

고분자표면의 화학적 발수·발유화의 한계와 실제

유재영 · 구 강¹ · 김삼수

영남대학교 섬유패션학부

The Limitation and Current Situation of the Chemical Water Repellent · Oil Repellent Treatment on Polymer Surface

Jae Yeong Yu, Kang Koo¹ and Sam Soo Kim

School of Textiles, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea

(Received September 24, 2005/Accepted October 12, 2005)

1. 서 론

고분자 재료의 인장강도 등의 역학적 성질, 열변형 온도 등의 열적 성질은 재료 전체의 구조에 의해 영향을 받는 bulk의 성능이다. 이에 대해 접착(박리), 발수·발유성(젖음성), 방오염성(염색성 등), 생체적합성 등의 성능은 재료의 표면상태에 의존한다. 여기에서 높은 역학성능·내열성을 bulk에 부여한 상태에서 표면만을 개질시키기 위한 경우가 많다¹⁾.

표면개질은 보다 물을 젖기 쉽도록 하는 친수화를 위한 개질과 보다 물을 튕기기 쉽도록 하는 소수화를 위한 개질로 크게 나눌 수가 있다. Table 1에서는 그 방법 중의 일부를 예로 들어 나타냈다. 목적에 맞는 고분자를 합성하던지 표면에 그래프트하는 것은 친수화나 발수화 어느 것에나 유효하다. 표면가공이라고 하는 측면에서는 표면을 발수·발유화하기 위한 화학적 개질에 대하여 표면성능의 극한, 원리와 구체적인 예에 대하여 설명하고자 한다. 여기에서 화학적이라고 결정한 것은 Table 1에 나타낸 것과는 별도로 물리적인 발수화의 방법도 존재한다.

2. 발수성·발유성의 평가 - 동적 접촉각

간단히 말하면 물을 튕기고 물에 젖는다는 것은 어느 정도 감각적인 것이지만, 그 정량화를 위해서 일반적으로 접촉각을 측정하고 있다. Fig. 1에서는 각종 가공처리를 한 polymethylmethacrylate(PMMA)의 표면 위에 물방울사진을 나타내었다²⁾. 재료 표면에 물방울을 떨어뜨리면 θ 의 각도로 물방울이 표면에 형성되고 전체로는 팽윤된 상태의 모습으로 정지한다. 이 때의 θ 를 정적 접촉각이라고 한다. 그럼에서 PMMA는 θ 가 66° 이다. 이 표면을 코로나처리하면 θ 가 작아진다. 이것은 재료표면의 물과 젖음성이 향상해서 친수화되는 것을 의미하며 열역학적으로 표면자유에너지 γ_s 가 증가하는 것을 의미한다. 표면자유에너지는 일반적으로 잘 알려져 있는 용어로서 표면장력과 동일어이며, 표면장력의 단위 N/m은 표면자유에너지의 단위 mJ/m^2 과 동일한 차원을 나타내며 단위표면적에 해당하는 자유에너지를 의미한다. 이와 관련하여 물에 의한 접촉각이 작아지면 접착성이 향상한다. 한편 표면을 불소화 처리하면 θ 가 커져서 발수화하고, γ_s 는 낮아진다. 이러한 경우에는 접착성이 저하한다. 우리 주위에 테프론 가공된 후라이팬에 물을 떨어뜨리면 물이 뭉쳐져서 구르고 고기나 야채가 늘어붙지 않는 것은 이러한 특성때문

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-810-2785, Fax: +82-53-810-4684 ; e-mail : kkoo@yu.ac.kr

Table 1. Surface modification methods for Water repellency and hydrophilicity

Water repellency	Hydrophilicity
Graft blend	
<ul style="list-style-type: none"> • Physical water repellency <ul style="list-style-type: none"> - Fractal surface (凹凸 formation at the surface) 	<ul style="list-style-type: none"> • Wet treatment <ul style="list-style-type: none"> - Amine treatment - Agent treatment • Chemical treatment
<ul style="list-style-type: none"> • Chemical water repellency <ul style="list-style-type: none"> - Surface fluorination (surface free energy decreasing) 	<ul style="list-style-type: none"> • Dry treatment <ul style="list-style-type: none"> - Flame treatment - UV treatment - Corona treatment - Plasma treatment - Electron beam irradiation

