

## Precoated Metal용 Copolyester Resin의 합성 및 물성

박 이 순<sup>†</sup> · 이 태 형 · 김 순 학 · 장 진 규\*

경북대학교 고분자공학과, \*동의공업대학 화학공학과  
(1998년 12월 23일 접수, 1999년 3월 5일 채택)

### Synthesis and Properties of Copolyester Resin for Precoated Metal

Lee Soon Park<sup>†</sup>, Tae Hyung Lee, Soon Hak Kim, and Jin Gyu Chang\*

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea  
\*Department of Chemical Industry, Donggeui Institute of Technology, Pusan 614-715, Korea  
(Received December 23, 1998; accepted March 5, 1999)

**요약:** 알루미늄 혹은 철판의 코일 코팅 (coil coating) 공정에 사용되는 기본 수지인 copolyester의 중합 방법 및 생성된 copolyester의 분자량, 열적 성질 및 용해 특성에 대해 조사를 하였다. Copolyester 수지의 합성은 1단계 반응에서 bishydroxyethyl terephthalate (BHET), bishydroxycyclopentyl terephthalate (BHNPT), bishydroxyethyl isophthalate (BHEI), bishydroxycyclopentyl sebacate (BHNPS), bishydroxycyclopentyl adipate (BHNPA), bishydroxyethyl adipate (BHEA) 올리고머를 esterification 반응을 통해 얻고 이들을 적정 mole 비로 혼합한 다음 polycondensation 반응을 시키는 2단계 반응으로 진행시켜 GPC로 측정된 중량 평균 분자량이 30,000~59,000 g/mole의 범위에 있는 비교적 고분자량의 copolyester를 얻을 수 있었다. 합성된 copolyester 시료들은 모두  $T_m$ 을 나타내지 않아 비결정성 수지임을 알 수 있었고 이것은 고분자 주쇄 내에 kink 구조를 유발하는 BHEI와 bulky한 neopentyl 연결기를 가지는 BHNPT, BHNPS와 같은 올리고머를 포함하는데 기인한 것으로 생각되었다. Copolyester 시료 중에서 BHEI (0.3 mole), BHNPS (0.1 mole) 올리고머를 같은 비율로 유지하고 BHET의 약 반 정도를 benzene 환 내에 같은 para 연결 구조를 가지나 bulky한 neopentyl glycol로 치환된 BHNPT로 바꾸어줌으로서 40 °C 이상의 비교적 높은  $T_g$ 를 유지하면서 상온 및 저온 (-5 °C)에서 톨루엔 용매에 용해성이 높은 copolyester 수지를 얻을 수 있었다.

**Abstract:** Copolyester resins for the coil coating process of aluminium and steel strip were synthesized and their thermal properties, molecular weight and solvent solution characteristics were examined. Copolyesters were obtained by two step reactions. The first step was to prepare bishydroxyethyl terephthalate (BHET), bishydroxycyclopentyl terephthalate (BHNPT), bishydroxyethyl isophthalate (BHEI), bishydroxycyclopentyl sebacate (BHNPS), bishydroxycyclopentyl adipate (BHNPA) and bishydroxyethyl adipate (BHEA) oligomers by esterification reactions. The second step was the polycondensation reaction utilizing those oligomers to obtain relatively high molecular weight copolyesters ( $M_w = 30,000 \sim 59,000$  g/mol) as measured by GPC. These copolyesters were amorphous polymers as shown by DSC without  $T_m$  peaks probably due to the kink structure introduced by BHET oligomer and relatively large free volume by bulky BHNPT and BHNPS oligomers. The copolyester samples with half of BHET oligomer substituted by BHNPT while keeping BHEI (0.3 mole) and BHNPS (0.1 mole) ratio constant showed glass transition temperature above 40 °C and good solubility in toluene both at low (-5 °C) temperature and room temperature.

