

# 스피커 댐퍼용 아미노실란 처리 수분산 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지의 합성

## Synthesis of Aminosilane treated Waterborne Poly Urethane/Epoxy Hybrid Resin used for Loudspeaker Damper

### \*Corresponding author

Man-Woo Huh  
(mwhuh@kiu.ac.kr)

최현석, 최동호<sup>1</sup>, 박주용<sup>2</sup>, 허만우<sup>3\*</sup>

DYETEC연구원, <sup>1</sup>(주)흥일, <sup>2</sup>한일화섬(주), <sup>3</sup>경일대학교 간호학과

Hyun-Seuk Choi, Dong-Ho Choi<sup>1</sup>, Ju-Yong Park<sup>2</sup> and Man-Woo Huh<sup>3\*</sup>

Korea Dyeing and Finishing Technology Institute, Daegu, Korea

<sup>1</sup>Heung-il Polychem. Co., LTD, Busan, Korea

<sup>2</sup>Hanil Textile Co., LTD, Kyungsan, Korea

<sup>3</sup>Department of Nursing, Kyungil University, Kyungsan, Korea

Received\_September 21, 2016

Revised\_November 30, 2016

Accepted\_February 01, 2017

### Textile Coloration and Finishing

TCF 29-1/2017-3/25-36

©2017 The Korean Society of

Dyers and Finishers

**Abstract** This study worked on the synthesis of waterborne polyurethane/epoxy hybrid resins containing aminosilane compound to replace conventional phenol resins used for a coating material for loudspeaker dampers, which are not harmful to human being. Waterborne polyurethane resins were synthesized from two diisocyanate of 4,4'-diphenylethane diisocyanate and toluene diisocyanate, two polyols of polyester polyols(PEP), polycarbonatediol(PCD), including and anionic center of dimethylol butanoic acid, a chain extenders of ethylenediamine(EDA), and a neutral agent of triethylamine. Synthesized polyurethane resins and commercially available bisphenol A type waterborne epoxy resin were blended in weight ratios of 80:20 to prepare polyurethane/epoxy hybrid resins. The synthesized waterborne polyurethane/epoxy hybrid resins were reacted with aminosilane compound to improve mechanical properties. Aminosilane-treated polyurethane/epoxy hybrid resins showed better mechanical properties.

**Keywords** loudspeaker dampers, aminosilane, waterborne polyurethane, epoxy, hybrid resin

## 1. 서 론

스피커용 댐퍼의 물성에 중요한 영향을 미치는 코팅 재료로서 현재까지도 대부분이 페놀 수지가 사용되고 있으며, 또한 평직과 같은 단순한 조직의 면직물이나 아리미드직물을 사용하고 있는 실정이므로 보다 친환경적이고 인체에 해가 없는 코팅 재료의 개발이 필요하다.

따라서 친환경적이고 인체에 해가 없는 수분산 폴리우레탄과 수분산 에폭시 수지를 블랜드하여 스피커용 댐퍼의 코팅 재료로 사용하고자 하였다.

수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane, WPU)은 기존의 유기용제 대신 물을 사용하는 친환경적인 시스템으로서 도료와 점착제 등 매우 다양한 분야에 사용되고 있다<sup>1-9)</sup>. 그러나 용제형 PU에 비해 상대적으로 약한 물성과 내수성은 해결해야 될 문제로 제시되고 있다<sup>10-12)</sup>. 이러한 문제를 극복하기 위한 대안으로 최근 상호침투 고분자 그물 구조(interpenetrating polymer network; IPN) 또는 Semi-IPN 구조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>13-15)</sup>.

또한 현재 수분산성 에폭시 수지가 개발되어 상품화

되었으며 그에 맞는 수성 경화제를 사용한다면 단순히 혼합만으로 두 물질의 IPN 구조를 형성할 수 있지만 상용화 되어 있는 수분산성 에폭시 수지의 물성이 미흡하여 실용성에 문제가 많다.