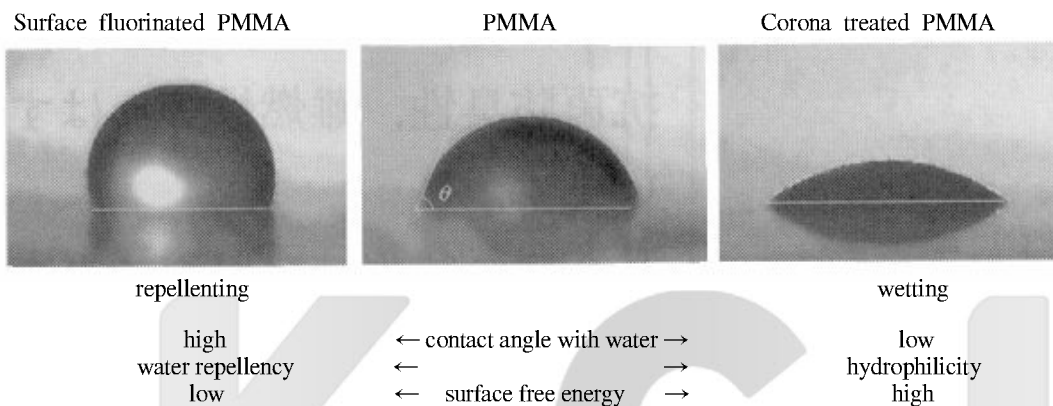


Fig. 1. Water drop on the surface of surface modified PMMA.

이다. 따라서 표면을 발수·발유시키기 위해서는 어떻게 표면자유에너지를 감소시킬수 있는가에 달려있다. 높은 접촉각은 높은 발수성을 의미하지만 반드시 낮은 γ_s , 다시 말해 화학적 소수성을 의미하지 않는 경우가 있음에 유의해야 한다. 예를 들면 연꽃잎이나 아침에 막 일어나 세수할 때 얼굴에 물방울이 젖지 않고 구르는 것은 연꽃잎이나 얼굴의 표면에 요철이 많기 때문에 이러한 물리적인 형태에 의해 발생하는 것으로 화학적으로 소수성이어서 일어나는 요소는 거의 찾을 수가 없다. 전자의 원리에 의해서 Watanabe 등은 불소화 흑연에서 물과의 접촉각이 172° 라고 보고하고 있고³⁾, Tsujii 등은 표면에서의 fractal 차원과의 관련성을 언급했다⁴⁾. 다시 말하면 재료 표면의 발수화에는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 물리적인 방법과 화학적인 방법이 있다. 접촉각도 또 양자의 영향을 받기

때문에 이를 분리하기 위해서는 동적 접촉각 Θ_m 을 측정할 필요가 있다.

Fig. 2에 동적 접촉각의 측정 방법을 모식적으로 나타내었다. 마이크로실린지, 모세관을 통해서 고체표면상에 액체를 흘려 액적을 팽윤시켜 가는 모습을 수평방향으로부터 확대관찰하는 것으로 전진 접촉각 Θ_a 을 측정하고, 다음으로 마이크로실린지의 피스톤을 당겨 물방울이 축소해 갈 때 후진 접촉각 Θ_r 을 측정한다. 일반적으로 거친 표면에서는 화학적 성상이 친수성 표면에서는 정적 접촉각이 보다 낮게 나타나고, 소수성 표면에서는 보다 높은 값이 얻어진다. 여기서 Θ_a , Θ_r 의 여현평균(余弦平均) 값을 구함으로써 여현평균동적접촉각 Θ_m 를 구하고, 요철의 효과를 상쇄시키며 화학적인 표면성상을 추출할 수 있다.

그러면 여기에서 고체나 액체의 표면자유에너지

는 각각 분산력 성분(van der Waals force) 과 극성력 성분(수소결합, 쌍극자 상호작용)으로 나눌 수 있다고 가정하면

$$r_s = r_s^d + r_s^p, r_l = r_l^d + r_l^p$$

이렇게 되면 Θ_{av} 는 표면자유에너지 γ_s 와의 사이에서 다음의 Young-Owens의 관계가 있다.

$$r_l \cdot (1 + \cos\theta_{av}) = 2(r_s^d \cdot r_l^d)^{1/2} + 2(r_s^p \cdot r_l^p)^{1/2} \quad (1)$$

다시 말하면 대부분의 경우에 고체표면의 γ_s 를 직접 측정하는 방법을 사용하지 않고, 액체의 접촉각을 측정하는 것으로서 (1) 식을 이용해서 간접적으로 γ_s 를 평가하게 된다.

