

스피커용 댐퍼에 사용되는 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지의 합성

Synthesis of Polyurethane/Epoxy Hybrid Resin used for Damper of Loudspeaker

*Corresponding author

Man Woo Huh
(mwhuh@kiu.kr)

최현석 · 최동호¹ · 허만우², *

DYETEC연구원, ¹(주)홍일, ²경일대학교 간호학과

Hyun-Seuk Choi, Dong-Ho Choi¹ and Man-Woo Huh² *

Korea Dyeing and Finishing Technology Institute, Daegu, Korea

¹Heung-il Polychem. Co., LTD, Busan, Korea

²Department of Nursing, Kyungil University, Kyungsan, Korea

Received_February 15, 2016

Revised_March 04, 2016

Accepted_March 24, 2016

Textile Coloration and Finishing

TCF28-1/2016-3/40-47

©2016 The Korean Society

of Dyers and Finishers

Abstract As a coating material for loudspeaker dampers, resilient polyurethane/epoxy hybrid resins were synthesized to replace conventional phenol resin and examined the physical properties, which are not only environmentally friendly but also not harmful to human. Five types of polyurethane resins were synthesized in the step-shot method using methylene diisocyanate, three polyols such as poly tetramethylene ether glycol(PTMEG, MW:2000), poly(1,4-buthylene adipate(PBAP, MW:2000), and poly carbonatediol(PCD, MW:2000), and three chain extenders such as ethylene glycol(EG), neopentyl glycol(NPG), and 1,4-buthandiol(1,4-BD). The five types of synthesized polyurethane resins and commercially available bisphenol A type epoxy resin were blended in weight ratios of 90:10, 70:30, and 50:50 to synthesize 15 types of polyurethane/epoxy hybrid resins. Among the polyurethane resins, the one that was synthesized using PCD and 1,4-BD showed excellent tensile strength, 100% modulus, low extension, and relatively high viscosity. Polyurethane/epoxy hybrid resins with higher epoxy resin contents showed better thermal properties and water resistance while those with higher polyurethane contents showed higher flexibility. The polyurethane/epoxy hybrid resin made by blending the polyurethane based on PCD and 1,4-BD with a bisphenol A type epoxy resin in a weight ratio of 70:30 was identified to be the most suitable to be used in speaker dampers.

Keywords loudspeaker dampers, step shot method, polyurethane, epoxy, hybrid resin

1. 서 론

스피커는 전기신호를 진동판의 진동으로 바꾸어 공기에 소밀파를 발생시켜 음파를 복사하는 음향기기로서 확성기 또는 라우드스피커라고 한다¹⁾.

스피커의 유닛(unit)은 크게 세가지 부분으로 나눌 수 있다¹⁾. 하나는 톱(top) 또는 보텀(bottom) 플레이트(plate) 부분이고, 마그네트(magnet), 보이스 코일(voice coil) 등으로 이루어진 자기회로 부분이며, 탄성지지 부분과 소리를 방사하는 진동판(corn paper)

과 더스트 캡(dust cap) 부분으로 나누어진다.

스피커의 구조 중 스피커의 사운드 구동과 고출력에 영향을 주는 댐퍼는 스피커에서 보이스 코일의 위치를 정하여 주는 역할을 한다²⁾. 또한 콘페이퍼의 넥크부위와 함께 보이스코일을 지탱하여 좌우로 흔들리지 않고 정확한 상하운동이 이루어지게 함과 동시에 진동하는 경우에 진동부가 평형위치로 되돌아오도록 용수철 처럼 탄성 복원력을 가하며 필요이상으로 진동부의 변위가 커지는 것을 방지하여 마그네트와 함께 출력을 결정하는 원인이 되기도 한다.

일반적으로 댐퍼는 면이나 마 등으로 제직한 직물에 페놀수지를 코팅하여 주름을 만들어 탄성을 갖도록 만들어져 있다. 또한 댐퍼에서 중요한 물리적 요소는 탄성이다. 따라서 댐퍼의 탄성을 지배하는 요소는 코팅물질의 물성, 주름의 크기와 수, 전체 폭 등을 들 수가 있다.

