

Polydimethylsiloxane 변성 Polyurethane Hybrid Sealant의 제조와 그 특성

강두환[†] · 박승우

단국대학교 공과대학 고분자시스템공학과

(2011년 5월 9일 접수, 2011년 6월 20일 수정, 2011년 7월 14일 채택)

Preparation and Characteristics of Polyurethane Hybrid Sealant Modified with Polydimethylsiloxane

Doo Whan Kang[†] and Seung Woo Park

Department of Polymer Science & Engineering,

Dankook University, Yongin 448–701, Korea

(Received May 9, 2011; Revised June 20, 2011; Accepted July 14, 2011)

초록: Isocyanatopropyltrimethoxysilane과 한쪽 말단에 hydroxyl기를 가지며 M_n 이 5000, 10000, 및 20000인 polydimethylsiloxane (PDMS)을 이용하여 세 가지 isocyanatopropyltrimethoxysilylpolysiloxane (IDMSi-PDMS)을 합성한 후, 양 말단에 hydroxyl기를 가지는 폴리아우레탄과 반응시켜 PDMS 변성 polyurethane hybrid elastomer (PSMPH)를 제조하였다. PDMS 변성 polyurethane hybrid sealant는 PSMPH를 base 수지로 하고 여기에 가소제, 가교제, 무기 충전제, 접착 증진제, 가교제, 점증제 및 촉매를 가한 다음, 실온, 질소분위기 하에서 컴파운딩하여 제조하였다. PSMPH hybrid sealant는 PHMS 수지 내에 존재하는 methoxy기와 건축석재의 hydroxyl기 또는 대기 중의 수분과 졸-겔 반응에 의해 가교가 된다. $M_n=5000$ 인 PDMS를 포함하는 PSMPH의 접착강도는 최대하중 및 파단 시 40.28과 20.14 kg의 하중을 보였으며, 수축률은 $M_n=20000$ 인 PDMS를 포함하는 PSMPH 실린트일 때 5.7%로 가장 적었다. 또한, 그들의 지축시간, 8일 후 오일 함유량, 슬럼프, 그리고 내알칼리 특성에서 좋은 결과들을 보여 주었다.

Abstract: Three isocyanatopropyltrimethoxysilylpolysiloxanes (IDMSi-PDMS) were synthesised from the reaction of isocyanatopropyltrimethoxysilane with monohydroxyl group terminated PDMS having different molecular weight ($M_n=5000, 10000, \text{ and } 20000$). Then PDMS modified polyurethane hybrid elastomer (PSMPH) were prepared from the reaction of IDMSi-PDMS with α, ω -hydroxyl group terminated polyurethane. PSMPH sealant was prepared by compounding PSMPH elastomer with additives such as plasticizer, adhesion promoter, crosslinking agent, viscosity increasing agent, inorganic filler, and catalyst at room temperature under nitrogen atmosphere. The methoxy group in the PSMPH sealant should be crosslinked with the hydroxyl group in the building stone or moisture by typical sol-gel reaction. The adhesive strength of the sealant having PDMS of $M_n=5000$ showed 40.28 kg of maximum load and 20.14 kg of break load. The shrinkage rate of the sealant having PDMS of $M_n=20000$ was 5.7% as the best result. Also, their skin over time, slump, oil content after 8 days under oil soaked paper and alkaline resistance characteristics show good results.

Keywords: isocyanatopropyltrimethoxysilane, isocyanatopropyltrimethoxysilylpolysiloxane, polydimethylsiloxane modified polyurethane hybrid, adhesive strength.

서 론

건축 산업에 있어 접합부나 틈 사이에 충전하여 방수 및 기밀성을 부여하는 재료로 많이 사용되고 있는 폴리아우레탄계 실린트는 접착성, 강인성, 도장성, 내마모성 등의 우수한 장점을 가지고 있고 또한 사용되는 폴리올, 디이소시아네이트, 사슬 연장제 등의 함량과 구조에 따라 다양한 물성을 나타낼 수 있어 다양하게 사용될 수 있으나 자외선