**Key words:** Coil Coating, PCM (precoated metal), Thermal Properties, Copolyesters

## 1. 서 론

코일 코팅 (coil coating)은 알루미늄 혹은 철판이 coil의 형태로 풀어지면서 연속적으로 전처리, 세정, 코팅 및 경화 공정을 거쳐 이루어지며 이와 같이 코팅된 제품 (precoated metal)은 건축, 음료 용 can, 가전 제품 등 제조업에 대규모로 사용되고 있다[1-3]. Precoated metal (PCM)용 고분자 수지로는 polyester, epoxy 및 vinyl 계와 같은 다양한 종류가 있으나 polyester 계가 주로 사용되고 있다[4-5]. PCM용 폴리에스테르 수지는 단독 중합체로는 요구되는 성질을 충족시키기 어려우므로 copolyester로 얻어지며 이때 원료인 diacid 및 diol 단량체의 선정, 중합 방법, 분자량의 제어, hydroxyl기의 함량 등이 중요한 변수로 작용한다[6-8]. 국내에

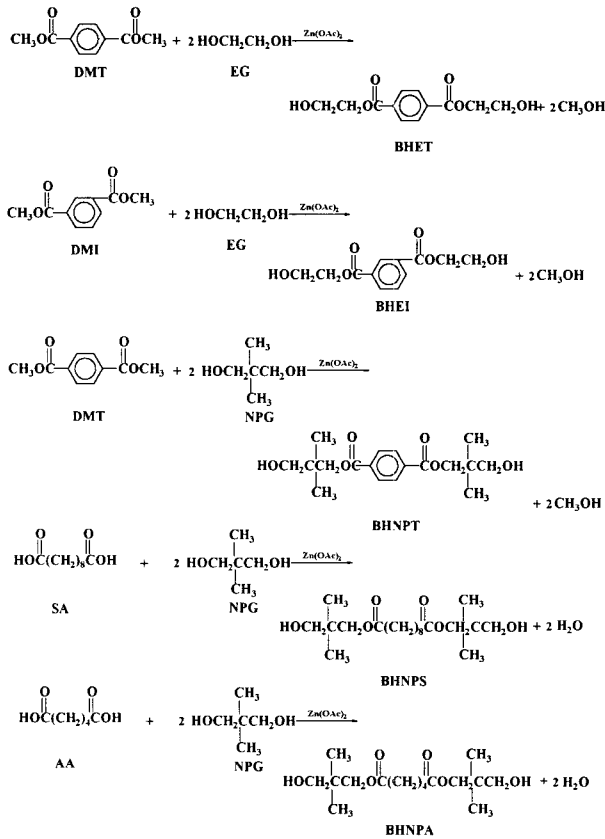
서는 주로 저분자 폴리에스테르 수지가 사용되고 있으나 근래에는 비교적 고분자량 copolyester 수지를 합성하여 용액 혹은 lamination의 방법으로 PCM의 용도 개발이 이루어지고 있다[9-11]. 본 연구에서는 다양한 diacid 및 diol 단량체에 따른 copolyester의 합성 및 생성된 공중합체의 구조에 따른 열적 성질, 용해도 특성에 대하여 조사를 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

다양한 폴리에스테르 공중합체의 합성에 사용된 단량체인 dimethyl terephthalate (DMT), dimethyl isophthalate (DMI), sebacic acid (SA), ethylene glycol (EG), neopentyl glycol (NPG)은 (주)코오롱에서, adipic acid (AA)는 (주)세모화학에서 제공받아 정제없이 사용하였다. 그리고 에스테르화 반응의 촉매로 사용된

† 주 저자 (e-mail: lspark@bh.kyungpook.ac.kr)



Scheme 1. Synthetic route to oligomers.

zinc acetate dihydrate (Kanto Chemical)와 중축합(polycondensation) 반응 단계에서 촉매로 쓰인 titanium tetrabutoxide (Aldrich Chemical)와 열안정제로 사용된 triphenyl phosphate (Aldrich Chemical)는 시약급을 정제없이 사용하였다.

2.2. Esterification 단계 반응

폴리에스테르 공중합체를 얻기 위한 1단계 반응으로서 bishydroxyethyl terephthalate (BHET), bishydroxyneopentyl terephthalate (BHNPT), bishydroxyethyl isophthalate (BHEI), bishydroxyneopentyl sebacate (BHNPS), bishydroxyneopentyl adipate (BHNPA), bishydroxyethyl adipate (BHEA)와 같은 올리고머 (oligomer)들을 합성하였다. BHET는 dimethyl terephthalate (DMT)와 ethylene glycol (EG)을, BHNPT는 DMT와 neophenyl glycol (NPG)을, BHEI는 dimethyl isophthalate (DMI)와 EG를, BHNPS는 sebacic acid (SA)와 NPG를, BHNPA는 adipic acid(AA)와 NPG를 각각 1 : 2.5 mol비로 첨가하고 반응촉매로는 zinc acetate dihydrate를 1 mol의 DMT나 DMI, SA, AA에 대해 200 ppm의 비로 첨가하여 esterification 반응을 수행하였다[12-14].