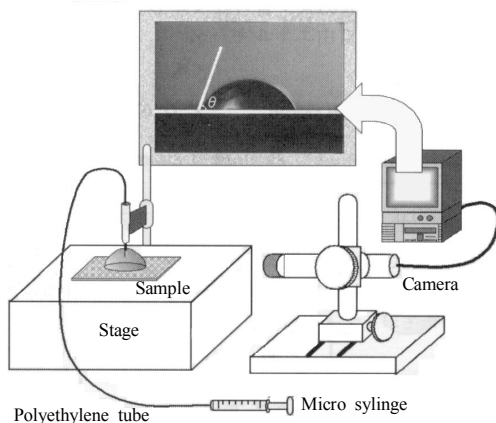


Fig. 2. Measurement apparatus for dynamic contact angle.

더욱이 γ_s 이 미지의 두 종류의 액체(예를 들어 water과 diiodomethane)를 사용한다면 연립방정식을 푸는 것으로 고체표면의 γ_s 의 각 성분(γ_s^d , γ_s^p)에 대한 계산치를 얻을 수가 있다⁵⁾. 현재까지 고분자표면의 해석에는 여러 가지 방법들이 제시되고 있다¹⁾. 이러한 여러 가지 해석을 통해 고가의 장비를 구동시켜 얻어지는 정보에는 표면으로부터 어떤 깊이만큼 평균정보가 포함되어있는 것에 유의하지 않으면 안 된다. 예를 들어 표면의 화학종에 따른 정성, 정량분석에 X선 광전자 분광이 범용적으로 사용되지만, 통상의 측정에서는 분석 깊이가 수 nm에 해당하고FT-IR ATR에 해당하는 서브 마이크론의 깊이가 된다. 그 중에서 동적 접촉각의 측정은 매우 간편하고 저렴하다. 시판되는 측정장치도 있지만 Fig. 2의 장치는 자작한 것으로

저렴한 표면분석장치라고 할 수 있다. 그러나 측정상의 주의점을 잘 고려하면 동적 접촉각은 표면의 한 분자층의 정보를 주는 매우 유용한 방법이다.

3. 표면자유에너지의 극한

Table 2에는 표면에 노출된 작용기와 그 표면에서의 물과의 Θ_{av} , γ_s 의 값을 나타내었다. 표면이 methylene기(-CH₂-)로 둘러 싸여져 있는 polyethylene(PE)이나 methyl기(-CH₃)으로 둘러 싸여진 isotactic polypropylene(iso-PP)의 표면에서 Θ_{av} 는 90° 정도이고 물을 잘 튕겨서 γ_s 는 낮다. 이러한 재료는 난접착성 재료로 알려져 있다. 특히, 낮은 표면자유에너지를 목표로 한다면 불소계 고분자가 유용하다⁶⁾.

Table 2에서는 polytetrafluoroethylene(PTFE)의 예를 나타내었다. PTFE의 골격은-(CF₂-CF₂)_n-이기 때문에 표면에는 -CF₂-가 노출되어 있다. 특히 표면이 trifluoro methyl기(-CF₃)로 둘러싸여 있으면 γ_s 값은 더욱더 저하해서 6.7mJ/cm²가 된다.

Fig. 3에는 perfluoroecanoic acid(CF₃-(CF₂)₁₈-CF₃)의 진공증착막 표면의 원자간력 현미경 사진을 나타내고 있다. 6각형에 입자가 질서 정연하게 나열되어 있고 각 입자가 trifluoromethyl기에 해당하고 있다. 이 표면의 γ_s 가 위에서 설명한 바와 같이 6.7mJ/cm²이다. 물과 동적 접촉각 Θ_{av} 는 119°이며, 이 값은 화학적으로 소수화한 경우의 극한치가 된다⁷⁾.