그래서 열경화성 수지인 에폭시 수지와 우수한 충격 강도 및 내노화성과 산소에 대한 안정성이 뛰어난 폴리우레탄을 블렌딩하여 친환경적이고 인체친화적일 뿐만 아니라 탄성회복이 우수한 수분산 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지를 합성하고 아미노 실란계 화합물을 적당량 반응시킨 스피커용 댐퍼에 사용하고자 한다. 스피커용 댐퍼 코팅제로 사용할 우레탄수지는 몇 가지의 diisocyanate와 polyol 및 chain extender를 사용하여 합성한 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane, WPU)과 함량을 달리한 수분산 bisphenol A type의 에폭시 수지를 블렌드하여 수분산 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지를 합성하였다. 그리고 합성된 하이브리드 수지의 물성을 보완하기 위하여 아미노 실란계 화합물과 반응시켜 스피커용 댐퍼 코팅제를 제조하고, 코팅제의 여러 가지 물성들을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI, Dow chemical), toluene diisocyanate(TDI), poly carbonatediol(PCD, MW:2000), dimethylol butanoic acid(DMBA), polyester polyol(PEP), ethylenediamine(EDA), poly tetramethylene ether glycol(PTMEG, MW:2000), dimethylformamide(DMF), MB-20(catalyst), methyl ethyl ketone(MEK), I-245(첨가제), ZIKA BS(첨가제), bisphenol A type waterborne epoxy resin(KEM-128-70), hexahydrophthalic anhydride(epoxy resin hardener), SN-399(defoamer) 등은 국제화공사제 시약을 구입하여 그대로 사용하였고 amino silane compound(MW: 35,000)은 삼성화학에서 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다.

### 2.2 폴리우레탄의 합성

반응기에 4,4'-diphenylethane diisocyanate와 Dimethylol butanoic acid 및 Polyester polyol A 를 각각 소정량으로 투입하여 질소 기류하에서 60℃로

유지하여 4시간 동안 교반하였다. 이때 반응물의 NCO 함량은 dibutylamine 역적정법으로 측정하여 미반응 NCO함량이 계산치에 도달했는지를 확인하였다.

NCO함량이 계산치 이하로 되면 40℃까지 냉각시켰다. 이때까지의 반응에 의해 생성된 polyurethane prepolymer 에멀전의 온도를 40℃ 이하로 냉각되면 중화제로 TEA를 증류수와 혼합하여 적정량 투입하고 교반하여 중화를 완료한다. 다시 중화된 반응물에 증류수를 추가로 투입하여 20분 정도 더 교반 시켜서 분산을 완료한다. 여기에 EDA를 적정량 넣어 3시간 동안 교반하여 반응을 완료하였다.

waterborne polyurethane(WPU)의 합성공정을 Scheme I 에 나타내었고 합성에 사용된 구성성분의 화합물들을 Table 1에 나타내었다.

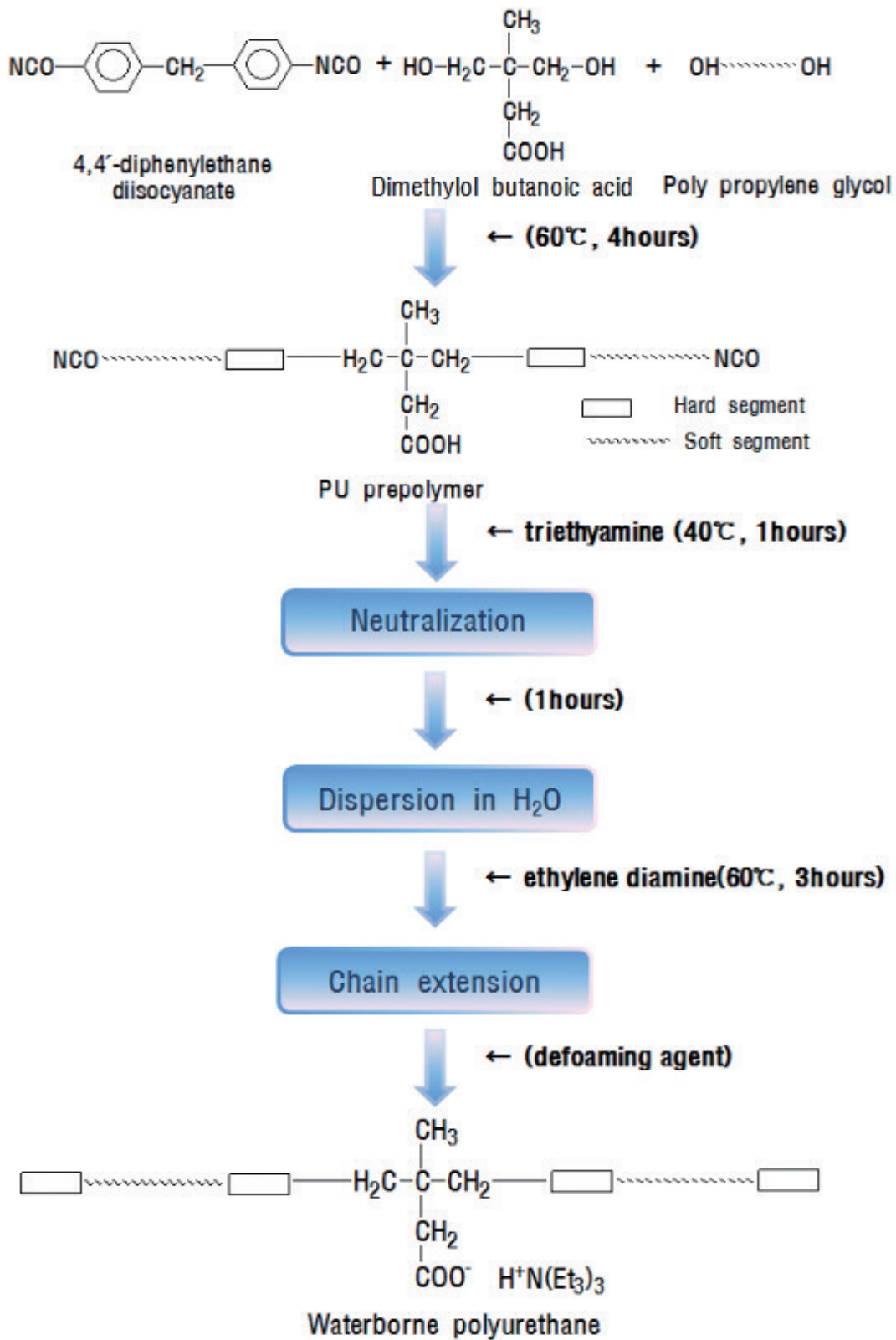
그리고 Scheme I 과 같은 공정으로 합성된 WPU의 고형분은 약 45%이었으며, 점도는 3100 cps정도를 나타내었다.

