

불소가 도입된 광경화형 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 합성 및 특성분석

원종우¹ · 박정현¹ · 김주열¹ · 윤유정¹ · 장기덕² · 박명철³ · 천제환⁴ · 황진상^{1†}

¹비엔티엠 · ²주연우 · ³씨엔에이텍㈜ · ⁴한국신발피혁연구원
(2017년 7월 27일 접수, 2017년 9월 5일 수정, 2017년 9월 13일 채택)

Synthesis and Characterization of Fluorine-induced, UV Curable Urethane Acrylate Oligomers

Jong-Woo Won¹ · Jung-Hyun Park¹, Ju-Yeol Kim¹, Yoo-Jung Yoon¹, Ki-deog Jang², Myung-Chul Park³,
Jae Hwan Chun⁴ and Jin-Sang Hwang^{1†}

¹R&D Center, BNTM Corporation, 176-8, Songsin-ro, Gasan-myeon, Chilgok-gun, Gyeongbuk, 39850, Korea

²R&D Center, YONWOO Corporation, 15B-18L, Banwol Industrial Complex 103, Mokne-ro,
Danwon-gu, Ansan-si, Kyunggi-do, Korea

³405-126 Wonheung Building, 30, Pildong-ro Igil Choong-gu, Seoul, 04620, Korea

⁴Korea Institute of Footwear and Leather Technology (KIFLT), 152 Danggamse-ro
Busanjin-gu, Busan 614-100, Korea

(Received July 27, 2017; Revised September 5, 2017; Accepted September 13, 2017)

요약: 본 연구에서는 방수 성능이 개선된 디스플레이용 접착 소재를 개발하기 위해 불소 화합물을 도입한 Polybutadiene계 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 합성하였다. 합성에 적합한 디올은 신뢰성 확보 측면에서 이중결합을 제거한 수침 폴리부타디엔 디올 (HLBH-P2000)을 적용하였으며, 불소를 함유한 perfluoropolyether (HTPFPE) 디올을 공중합 하는 방법으로 불소 화합물을 올리고머의 주쇄사슬에 도입하였다. 디이소시아네이트는 Isophorone diisocyanate (IPDI)를 사용하여 합성을 진행하고, 마지막으로 2-hydroxyethyl acrylate (HEA)를 말단에 부가하여 불소가 도입된 올리고머를 합성하였다. 합성된 올리고머의 특성 평가 결과, HTPFPE의 함량이 증가할수록 접촉각은 증가하고 표면에너지는 감소하는 결과를 보였으며, 더불어 투습율 (WVTR) 또한 감소함을 확인하였다. 접착력은 HTPFPE의 함량 증가에 따라 감소하는 경향을 보였으며, HTPFPE의 함량이 증가함에 따라 접착력 감소 폭이 크게 증가하는 경향을 보였다. 본 연구의 결과로부터, 최근 이슈가 되고 있는 디스플레이 장치의 방수 소재로 적용이 가능한 접착제로서의 활용이 가능할 것으로 판단된다.

Abstract: In this study, to develop the adhesives with improved waterproof properties for display application, UV-curable urethane acrylate oligomers containing a fluorine moiety were synthesized from hydrogenated polybutadiene diol (HLBH-P2000), perfluoropolyether diol (HTPFPE), isophorone diisocyanate (IPDI) and 2-hydroxyethyl acrylate (HEA). The properties which were related waterproof performance such as contact angle, surface energy and water vapor transmission ratio (WVTR) of synthesized fluorine induced urethane acrylate oligomers were measured. As the HTPFPE content increased, the contact angle also increased from 97.9 degree to 104.4 degree. The surface energy and WVTR decreased as the HTPFPE content increased. The adhesion strength also decreased according to the HTPFPE content increased, and the adhesion strength reduction had greatly increased as the HTPFPE content increased. The findings of this study will be beneficial for developing waterproofing adhesives in the field of display which has recently been a waterproof issue.