1938년 PTFE가 발견된 후부터 여러 가지 불소계 고분자가 개발, 실용화되었으며 일상용품에서부터 항공우주분야까지 폭넓게 사용되고 있다. 그러나 일반적인 불소계 고분자는 가공성, 기계적 특성, 광학 특성 및 비용 등에서 문제가 있는 것으로 지적하고

Table 2. Functional groups on the surface, dynamic contact angle (Θ_{av}) with water at the surface, and surface free energy(γ_s)

Functional groups on the surface	Contact angle Θ_{av}	Surface free energy γ_s	
	degree	mJ/m ²	
-CH ₂ -	88	36	PE it. PP PTFE
-CH ₃ -	94	24	
-CF ₂ -	98	18	
-CF ₃ -	119	6.7	

있다. 또 PTFE의 γ_s 는 불과 18mJ/m^2 에 지나지 않고 $^8)$, $-\text{CF}_3$ 를 표면에 배열시켜 얻어지는 경우에도 $\gamma_s=6.7\text{mJ/m}^2$ 에는 미치지 못한다. 이러한 이유 때문에 보다 고성능을 요구해서 그 극한치에 필적하는 표면 자유에너지를 가지고 있는 재료를 개발할 필요가 있다. 여기서의 목적에는 perfluoroalkyl기의 높은 충전이나 배열제어가 반드시 필요하다. 이러한 제어를 위한 구체적 접근에 대해 설명하고자 한다.

4. 극저자유에너지 고분자 표면의 제작

표면자유에너지의 감소를 위해서는 perfluoroalkyl기 : $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-$, $n \geq 6$ 의 도입이 매우 유효하다. 지금까지 고분자 표면에 존재하는 극성작용기를 시발점으로 해서 coupling제 등의 시약을 반응시켜 도입한 방법이 보고되고 있다⁹⁾. 그러나 단지 시약에 의한 표면처리로는 보고된 어떤 계에 있었어도 $\gamma_s=10\text{mJ/m}^2$ 정도까지 포화되어 있는 것으로 알려져 있다. 이것은 화학반응이 완전하지 않고 perfluoroalkyl기의 표면에서의 충전이 불충분하여 일부 기판이 노출되어 있는 것에 기인한다고 볼 수 있다.

측쇄에 perfluoroalkyl기를 가지고 있는 고분자에서는 측쇄가 자기 조직화하고 그 질서성과 주쇄의 열역학적인 안정성에 의해서 PTFE보다도 높은 발수성, 낮은 표면자유에너지를 나타내는 것이 보고되고 있다¹⁰⁾. 그러나 perfluoroalkyl 쇠를 가지고 있는 고분자에 있어서도 다른 불소계고분자와 유사하게 앞에서 말한 성형성 등의 문제점을 가지고 있

다. 그 때문에 다른 monomer와의 공중합이 많이 사용되어 왔다. 그러나 다른 성분이 분자 내에도 입된다는 것은 분자의 화학구조 이외에도 ①고분자쇄 중에서 각 monomer 단위의 결합 방식 다시 말하면 sequence, ②필름제작법, ③열처리 조건 등에 의해 필름의 표면성질이 많은 영향을 받는다는 것을 의미한다.

지금까지 측쇄에 perfluoroalkyl기를 가진 2-perfluorooctylethyl methacrylate(PFEMA)와 methyl methacrylate(MMA)와의 공중합체(Fig. 3)에 대해서 표면성질과 구조의 관련성에 대해서 나타내었으나¹¹⁻¹³⁾, 다음은 상기의 3가지 시험제작조건이 표면자유에너지에 미치는 영향에 대해서 설명하고자 한다.

4.1 Sequence의 영향

Table 3에서는 MMA-PFEMA diblock 및 불규칙 공중합체 필름의 물, 요오드화 methylene 과의 동적 접촉각 θ_{av} , 표면자유에너지 γ_s 를 나타냈다¹¹⁾. 서로 비교하기 위하여 PFEMA homo polymer 필름, PTFE의 결과도 함께 나타내었다. Diblock 공중합체는 living anion 중합으로 얻은 것이다. 한편, 불규칙 공중합체와 PFEMA homo polymer는 전통적인 라디칼 중합을 통해 얻어졌다. Diblock, 불규칙 공중합체의 PFEMA unit의 함유량은 15.2~17.6 mol%이다. 불규칙 공중합체나 PTFE와 비교하면, diblock 공중합체는 보다 높은 동적 접촉각, 보다 낮은 표면자유에너지를 나타내고, 최소치($\gamma_s=6.7\text{mJ/m}^2$)에 근접하고 있다. 다시 말하면 간단한 합성으로 테프론보다도 물을 잘 튕기는 표면을 얻을 수 있다. 여기서 표면의 저 γ_s 가 불소농도 만에 의존한다고 하면, PFEMA homo polymer는 본래 가장 낮은 γ_s 를 나타내야 한다¹²⁾.

