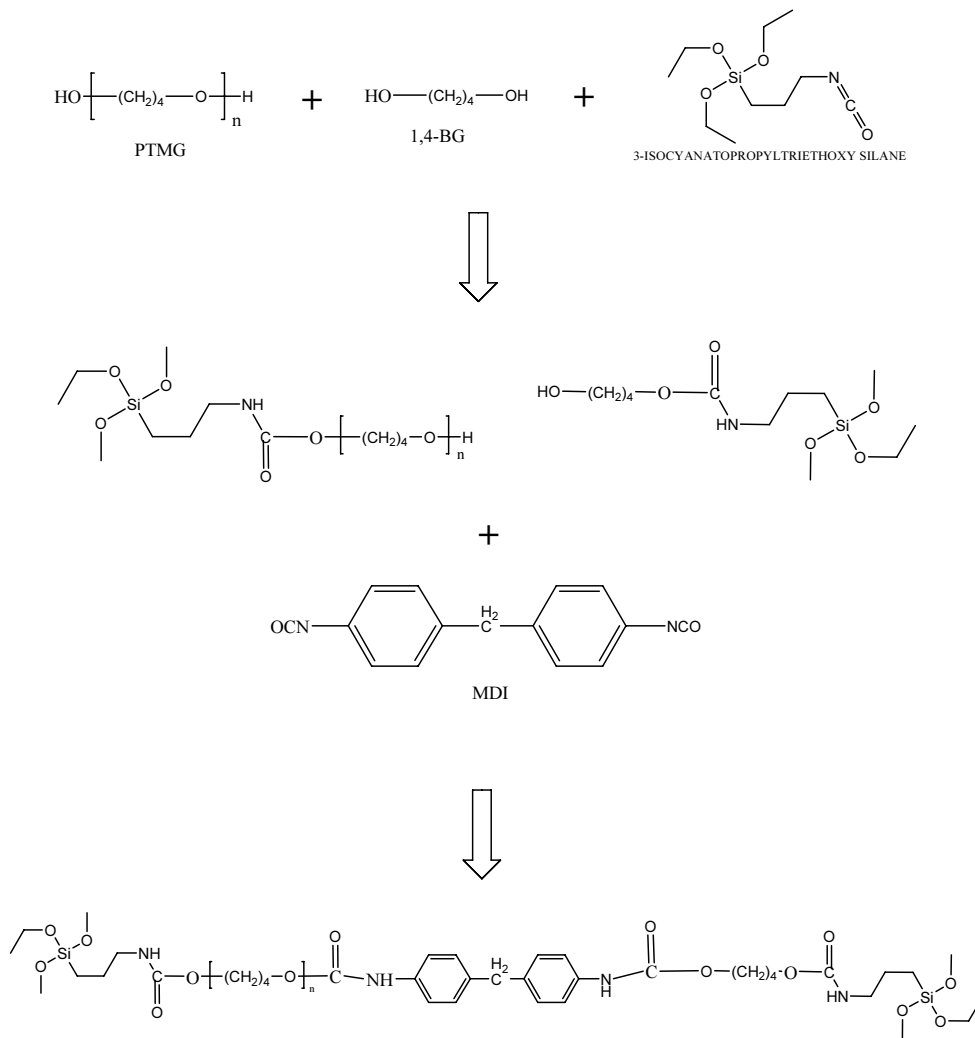


Figure 1. Reaction scheme of PU adhesives with silane coupling agent.