### 2.3 수분산 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지 제조

수분산 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지 제조는 먼저 합성한 수분산 폴리우레탄 수지(WPU)를 각각 소정량을 반응기에 투입하고 수분산 폴리우레탄과 수분산 에폭시 수지의 중량 비율을 각각 80:20이 되도록 에폭시 수지를 일정량 투입하고 반응온도 60℃에서 천천히 교반하여 1시간 반응시켰다. 반응공정은 Scheme I 에 나타내었다. 그리고 수분산 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지의 경화는 다가 아민류 경화제를 사용하여 블렌드한 에폭시 수지의 당량에 따라 소정량씩 첨가하였으며, 경화조건은 130℃에서 5분간 경화시켰다. 하이브리드 수지 제조에 사용된 bisphenol A type의 수분산 에폭시 수지의 단위 당량당 분자량(EEW) 등의 물성을 Table 2에 나타내었다.

### 2.4 Epoxy 수지와 amino silane 화합물과의 반응

Epoxy 수지와 amino silane 화합물의 제조는 먼저 epoxy 수지 소정량을 반응기에 투입하고 교반하면서 amino silane 화합물(투입 epoxy 수지의 5% w/w)을 서서히 투입하고 반응온도는 100℃로 고정하고 천천히 교반하여 1시간 반응시켰다. 생성물에 경화제 3%(W/W)와 촉진제 0.35%(W/W)를 넣고 충분히 교반하여도 film 생성이 되지 않았다.



Scheme 1 . Synthetic process of waterborne polyurethane.

**Table 1.** The compounds used in polyurethane synthesis

| Compound type        | Compound name                    | Structure of compound            |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Diisocyanate         | 4,4'-diphenylethane diisocyanate |                                  |
|                      | Toluene diisocyanate             |                                  |
| Polyol               | Polyester polyol                 | $HO-R_a-CO_2-[R_d-CO_2]_b-R_cOH$ |
|                      | Polycarbonate diol               | $HO-R_1-[OCO_2-R_2]_n-OH$        |
| Ionic center         | Dimethylol butanoic acid         |                                  |
| Neutralization agent | Triethylamine                    | $(CH_3CH_2)_3N$                  |
| Chain extenter       | Ethylenediamine                  | $H_2N-(CH_2)_2-NH_2$             |
| Defoamer             | Silicone type                    | SN-DEFOAMER-399                  |
| IPN formation        | Amino silane                     |                                  |

**Table 2.** Properties data of bisphenol A type waterborne epoxy resin

| EEW(g/eq) | Viscosity(cps at 25°C) | Non-volatile content(wt%) |
|-----------|------------------------|---------------------------|
| 190~210   | 1,000~10,000           | 68-72                     |

### 2.5 Amino silane 화합물 처리한 epoxy 수지 (ASTepoxy resin)와 WPU와의 반응

Amino silane 화합물 처리한 Epoxy 수지/WPU hybrid의 제조는 먼저 ASTepoxy 수지와 WPU 수지를 1:5의 소정량을 반응기에 투입하고 교반하면서 반응온도는 60°C로 고정하고 천천히 교반하여 1시간 반응시켰다. 생성된 액 중 300g에 경화제 3%와 촉진제 0.35%를 넣고 충분히 교반하여 film을 제조하였다.