그러나 diblock 공중합체 필름에서 얻어진 $\gamma_s=7.8\text{mJ/m}^2$ 의 값은 오히려 homo polymer에 대한 값보다도 낮다. 특히 거의 동일한 PFEMA 함유량에서도 sequence의 분포에 따라 발수, 발유성은 크게 변화하였다. 여기서 이러한 표면에 대한 X선 회절, X선 광전자 분광, 고감도반사 IR 등을 측정해서 이 결과로부터 추정된 표면구조를 Fig. 4에 나타냈다. 불규칙 공중합체 필름에서는 측쇄의 perfluoroalkyl기는 자기 조직화하지 않고,

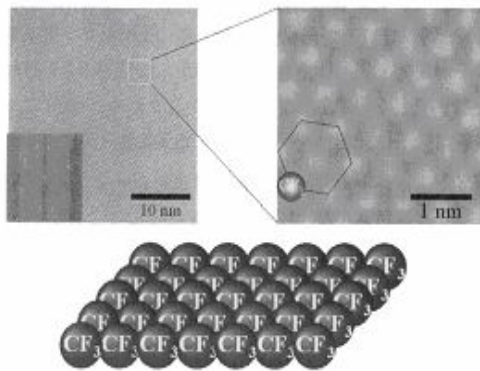


Fig. 3. Microscopical image of inter-atomic interaction on the vacuum sputtered surface of perfluoroicosanoic acid.

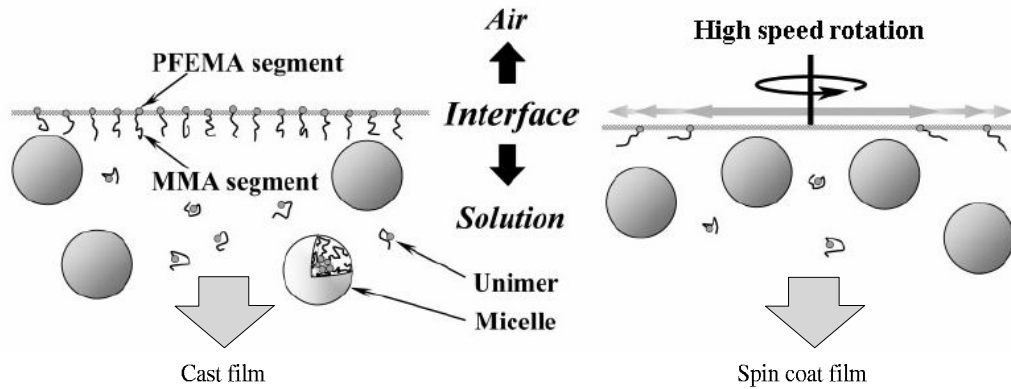


Fig. 5. Structural Model of MMA-PFEMA diblock copolymer in solution and interface, respectively.

PFEMA segment는 용매에 대한 용해성이 낮고, 그 대신 MMA segment의 용해성은 높다. 따라서 chloroform, THF, toluene 등의 용액 내에서의 MMA segment를 외측, PFEMA segment를 내측으로 하는 micelle을 형성하고 있다. 또 미회합 상태로 분산하는 분자도 공존한다. 이러한 micelle의 형성은 두 개의 상반되는 효과를 표면 성질이나 perfluoroalkyl쇄의 자기 조직화 상태로 주어진다. 한가지는 micelle의 외측을 구성하는 MMA segment 표면으로 편재되어 있고 이것은 표면자유에너지의 증가를 가지고 온다. 반대로 다른 한가지는 micelle의 내측에 PFEMA segment가 응집하는 것으로서 perfluoroalkyl쇄의 자기 조직화가 촉진되고, 표면자유에너지를 저하시키는 효과가 있다. 여기에서 용액내의 미회합 분자를 살펴보면 공기/용액표면에서 이 분자가 공기 측에 perfluoroalkyl기가 향하게 자기 조직화한다.

여기에서 기관상에 용액을 정지·건조시키는 것으로 제작한 cast 필름표면으로는 perfluoroalkyl쇄가 농축된 것으로 생각되고, 더욱이 표면자유에너지의 저감화를 가져온다. 한편 spin coat 필름은 기관을 1,000rpm의 속도로 회전하여 제작했다. 이때 spin coat 내측은 고속회전에 의해서 용액표면이 넓어지고, 편재한 미회합 분자의 농도가 저하하기 때문에 결과적으로 용액 내의 micelle이 필름 표면에 노출된다. Micelle의 외측은 MMA segment로 감싸져 있고 이것이 우선적으로 표면에 노출되기 때문에 결과로서 γ_s 가 높아진다. 이러한 미회합 분자의 존재, 공기/용액 계면으로의 편재 상태가 표면자유에너지를 결정하는 것으로 생각된다.