현재 차량에 장착되는 스피커용 댐퍼의 코팅제로 범용으로 사용되는 페놀수지는 스피커의 사용이 일정 시간 이상 진행되면 수지의 탈락 현상이 발생하여 음질의 영향을 미치게 된다²⁾. 뿐만 아니라 페놀은 소화기, 호흡, 피부접촉 등을 통해 인체에 흡수될 경우 심각한 장애나 사망에 이를 수 있는 독성 물질이므로 인체에 해가 없고 탄성이 뛰어난 새로운 수지의 사용이 요구되어 왔다. 그러나 아직까지 스피커용 댐퍼의 물성에 중요한 영향을 미치는 코팅 재질을 페놀 수지를 사용하고 있으며, 뿐만 아니라 단순한 직물조직만으로 제직된 면이나 마 또는 아라미드를 사용하고 있는 실정이다.

일반적으로 폴리우레탄 수지는 탄성과 접착력이 뛰어나 산업 전반에 걸쳐 다양하게 사용되고 있다³⁻⁶⁾. 또한 열경화성 특성을 가진 에폭시수지는 경화 시 저수축성 특성과 전기 절연성 등의 특성을 나타내 복합재료 성형 시 많이 사용된다⁷⁻⁹⁾. 그래서 열경화성 수지인 에폭시 수지와 높은 충격강도와 우수한 저온 특성을 지닌 폴리우레탄을 블랜드 시스템을 도입하여 가공성, 유연성, 강인성, 내약품성 등을 가진 보다 친환경적이고 인체에 해가 없을 뿐만 아니라 탄성 회복이 우수한 스피커용 댐퍼에 사용되는 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지^{10,11)}를 합성하고자 한다.

스피커용 댐퍼 코팅제로 사용할 수지는 다양한 polyol과 chain extender를 사용하여 합성한 폴리우레탄과 함량을 달리한 bisphenol A type의 에폭시 수지를 블랜드하여 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지를 합성하고, 합성한 하이브리드 수지의 여러 가지 물성들을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약

Poly tetramethylene ether glycol(PTMEG, MW:2000), poly(1,4-buthylene adipate (PBAP, MW:2000), poly carbonatediol(PCD, MW:2000), ethylene glycol(EG), neopentyl glycol(NPG), 1,4-buthandiol(1,4-BD), dimethylformamide(DMF),

methylene diisocyanate(MDI), MB-20(catalyst), methyl ethyl ketone(MEK), I-245(additives), ZIKA BS(additives), HN-130(additives), bisphenol A type epoxy resin(BPA, YD-128M), hexahydro phthalic anhydride(epoxy resin hardener))등의 시판 시약을 그대로 사용하였다.

2.2 폴리우레탄의 합성

폴리우레탄의 합성은 soft segment, hard segment의 배열이 보다 더 균일하게 분자량을 성장 시킬 수 있도록 step shot 방법을 사용하였다. 즉 반응기에 polyol과 chain extender 및 용제를 각각 소정량으로 투입하여 용해시킨 후 교반하면서 diisocyanate를 분할 투입하여 단계별 합성물의 적정 점도가 되면 diisocyanate를 재투입하여 반응을 진행하였으며, 합성물이 적정 점도가 될 때까지 계속 반응을 시켰다.

일반적인 합성공정은 Scheme 1에 나타내었다. Scheme 1과 같은 공정으로 구성 성분을 달리하여 5종의 polyurethane(PU)을 합성하였다. 또 합성에 사용된 구성성분의 화합물들을 Table 1에 나타내었다.

2.3 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지 제조

폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지 제조는 먼저 Scheme 1의 공정으로 합성한 5종의 폴리우레탄 수지(PU)를 각각 소정량을 반응기에 투입하고 폴리우레탄과 에폭시 수지의 중량 비율이 각각 90:10, 70:30, 50:50이 되도록 일정량의 에폭시 수지를 투입하고 반응온도는 60℃로 고정하고 천천히 교반하여 1시간 반응시켰다. 또 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지의 경화를 위해서는 산무수물 경화제를 블랜드 한 에폭시 수지의 당량에 따라 소정량씩 첨가하였으며, 경화조건은 150℃에서 90~120sec로 하였다.