반응순서는 BHET합성의 경우 DMT 1 mol (194.2 g)과 EG 2.5 mol (155.2 g)을 1 L 반응기에 넣고 질소로 반응기 안을 치환시킨 후 thermocouple이 연결된 온도 조절기로 반응기내의 온도를 150 °C까지 가열하여 DMT가 녹으면 교반을 시작하였다. 유리구슬로 충전된 냉각 칼럼을 통과한 부반응물인 메탄올 증기는 냉각기로 응축시켜 매스실린더로 유출량을 측정하였다. 최종 온도를 230 °C까지 올려 methanol을 이룬 유출량의 95%를 취하고 230 °C에서 계속 반응을 시켜 과량으로 들어간 EG를 소량 받아낸 후 반응을

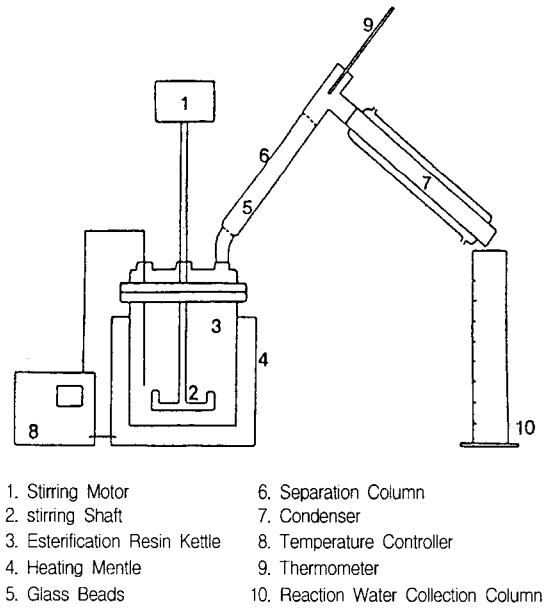
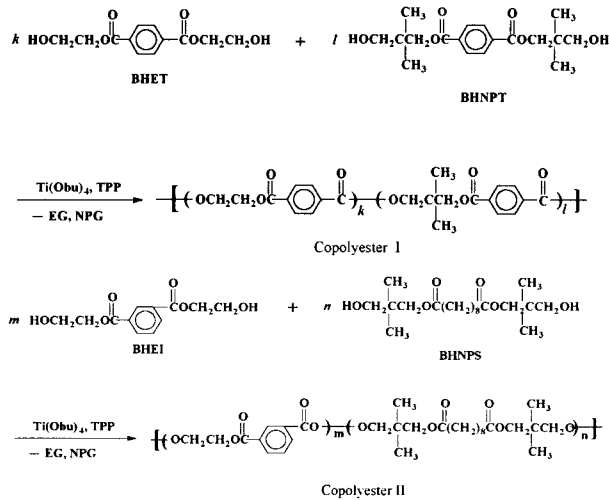


Figure 1. Apparatus for the esterification stage reaction.

종료하고 반응물을 알루미늄 팬에 부어 고화시켜 흰색 고상의 BHET를 회수하였다. 그외 BHNPT, BHEI, BHNPS, BHNPA, BHEA 올리고머 합성의 반응 순서도 거의 동일 하였다. 각 올리고머들의 반응식을 Scheme 1에 나타내었으며 반응장치는 Figure 1에 나타내었다.