이나 오존 등에 노출시켰을 경우 내후성 및 기계적 특성이 취약해지는 단점을 가지고 있다.¹ 이러한 단점을 보완하기 위하여 새로운 고기능성이 부여된 유·무기 혼성 하이브리드 고분자 화합물의 개발에 대한 연구가 많이 되고 있다.²⁻⁴ 특히, 오늘날 건축 산업에 있어 빌딩의 고층화와 더불어 intelligent한 건축물에 대한 관심이 커짐에 따라 기존의 내·외장 재료에 비해 경제적으로도 저렴하면서도 새로운 고기능성이 부여된 건축 실린트 재료의 개발에 대한 필요성이 날로 증대되고 있는 실정이다. 폴리아우레탄계 실린트와 함께 건축용 실린트로 그 사용량이 증가하고 있는 실리콘계 실린트는 저온에서의 작업성, 내열성, 내한성, 복원

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

성, 내용제성, 방오성, 내구성 및 오존과 자외선에 대한 내후성이 우수한 장점을 가지고 있어, 폴리우레탄을 변성시키는 재료로 많이 이용되어 왔다. Yilgor⁵ 및 Muller⁶ 등은 양 말단에 아미노기가 도입된 α,ω -bis(aminopropyl)polydimethylsiloxane과 말단에 이소시아네이트기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머를 부가 중합시켜 실리콘 변성 폴리우레탄을 제조하고 그 접착 특성을 보고한 바 있다. 또한 Yilgor⁷ 등은 α,ω -bis(aminopropyl)polydimethylsiloxane과 MDI 및 벤조페논 테트라카르복실산무수물(BTDA)을 중합시켜 siloxane-urea 또는 siloxane-imide 공중합물을 얻고 탄성체 재료로 응용한 연구 결과가 보고되어 있으며 Chen⁸ PDMS를 폴리우레탄 주사슬 내에 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid와 함께 도입하여 PDMS 변성 폴리우레탄 수분산탄성체를 제조하고 그 특성을 보고한 바 있다. 본 저자도^{9,10} polyorganosiloxane 변성 폴리우레탄 hybrid를 제조하여 실링재로 응용한 연구결과를 발표하였다. 그러나 이들은 polyorganosiloxane과 폴리우레탄이 우레아 결합으로 된 탄성체를 사용함으로써 실린트의 신장률이 떨어져 사용에 문제점이 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 TDI와 PPG를 촉매 존재하에서 반응시켜 양 말단에 hydroxyl기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하고 여기에 isocyanatomethoxysilyl기를 갖는 polydimethylsiloxane(PDMS)을 우레탄 반응으로 양 말단에 도입하여 내후성 및 신장률이 큰 PDMS 변성 polyurethane hybrid elastomer를 제조하였다. 여기에 각종 첨가제 이를테면, 가소제, 무기 충전제, 가교제, 점도 증진제, 촉매 등을 가한 다음 컴파운딩하여 실린트를 제조하고 그 특성을 측정하였다.

실 험

시약. Polydimethylsiloxane 변성 폴리우레탄 hybrid elastomer를 제조하는데 사용되는 2,4-toluene diisocyanate(TDI), T-12(dibutyltin dilaurate)는 Tkoyo Kasei사의 1급 시약을 그대로 사용하였으며, 폴리프로필렌글리콜(PPG, $M_n=1000$)은 KPX 케미칼사의 제품을 80 °C, 0.1 mmHg하에서 기포가 생기지 않을 때까지 건조하여 사용하였다. 그리고 isocyanatopropyltrimethoxysilylpolydimethylpolysiloxane(IDMSi-PDMS)은 isocyanatopropyltrimethoxysilane에 수평균분자량(M_n)이 5000, 10000 및 20000인 한 쪽 말단에 hydroxyl기를 갖는 PDMS를 각각 도입하여 사용하였다. OS-1000(methyltris(2-butanone oxime) silane)은 Honey well사의 제품을, KBM-603(*N*-ethyl-3-aminopropyltrimethoxysilane)은 Momentive사의 제품을, KF-96(DOP, dioctylphthalate)는 Adrich사의 제품을, MT-10(fumed silica)는 Dokuyama사의 제품을, CaCO₃는 대정사의 제품을 그대로 사용하였으며 다른 용매는 시약을 구입하여 건조제로 건조시킨 다음 감압 증류하여 사용하였다.