Keywords: *waterproof, adhesives, urethane-acrylate oligomer, hydrogenated polybutadiene, fluorinated*

† Corresponding author: Jin-Sang Hwang (jshwang@kaist.ac.kr)

1. 서 론

자외선 경화기술은 빠른 경화속도에 따른 에너지 절약 및 생산성 증가, 무용제 공정에 기인한 친환경성, 저비용 공정 등의 장점으로 최근 표면보호를 위한 코팅 공정, 전자기기 및 반도체 부품, 접착제, 3D 프린팅 및 잉크 등 다양한 분야에 적용 범위가 확대되고 있는 추세에 있다[1-6]. 자외선 경화 기술의 핵심 재료인 자외선 경화형 수지 조성물은 일반적으로 반응성 올리고머, 단량체 및 희석제와 광개시제 등으로 구성되며, 특히 반응성 올리고머는 물리적/기계적 특성을 좌우하는 핵심 요소로[7-8], 일반적으로 아크릴레이트 반응기를 가진 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 폴리에스터 아크릴레이트, 폴리에테르 아크릴레이트, 실리콘 아크릴레이트 등이 주로 사용되고 있으나 이 중에서도 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 우레탄의 우수한 내마모성 및 유연성과 아크릴레이트의 내후성과 투명성을 동시에 가지는 재료로서 말단의 (메타)아크릴레이트 반응기의 높은 반응성은 생산 속도 면에서 상당한 이점이 있다[9-15]. 특히, 합성단계에서 폴리올과 디이소시아네이트의 종류 및 조성 그리고 합성 방법에 따라 다양한 구조와 물성의 제어가 가능하여 접착제, 도료, 방수제, 코팅제 등의 여러 분야에 가장 널리 사용되고 있다[16-17]. 한편, 최근 모바일 스마트 기기를 중

심으로 디스플레이 산업 전반이 소형화, 박형화 추세로 확장됨에 따른 방수기능이 기본적 특성으로 요구되고 있어 보다 우수한 방수 성능을 부여하기 위해 불소화합물을 활용하는 연구가 활발히 이루어지고 있다 [18-23]. 불소화합물은 저에너지 표면 특성 및 계면특성이 탁월할 뿐 아니라 탄소와의 결합에너지가 높아 사슬파괴에 대한 저항력이 강하고 방수성, 발유성 등의 장점이 있어 다양한 용도로 사용되고 있다[24-28].

본 연구에서는 최근 모바일 스마트 기기 분야의 핵심 요구사항인 방수 기능을 확보한 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 개발을 위해 적용 가능한 디올 중에서 가장 우수한 소수성을 가지는 폴리부타디엔계 디올을 사용하였으며, 특히 신뢰성을 확보하기 위해 수소 첨가반응 (수첨반응)을 통해 이중결합을 제거한 수첨 폴리부타디엔 디올 (Hydrogenated, Hydroxyl-Terminated Polybutadiene, HLBH-P2000)을 적용하였다. 따라서 수첨 폴리부타디엔 디올을 사용하여 합성된 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 우수한 방수특성을 가지는 동시에 사용 환경에서 이중결합의 분해에 기인한 접착력 저하, 백탁현상, 황변현상 등을 해결할 수 있는 장점이 있어 다양한 방수 소재에 적용이 가능하다. 더불어 방수성의 제고를 위해 양 말단에 hydroxyl 반응기를 가진 hydroxyl-terminated perfluoropolyether (HTPFPE)를 수첨 폴리부타디엔 디올 (HHTPB)과 공중합하여 soft

Table 1. Materials used in Fluorinated Urethane Acrylate Oligomers

Materials	Chemical Name	Molecular Weight	Chemical Structure	Abbreviation /Maker
Diol	Hydrogenated, Hydroxyl terminated polybutadiene	2,000 (Mn)		HLBH-P2000 / Total Cray Valley
	hydroxyl-terminated perfluoropolyether	1,000 (Mw)		HTPFPE / Solay Solexis
Diisocyanate	Isophorone Diisocyanate	222.3		IPDI / Aldrich
End-capping Monomer	2-Hydroxyethyl acrylate	116.1		HEA / Aldrich
Catalyst	Dibutyltin dilaurate	631.6		DBTDL / Aldrich
Thermal Stabilizer	butylated hydroxytoluene	220.4		BHT / Aldrich
Reactive Diluent	Isononyl acrylate	198.3		INA / Alfa Chemistry