### 2.6 수분산 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지와 amino silane 화합물과의 반응

WPU/Epoxy hybrid 수지와 amino silane 화합물과의 반응은 WPU/Epoxy hybrid 수지와 amino silane 화합물(WPU/Epoxy hybrid 수지량의 0.5% W/W)의 소정량을 반응기에 투입하고 교반하면서 반응온도는 100°C로 고정하고 천천히 교반하여 1시간 반응시켰다. 또 생성된 액 중 300g에 경화제 3%와 촉진제 0.35%를 넣고 충분히 교반하여 film을 제조하였다.

### 2.7 IR 분석

FT-IR(Mattson Instrument Co., LTD, Genesis 2, USA) 기기를 사용하여 합성한 수지의 화학적 성분을 확인하였다.

### 2.8 점도측정

점도측정은 25°C에서 회전점도계(Brook field Co. Ltd. DV-1 prime type, USA)를 이용하여 측정하였다.

### 2.9 인장강도 및 연신율 측정

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

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 합성된 수분산 폴리우레탄(WPU라 칭함) 고분자의 화학적 조성

아직까지 차량용 스피커 댐퍼의 코팅제로 범용으로 페놀수지가 여전히 사용되고 있다. 그러나 일정 시간 이상 스피커를 사용하게 되면 수지에 균열이 일어나서 탈락 현상이 발생하게 되어 음질에 영향을 끼치게 된다<sup>2)</sup>. 또한 페놀은 피부접촉이나 호흡 및 소화기 등을 통해 인체에 흡수하게 되면 건강상 심각한 문제를 일으킬 수 있는 독성 물질이므로 탄성이 뛰어나고 환경 친화적이며, 인체에 해가 없는 새로운 스피커 댐퍼용 수지의 사용이 요구되어 왔다<sup>16)</sup>.

따라서 보다 친환경적이고 인체에 해가 없는 WPU를 합성하고 합성한 WPU와 수분산 에폭시수지를 blend하여 WPU/Epoxy 하이브리드 수지를 합성하였고 합성한 수지의 화학적 조성을 확인하기 위하여, 먼저 합성한 WPU 고분자를 FT-IR spectrophotometer로 분석한 IR-spectrum을 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1은 polyol로 polycarbonatediol을 사용하고 diisocyanate로는 4,4'-diphenylethane diisocyanate를 사용해서 합성한 WPU의 IR-spectrum을 나타낸 것이다. Figure 1에서 알 수 있는 바와 같이 3300cm<sup>-1</sup> 부근에 N-H stretching peak가 나타나 있으며, 1700cm<sup>-1</sup> 부근에 amide I의 특성흡수band인 C=O stretching peak와 1540cm<sup>-1</sup> 부근에 amide II의 특성흡수band인 N-H bending peak가 나타나 있다. 그리고 1220cm<sup>-1</sup> 부근에 우레탄의 특성기인 N-C-O stretching peak가 나타나 있다. 또한 폴리우레탄 prepolymer에 나타나는 2280~2260cm<sup>-1</sup> 부근에 나타나는 -N=C=O stretching band가 2280~2260cm<sup>-1</sup> 부근에 없는 것을 확인할 수 있다. 따라서 폴리우레탄은 Scheme I과 같은 공정으로 잘 합성된 것을 확인하였다.