따라서 MMA-PFEMA diblock 공중합체 필름의 발수·발유성은 고분자 자신의 화학구조만으로 보지 않고, 용액내의 구조를 반영한 결과이기 때문에 최적의 용제·제막법의 선택이 매우 중요하다.

4.3 열처리

Fig. 6은 chloroform, toluene, HCFC-225($CF_3CF_2CHCl_2/CClF_2CF_2CHClF$) 용액으로 제작한 MMA-PFEMA diblock 공중합체의 cast 필름 및 spin coat 필름에 대한 각각의 온도에서 열처리한 후의 표면자유에너지를 나타낸 것이다. 열처리는 공기 중에서 각각의 온도로 1시간 동안 처리하였다. 우선 앞에서 말한 바와 같이 필름제작법(cast 혹은 spin coat)에 따라서 γ_s 의 값이 크게 변화하고 있다. 특히 HCFC-225용액으로 제작한 필름과 비교해서 chloroform이나 toluene 용액으로 제작한 필름의 γ_s 는 열처리에 의해서 급격한 변화를 나타내고 있다. 이것은 chloroform이나 toluene 등, 용액 내에서 micelle을 형성하는 용액으로 만들어진 필름이 그대로는 열역학적으로 불안정한 상태인 것을 시사하는 것이며 표면자유에너지의 변화는 표면구조의 재배열에 의해 일어나는 것으로 생각된다.

이처럼 필름에 따라서 변화하는 거동의 차이가 있고, 열처리 온도가 $60^\circ C \sim 90^\circ C$ 및 $120^\circ C \sim 150^\circ C$ 의 온도영역을 기점으로 하여 모든 필름의 표면자유에너지는 2단계의 변화를 나타내고 있다. 이 변화는 diblock 공중합체 분자의 운동성의 증가에 기인하고 있으며 1단계로는 자기 조직화한 perfluoroalkyl쇄의 용해, 2단계로는 공중합 성분인 MMA segment의 유리 전이점에 기초한 분자전

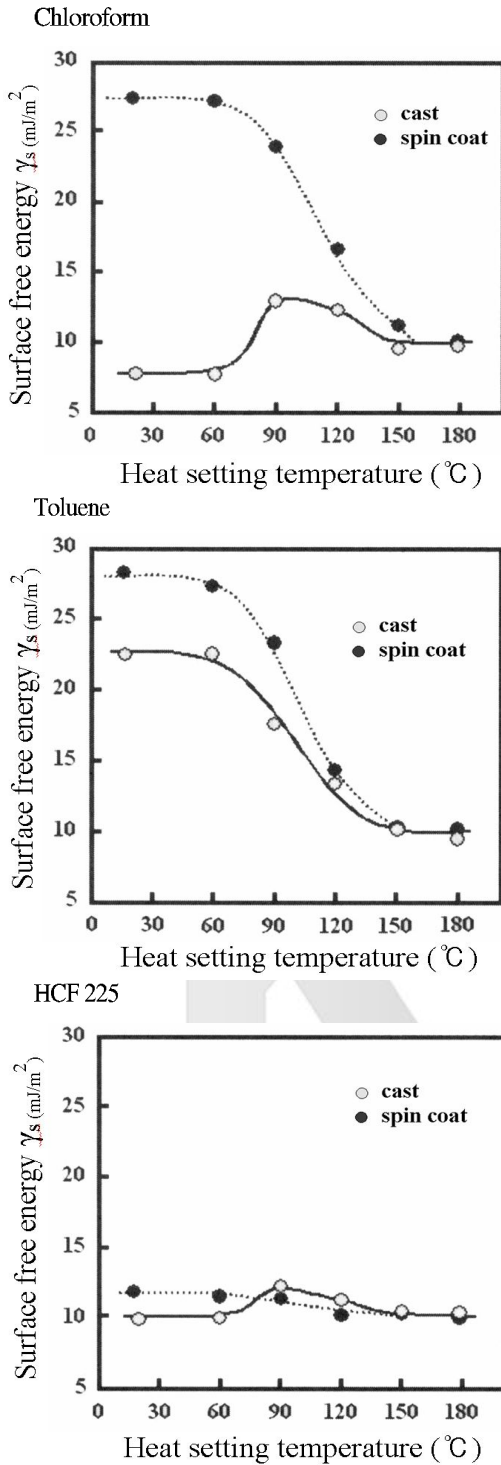


Fig. 6. Surface free energy and Heat setting temperature of MMA-PFEMA diblock copolymer film.