segment를 구성하였다. Hard segment로는 신뢰성이 우수한 Isophorone Diisocyanate (IPDI)를 사용하였으며, 올리고머 말단에 아크릴레이트 반응기의 도입을 위해 2-Hydroxyethyl Acrylate (HEA)를 사용하여 불소화 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 합성하였다. 합성된 불소화 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 hydroxyl-terminated perfluoropolyether (HTPFPE)의 함량에 따른 표면에너지, 투습율을 확인하고 불소 도입으로 인한 접착력 변화를 확인하여 점/접착제 분야에 적용 가능성을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서는 신뢰성 확보와 방수 성능의 부여를 위해 적용 가능한 디올 중에서 가장 우수한 소수성을 가지는 수침 폴리부타디엔 디올 (HLBH-P2000, Total Cray Valley)을 기본으로 사용하였으며, 더불어 방수 성능의 제고를 위해 hydroxyl-terminated perfluoropolyether (HTPFPE, Mw= 1000g/mol, Solay Solexis)를 공중합 디올로 적용하였다. 디이소시아네이트는 신뢰성 확보 측면에서 지방족 고리 화합물인 Isophorone Diisocyanate (IPDI, Aldrich)를, 그리고 말단에 아크릴레이트 반응기를 도입하기 위해서는 2-Hydroxyethyl acrylate (HEA, Aldrich)를 정제과정 없이 적용하였다. 반응촉매 및 열안정제는 Dibutyltin dilaurate (DBTDL, Aldrich) 및 butylated hydroxytoluene (BHT, Aldrich)를, 그리고 반응성 희석제로는 Isononyl acrylate (INA, Alfa chemistry)를 추가 정제 없이 사용하였다. 합성된 불소화 우레탄 아크릴레이트의 특성 평가를 위한 시편 제조를 위해서 1-hydroxycyclohexyl acetophenone (Irgacure 184, ciba specialty chemicals)를 정제 없이 사용하였다.

2.2. 불소화 폴리부타디엔계 우레탄 아크릴레이트 올리고머 (FPB-UAO)합성

4구 플라스크에 HLBH-P2000 및 HTPFPE 등의 디올 모노머와 반응성 희석제인 INA, 그리고 촉매 (DBTDL)와 열안정제 (BHT)를 투입한 후 온도를 60°C 로 승온하면서 1시간동안 균일하게 혼합하였다. 그 후 반응기 내부의 온도를 85°C로 승온하고 온도가 안정화된 시점에서 IPDI를 20분동안 천천히 dropping 하면서 우레탄 반응을 진행하였다. 우레탄 반응 중 발열에 의한 온도 변화를 확인하면서 발열이 멈춘 후 추가로 2시간동안 반응을 진행하여 말단에 이소시아네이트 반응기가 결합된 우레탄 prepolymer를 합성하였다. 이 후 반응기 온도를 85°C로 유지하면서 HEA를 첨가하여 합성된 우레탄 prepolymer의 말단에 아크릴레이트 반응기를 도

입하였다. 우레탄 아크릴레이트 합성 반응은 이소시아네이트 dropping 단계와 말단에 아크릴레이트 반응기를 도입하는 단계로 이루어지며, 반응 속도가 빨라 반응 중간에 반응 진행 상태를 확인하는 것이 불가능하다. 따라서 반응 중간 종료시점에서 FT-IR 측정을 통해 -NCO기의 특성피크가 완전히 사라짐을 확인함으로써 반응 진행 여부를 확인하였다.

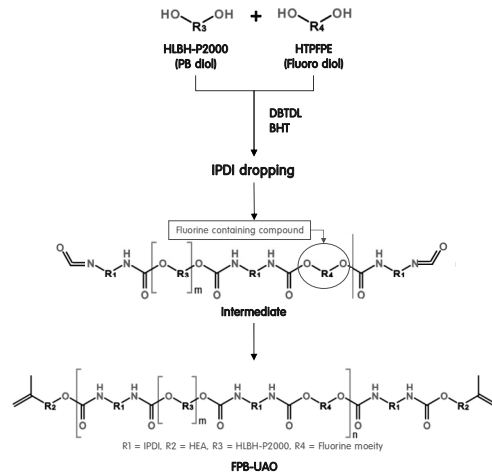


Figure 1. Synthetic scheme of FPB-UAO.