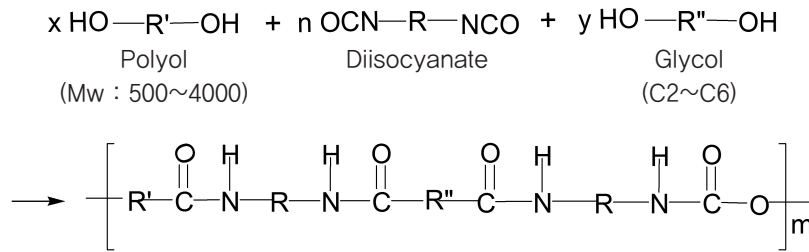
Table 2에 하이브리드 수지 제조에 사용된 bisphenol A type의 에폭시 수지의 물성을 나타내었다.

2.4 IR 분광분석

합성한 수지의 화학적 성분을 확인하기 위하여 FT-IR분광분석(Mattson Instrument, Genesis 2, USA)을 하였다.

2.5 열적특성 분석

열적 특성을 알아보기 위하여 TGA(Q500, TA In-



Scheme 1. Synthetic process of polyurethane by step shot method.

strument, USA)를 사용하여 질소 기류 하에서 600℃ 까지 승온속도 30℃/min로 하여 측정하였다.

2.6 인장강도 및 연신율 측정

UTM(Hounsfield Co. Ltd., UK)를 사용하여 인장강도 및 연신율을 구하였다. 이때 측정조건은 full scale 10kgf, load cell 50kgf, sample length 10cm, 인장속도 200mm/min로 하였다. 시료의 두께는 0.1mm, 폭 3cm, 길이는 10cm로 준비하였다.

2.7 점도측정

회전점도계(Brook field Co. Ltd. DV-1 prime type, USA)를 이용하여 25℃에서 측정하였다.

2.8 내수성 측정

합성한 수지를 일정한 두께와 크기의 film을 형성하여, 10%의 NaOH 용액으로 90분간 함침시켜 가수분해

시키고 난 후의 시료 무게를 식(1)과 같이 측정하였다.

$$\text{Water resistance}(\%) = W/W_0 \times 100 \dots\dots (1)$$

where,

W_0 : Untreated sample weight

W : Treated sample weight with 10% NaOH solution

2.9 내한 굴곡성 측정

합성한 수지를 일정한 두께와 크기의 film을 형성하여, -10℃에서 굴곡기(Low flexo tester Bally type, Dae sung Co. Korea)를 사용하여 굴곡성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성된 폴리우레탄 고분자의 화학적 조성

차량에 장착되는 스피커용 댐퍼의 코팅제로 범용으

Table 1. The compounds used in polyurethane synthesis

Compound type	Compound name	Structure of compound
	Methylene diisocyanate	
Diisocyanate	Toluene diisocyanate	
	Hexamethylene diisocyanate	$\text{NCO}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$
Polyol	Polyester polyol	$\text{HO}-\text{R}_i-\text{CO}_2-\left[\text{R}_j-\text{CO}_2 \right]_p-\text{R}_k\text{OH}$
	Plycarbonate diol	$\text{HO}-\text{R}_1-\left[\text{OCO}_2-\text{R}_2 \right]_n-\text{OH}$
	Polytetramethylene ether glycol	$\text{HO}-\left[\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \right]_n-\text{OH}$

Table 2. Properties data of bisphenol A type epoxy resin

EEW(g/eq)	Viscosity(cps at 25°C)	Specific Gravity(at 20°C)
180~190	700~1,100	1.14

로 사용되는 페놀수지의 100% modulus는 $300\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2$ 내외이며, 경도는 Shore A type의 경도계를 사용했을 때 90 정도 인 것을 확인하였다. 그래서 새롭게 합성하고자 하는 스피커용 댐퍼에 사용되는 수지의 물성은 100% modulus는 $200\sim 250\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2$, 경도는 Shore A type의 경도계를 사용했을 때 80~90 정도의 경도가 요구되어 이를 만족하는 수지를 합성하였다.

합성한 폴리우레탄과 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지의 화학적 조성을 분석하기 위하여, 먼저 합성한 폴리우레탄 고분자를 FT-IR spectrophotometer로 분석한 IR-spectrum을 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1은 Scheme 1의 공정으로 합성한 5종의 폴리우레탄 중에서 물성이 가장 우수한 것으로 판단되는 polycarbonatediol을 polyol로 사용해서 합성한 폴리우레탄의 IR-spectrum을 나타낸 것이다.