PDMS 변성 Polyurethane Hybrid Elastomer(PSMPH)의 제조. 양 말단에 alkoxy기를 갖는 PDMS 변성 polyurethane hybrid는 Kang의 방법을¹⁰ 참조하여 제조하였다. 이를테면 TDI와 PPG를 1:2몰 비로 취하고 이를 T-12 촉매 존재 하 80 °C에서 2시간 동안 반응시켜 양 말단에 hydroxyl기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하였다. 여기에 IDMSi-PDMS를 부가 반응시켜 폴리우레탄의 양 말단에 PDMS가 도입된 PSMPH hybrid를 얻고 이 반응 생성물을 100 °C, 고진공하에서 감압 증류하여 미반응물을 제거하여 정제

하였다(수득률 : 95%).

PSMPH 실린트의 제조. PSMPH elastomer를 base 수지로 하여 실린트를 제조하는 장치는 기계적 교반기, 진공게이지 및 진공펌프가 연결된 1 L의 반응기에 PSMPH hybrid 수지, 가소제로 KF-96, 충전제로 CaCO₃를 가하여 상온에서 500 rpm으로 30분 동안 균일하게 교반하였다. 여기에 접착 증진제로 KBM-603과 촉매 T-12, 가교제로 OS-1000, 점증제로 MT-10을 첨가하고 질소기류 및 진공 하에서 30분 동안 교반하여 실린트 조성물을 제조하였으며 이를 제조하는데 있어서 각 화합물들의 배합비율을 Table 1에 나타내었다.

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

접착특성 측정.

접착력: 접착력은 KS F 4910에 따라 측정하였다. 이를테면 Figure 1에 나타낸 바와 같이 콘크리트와 금속 사이에 시료를 충전하고 이를 15일간 상온에서 방치한 후 하중 100 Kg으로 접착력을 측정하였다.

비중과 수축률: 비중과 수축률은 KS F 3204에 따라 측정하였으며 측정 장치를 Figure 2에 나타내었다. 비중은 측정 장치의 링에 뷰렛으로 물을 내부에 기포가 없어질 때까지 넣고 뷰렛의 눈금의 차로 링의 용적 V_r (mL)을 구한 다음, 링에 시료를 충전하기 전과 후의 무게 차이로 측정하여 구하였으며 수축률은 링에 시료를 4 mm 두께로 충전한 후 나머지 부분을 물로 채우고 그 물의 양을 뷰렛으로 용적, V (mL)를 구하였다. 주입한 물을 버리고 데시게이터 안에 15일간 방치한 후에 물을 주입한 후 같은 방법으로 V_2 (mL)를 구하였다. 시료의 수축률은 다음 식을 이용하여서 구하였다.

Table 1. Formulation of PSMPH Sealant

Compounds	Composition (phr)
Resin (PSMPH-A, B, C)	5~60
Plasticizer	30~40
Adhesion promoter	0.9~1.5
Inorganic filler	10~20
Catalyst	0.1~0.5
Crosslinking agent	5~8
Viscosity increasing agent	9~10

PSMPH-A : Hybrid resin containing PDMS with M_n , 5000; PSMPH-B : hybrid resin containing PDMS with M_n , 10000; PSMPH-A : hybrid resin containing PDMS with M_n , 20000.

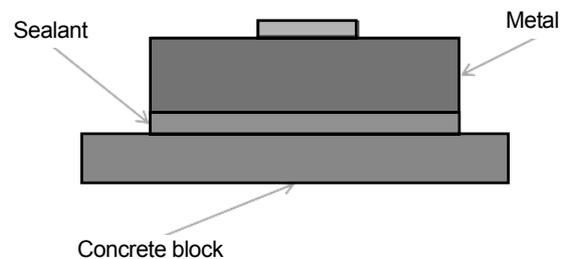


Figure 1. Adhesion test of PSMPH sealant.

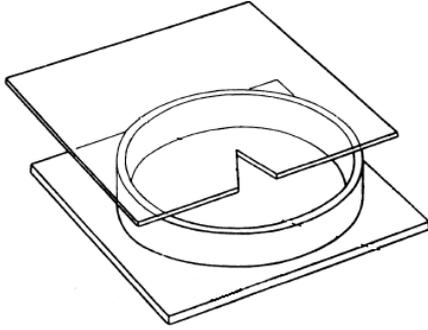


Figure 2. Specific gravity and shrinkage rate test apparatus for PSMPH sealant.

$$S(\text{shrinkage rate, \%}) = \frac{V_2 - V_1}{V_c} \times 100$$

여기서,

V_c : 시료의 용적(mL), $V_c = V_f - V_1$

V_f : 링에서 물의 용적

V_1 : 시료를 4 mm 두께로 충전 후 물의 용적(mL)

V_2 : V_1 을 15일 동안 방치한 후 물의 용적(mL)

지촉시간(Skin Over Time): PSMPH 실런트가 완전히 경화되어 시료 표면에 손가락을 댔을 때 시료가 묻어나오지 않는 시간을 측정하여 결정하였다.