2.3. Polycondensation 단계 반응

에스테르 단계반응에서 제조된 각 올리고머 (BHET, BHEI, BHNPS, BHNPT, BHNPA, BHEA)들을 일정 mol 비로 조합하여 중축합 (polycondensation) 반응을 수행하였다. Copolyester의 합성 반응식은 Scheme 2에, 그리고 polycondensation 반응 장치 개략도는 Figure 2에 나타내었다[12-13]. Scheme 2의 copolyester I은 BHET와 BHNPT oligomer를, 그리고 copolyester II는 BHET와 BHNPS 올리고머를 사용하여 얻어진 구조를 나타내고 있다. Figure 2는 위의 예에서 나타낸 올리고머들을 이용하여 축중합을 수행하는 장치를 보여 주고 있으며, 상세한 반응 과정은 다음과 같다. 축중합 단계반응의 예로서 Scheme 2에 나타낸 올리고머들을 모두 사용한 경우는 0.117 mol (29.8 g)의 BHET, 0.117 mol (32.0 g)의 BHNPT, 0.126 mol (32.0 g)의 BHEI, 0.004 mol (15.0 g)의 BHNPS 올리고머들과 열안정제로 triphenyl phosphate(200 ppm)를 중합관에 넣고 온도를 180 °C까지 올려서 올리고머들을 녹인 후 반응촉매인 titanium butoxide (200 ppm)를 중합관에 넣었다. 이후부터 교반을 계속하며 40~50분에 걸쳐 온도는 반응온도인 260 °C로 승온시키고 압력은 상압으로부터 1 mmHg로 감압하였다. 이때부터 반응시간을 측정하여 중합에 의한 점도의 증가로 인해 교반속도가 180 rpm에서 150 rpm이 될 때까지 반응을 계속하였으며, 일정 시간마다 tachometer를 이용하여 교반부의 회전 속도를 rpm 단위로 측정하였다. 중합에 의한 점도 증가로 인해 교반부의 회전 속도가 180 rpm에서 150 rpm으로 떨어지면 교반을 중지하고 서서히 진공을 제거한 후 반응관 아래 부분을 깨뜨린 후 고압 질소탱크를 이용하여 반응물을 물 속으로 토출시켜 생성된 중합물을 회수 하였다. 회수한 반응물은 미반응 올리고머를 제거하기 위해 메탄올로 2~3회 세척한 후 건조 하였다. 나머지 copolyester들의 중축합 반응도 위의 예와 거의 동일하였다. 다만 COPET-14 시료



Scheme 2. Synthesis of copolyester.

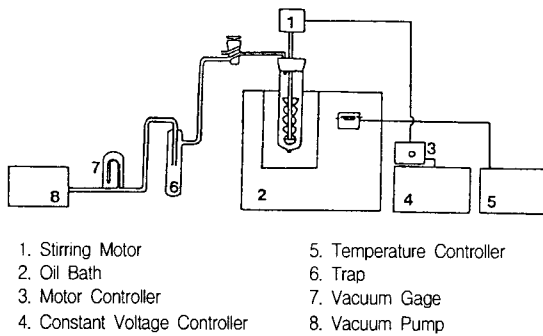


Figure 2. Apparatus for polycondensation stage reaction.

의 경우는 반응 온도가 270 °C, 점도 증가에 의한 교반봉의 회전속도 setting을 180 rpm에서부터 130 rpm으로 바꾸어 중축합 반응을 하였다.

2.4. 분석 및 물성 측정

2.4.1. 열적 성질

합성된 copolyester 수지들의 열분석을 위하여 DSC (DuPont 2000 thermal analyzer)를 사용하였다. DSC 측정에 있어서는 열이력을 제거하기 위해 250 °C까지 20 °C/min로 가열 (1st run) 한 후 액체 질소로 급냉시키고 다시 20 °C/min로 승온 (2nd run)하여 glass transition temperature (T<sub>g</sub>)를 측정하였다. 모든 DSC 실험은 시료의 가열시 열용량 변화 (ΔC<sub>p</sub>)의 절반이 일어난 온도를 T<sub>g</sub>로 잡았다.

2.4.2. 용해도 측정

중합된 각 copolyester 시료 0.3 g을 toluene 10 g에 넣고 상온에서 일정 속도로 일정 시간 동안 교반 했을 때의 용해도를 1차적으로 조사하였다. 다음 용해된 copolyester 시료를 -5 °C 냉장고에 30분 보관했을 때의 phase separation에 의한 탁도를 조사하였다.

2.4.3. 점도 측정

중합된 각 copolyester 시료 0.15 g을 toluene 30 mL에 녹여 0.5 g/dL의 농도로 만들고 Ubbelohde 점도계를 사용하여 30 °C에서 상대점도를 측정하였다. 그리고 toluene에 5 wt %의 농도로 용해

한 후 Brookfield 점도계 (19.2 °C, 100 rpm, 3번 spindle 사용)를 사용하여 점도도 측정하였다.