Figure 1에서 알 수 있는 바와 같이 1700cm^{-1} 부근에 amide I의 특성흡수 band인 C=O stretching peak와 1540cm^{-1} 부근에 amide II의 특성흡수band인 N-H bending peak가 나타나 있다. 그리고 3300cm^{-1} 부근에 N-H stretching peak가 나타나 있으며, 1220cm^{-1} 부근에 우레탄의 특징기인 N-C-O stretching band가 나타나 있다. 또한 일반적으로 폴리우레탄 prepolymer에 나타나는 $2280\sim 2260\text{cm}^{-1}$ 부근에 나타나는 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ stretching band가 나타나 있지 않는 것을 확인할 수 있다.

따라서 폴리우레탄은 Scheme 1의 공정대로 잘 합성된 것을 확인하였다.

3.2 합성된 폴리우레탄 고분자의 조성 성분에 따른 물성

Table 3은 합성한 폴리우레탄의 고형분과 조성성분에 따른 점도와 인장강도 특성 및 연신율을 나타내었다. Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 polyol, glycol 등의 조성을 달리하여 합성한 폴리우레탄 중에서 EH-1 시료의 경우 ester type의 polyol은 기계적인 물성은 비교적 강하게 나타났으나 축합에 의한 에스테르화 반응으로 인하여 내수성이 취약한 것으로 알려져 있다.

EH-2 시료는 ether type의 polyol인 PTMEG를 사용하였기 때문에 내수성은 우수할 것으로 생각되나 대체적으로 기계적 강도가 스피커용 댐퍼로 사용하기에는 물성이 미치지 못하였다. 또한 EH-4와 EH-5 시료는 copolymer 방식으로 합성을 하였으나 스피커용 댐퍼로 사용하기에는 물성이 미치지 못하였다.

Polyol로서는 PCD, chain extender로서는 1,4-BD을 사용하여 합성한 시료가 인장강도와 100% modulus가 우수하고 신장이 적으며, 점도가 비교적 크게 나타났다. 이와 같은 결과는 기계적 성질이 우수한 poly carbonatediol(PCD, MW:2000)의 함량이 많을수록 내수성이 우수할 뿐만 아니라 안정화되고 강한 물성을 나타내기 때문인 것으로 생각된다.

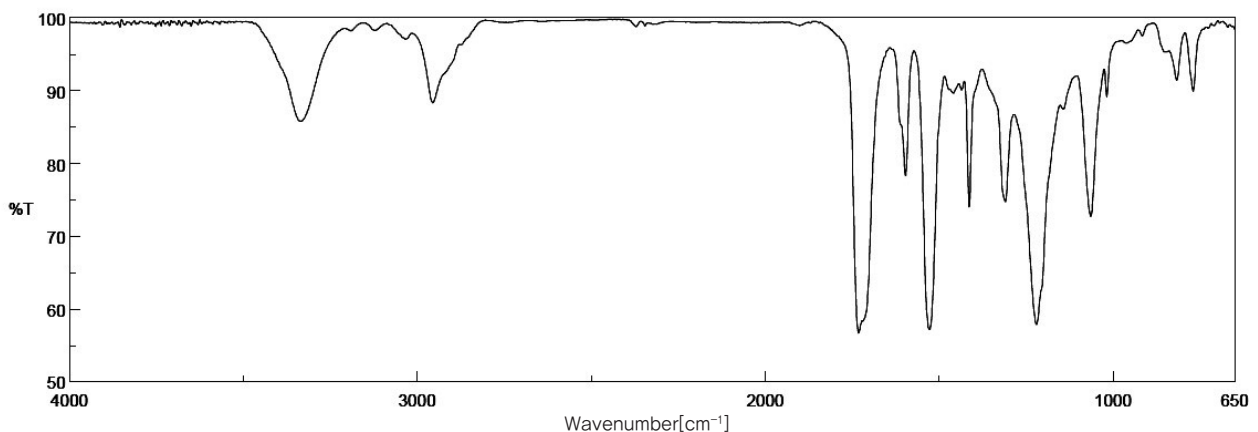
**Figure 1.** FT-IR spectrum of synthesized polyurethane by step shot method.