체의 **micro brown** 운동의 증가에 의한 것이다. 그 결과 150 °C 이상에서 열처리함으로써 최종적으로 전체의 필름에 대해 $\gamma_s = 10\text{mJ/m}^2$ 정도의 일정 값을 나타내고 있다. 이 열처리 후의 $\gamma_s = 10\text{mJ/m}^2$ 의 값은 chloroform 용액으로 제작한 cast 필름의 $\gamma_s = 7.8\text{mJ/m}^2$ 에는 절대치로서 근접하지 않지만, 열처리 후의 필름에서는 열역학적으로 안정한 구조를 가지기 때문에 높은 발수성을 안정적으로 유지하는 것이 가능하다.

Fig. 7은 polymethylmethacrylate(PMMA) 에 대해서 MMA-PFEMA 공중합체를 용액blend 한 시료 표면의 자유에너지를 물과의 동적 접촉각 Θ_{av} 을 측정하여 나타내었다. 이와 같은 경우에도 sequence의 영향이 나타나 있지만, 어느 쪽이라도 공중합체를 소량 첨가함으로써 Θ_{av} 는 diblock 공중합체에서는 118°, 불규칙공중합체에서는 112°까지 비약적으로 높아짐을 알 수 있었다. 일반적으로 불소를 함유하는 monomer는 고가이기 때문에 cast 면에서 사용이 제한되고 있지만, 때에 따라서는 예외로 하는 경우도 있다. 그러나 특히 diblock 공중합체를 사용하는 경우에 0.25wt% 정도만 첨가해서 표면을 발수성으로 개질하는 것이 가능하다. 또 이 정도의 소량을 첨가하더라도 PMMA의 특징 중에 하나인 가시광에 대한 투명성이 저하하지 않는다. 따라서 diblock 공중합체는 PMMA 본래의 특성을 유지하면서 표면만을 발수화함과 동시에 매우 우수한 표면개질제가 된다.

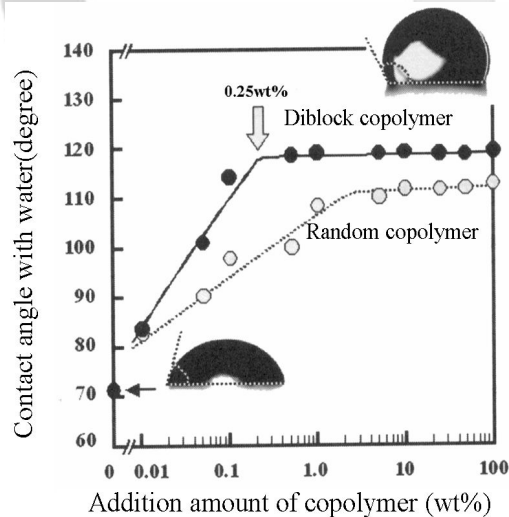


Fig. 7. Contact angle with water of PMMA/MMA-PFEMA copolymer blend film.