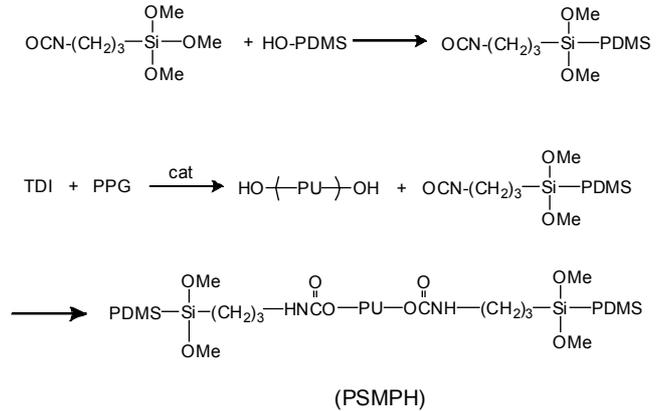
오일 함유량(Oil Content): 오일 함유량은 KS F 3204에 따라 측정하였다. 기름종이 5매를 겹쳐서 유리판 위에 놓고 그 중앙에 링을 놓은 다음, 시료를 링 위의 가장자리까지 충전하여 평평하게 고르고 15일간 방치한 후 기름종이에 기름이 뱀 매수 및 기름종이에 뱀 유적의 거리를 측정하여 결정하였다.

슬럼프(Slump) 측정: Slump 측정은 KS F 4901에 따라 측정하였다. Slump 시험장치 벽을 수직으로 세워 놓고 PSMPH 실런트를 채운 다음 15일 동안 세워두었다. 시험장치의 바닥에서 가장 낮은 곳까지 흘러내린 거리를 측정하여 결정하였다.

내알칼리성: 내알칼리성 측정은 KS F 3204에 따라 측정하였다. 외경 15 mm 시험관과 300 mL 바이커를 사용하여, 시험관의 바깥 면을 충분히 세척하여 건조한 후에 시료를 시험관의 상·하층에 2 mm의 두께로 도포한다. 바이커에는 수산화칼슘 포화 용액을 300 mL 넣고, 그 안에 시험관의 아래층 도장면이 잠기게 비커의 중앙에 매단 후에 15일간 방치시킨 다음 상층시료와 하층시료의 부착성을 비교하여 내알칼리성을 확인하였다.

결과 및 토론

PSMPH의 제조. PDMS 변성 폴리우레탄 hybrid는 분자량 1000을 갖는 PPG와 TDI를 반응시켜 양 말단에 OH기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하고 여기에 PDMS가 도입된 isocyanatoalkoxysilane을 반응시켜 폴리우레탄 base 수지에 PDMS가 도입된 PSMPH hybrid 수지를 제조하였다. 반응은 반응물의 NCO%를 측정하여 0이 되는 점을 반응의 종결점으로 하였으며 이들 화합물의 제조에 대한 반응 기구를 Scheme 1에 나타내었다. 폴리우레탄에 alkoxy-silyl기를 도입하여 제조한 화합물에 대한 연구 결과는 잘 알려져 있으나^{10,11} 종래의



Scheme 1. Synthesis of polydimethylsiloxane modified polyurethane hybrid.

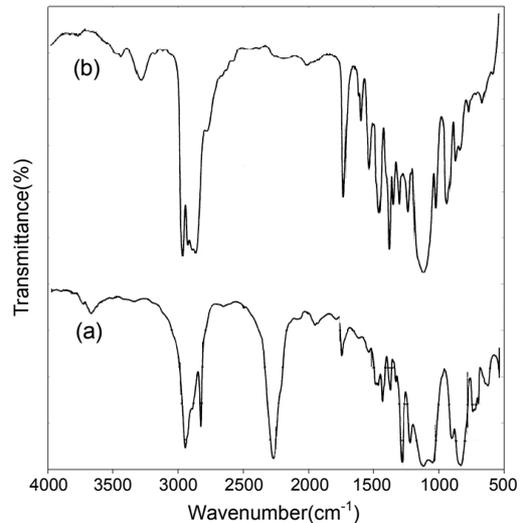


Figure 3. FTIR spectra of (a) IDMSi-PDMS; (b) PSMPH.