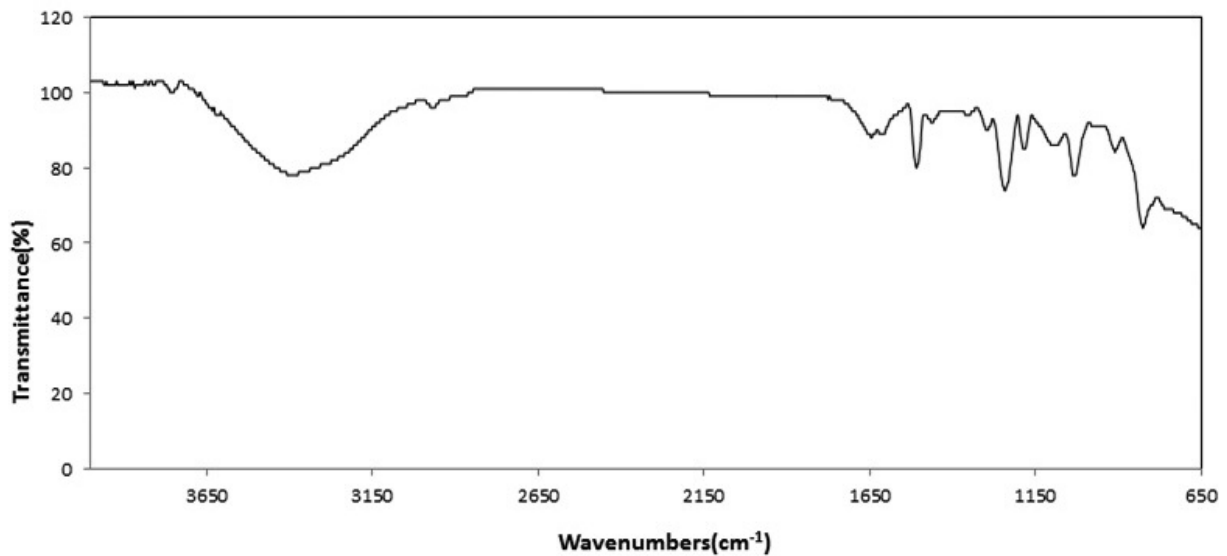


Figure 2. FT-IR spectrum of waterborne bisphenol A type epoxy resin.

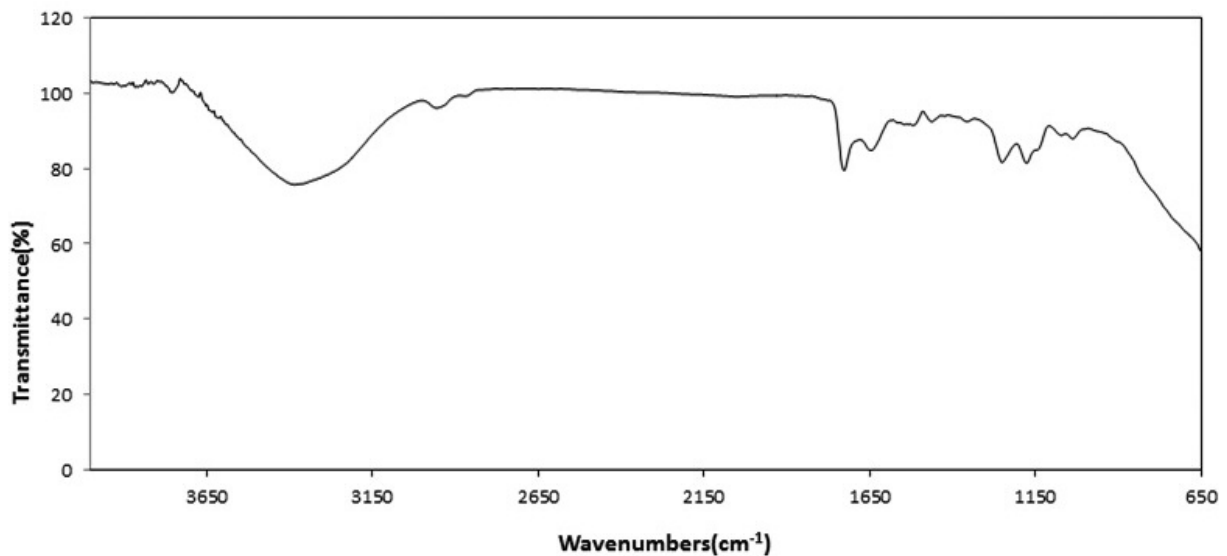


Figure 3. FT-IR spectrum of waterborne poly urethane/bisphenol A type epoxy hybrid resin.

근에  $-O-C$  stretching band가 나타나 있다.

그러므로 Figure 3에서 알 수 있는 바와 같이 수분산 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지가 잘 합성된 것을 확인하였다. 또 합성된 수분산 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지를 casting하여 film을 제작하고 그 물성 값을 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Properties data of WPU/Epoxy hybrid resin

| Tensile strength (kgf/cm <sup>2</sup> ) | Elongation (%) | 100% modulus (kgf/cm <sup>2</sup> ) |
|---|----------------|-------------------------------------|
| 99.57                                   | 188            | 61.48                               |

### 3.3 Amino silane으로 처리된 수분산 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지와의 화학적 조성고 물성

Epoxy 수지와 amino silane 화합물과의 반응은 경화제와 촉진제를 넣고 충분히 교반하여도 고체상으로 되지 않고 gel 상태가 되어 물성 분석을 하지 못하였다. 그리고 amino silane 화합물 처리한 epoxy 수지 (ASTepoxy resin)와 WPU와 반응시킨 수지 생성물을 film으로 제조하여 처리한 IR-spectrum과 aminosilane 화합물을 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4에서 알 수 있는 바와 같이 amino silane 화합물은  $3350\text{cm}^{-1}$  부근에 N-H stretching peak가