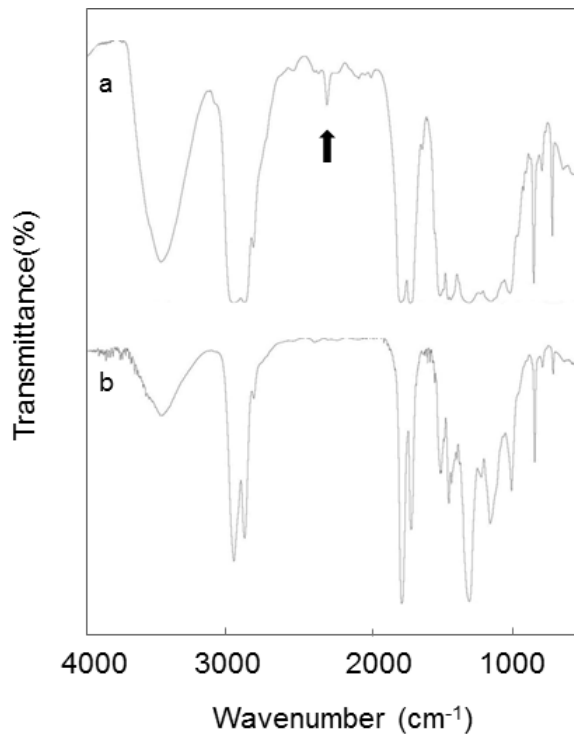
농도로 희석하여서 수평균분자량과 중량평균분자량을 측정하였다. 기계적 물성 측정을 위한 샘플은 bar coater를 이용하여 0.2 mm 두께의 필름을 제조하여 만능재료 시험기(INSTRON, 3365)로 100 mm/min의 속도로 측정하였다. 가사시간(pot-life) 측정은 샘플에 용제, 경화제, 촉진제를 배합하여 상온(25°C)에서 BROOKFIELD사의 DV-II+ Pro 점도계를 사용하여 측정하였다. 3번 spindle에 60 rpm의 속도로 배합 시 점도를 측정 후, 10 min 간격으로 점도변화를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 폴리우레탄의 합성

FT-IR 스펙트럼의 2,270  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 피크에서 결합하지 않은 자유(free) 이소시아네이트 피크를 확인할 수 있다. 촉매를 투입하고 반응이 진행함에 따라 free 이소

시아네이트 피크는 감소하다가 사라진다. 이러한 피크의 거동으로부터 ITS가 폴리올과 반응하였는지를 확인할 수 있다. Figure 2에 반응 전후의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 피크가 사라지면 일단계 반응이 끝난 것으로 판단하여 용제를 투입하고 30 min간 추가로 교반을 시킨 후 MDI를 투입한다(Figure 1). ITS의 양은 전체 폴리올의 투입 몰비에 비하여서 소량이기 때문에 여전히 미반응 폴리올이 존재하게 된다. MDI는 이러한 미반응 폴리올들과 반응하여서 우레탄 결합을 형성한다. MDI도 양 말단에 이소시아네이트기를 가지고 있기 때문에 FT-IR 스펙트럼의 피크를 통하여서 반응 진행정도를 확인하였고 피크가 사라지면 반응이 종료된 것으로 판단하였다. Table 2에 얻어진 샘플의 고형분과 GPC로부터 얻어진 분자량을 나타내었다. 고형분은 70% 내외였고 중량평균 분자량은 40,000 내외로 유사한 경향을 나타내었다.



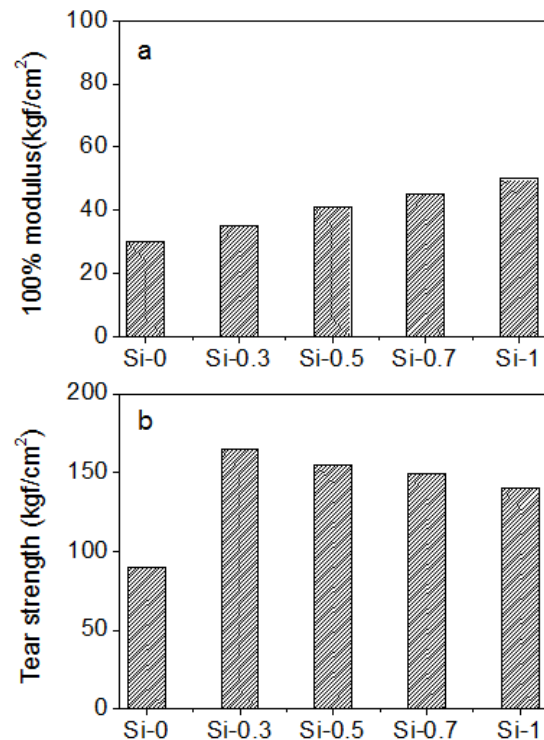
**Figure 2.** FT-IR spectra before (a) and after (b) reaction of diols and ITS.