alkoxysilyl기에 PDMS block을 도입하여 제조한 화합물을 폴리우레탄에 도입하고 이를 base 수지로 하여 실런트를 제조하고 이를 응용한 연구는 되어있지 않고 있으며 이들 실런트는 종래의 alkoxy-silyl기를 도입하여 제조한 실런트에 비하여 PDMS의 특성 중의 하나인 열안정성이나 내후성이 우수할 것으로 기대된다. 제조한 화합물 구조를 확인하기 위하여 FTIR을 측정하고 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)는 말단에 isocyanate기를 갖는 IDMSi-PDMS 화합물에 대한 것이며 (b)는 PSMPH hybrid에 대한 것이다. 그림 (a)에서 보면 1021~1122 cm^{-1} 에서 Si-O-Si에 기인된 흡수 피크 그리고 2250 cm^{-1} 에서 NCO기의 흡수 피크가 나타나 있으나 (b)에서 보면 1021~1122 cm^{-1} 에서 Si-O-Si에 기인된 흡수 피크는 나타나 있으나 NCO기의 흡수 피크가 나타나 있지 않고 우레탄 결합의 carbonyl기에 기인된 흡수 피크가 1730 cm^{-1} 에, NH기에 기인된 흡수 피크가 3250 cm^{-1} 에 나타나 있는 것으로 보아 PSMPH가 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다.

접착특성. 제조한 PSMPH를 석재물간의 계면 접착제인 실런트로 응용하기 위해서는 유기물과 무기물간의 강한 기계적 결합과 기밀성 및

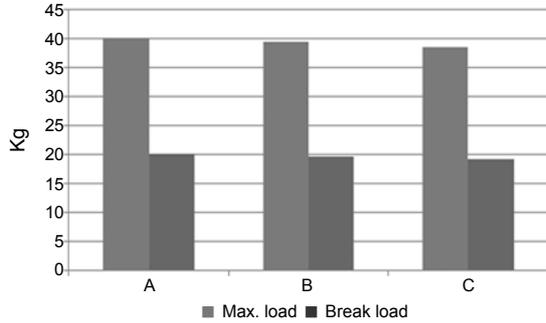


Figure 4. Adhesion strength of PSMPH sealant (A: Sample-A, B: Sample-B, C: Sample-C).

Table 2. Specific Gravity and Shrinkage Rate of PSMPH Hybrid and PSMPH Sealant

	Specific gravity	Shrinkage rate (%)
PSMPH hybrid-A	0.92	6.5
PSMPH hybrid-B	0.93	6.3
PSMPH hybrid-C	0.95	6.2
PSMPH sealant-A	1.44	6.0
PSMPH sealant-B	1.46	5.9
PSMPH sealant-C	1.47	5.7

내약품성 등의 물성이 요구된다. 따라서 PSMPH 중에 함유되어 있는 methoxy기를 공기 중의 수분 및 석재의 표면에 흡착된 수분에 의해 가수분해되어 silanol(Si-OH)로 되고 이때 생성된 silanol은 석재표면의 OH기와 반응하여 실록산 결합(Si-O-Si)을 형성하게 된다. PSMPH 실런트의 접착력을 측정하기 위하여 콘크리트와 금속판(4×4 cm) 사이에 PSMPH 실런트를 충전시켜 15일간 상온에서 방치시킨 다음 접착특성을 측정하였으며 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 PSMPH-A, B, C는 도입시킨 PDMS의 분자량에 따른 것으로 A는 PDMS의 분자량(M_n)이 5000, B는 10000, 그리고 C는 20000의 것을 사용하여 얻은 결과이다. Figure에서 보면 변성시킨 PDMS의 분자량이 증가함에 따라 콘크리트와 금속판을 박리시키기 위한 최대하중 및 파단 시 하중이 약간씩 감소하는 경향을 보였으나 크게 차이가 나지는 않았다. A의 경우의 접착력이 가장 우수하여 최대하중이 40.28, 파단 시 하중이 20.14 Kg으로 최대 값을 나타내었다. 이는 sealant 내에 PDMS의 함량이 많아짐에 따라 우레탄 결합에 기인된 수소 결합이나 적재면의 OH기와 실런트 내의 methoxy기 사이의 졸-겔 반응에 의한 가교반응이 떨어져 PSMPH hybrid 내의 가교밀도가 떨어지기 때문이고 또한 신장률은 800% 정도로 측정되고 있어 종래의 PDMS 변성 폴리우레탄 실런트에 비해 100% 이상 증가되어 나타났다. 이는 base 수지가 우레탄 결합으로 이루어지기 때문으로 사료된다.