2.3. FPB-UAO 올리고머의 특성 분석

합성된 FPB-UAO 올리고머의 반응 여부를 확인하기 위해 FT-IR을 사용하였으며, 분석 파장 범위는 4000~400cm⁻¹에서 주사회수 32, 해상도 4cm⁻¹로 분석을 진행하였다. 점도 측정은 Brookfield 사의 DVE Viscometer를 이용하였다. Spindle은 No.63를 사용하여 2rpm의 속도로 35°C에서 측정을 진행하였다. 접촉각, 표면에너지, 투습율, 유전율 및 접착력 등의 특성 평가를 위하여 합성된 FPB-UAO 올리고머에 광개시제인 Irgacure 184를 5phr 혼합하여 코팅액을 제조하였다. 제조된 코팅액은 필름 Applicator를 사용하여 필름을 형성한 후 자외선 경화기를 이용하여 3000mJ의 광량으로 자외선 경화를 진행하여 평가용 필름을 제작하여 분석을 진행하였다. 접촉각 측정은 Phoenix 300 Touch (S.E.O) 장비를 사용하였으며, 시편 크기는 15mm×15mm×150μm(두께)로 ASTM D5946 방법에 준하여 측정을 진행하였다. 시험용액은 증류수와 Diiodomethane을 사용하였다. 표면에너지는 접촉각을 측정한 후 Owens-Wendt Equation으로 계산하였다. 투습율은 Permatran W 3/33 MA (Mocon사, 미국) 장비를 사용하여 ASTM F1249 방법에 준하여 38±2°C, 100% R.H. 조건에서 측정을 진행하였다.

접착력은 합성된 올리고머에 광개시제 (Irgacure

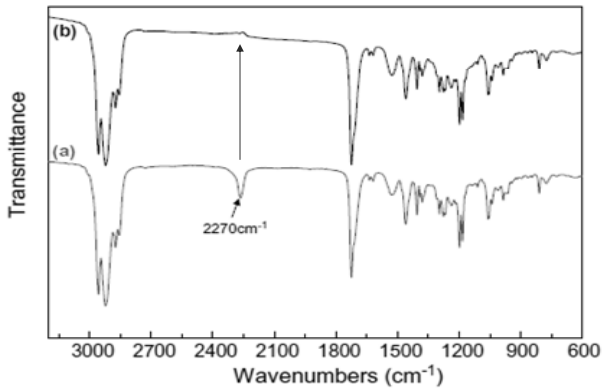


Figure 2. FT-IR spectra of FPB-UAO oligomers before (a) and after (b) urethane reactions.

184, 5phr)를 혼합하여 유리기판 위에 250 μ m의 두께로 코팅하여 3000mJ의 광량으로 경화시킨 후 만능인장시험기(UTM)을 사용하여 유리기판에 대한 접착력을 측정하였다. 측정 조건은 300mm/min의 속도로 180° peel test를 진행하였다 (ASTM D3330).

3. 결과 및 고찰

3.1. FPB-UAO 올리고머의 합성 확인

합성된 FPB-UAO 올리고머의 합성 여부를 판단하기 위해 FT-IR을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(a)는 반응 전의 상태의 스펙트럼이고 Figure 2(b)는 우레탄 반응이 완료된 상태의 올리고머를 측정된 스펙트럼으로 2270cm⁻¹ 부근의 -NCO 피크가 사라짐을 확인함으로써 우레탄 반응이 진행되었음을 확인하였다.

3.2. FPB-UAO 올리고머의 점도 분석

합성된 4종의 올리고머에 대한 점도 분석을 진행하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. Fluoro-diol (HTPFPE)을 함유하지 않은 polybutadiene계 우레탄 아

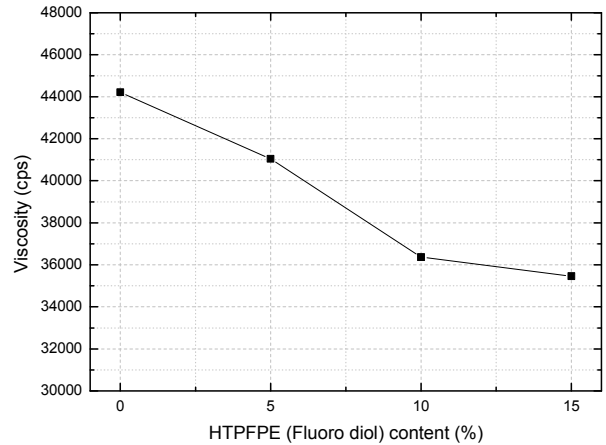


Figure 3. Viscosity as a function of HTPFPE (Fluoro diol) content.