**Table 2.** Solid Contents and Molecular Weights of PU Samples Synthesized in This Study

	Solid content (%)	Mw	PDI (Mw/Mn)
Si-0	70.2	39,020	2.49
Si-0.3	70.5	39,940	2.44
Si-0.5	69.3	35,620	2.49
Si-0.7	70.0	48,230	2.42
Si-1	69.5	44,300	2.41

### 3.2. 물리적 특성

탄성률(modulus)은 재료의 경도와 연도를 나타내며 제품의 특성을 예측하여 볼 수 있다. Bar coater를 이용하여 제조한 0.2 mm 두께의 필름을 100 mm/min의 속도로 잡아당겨서 측정(Instron 3365)하여 Figure 3에 나타내었다. 100% 탄성률은 시편의 인장길이가 2배가 되는 지점을, 인열강도(tear strength)는 시편이 파괴되는 지점을 나타낸다. 두 가지 물성은 ITS의 첨가에 의해 증가하는 것으로 나타났다. 100% 탄성률은 ITS의 투입량에 비례하여 높아지는 반면, 인열강도는 ITS의 함량이 0.3 wt% 일 때 가장 높게 나타났다. 유사한 분자량임을 고려할 때 ITS함량의 이러한 결과는 결합력이 증가하여 hard한 특성을 나타내는 것으로 보여지며, 측정결과로 부터 ITS의 함량이 0.3 wt%일 때 인열강도와 신장률이 가장



**Figure 3.** Physical properties : 100% modulus (a) and tear strength (b).

**Table 3.** Solubility Test and Appearance

	Si-0	Si-0.3	Si-0.5	Si-0.7	Si-1.0	
Weight	0 h	0.35	0.33	0.35	0.36	0.33
	168 h	0.34	0.33	0.35	0.35	0.33
Appearance	none	none	none	none	none	

높게 나타났다.

용매에 대한 안정성은 용매 침지전후의 무게차로부터 알 수 있으며 내구성에 대한 근거로 활용할 수 있다. 0.2 mm 두께로 만들어진 필름을 혼합 용매(dimethyl formamide/ methyl ethyl ketone = 6 : 4)에 168 h 침지하여 내용제성을 측정하였다. 제품이 경화된 후, Table 3에 나타낸 바와 같이 침지 전후의 샘플은 무게변화 및 외관의 변화가 없음을 확인하였다. 따라서 제조된 샘플은 충분한 내용제성을 가지고 있음을 알 수 있다.

접착제의 열적 특성은 적용분야에 있어서 중요한 요인 중의 하나이다. 제조된 필름을 70°C의 건조오븐에서 7 h 이상 건조시킨 다음, 1 cm × 8 cm의 크기로 절단하여 제조하였다. 건조오븐 안에 장착한 시편의 끝에 1 g의 추를 매달아 120°C에서부터 10 min마다 온도를 10°C씩 승온시키면서 끊어지는 온도를 관찰하여 결과를 Table 4에 나타내었다. 인열강도와 유사하게 ITS를 0.3 wt% 첨가하였을 때 내열성이 가장 좋았으며, ITS의

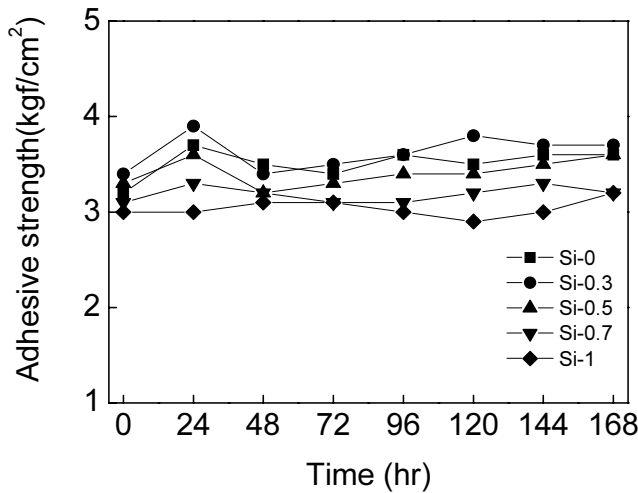


Figure 4. Adhesive strengths between rubber sheets at room temperature.