비중과 수축률. PSMPH hybrid 및 PSMPH 실런트의 비중과 수축률을 측정하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 비중은 PSMPH 실런트-A, B 및 C의 경우 모두가 1.46 ± 0.2 로 측정되었으며 수축률의 경우 시료 A의 경우 6.0%, 시료 B, C의 경우 5.9, 5.7%로서 이는 일반적인 실런트에서 제시하고 있는(KS F 4910) 7.5%의 수축률 범위 내에서 수축현상이 나타나게 됨에 따라 PSMPH 실런트가 경화 후 기밀성이 요구되는 석재물의 실런트로서 안정된 수축현상을 나타

Table 3. Skin Over Time of PSMPH Hybrid and PSMPH Sealant

	Skin over time (min)		
	A	B	C
PSMPH hybrid	250	280	310
PSMPH sealant	37	39	42

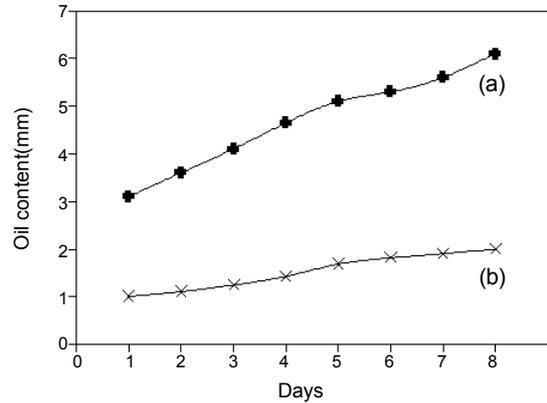


Figure 5. Oil content results of PSMPH hybrid (a); PSMPH sealant (b) for sample A.

내었다. 이는 수축현상이 비교적 크게 일어나는 폴리우레탄계 실런트의 base 수지인 폴리우레탄에 수축 현상이 거의 일어나지 않는 PDMS를 도입해 줌으로써 수축률이 감소되는 것으로 판단되었다.

지속경화시간. 지속경화속도는 주관적인 결과일 수 있으나 실런트의 사용에 중요하게 이용되는 특성 중의 하나로 PSMPH 및 PSMPH 실런트에 대한 지속경화시간을 측정하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보면 PSMPH hybrid 수지의 경우 시료 A, B, C의 경우가 250, 280, 310으로 hybrid 수지 내에 PDMS의 함량이 증가됨에 따라 약간씩 증가되는 경향을 나타내었으나 시료를 실런트로 하여 측정 한 경우 세 시료 모두 37~42분 정도로 경화에 걸리는 기간이 크게 단축됨을 알 수 있었다. 이는 PSMPH hybrid 수지가 배합 중에 무기 충전제와의 작용에 의하여 부분적으로 경화가 되어 있기 때문으로 판단된다.

오일 함유량. 실런트 표면은 가소제와 같은 유성 물질에 의해 오염되거나 기름이 배어 나오는 현상이 있다. PSMPH hybrid 및 PSMPH 실런트에 대해 배어 나오는 기름의 양을 측정하고, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 그림에서 보면 8일 후 보유성은 PSMPH hybrid의 경우 3~5 mm 사이에서 나타났으며 PSMPH 실런트-A의 경우 1~2 mm 사이로 측정되었다. 이것은 PSMPH 실런트의 경우 표면으로 가소제 성분이 거의 유출되지 않고 있음을 알 수 있다.