2.4.4. 분자량 측정

중합된 각 copolyester의 분자량을 측정하기 위해 GPC (Waters 150C)를 사용하였다. Eluent로는 THF 용매를 1.0 mL/min의 flow rate로 하였으며, 검출기기로는 refractive index (RI) detector를 사용하였다. 분자량은 9종의 표준 폴리스티렌(분자량 수천~수백만)을 사용하여 검정선을 구한 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

알루미늄 혹은 철판의 코일 코팅용 폴리에스테르 수지는 단독 중합체로는 요구 물성을 맞추기 어려우므로 공중합체를 사용하고 있다. 본 연구에서는 비결정성이고, 밝고 투명한 색상을 나타내며 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소 용매에 용해성을 가지고 적절한 내열성 (T<sub>g</sub> = 40~50 °C) 및 비교적 고분자량의 폴리에스테르 공중합체를 합성할 수 있는 중합 방법 및 이들 공중합체의 구조와 물성과의 관계에 대해 고찰을 하였다.

3.1. Copolyester Resin의 합성

에스테르화 반응에 의해 합성된 BHET, BHEI, BHNPS, BHNPA, BHNPT, BHEA와 같은 올리고머들을 다양한 mole비로 축중합하여 비교적 고분자량의 copolyester resin을 얻었다. Table 1에 사용된 올리고머의 mole비 및 이로부터 얻어진 copolyester들의 GPC로 분석된 분자량 data를 나타내었다. 합성된 copolyester 시료들의 분자량은 polycondensation 단계 반응의 시간 및 진공도에 주로 의존하였다. 같은 축중합 시간 및 진공도 (1 mmHg) 조건인 경우는 COPET-12 및 13 시료에서 보듯이 adipic acid로부터 얻어진 올리고머 (BHNPA, BHEA)를 사용한 경우가 중량평균 분자량이 높게 나타났는데 이것은 adipic acid를 포함한 올리고머의 경우 aromatic acid보다 ester interchange 반응시 steric hinderance가 감소하는데 기인한 것으로 해석을 하였다. 한편 COPET-10 및 COPET-14 시료를 비교해 보면 같은 올리고머 조성을 사용하였으나 축중합 온도 (270 °C) 및 중합 시간 (rpm은 180에서 130까지 연장)의 변화에 의해 분자량을 증가시킬 수 있음을 보여 주고 있다.

3.2. 열적 특성

합성된 copolyester 수지들의 열적 성질을 DSC를 사용하여 조사하였으며 T<sub>g</sub>와 색상을 Table 2에 나타내었다. 먼저 합성된 copolyester 시료들은 모두 T<sub>m</sub>을 나타내지 않았는데 이것은 고분자 주쇄 내에 kink 구조를 유발하는 BHEI와 bulky한 neopentyl 단위를 가지는 BHNPT, BHNPA, BHNPS와 같은 올리고머를 포함하는데 기인한 것으로 생각되었다.

Copolyester 시료 중 BHET, BHEI 및 BHNPS 올리고머를 사용하여 합성된 COPET-1, 2, 5, 6 시료를 보면 BHNPS 올리고머의 함량이 증가할 수록 T<sub>g</sub>가 감소하는 경향을 나타내었다. Bulky한 neopentyl 단위를 포함하는 BHNPS의 함량이 증가할수록 chain에 steric hindrance를 주게 되어 주사슬의 회전을 방해하므로 T<sub>g</sub> 증가를 예상하였으나 오히려 감소되었다. 이는 BHNPS가 bulky한 neopentyl 단위를 가지지만 sebacic acid의 유연하고 긴 methylene 사슬도 가지므로 bulky한 neopentyl 단위가 copolyester 주사슬의 회전을 방해하는 효과가 미치지 못하는 것으로 해석하였다. 즉 BHNPS 함량이 증가되면 bulky한 neopentyl 단위에 의해 copolyester 내의 free volume이 증가하는 효과가 더 큰 것으로 생각되었다. 그리고 BHNPS보다 짧은 methylene 단위를 가진 BHNPA