5. 맺음말

고분자 재료의 표면 평가법으로서의 동적 접촉각의 유용성, 화학적 발수화의 극한에 대해서 설명하였으며, MMA-PFEMA 공중합체에 대한 sequence, 필름 제작에서 열처리 조건이 표면성질에 미치는 영향에 대해서 구조의 관점에서 검토하고 그 결과를 설명하였다. 표면자유에너지는 제작조건에 따라 최소치에 필적하는 $\gamma_s=7.8\text{mJ/m}^2$ 서부터, PTFE 보다 큰 $\gamma_s=28.4\text{mJ/m}^2$ 까지 크게 변화하는 것을 알 수 있었다. 현재까지는 측쇄에 perfluoroalkyl 기를 가진 acryl (methacryl), styrene, siloxane, urethane 등 여러 가지 주쇄 골격의 고분자가 합성되어 매우 낮은 자유에너지를 가진 표면을 형성하는 것이 보고되고 있다. 또 각 회사로부터 여러가지 불소계 표면개질제가 시판되고 있다. 특별한 예로서 미국의 Conell 대학의 Ober 등에 의해 1 개의 측쇄로부터 2~3 개의 perfluoroalkyl 기를 분기시킨 고분자가 합성되고¹⁴⁾, perfluoroalkyl 기를 표면에서 농축·충진시키는 시험이 이루어지고 있다. 분자의 화학구조를 제어하는 것은 재료의 성능을 결정하는 이상으로 매우 중요한 것이지만, 여기에서 나타낸 바와 같이 간단하게 화학구조만으로 표면자유에너지가 결정되는 것은 아니다, 그리고 이러한 성질만으로 재료의 성능을 평가하는 것은 매우 위험하다. 따라서 분자설계와 process 조건을 조합한 표면의 최적구조제어에 의해 재료의 고성능화를 계획하는 것이 중요하게 된다. 분자 내에 perfluoroalkyl 기를 도입하는 것에 의해서 발수성뿐만 아니라 저유전률, 윤활성, 생체적합성, 환경안전성 등이 부여된 다기능·고성능재료의 개발이 기대된다. 특히 최근에는 전장(電場)에 반응하는 친수/소수성이 변화하는 표면 등이 보고되고 있다^{15,16)}. 또한 고발수성과 고접착성을 둘 다 가지는 표면개질제를 개발하려는 시도가 활발히 이루어지고¹⁷⁾, 고분자 발수·발유화가 기대를 모으는 시기에 이 연구 내용의 요약이 도움이 될 수 있기를 기대한다.

이 내용은 일본섬유기계학회지(Vol. 58, No. 8)에 게재된 西野 孝의 “高分子表面の化學的撥水·撥油化の限界と實際” 관한 내용을 정리하여 나타낸 것임을 밝혀둡니다.

참고문헌

1. 表面解析·改質の化學, 日本接着學會編, 日刊工業新聞社, 2003.
2. 西野 孝; 플라스틱材料活用事典, 産業調査會, p.691, 2001.
3. 渡辺 信淳, 鄭 容宝; 化學, 46, 477(1991).
4. T. Onda, S.Sibuichi, N.Satoh, K.Tsujii, Langmuir, 12, 2125(1996).
5. 角谷 賢二, 泰井 俊明, 中前 勝彦, 松本 恒, 日本接着學會誌, 18, 345(1982).
6. 三宅 晴久, 高倉 輝夫; 弗素材料の開発, 山辺 正顯, 松尾 仁 編; CMC, 東京, 1994.
7. T. Nishino, M.Meguro, K.Nakamae, M. Matsu-shita, Y.Ueda : Langmuir, 15, 4321(1991).
8. 角谷 賢二, 泰井 俊明, 中前 勝彦, 松本 恒, 日本接着學會誌, 18, 345(1982).
9. たとえば i) N. Mino, K. Ogawa, T.Minoda, M.Takatsuka, S. Sha, T.Moriizumi ; Thin Solid Films, 230, 209 (1993). ii) K. Abe, H. Takiguchi, K.Tamada ; Langmuir, 16, 2394(2000). など
10. たとえば i) I. J. Park, S. B. Lee, C. K. Choi ; Macromolecules, 31, 7555 (1998). ii) J. Tsi-bouklis, T. G. Nevell ; Adv. Mater., 15, 647 (2003). など
11. T. Nishino, Y. Urushihara, M. Meguro, K. Nakamae ; J. Colloid Interface Sci., 279, 364(2004).
12. T. Nishino, Y. Urushihara, M. Meguro, K. Nakamae ; J. Colloid Interface Sci., 283, 533(2005).
13. Y. Urushihara, T. Nishino ; Langmuir, 21, 2614 (2005).
14. M. Xiang, X. Li, C. K. Ober, K. Char, J. Genzer, E. Sivaniah, E. J. Kramer, D. A. Fischer ; Macromolecules, 33, 6106(2000).
15. T. N. Krupenkin, J. A. Taylor, T. M. Schneider, S. Yang ; Langmuir ; 20, 3824(2004).
16. J. Lahann, S. Mitragotri, T. N. Tran, H. Kaido, J. Sundaram, I. S. Choi, S. Hoffer, G. A. Somorjai, R. Langer ; Science, 299, 371(2003).
17. 高野 聖史, 西野 孝, 三浦 響子, 河崎 元子; 第 43回 日本接着學會講演要旨集, 161(2005).