크릴레이트 올리고머 (PB-UAO)는 점도가 44,220cps로 측정 되었으며, Fluoro-diol (HTPFPE)의 함량이 증가함에 따라 합성된 올리고머의 점도가 감소하는 경향을 보였다.

Fluoro-diol (HTPFPE)이 15% 포함된 FPB-UAO-15의 경우는 측정된 점도가 35,460cps로 Fluoro-diol (HTPFPE)가 포함되지 않은 PB-UAO 올리고머에 비해 약 20% 정도의 점도 감소를 보였으며, 이러한 결과는 표면에너지가 낮은 불소 원자의 함량 증가로 인해 합성된 FPB-UAO 올리고머 분자 사이의 분자간력의 감소에 기인한 것으로 판단된다[25].

3.3. 접착각 및 표면에너지 분석

합성된 4종의 불소화 올리고머에 대한 표면 특성을 확인하기 위하여 접착각을 측정하고, 결과로부터 Owens-Wendt Equation을 이용하여 표면에너지 분석을 진행하였다. 접착각 측정 용액은 증류수 및 Diiodomethane을 이용하였으며, 그 결과를 Figure 4 및 5에 나타내었으며, 접착각을 통하여 계산된 표면에너지를 Figure 6에 나타내었다. 합성된 올리고머는 Fluoro-diol (HTPFPE)의 함량이 증가할수록 접착각은 증가하고 표면에너지는 감소하는

Table 2. Compositions for FPB-UAO synthesis

Sample ID	Composition of Oligomers (mol ratio)					Diluent (wt%)
	HLBH-P2000 (PB)	HTPFPE (Fluoro)	PB/Fluoro ratio (%)	IPDI	HEA	
PB-UAO	1	0	-	2	2	INA (20%)
FPB-UAO-5	0.95	0.05	5	2	2	
FPB-UAO-10	0.90	0.10	10	2	2	
FPB-UAO-15	0.85	0.15	15	2	2	

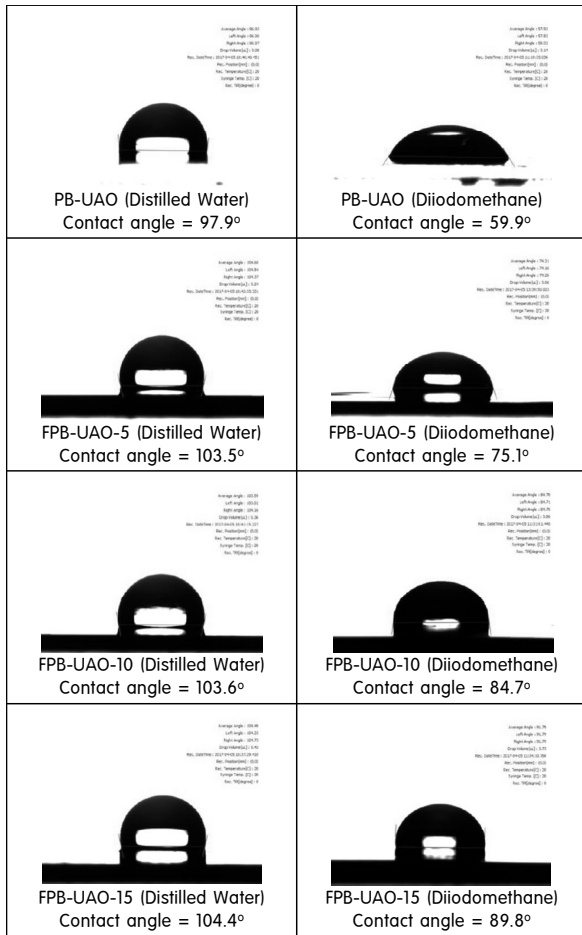


Figure 4. Contact angles of PB-UAO and FPB-UAO oligomers.

경향을 보임을 확인하였다. 이러한 결과는 합성에 적용된 Fluoro-diol (HTPFPE)의 낮은 표면에너지에 기인한 결과로 판단된다[28-29].