Table 3. Physical properties of synthesized PU for variable chemical composition

Samples	Chemical composition	Solid yield (%)	Viscosity (cps)	100% Modulus (kg · f/cm ²)	Elongation (%)	Tensile strength (kg · f/cm ²)
EH-1	PBAP/NPG/MDI	30.1	65000	255	443	279
EH-2	PTMEG/EG/MDI	29.8	70000	204	575	167
EH-3	PCD/1,4-BD/MDI	30.0	75000	276	343	350
EH-4	PBAP/PTMEG/NPG/MDI	30.4	69000	225	470	258
EH-5	PBAP/PCD/EG/MDI	30.5	71000	260	324	380

3.3 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지의 화학적 조성

일반적으로 bisphenol A type의 에폭시 수지는 Scheme 2와 같은 반응에 의하여 합성된 것으로 알려져 있다.

Figure 2에서 알 수 있는 바와 같이 860cm⁻¹ 부근에 epoxy group으로 인한 특수 band가 나타나고 829cm⁻¹ 부근에 phenyl group의 p-disubstitution의 in-phase out-of-plane hydrogen deformation band가 나타나 있다. 또 1240cm⁻¹, 1035cm⁻¹ 부근에 -O-C stretching band가 나타나 있다. 따라서 Figure 2에 나타난 spectrum은 Scheme 2와 같은 구조를 가진 에폭시 수지임을 확인하였다.

Figure 3는 폴리우레탄과 에폭시 수지의 중량 비율이 각각 90:10, 70:30, 50:50으로 블렌드한 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지 3종 중에서 에폭시 수지 중량이 30%로 블렌드한 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지의 IR-spectrum을 나타낸 것이다. 폴리우레탄의 특성 흡수 band인 1700cm⁻¹ 부근에 C=O stretching peak와 1540cm⁻¹ 부근에 N-H bending peak, 3300cm⁻¹ 부근에 N-H stretching peak, 1220cm⁻¹ 부근에 N-C-O

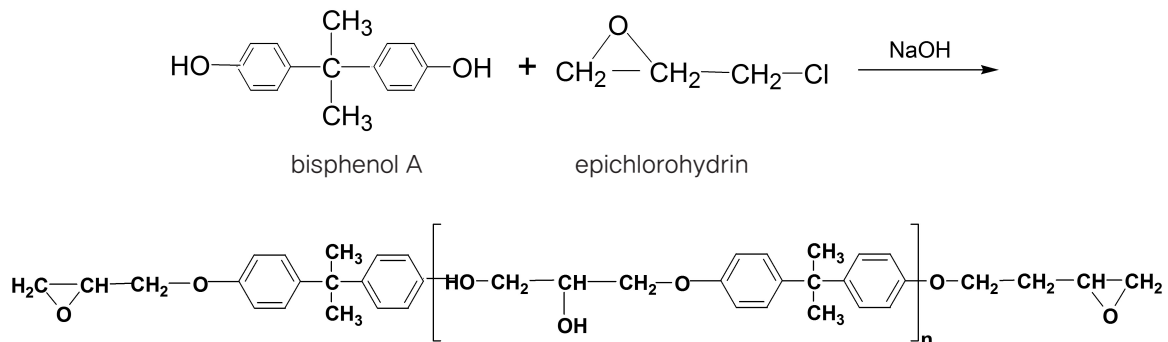
stretching band가 나타나 있다.

또한 bisphenol A type에폭시 수지의 특성 흡수 band인 860cm⁻¹ 부근에 epoxy group으로 인한 특수 band가 나타나 있고 829cm⁻¹ 부근에 phenyl group의 p-disubstitution의 in-phase out-of-plane hydrogen deformation band와 1240cm⁻¹, 1035cm⁻¹ 부근에 -O-C stretching band가 나타나 있다. Figure 3에서 알 수 있는 바와 같이 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지가 잘 합성된 것을 확인하였다.

3.4 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지의 연화점

에폭시수지의 함량에 따른 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지의 내열성을 확인하기 위해서 일정한 두께의 film을 형성시켜 연화점을 측정하여 Table 4에 나타내었다.