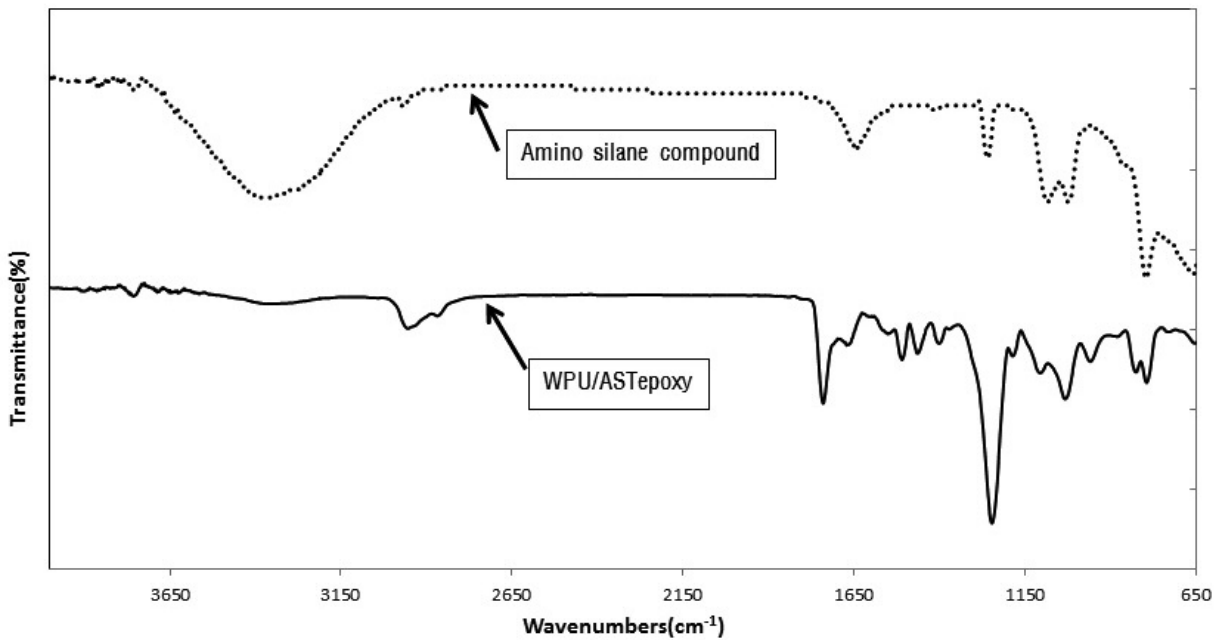


Figure 4. FT-IR spectra of WPU/ASTepoxy hybrid resin and aminosilane compound.

나타나있고  $2950\text{cm}^{-1}$  부근에 C-H stretching peak 가 나타나 있으며, 특히 Si-O-Si stretching vibration에 기인하는 특성 peak가  $1080\text{cm}^{-1}$ ,  $1030\text{cm}^{-1}$  부근에 나타나 있다. 또 aminosilane 화합물을 처리한 epoxy 수지와와의 반응에서 생성된 ASTepoxy 수지와 WPU를 blend한 hybrid 수지의 spectrum에서는

폴리우레탄의 특성 흡수 band인  $1740\text{cm}^{-1}$  부근에 C=O stretching peak와  $1530\text{cm}^{-1}$  부근에 N-H bending peak가 나타나 있고,  $3300\text{cm}^{-1}$  부근에 primary amine의 N-H stretching peak는 상대적으로 감소하였고,  $2950\text{cm}^{-1}$  부근의 C-H stretching peak는 상대적으로 강하게 나타나 있으며  $1220\text{cm}^{-1}$