슬럼프. 슬럼프를 측정하기 위하여 황동 관으로 된 홈 통형 용기에 기포가 들어가지 않게 시료 실런트를 충분히 채우고 15일 동안 방치해 둔 다음 시료가 표면 아래로 흘러내리는 거리를 측정 한 결과 PSMPH hybrid는 점도가 낮아 측정할 수가 없었으며 PSMPH 실런트는 4.2~4.5 mm로 측정되었다. 이는 일반적인 폴리우레탄계 실런트보다 우수한 슬럼프 특성을 나타내었는데 이는 PSMPH 실런트의 수지 내에 존재하는 methoxy기가 수분에 의하여 가수분해되어 OH기로 되고 이들이 용기의 벽에 강하게 부착되기 때문인 것으로 판단되었다.

내알칼리성. 내알칼리성을 측정하기 위하여 PSMPH 실런트를 시

Table 4. Alkaline Resistance Properties of PSMPH Hybrid and PSMPH Sealant

	Days				
	1	5	9	13	15
PSMPH hybrid-A	○	○	○	○	○
PSMPH hybrid-B	○	○	○	○	○
PSMPH hybrid-C	○	○	○	○	○
PSMPH sealant-A	○	○	○	○	○
PSMPH sealant-B	○	○	○	○	○
PSMPH sealant-C	○	○	○	○	○

○ : Adhesion × : Desorption.

험관 벽면의 상·하층에 도포한 후 이를 수산화칼슘 포화용액에 15일 간 침지시켜 부착성을 관찰하고 그 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보면 각종 PSMPH 실런트 표면 모두 침지시간에 관계없이 시험관 벽면으로부터 탈착현상이 발생하지 않아 내알칼리성이 우수함을 알 수 있었다.

결 론

Isocyanatopropyltrimethoxysilane에 수평균 분자량이 5000, 10000 및 20000인 PDMS가 도입된 isocyanatopropyl-dimethylsilyl-polydimethylsiloxane(IDMSi-PDMS)를 사용하여 TDI와 분자량 1000을 갖는 PPG를 중합하여 양 말단에 hydroxyl기를 갖는 폴리우레탄 프리폴리머와 반응시켜 폴리우레탄의 양 말단에 polydiethylsiloxane이 도입된 hybrid 수지를 제조하였다. 이를 base 수지로 하고 여기에 가소제, 접착 증진제, 가교제, 점증제, 무기충전제 및 촉매를 가하고 상온에서 균일하게 교반하여 실런트를 제조하였다. 접착특성은 PDMS의 분자량이 5000이 도입된 PSMPH 시료의 경우 최대하중 및 파단 시 하중이 40.28, 20.14 Kg으로 가장 높았으며, 지축시간 역시 37분으로

가장 우수하였다. 수축률은 분자량이 20000의 PDMS가 도입된 PSMPH 실런트가 5.7로 가장 적었다. 오일 함유량도 8일 방치 후 1~2 mm였으며, 슬럼프는 4.2~4.5 mm, 내알칼리성도 15일 방치 후에도 탈착현상이 일어나지 않아 우수하였다.

감사의 글: 이 연구는 2010년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참 고 문 헌

1. Y. W. Tang, J. P. Sanerre, R. S. Labow, and D. G. Tayler, *J. Biomed. Mater.*, **35**, 371 (1997).
2. N. N. Laskovenko and O. S. Shevchuk *Russ. J. Appl. Chem.*, **71**, 1634 (1998).
3. G. Kobmehl and W. Neumaun, *Macromol. Chem.*, **187**, 1381 (1986).
4. R. Tamaki, K. Naka, and Y. Chujo, *Polym. J.*, **30**, 60 (1998).
5. I. Yilgor, J. E. McGrath, J. S. Riffle, and G. L. Wickes, *Polym. Bull.*, **8**, 535 (1982).
6. K. F. Muller and P. Harisades, EP 632145 (1995).
7. I. Yilgor, A. K. Shaaban, W. P. Steckle, D. Tyagi, G. L. Wickes, and J. E. McGrath, *Polymer*, **25**, 1800 (1984).
8. R. S. Chen, C. J. Chang, and Y. H. Chang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **43**, 3482 (2005).
9. D. W. Kang, M. S. Han, M. S. Lee, and Y. M. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 205 (2001).
10. D. W. Kang, M. S. Han, M. S. Lee, T. S. Park, J. W. Han, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **26**, 607 (2002).
11. D. W. Kang, M. S. Han, H. J. Kang, and M. S. Lee, *Appl. Chem.*, **4**, 33 (2000).