스피커용 댐퍼에 적용할 수 있는 수지의 연화점은 250℃ 이상을 요구하고 있으므로 Table 4에서 알 수 있는 바와 같이 에폭시 수지의 함량이 50%이상이면 요구 성능을 충족하지만 탄성이 감소하고 film을 형성시키면 film이 깨지는 현상이 발생하였다. 또 에폭시 수

**Scheme 2.** Synthesis of bisphenol A type epoxy resin.

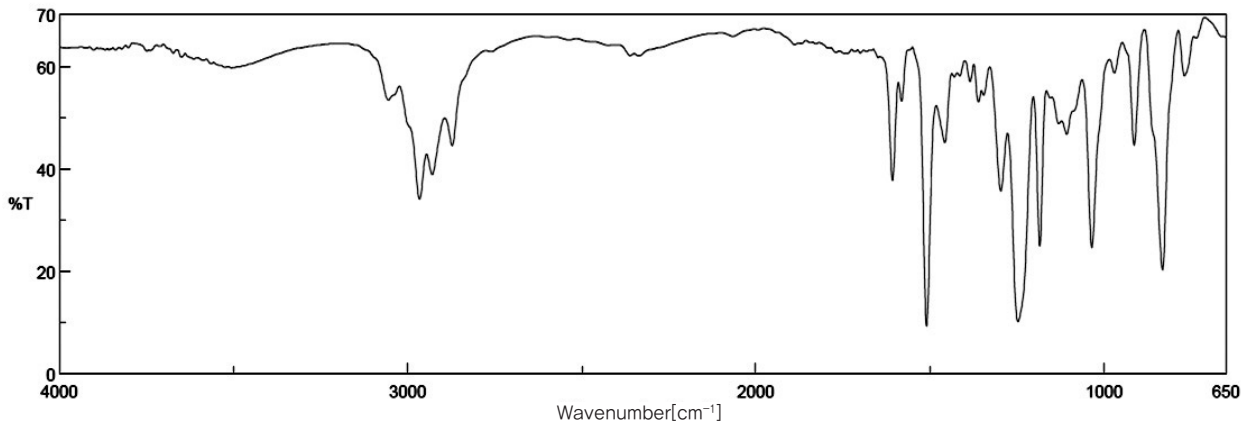


Figure 2. FT-IR spectrum of bisphenol A type epoxy resin.

지의 함량이 20% 이하이면 높은 점도(100,000이상 /cps25℃)로 합성되어 코팅이나 패딩처리 조건을 설정하기 위해서는 희석용제가 과량으로 사용되기 때문에 pick up량의 한계가 발생하여 충족 물성의 발현이 대단히 어렵다. 따라서 에폭시의 함량이 30% 정도면 전체적으로 내열성은 양호하기 때문에 탄성을 어느 정도 가지면서 적절한 내열성을 가지는 것으로 판단된다.

3.5 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지의 내수성

에폭시수지의 함량에 따른 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지의 내수성을 확인하기 위해서 일정한 두께의 film을 형성시켜 10% NaOH 수용액에 90분간 가수분해시켜 세척하고 건조한 후의 시료의 무게를 측정하여 식(1)에 대입하여 그 값을 Table 5에 나타내었다.

Table 5에서 알 수 있는 바와 같이 polyol로 PCD와 PTMEG를 사용하여 합성한 폴리우레탄과 에폭시를 하이브리드한 수지가 우수한 내수성을 가진다. 특히

PCD가 함유된 것이 우수한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 PCD의 경우 PTMEG보다 기계적인 물성이 우수하고 에스테르폴리올 보다 내수성이 우수하기 때문이라 생각된다.

EH-3의 용제형 폴리우레탄 수지에 에폭시 수지를 약 30% blending한 경우가 내열과 내수성이 확보되는 우레탄의 탄성과 에폭시의 강도를 가지는 수지로 적합할 것으로 판단된다.

3.6 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지의 내한 굴곡성

에폭시수지의 함량에 따른 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지의 저온에서의 내한 굴곡성을 확인하기 위해서 일정한 두께의 film을 형성시켜 -10℃에서 굴곡성을 측정된 결과를 Table 6에 나타내었다.