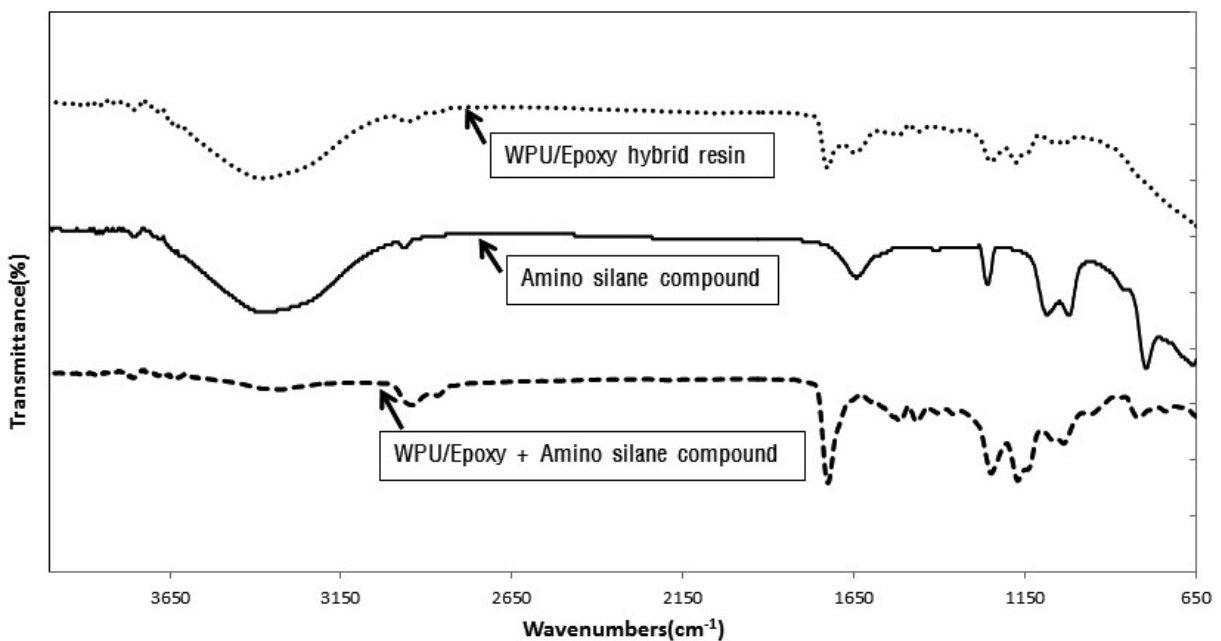
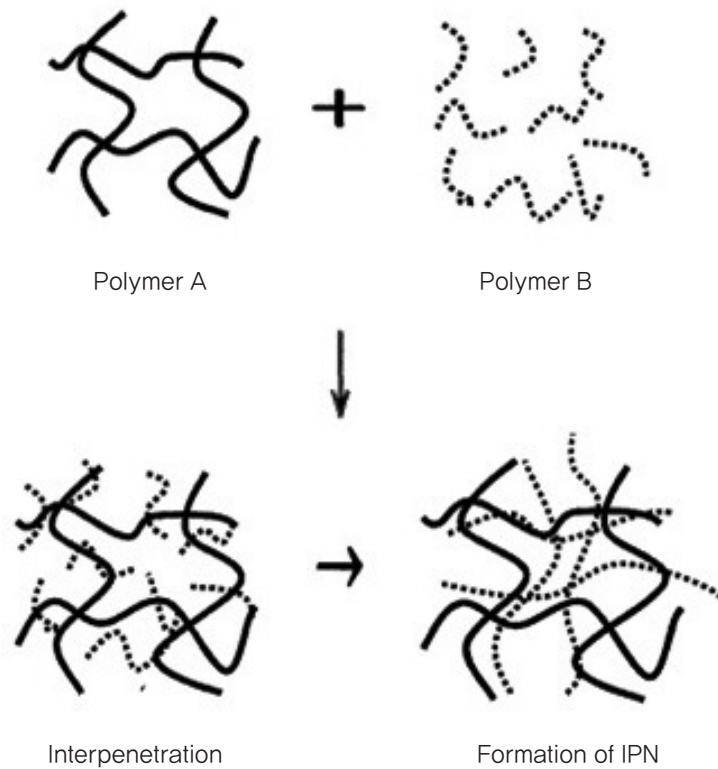


Figure 5. FT-IR spectra of aminosilane compound treated WPU/Epoxy hybrid resin and aminosilane compound.





**Figure 6.** A typical process for the formation of IPN structure.

레탄/에폭시 하이브리드 수지에 aminosilane 화합물을 처리한 aminosilane treated WPU/epoxy hybrid 수지는 Figure 4에서 나타낸 aminosilane 화합물 처리한 epoxy 수지(ASTepoxy resin)와 WPU와 반응시킨 수지 생성물과 달리 폴리우레탄의 특성 흡수 band인  $1730\text{cm}^{-1}$  부근에 C=O stretching peak와  $1540\text{cm}^{-1}$  부근에 N-H bending peak가 비교적 잘 나타나 있음을 알 수 있다. 또  $860\text{cm}^{-1}$  부근에 epoxy group으로 인한 특수band는 없어지고  $829\text{cm}^{-1}$  부근에 phenyl group의 *p*-disubstitution의 in-phase out of-plane hydrogen deformation band가 나타나 있고  $1240\text{cm}^{-1}$ ,  $1035\text{cm}^{-1}$  부근에 -O-C stretching band가 나타나 있다.  $1020\text{cm}^{-1}$  부근에 phenyl group의 *p*-disubstitution의 in-phase out of-plane hydrogen deformation band가 나타나 있는 것으로 봐서 WPU/epoxy hybrid 수지와 aminosilane 화합물을 반응시킨 aminosilane treated WPU/epoxy hybrid 수지는 반응이 순조롭게 이루어진 것으로 생각된다.

그리고 Table 4에 aminosilane 처리 농도에 따른 aminosilane compound treated WPU/epoxy hybrid

수지가 100% 신장했을 때의 강도(100% modulus) 등의 물성을 나타내었다.