3.4. Water Vapor Transmission Rate (WVTR) 특성 평가

Fluoro-diol (HTPFPE)이 포함되지 않은 PB-UAO 올리고머와 Fluoro-diol (HTPFPE)이 포함된 FPB-UAO 올리고머로 제작된 필름의 투습율 측정 결과를 Figure 7에 나타내었으며, Fluoro-diol (HTPFPE)의 함량이 증가함에 따라 투습율은 감소하는 경향을 보였다. Fluoro-diol (HTPFPE) 이 함유되지 않은 PB-UAO 올리고머의 경우 투습율은 14.2g/m²*24hrs로 상당히 낮은 값을 보였으며, 이는 합성에 적용된 polybutadiene diol 주쇄의 높은 소수성에 기인한 것으로 판단된다. 그러나 Fluoro-diol (HTPFPE)이 15% 함유된 FPB-UAO 올리고머의 경우는 10.4g/m²*24hrs로 측정되어 투습율이 약 26.8%가 감소함을 확인 함으로서 높은 소수성을 가진 올리고머의 경우에도 불소 화합물의 도입은 추가로 투습율을 낮추는데 효과가 있음을 확인하였다. 이러한 결과

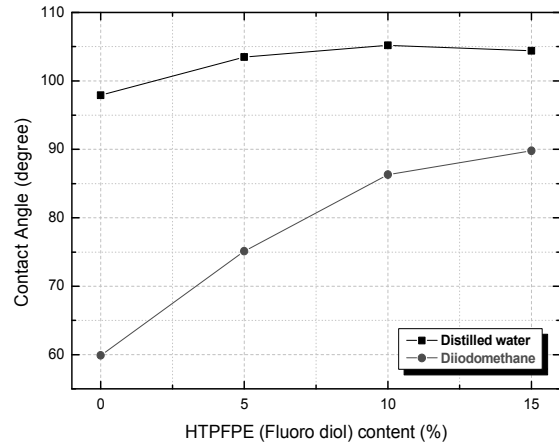


Figure 5. Contact angles (Distilled Water and Diiodomethane) as a function of HTPFPE (Fluoro diol) content.

는 앞서 언급한 접촉각 및 표면에너지 측정 결과에서 언급하였듯이 합성에 적용된 Fluoro-diol (HTPFPE)의 함량이 증가할수록 표면에 도입되는 불소 분자의 수가 증가하여 표면 에너지를 낮추는 효과에 기인한 결과로 판단된다[28-29].

3.5. 접착력 평가

지금까지 Fluoro-diol (HTPFPE)의 도입에 따른 점도, 접촉각 및 표면에너지, 그리고 투습율 등의 특성을 확인 함으로서 불소가 도입된 우레탄 올리고머가 최근 이슈가 되고 있는 디스플레이 장치의 방수 소재로의 적용 가능성을 확인하였다. 그러나, 디스플레이 장치의 방수 소재로 적용을 위해서는 합성된 Fluoro-diol (HTPFPE)의 도입된 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 접착력도 반드시 확보하여야 할 핵심 특성에 포함된다. 불소 화합물이 도입된 접착제의 경우, 접착제 표면에 존재하는 낮은 표면 에너지의 불소 분자의 영향으로 일반적으로 접착력 저하가 관찰되므로 불소가 도입된 접착제는 접착력 조절이 중요하다. 따라서, 합성된 4종의 불소화 올리고머에 대한 접착력 평가를 진행하였으며 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. Fluoro-diol (HTPFPE)이 포함되지 않은 PB-UAO 올리고머의 접착력은 평균 1261.5 gf/cm로, 일반적으로 디스플레이(OLED) 분야에서 요구되는 800 ~ 900 gf/cm의 spec.에 대비하여 높은 값을 보였으며, 이는 유연한 폴리부타디엔 디올 구조의 영향으로 내부응력의 분산이 상대적으로 용이함에 기인한다고 판단된다. Fluoro-diol (HTPFPE)을 도입한 올리고머는 불소의 함량이 증가함에 따라 접착력이 지속적으로 감소하는 경향을 보였다. 특히, Fluoro-diol (HTPFPE)의 함량이 5%인 경우는 Fluoro-diol (HTPFPE)가 함유되지 않은 PB-UAO 올리고머 대비 접착력이 약 4.7%가 감소하였으나, 10%가 함유된 올리고머는 15.6%가 감소하였고, 15%가 함유된 올

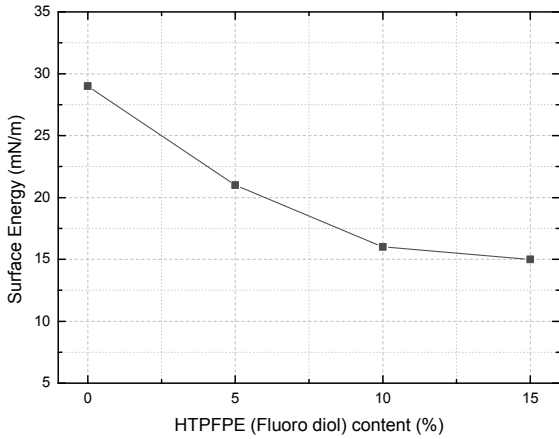


Figure 6. Surface energy changes of oligomers with different HTPFPE (Fluoro diol) contents.