Table 4. Thermal Property

	Si-0	Si-0.3	Si-0.5	Si-0.7	Si-1.0
Temp. (°C)	130	150	140	140	130

양이 증가함에 따라 내열성이 점점 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 일정한 표면적에서 단층을 형성한 이외의 ITS는 오히려 물성을 저하시킨 것으로 판단된다.

고무와 부직포, 두 가지의 재질을 사용하여 접착력을 측정하였다. 고무는 신발의 내부 재질 또는 기타 산업용 제품에 많이 적용되고 있는 재료이며 부직포는 신발의 내피 등에 사용되고 있다. 측정 방법은 2.5 cm × 11 cm 크기의 고무와 부직포를 준비한 다음, 고무는 고무와, 부직포는 우레탄 재질의 스킨과 함께 샘플을 도포하여 접착력을 측정하였다. 접착 후, 상온(temperature : 25°C/humidity : 60%)과 내가수분해기(temperature : 70°C/humidity : 95%)에서 1주일간 방치하면서 시간에 따른 접착력의 변화를 측정하였다. 상온에서 시편을 상온에 방치하고 경과시간에 따른 접착강도의 변화를 관찰하였다. Figure 4에 나타난 바와 같이 상온에서는 시간(일주일)이 지나도 접착강도에 별다른 차이를 나타내지 않았다. 이러한 결과는 접착 후, 접착제와 피착제 사이의 다른 추가적인 반응이 일어나지 않았음을 알 수 있다.

한편, 70°C, 상대습도 95%의 내가수 분해기에 접착한 시편들을 일주일간 방치한 뒤 하루 동안 건조시켜 접착강도의 변화를 측정하여 Figure 5에 나타내었다. 시험 방법은 신발메이커에서 접착제 제품을 측정하는 방법으로 상온에서 1년에 상응하는 시간으로 간주하고 있다. 측정 결과로부터 ITS 미첨가 시편은 내가수분해기 방치 후에도 접착력의 변화가 없음을 알 수 있다. 그러나 ITS를 첨가한 시편은 분자량이 비슷함에도 48 h 경과

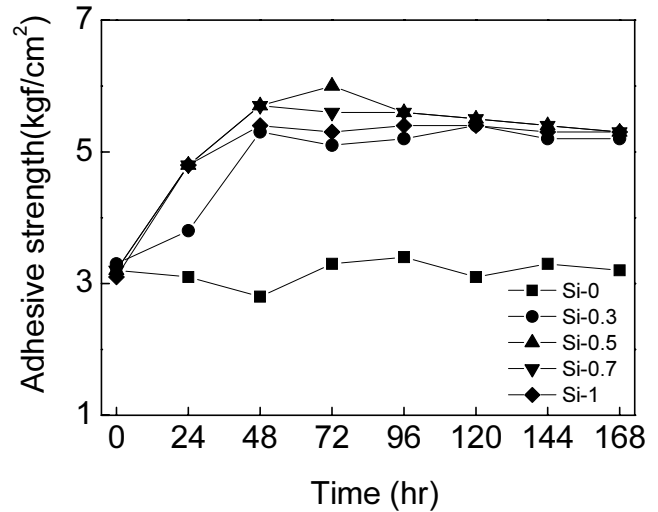
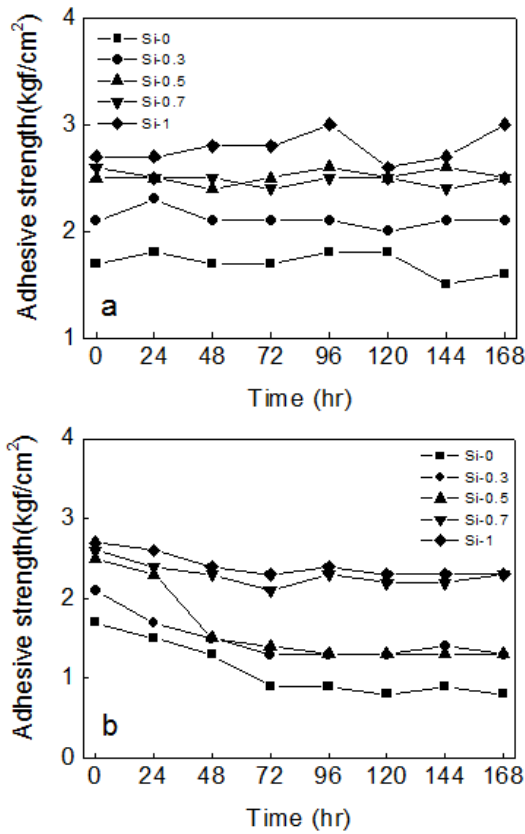