Table 1. Synthetic Condition and Molecular Weight of Copolyesters

Sample NO.	Oligomer ratio(mole)						GPC data		
	BHET	BHEI	BHNPS	BHNPT	BHNPA	BHEA	Mn ( $\times 10^{-4}$ )	Mw ( $\times 10^{-4}$ )	PDI
COPET-1	0.46	0.24	0.30	-	-	-	1.57	3.94	2.51
COPET-2	0.52	0.28	0.20	-	-	-	1.20	2.77	2.30
COPET-3	0.60	0.20	0.20	-	-	-	1.77	4.10	2.32
COPET-4	0.68	0.12	0.20	-	-	-	1.51	3.38	2.24
COPET-5	0.55	0.30	0.15	-	-	-	1.53	3.67	2.40
COPET-6	0.59	0.31	0.10	-	-	-	1.64	3.66	2.23
COPET-7	0.32	0.59	0.10	-	-	-	1.61	3.71	2.30
COPET-8	0.30	0.20	0.20	0.30	-	-	1.41	3.16	2.23
COPET-9	-	0.31	0.10	0.59	-	-	1.42	3.29	2.32
COPET-10	0.29	0.32	0.10	0.29	-	-	1.37	3.06	2.24
COPET-11	-	0.28	0.20	0.52	-	-	1.55	3.31	2.14
COPET-12	-	0.28	-	0.52	0.20	-	1.83	3.97	2.17
COPET-13	0.29	0.32	-	0.29	-	0.10	2.05	4.55	2.22
COPET-14	0.29	0.32	0.10	0.29	-	-	2.60	5.98	2.30

Table 2.  $T_g$  and Color of Copolyesters

Sample	$T_g$ ( $^{\circ}$ C)	Color	Sample	$T_g$ ( $^{\circ}$ C)	Color
COPET-1	12.26	light yellow	COPET-8	27.67	light yellow
COPET-2	27.97	light yellow	COPET-9	30.97	light yellow
COPET-3	30.31	light yellow	COPET-10	49.00	light yellow
COPET-4	33.58	light yellow	COPET-11	42.11	red brown
COPET-5	38.17	light yellow	COPET-12	43.17	red brown
COPET-6	50.13	light yellow	COPET-13	39.82	red brown
COPET-7	-	light yellow	COPET-14	47.84	light yellow

를 사용하면  $T_g$ 는 증가하나 copolyester의 색상이 적갈색을 나타내었다. COPET-6 및 COPET-10 시료의 비교에서 보듯이 BHNPS 올리고머를 같은 비율로 유지하고 BHET의 약 반 정도를 benzene 환 내에 같은 para 연결 구조를 가지나 bulky한 neopentyl glycol로 치환된 BHNPT로 바꾸어줌으로서 다음 절에서 보듯이 비교적 높은  $T_g$ 를 유지하면서 toluene 용매에 용해성이 높은 copolyester 수지를 얻을 수 있었다.

### 3.3. 용해성 및 점도

합성된 copolyester 시료들의 toluene에 대한 용해도를 상온 (25  $^{\circ}$ C)에서 조사하여 Table 3에 나타내었다. 먼저 COPET-1에서 7까지의 시료를 비교해 보면 copolyester 내에 para 위치로 치환된 BHET의 함량이 증가할수록 toluene에 대한 용해도는 떨어지고 있으며 bulky한 neopentyl 단위를 가진 BHNPS의 함량이 감소할수록 수지의 free volume이 감소하여 용해도가 감소하는 경향을 보이고 있다. COPET-8에서 14까지의 시료에서는 bulky한 BHNPT 올리고머가 유입됨에 따라 toluene에 대한 용해성이 증가하나 COPET-12 및 13에서 보듯이 유연한 BHNPS 올리고머를 포함하지 않으면 용해도가 감소됨을 볼 수 있다. 상온에서 toluene에 대한 용해도가 좋은 시료 중에서  $T_g$ 가 40  $^{\circ}$ C 이상으로 높은 세 시료 COPET-10, 11, 14를 선택하고 상온에서 toluene에 용해한 다음 냉각고 (-5  $^{\circ}$ C)에 보관시 (30분) 탁도 변화를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보듯이 COPET-10 시료는 상온에서 toluene에 용해되는 시간이 짧을뿐 아니라 저온에서 보관시 상분리를 나타내

Table 3. Solubility of Copolyesters in Toluene at Room Temperature

Sample	Solubility	Sample	Solubility
COPET-1	○	COPET-8	○
COPET-2	○	COPET-9	○
COPET-3	○	COPET-10	○
COPET-4	△	COPET-11	○
COPET-5	△	COPET-12	×
COPET-6	×	COPET-13	△
COPET-7	×	COPET-14	○

Table 4. Soluble Time in Toluene and Turbidity Data

Sample	Soluble time (min)	Turbidity
COPET-10	30	clear
COPET-11	45	turbid
COPET-14	67	turbid

지 않았다. COPET-11 및 14 시료는 상온에서 용해 시간이 길어지고 또 저온 보관시 상분리되는 현상을 나타내었는데 이것은 COPET-11 시료인 경우 sebacic acid의 함량이 증가와 COPET-14 시료인 경우에는 축합 반응 온도에 의하여 COPET-10보다 분자량이 증가하여 나타나는 현상으로 생각되었다.