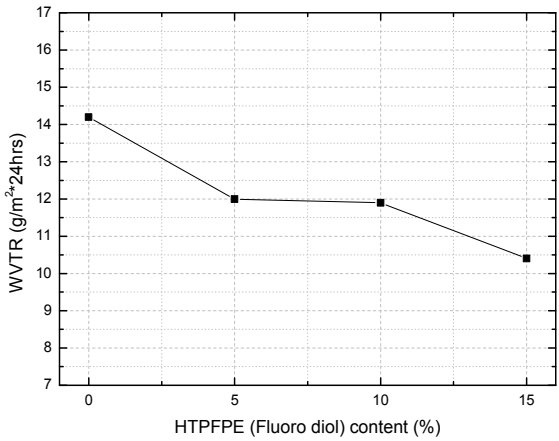


Figure 7. Water vapor transmission rate (WVTR) of oligomers with different HTPFPE (Fluoro diol) contents.

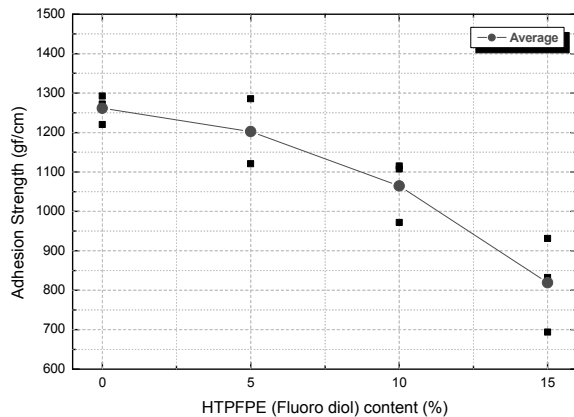


Figure 8. Adhesion strength of oligomers with different HTPFPE (Fluoro diol) contents.

리고머는 35.1%가 감소하여 Fluoro-diol (HTPFPE)의 함량이 증가할수록 접착력 감소 폭이 증가함을 확인하였다. 이러한 결과 또한 합성에 적용된 Fluoro-diol (HTPFPE)의 함량이 증가할수록 표면에 도입되는 불소 분자의 수가 증가하여 표면에너지를 낮추는 효과가 증가함에 기인한 결과로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 최근 이슈가 되고 있는 디스플레이 장치의 방수 소재로 적용이 가능한 자외선 경화형 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 개발하기 위해 폴리부타디엔 디올을 사용하여 올리고머의 합성을 진행하고, 여기에 투습성을 제고하기 위한 방안으로 불소 디올을 공중합하여 불소화 폴리부타디엔계 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 합성하였다. 올리고머의 반응 여부는 FT-IR을 통해 확인하여 우레탄 반응이 진행되었음을 확인하였다. 물성 평가 결과, 불소 디올의 함량이 증가할수록 점도는 감소하였고 접촉각은 증가한 반면, 표면에너지는 감소하는 경향을 보였다. 또한 불소 디올의 함량 증가에 따른 투습율 감소를 확인 함으로써 디스플레이 장치의 방수 소재로서의 적용 가능성을 확인하였다. 본 연구에서 개발된 Fluoro-diol (HTPFPE)이 15% 함유된 FPB-UAO 올리고머의 경우는 투습율이 10.4g/m²*24hrs로 측정되어 일반적인 에폭시 및 아크릴레이트계 접착제의 투습율 (50g/m²*24hrs 이하) 대비 월등한 투습 특성을 확보하였다. [30]

접착력 측정 결과, 불소 디올의 함량이 증가할수록 접착력의 감소 폭이 증가함을 확인하였으나, 불소 디올의 함량이 15%로 높은 경우에도 접착력이 800gf/cm 이상으로 측정되어 일반적인 디스플레이(OLED) 분야에서 요구되는 접착력 수준 (800~900gf/cm)을 확보할 수 있음을 확인하였다.