Table 4에서 알 수 있는 바와 같이 aminosilane 처리를 하지 않은 WPU/epoxy hybrid 수지보다 aminosilane 처리를 한 WPU/epoxy hybrid 수지의 인장강도와 신도는 훨씬 증가되었으나 aminosilane 처리 농도가 증가하면 오히려 강도와 신도가 감소하였다.

이와 같이 인장강도와 신도가 훨씬 증가한 것은 aminosilane이 WPU/epoxy hybrid 수지에 함유되어 있는 epoxy 수지와 반응하고 또 WPU/epoxy hybrid 고분자를 가교결합 시켜 두 가지 이상의 가교 고분자가 화학적인 결합 없이 서로 물리적으로 얽혀서 구성된 Figure 6과 같은 독특한 형태인 상호 침투 그물 구조(interpenetrating polymer networks; IPN)가 형성되어 상분리가 억제되고 상호침투의 증가로 기계적 물성이 증가한 것으로 생각된다. 또한 aminosilane 처리 농도가 증가하면 오히려 강도와 신도가 감소한 것은 IPN 형성이 섬유의 비결정영역에 가교결합이 많이 생성되어 응력집중화 현상 때문에 나타나 강도와 신도가 감소하는 것과 같은 현상이 나타났기 때문으로 생각된다.

## 4. 결 론

스피커용 댐퍼에 코팅할 재료로서 친환경적이고 인체에 해가 없을 뿐만 아니라 탄성 회복이 우수한 수지로 대체하기 위하여 수분산 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지(WPU/Epoxy hybrid resin)를 합성하였고, 물성을 보완하기 위하여 아미노실란 화합물과 반응시켜 아미노실란 처리된 수분산 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지(Aminosilane treated WPU/Epoxy hybrid resin)를 제조하고 그 물성들을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수분산 폴리우레탄의 합성은 4,4'-diphenylethane diisocyanate와 toluene diisocyanate 등과 comonomer를 사용하였고 폴리올은 polyester polyol(PCD, MW:2000)과 polycarbonate diol의 2종류와 chain extender로서는 ethylenediamine을 사용하였다. 또 중화제로서는 triethylamine을 ioninc center로서는 dimethylol butylic acid를 사용하여 합성하였다.
2. 합성한 수분산 폴리우레탄 수지와 시판 수분산 bisphenol A type의 에폭시 수지의 중량비를 80:20 블렌드하여 수분산 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지를 제조하였다.
3. 합성한 수분산 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지를 아미노실란계 화합물과 다양한 방법으로 처리하여 수분산 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지의 기계적 물성을 개선하였다.

## 감사의 글

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

## References

1. 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).
2. 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).
3. 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).
4. 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).
5. 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).
6. 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).
7. J. Y. Kim, J. Y. Woo, M. H. Min, S. H. Yoon, and J. H. Yeum, Study on Dye Encapsulated Microcapsule Polymerization Using Polyurethane Prepolymer Synthesis and Textile Finishing, *Textile Coloration and Finishing*, **27**(3), 184(2015).
8. J. W. Yi, E. J. Chae, and J. S. Bae, Property Evaluation of Breathable Blend Fabric of MPCE Copolymer and Wet Coagulated Polyurethane, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(4), 322(2014).
9. M. J. M. Abdrrhman, 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).

12. Y. H. Hwang, K. E. Min, G. Y. Choi, W. S. Kim, D. H. Lee, L. S. Park, K. H. Seo, I. K. Kang, and I. R. Jun, The Toughness of Polyurethane Modified Unsaturated Polyester Resin, *Polymer(Korea)*, **25**(1), 71(2001).
13. D. K. Kim, H. K. Cho, and S. T. Noh, Preparation and Swelling Behavior of (Polyurethane/N-Isopropylacrylamide) Semi-IPN Hydrogel, *Applied Chemistry for Engineering*, **1**(2), 321(1997).
14. S. C. Kim, Morphology Formation and Application of Interpenetrating Polymer Network(IPN) Materials, *Polymer(Korea)*, **29**(1), 1(2005).
15. M. H. Kim, K. H. Kim, I. H. Son, D. J. Lee, K. U. Chang, and J. H. Kim, A Study on the Dielectric Breakdown Properties of Two and Three Interpenetrating Polymer Network Epoxy Composites, *The J. of Korean Institute of Electronic Material Engineers*, **9**(4), 364(1996).
16. H. S. Choi, D. H. Choi, and M. W. Huh, Synthesis of Polyurethane/Epoxy Hybrid Resin used for Damper of Loudspeaker, *Textile Coloration and Finishing*, **28**(1), 40(2016).