COPET-10, 11, 14 시료들의 점도 및 GPC 분자량 data를 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 보듯이 Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정된 상대 점도 및 Brookfield 점도계로 측정된 점도 값이 이들 시료의 분자량 범위에서는 거의 유사한 값을 나타내었다.

## 4. 결 론

알루미늄 혹은 철판의 코일 코팅 (coil coating) 공정에 사용되는

Table 5. Molecular Weight and Viscosity Data of Copolyesters

Sample No.	GPC			$\eta_{\text{int}}$	torque(cps)
	Mn ( $\times 10^{-4}$ )	Mw ( $\times 10^{-4}$ )	PDI		
COPET-10	1.37	3.06	2.24	1.11	18
COPET-11	1.55	3.31	2.14	1.11	18
COPET-14	2.60	5.98	2.30	1.12	19

기본 수지인 copolyester의 중합 방법 및 생성된 copolyester의 분자량, 열적 성질 및 용해도를 조사하였으며 중요한 결과는 다음과 같다.

Copolyester 수지의 합성은 1단계 (esterification) 반응에서 BHET, BHNPT, BHEI, BHNPS, BHNPA, BHEA 올리고머를 얻고 이들을 적정 mole 비로 혼합한 다음 polycondensation 반응을 시키는 2단계 반응으로 진행시켜 GPC로 측정된 중량 평균 분자량이 30,000~59,000 g/mole의 범위에 있는 비교적 고분자량의 copolyester를 얻을 수 있었다. 합성된 copolyester 시료들은 모두  $T_m$ 을 나타내지 않아 비결정성 수지임을 알 수 있었고 이것은 고분자 주쇄 내에 kink구조를 유발하는 BHEI와 bulky한 neopentyl 단위를 가지는 BHNPT, BHNPA, BHNPS와 같은 올리고머를 포함하는데 기인한 것으로 생각되었다. COPET-6 및 COPET-10 시료의 비교에서 보듯이 BHNPS 올리고머를 같은 비율로 유지하고 BHET의 약 반 정도를 benzene 환 내에 같은 para 연결 구조를 가지나 bulky한 neopentyl glycol로 치환된 BHNPT로 바꾸어줌으로써 40 °C 이상의 비교적 높은  $T_g$ 를 유지하면서 상온 및 저온(-5 °C)에서 toluene 용매에 용해성이 높은 copolyester 수지를 얻을 수 있었다.

## 감사의 글

이 연구(KOSEF 96-2-10-03-01-2)는 한국과학재단의 연구비 산학협력 지원에 의해 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. "Coatings, V", Skeist incorporated, 281(1992).
2. Leonard J. Calbo, "Handbook of Coatings Additives", Marcel Dekker, 307(1987).
3. "Encyclopedia of Polym. Sci. and Eng.", John Wiley & Sons, Vol. 12, 217(1988).
4. Alphonsus V. Pocius, "Adhesive and Adhesive Technology", Hanser, 167(1997).
5. E. Lang, "Coatings for High Temperature Application", Elsevier science, New York, 73(1983).
6. Y. Onishi and T. Nakai, *Polymer J.*, **24**, 833(1992).
7. M. E. Nichols and R. E. Robertson, *J. Polym. Phys. Ed.*, **30**, 755(1992).
8. W. Marrs, R. H. Peters, and R. H. Still, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1063(1979).
9. US Patent, **3426098**, (1969).
10. US Patent, **4362861**, (1969).
11. Arthur H. Landrock, "Adhesives Technology Handbook", Noyes Publications, 1(1985).
12. L. S. Park, and J. H. Yoon, *Polymer(Korea)*, **18**, 5, 700(1994).
13. L. S. Park, J. S. Hwang, and D. C. Lee, *Polymer (Korea)*, **19**, No. 5, 668(1995).
14. L. S. Park, J. H. Do, and D. C. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2059(1996).