이러한 결과는 디스플레이 장치의 방수/접착 소재로 다양한 분야에 적용하기에 적절한 범위의 특성을 용이하게 확보할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2017년 산업통상자원부 산업기술혁신사업 (과제번호 : 10067433)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Liang Hongbo, Ding Jun, Shi Wenfang, Polymer Degradation and Stability 86, 217 (2004).

2. Khudyakov Igor V, Swiderski Kenneth W, Greer Robert W, Journal of Applied Polymer Science, 99, 489 (2006).
3. Jin-Sang Hwang, Myeong-Hwan Kim, Dong-Sung Seo, Jong-Woo Won, Doo-Kyung Moon, Microelectronics Reliability, 49, 517 (2009).
4. Dzunuzovic E, Tasic S, Bozic B, Babic D and Dunjic B, Progress in Organic Coatings, 52, 136 (2005).
5. Mehul M. Patel, Chirag J. Patel and Natvar K. Patel, Chemical Science Transactions, 1(2), 289 (2012).
6. Min-Jeong Cho, Ho-Jong Kang, and Dong-Bok Kim, Journal of Adhesion and Interface, 18(1), 25 (2017).
7. Kim BK, Lee KH, and Kim HD, Journal of Applied Polymer Science, 60, 799 (1996).
8. Feng Jun Hua and Chun Pu Hu, Journal of Applied Polymer Science, 77, 1532 (2000).
9. Byoung-Joon Moon and Seok-Ho Hwang, Polymer (Korea), 35(2), 183 (2011).
10. J. W. Yoo and D. S. Kim, Polymer(Korea), 23, 376 (1999).
11. T. Matynia, R. Kutyla, K. Bukat, and B. Pienkowska, Journal of Applied Polymer Science, 55, 1583 (1995).
12. M. Bajpai, V. Shukla, and A. Kumar, Progress in Organic Coatings, 44, 271 (2002).
13. T. Maruno, S. Ishibashi, and K. Nakamura, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 32, 3211 (1994).
14. T. R. Williams, Journal of Applied Polymer Science, 31, 1293 (1986).
15. Min Ji Choi, Boo Young Jeong, Jung Mi Cheon, Kuenbyeol Park, and Jae Hwan Chun, Journal of Adhesion and Interface, 18(1), 8 (2017).
16. C. Bluestein, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 17, 83 (1981).
17. J.H. Lee, S.D. Hong and Y.H. Kim, Polymer (Korea), 37, 2 (2013).
18. Tuba Cakir Canak and Ersin Serhatli, Progress in Organic Coatings, 76, 388 (2013).
19. Park JM, Jeon JH, Lee YH, Lee DJ, Park H, Chun HH and Do Kim H, Polymer Bulletin, 72(8), 1921 (2015).
20. Y.H. Lin, K.H. Liao, N.K. Chou, S.S. Wang, S.H. Chu and K.H. Hsieh, European Polymer Journal, 44(9), 2927 (2008).
21. Olga Smirnova, Alexey Glazlov, Alexander Yarosh and Alexey Sakharov, Molecules, 21, 904 (2016).
22. Nahae Kim, Juyoung Kim, Ho-Sun Lim, and Se-Hyun Kim, Journal of Adhesion and Interface, 18(1), 33 (2017).
23. Nahae Kim, Juyoung Kim, Ho-Sun Lim, and Se-Hyun Kim, Journal of Adhesion and Interface, 18(2), 82 (2017).
24. J.M. Park, Y.H. Lee, H. Park and H.D. Kim, Journal of Applied Polymer Science, 131, 40603 (2014).
25. Y Yuan and M.S. Shoicher, Macromolecules, 33, 4926 (2000).
26. W. Ming, J. Laven and R. Minde, Macromolecules, 33, 6886 (2000).
27. P. Jannasch, Macromolecules, 14, 3045 (1998).
28. Yong-Kwang Cho and Won-Ki Lee, Polymer (Korea), 40(3) 439 (2016).
29. Ji-Hyun Hwang, Kyoung-Suk Oh and Nam-Sik Yoon, Textile Coloration and Finishing, 25(1), 30, (2013).
30. 대한민국 특허, 등록번호 제10-1293803호.