Table 6에서 알 수 있는 바와 같이 폴리우레탄의 함량이 높을수록 굴곡성은 양호하였으며, 또 폴리우레탄 합성 시 ether type 폴리올을 사용한 것이 가장 양호

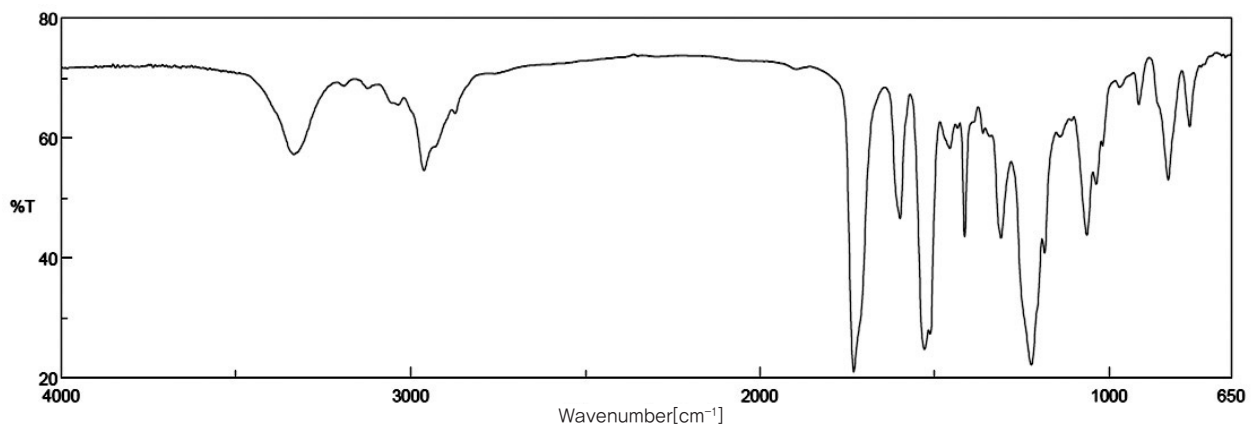


Figure 3. FT-IR spectrum of polyurethane/bisphenol A type epoxy hybrid resin.

Table 4. Softening points of polyurethane/epoxy hybrid resin for variable epoxy resin content ratio

Samples	Epoxy resin content ratio		
	10%	30%	50%
EH-1/epoxy	below 220°C	220°C~250°C	above 250°C
EH-2/epoxy	below 220°C	220°C~250°C	above 250°C
EH-3/epoxy	220°C~250°C	above 250°C	above 250°C
EH-4/epoxy	below 220°C	220°C~250°C	above 250°C
EH-5/epoxy	220°C~250°C	above 250°C	above 250°C

하였다. 이와 같은 결과는 우레탄이 가지는 유연성과 ether 구조가 가지는 특성 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

스피커용 댐퍼에 코팅할 재료로서 코팅 물질인 페놀 수지 대신에 보다 친환경적이고 인체에 해가 없으면서 탄성 회복이 우수한 수지로 대체하기 위하여 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지를 합성하고 합성한 수지의 물성들을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

폴리우레탄의 합성은 methylene diisocyanate와 폴리올은 poly tetramethylene ether glycol(PTMEG, MW:2000), poly(1,4-buthylene adipate(PBAP, MW:2000), poly carbonatediol(PCD, MW:2000)

등 3종류와 chain extender로서는 ethylene glycol(EG), neopentyl glycol(NPG), 1,4-buthandiol(1,4-BD) 등의 3종류를 사용하여 step shot 방식으로 5종을 합성하였다.

합성한 5종의 폴리우레탄 수지와 시판 bisphenol A type의 에폭시 수지의 중량비를 90:10, 70:30, 50:50으로 블랜드하여 15종의 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지를 합성하였다.

폴리우레탄은 polyol로서는 PCD, chain extender로서는 1,4-BD를 사용하여 합성한 시료가 인장강도와 100% modulus가 우수하고 신장이 적으며, 점도가 비교적 크게 나타났다.

폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지는 에폭시 수지의 함량이 높을수록 열적성질과 내수성은 우수하였고,

Table 5. Water resistance of polyurethane/epoxy hybrid resin for variable epoxy resin content ratio

Samples	Epoxy resin content ratio		
	10%	30%	50%
EH-1/epoxy	70%~80%	70%~80%	70%~80%
EH-2/epoxy	80%~90%	90%~100%	90%~100%
EH-3/epoxy	80%~90%	90%~100%	90%~100%
EH-4/epoxy	70%~80%	80%~90%	90%~100%
EH-5/epoxy	80%~90%	80%~90%	90%~100%

Table 6. Flexibility resistance at low temperature of polyurethane/epoxy hybrid resin for variable epoxy resin content ratio

Samples	Epoxy resin content ratio		
	10%	30%	50%
EH-1/epoxy	above 3000 times	2000~3000 times	2000~3000 times
EH-2/epoxy	above 3000 times	above 3000 times	2000~3000 times
EH-3/epoxy	above 3000 times	above 3000 times	2000~3000 times
EH-4/epoxy	above 3000 times	above 3000 times	2000~3000 times
EH-5/epoxy	above 3000 times	2000~3000 times	2000~3000 times

반면에 굴곡성은 폴리우레탄의 함량이 높을수록 우수하였다.

따라서 스피커용 댐퍼에 사용할 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지는 에폭시 수지는 polyol로서는 PCD, chain extender로서는 1,4-BD을 사용하여 합성한 폴리우레탄과 bisphenol A type의 에폭시 수지의 중량비율이 70:30일 경우가 가장 적당한 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부가 지원하는 글로벌 전문 기술개발사업(과제번호: 10048249)으로 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

References

1. D. S. Choi and S. S. Lee, Experimental Analysis of the Damper of Loudspeaker, *The Acoustical Society of Korea*, **23**(3), 192(2004).
2. H. R. Yi, S. J. Oh, and S. W. Yoon, Radiation of the Damper of Loudspeaker, *The Acoustical Society of Korea*, **23**(1), 127(2004).
3. S. G. Choi and K. S. Yoo, A Study on the Synthesis and Properties of Polyurethane Resin Based on PPG as a Glycol, *Elastomer*, **35**(3), 205(2000).
4. S. G. Kim, M. J. Li, M. T. Ramesan, and D. S. Lee, Effects of Polyol Types and Hard Segment Contents on the Crystallization of Thermoplastic Polyurethanes, *Polymer(Korea)*, **29**(2), 140(2005).
5. S. Y. Yang, H. A. Kim, and S. J. Kim, The Synthesis of One-step Type Hydrophilic Non-porous Polyurethane Resin and the Physical Property of its Coated Fabric for the Garment, *Textile Coloration and Finishing*, **23**(2), 131(2011).
6. J. Y. Kim, J. Y. Woo, M. H. Min, S. H. Yoon, and J. H. Yeum, Study of Dye Encapsulated Microcapsule Polymerization Using Polyurethane Prepolymer Synthesis and Textile Finishing, *Textile Coloration and Finishing*, **27**(3), 184(2015).
7. D. K. Seo, N. H. Ha, J. H. Lee, H. G. Park, and J. S. Bae, Property Evaluation of Epoxy Resin based Aramid and Carbon Fiber Composite Materials, *Textile Coloration and Finishing*, **27**(1), 11(2015).
8. H. C. Kim, Study on the Compatibility of Brominated Epoxy Resin with Nylon 6 and the Characterization of the Blends, *Textile Coloration and Finishing*, **22**(2), 155(2010).
9. M. J. M. Abdrhman, L. Zhang, B. Zhou, and H. Li, Thermal Behavior of Nylon 6 and Bisphenol-A Polycarbonate Blends Compatibilized with an Epoxy Resin, *Polymer(Korea)*, **32**(6), 523(2008).
10. S. J. Park, J. S. Jin, J. R. Lee, and P. K. Pak, Effect of Surface Free Energies on Mechanical Properties of Epoxy/Polyurethane Blend System, *Polymer(Korea)*, **24**(2), 245(2000).
11. J. S. Kim and S. P. Hong, The Toughness of Polyurethane and Epoxy Resins IPNs, *J. of Korean Ind. and Eng. Chemistry*, **9**(3), 445(1998).