Figure 5. Adhesive strengths between rubber sheets at 70°C.

후에 접착력이 160~180% 가까이 증가함을 보였다. 이러한 결과는 ITS 내의 관능기(에톡시그룹)가 내가수 분해실험 조건(온도와 수분)에서 접착제간 가교형성과 피착제표면의 존재하는 관능기 사이에서 화학결합을 야기하여 접착력이 증가한 것으로 판단된다. 그러나 ITS의 함량증가와 더불어 접착력의 증가는 큰 차이를 보이지 않았는데 이는 계면 층에 존재하는 반응할 수 있는 에톡시그룹의 함량이 유사하기 때문인 것으로 판단된다.

부직포에 대한 접착력실험을 위해 먼저 이형지에 우레탄수지를 bar coater로 0.2 mm 두께의 필름(skin)을 만들어서 70°C 건조오븐에 4 h 이상 건조시킨다. 그 후 부직포와 skin을 접착시킨 후, 상온 및 내가수 분해기(70°C, 상대습도 95%)에 방치하면서 시간에 따른 접착력의 변화를 관찰하여 결과를 Figure 6에 나타내었다. 상온 접착력은 ITS의 양에 비례하여서 증가하였다. 이것은 ITS의 에톡시그룹이 부직포의 공극사이에 존재하는 수분에 의한 피착제와 반응하는 것으로 판단된다. 반면에 내가수 분해기 내에서는 시간의 경과와 더불어 고무간의 접착력이 증가했던 것과 다르게 접착력이 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 고무와 부직포 간 표면 모폴로지 차이에 의한 것으로 판단된다. 고무는 상대적으로 치밀하여서 수분의 침투가 느린 반면 부직포의 경우에는 수분 침투가 상대적으로 아주 용이하여 침투한 수분에 의해 우레탄 결합이 가수분해[17]되는 속도가 ITS의 에톡시그룹에 의한 화학결합[18]의 속도보다 빠르기 때문에 접착력이 감소하는 것으로 판단된다. 가수분해와 화학결합사이의 정량적인 상대속도의 측정은 어렵지만 사용용도에 따라서 적절한 ITS의 첨가는 내가수 분해성 등의 물성을 향상시킬 수 있음을 나타낸다.



**Figure 6.** Adhesive strengths between PU skin and non-woven fabric at room temperature (a) and 70°C (b).

가사시간은 제품에 경화제 투입 후 또는 개봉 후 사용 가능한 시간을 의미한다. 점도가 단시간 내에 급속하게 증가한다면 작업에 여러 가지 문제점이 나타날 수 있기 때문에, 가사시간이 길다는 건 장시간 안정적인 작업을 할 수 있다는 것과 안정적인 물성을 얻을 수 있다는 것을 의미한다. 샘플은 이액형 접착제로 경화제와 촉진제를 배합한 후, 점도를 측정하였으며, 초기 점도의 2배가 되는 지점을 가사시간으로 간주하였다(Table 5). 물성 측정 결과, 가사시간은 ITS가 들어간 샘플이 모두 높았다. 특히 Si-0.3과 Si-0.5이 Si-0에 비해 2배 가까운 가사시간을 보였다. ITS의 첨가에 따라 가사시간이 증가하고 상온접착력(20°C)은 거의 유사하게 나타났으나 고온 접착력(70°C)은 증가하였다. 이러한 결과는 ITS가 고온에서 반응성이 있음을 의미한다.

#### 4. 결 론

샘플의 가사시간은 Si-0.3이 40 min대로 가장 길었으며, 실란 커플링제가 첨가된 샘플의 가사시간이 증가하였다. 내용제성과 내열성에서도 실란 커플링제가 첨가된 샘플에서 향상된 물성을 나타내었다. 고무/고무의 상온 접

**Table 5.** Viscosity Change of PU Samples as a Function of Time (unit : cPs)

Time (min)	Si-0	Si-0.3	Si-0.5	Si-0.7	Si-1
0	3,090	3,200	3,150	3,060	3,130
10	4,700	4,070	4,100	4,700	4,700
20	6,300	4,800	5,080	6,050	6,200
30	7,940	5,700	5,800	7,800	7,700
40	9,800	6,500	6,700	9,500	9,800
50	11,500	7,400	7,550	11,400	12,100
60	13,900	8,600	8,600	13,500	14,400

착력은 실란 커플링제 첨가에 따른 영향이 거의 없었으나 내가수분해기(고온)실험에서 48 h 후에 접착력이 급격히 증가하였는데, 실란 커플링제의 에톡시기가 촉합반응을 일으켜 접착제간, 접착제와 피착제간 결합을 형성한 것으로 판단된다. 반면에 부직포에 대한 고온에서는 결과는 고무시편의 접착력 상승과 달리 접착력이 시간에 따라 점점 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 부직포는 고무와는 달리 수분이 쉽게 침투할 수 있어 실란 커플링제가 피착제와의 반응속도보다 우레탄그룹이 가수 분해되는 속도가 빠르기 때문인 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 논문은 2012학년도 부경대학교의 지원을 받아 수행된 연구입니다(PK-2012-87).

#### 참 고 문 헌

1. A. J. Kinloch, Adhesion and Adhesives, Chapman & Hall, London (1987).
2. 도현성, 노시태, *응용화학*, **4**, 1 (2000).
3. G. Oertel and M. Dollhausen, Polyurethane Handbook, pp. 548-574, Hanser Publishers, Munich (1985).
4. D. J. Arrowsmith, *Trans. Inst. Metal Finish*, **48**, 88 (1969).
5. 이대수, 김병철, *고분자과학과 기술*, **8**, 6 (1997).
6. K. Katio, *Polymer*, **9**, 419 (1968).
7. S. D. Desai, A. L. Emanuel, and V. K. Sinha, *Polym. Res.*, **10**, 141 (2003).
8. S. Desai and I. M. Thakore, *Eur. Polym. J.*, **36**, 711 (2000).
9. H. C. Jung, S. J. Kang, W. N. Kim, Y.-B. Lee, K. H. Choe, S.-H. Hong, and S.-B. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 624 (2000).

10. F. M. B. Coutinho and M. C. Delpech, *Polym. Testing*, **15**, 103 (1996).
11. M. C. Delpech and F. M. B. Coutinho, *Polym. Testing*, **19**, 939 (2000).
12. A. Rantell, *Trans. Inst. Metal Finish*, **47**, 197 (1969).
13. 이현주, 김광, *공업화학*, **9**, 4 (1998).
14. M. V. Ebrahimi, M. Barikani, and S. M. S. Mohaghegh, *Iran. Polym. J.*, **15**, 4 (2006).
15. 최서윤, 조을룡, *엘라스토퍼*, **40**, 4 (2005).
16. D.-J. Liaw, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1237 (1997).
17. 박상홍, 석사학위논문, 부산대학교, 부산 (2007).
18. 신용탁, 황지현, 홍민기, 최진주, 이원기, 이경배, 유병원, 이명구, 송기창, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 285 (2011).