한국염색가공학회지
pISSN 1229-0033, eISSN 2234-036X
연구논문(학술)
https://doi.org/10.5764/TCF.2017.29.1.25

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[1], 박주용[2], 허만우[3]*
DYETEC연구원, [1](주)흥일, [2]한일화섬(주), [3]경일대학교 간호학과

Hyun-Seuk Choi, Dong-Ho Choi[1], Ju-Yong Park[2] and Man-Woo Huh[3]*
Korea Dyeing and Finishing Technology Institute, Daegu, Korea
[1]Heung-il Polychem. Co., LTD, Busan, Korea
[2]Hanil Textile Co., LTD, Kyungsan, Korea
[3]Department of Nursing, Kyungil University, Kyungsan, Korea

Received_September 21, 2016
Revised_November 30, 2016
Accepted_February 01, 2017

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*

Textile Coloration and Finishing
TCF 29-1/2017-3/25-36
©2017 The Korean Society of Dyers and Finishers

1. 서 론

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

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

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

또한 현재 수분산성 에폭시 수지가 개발되어 상품화

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

그래서 열경화성 수지인 에폭시 수지와 우수한 충격강도 및 내노화성과 산소에 대한 안정성이 뛰어난 폴리우레탄을 블랜딩하여 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 블랜드하여 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. 실 험

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, aminosilane 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 A를 각각 소정량으로 투입하여 질소 기류하에서 60℃로 유지하여 4시간 동안 교반하였다. 이때 반응물의 NCO 함량은 dibuthylamine 역적정법으로 측정하여 미반응 NCO함량이 계산치에 도달했는지를 확인하였다. NCO함량이 계산치 이하로 되면 40℃까지 냉각시켰다. 이때까지의 반응에 의해 생성된 polyurethane prepolymer 에멀젼의 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 Ⅰ에 나타내었고 합성에 사용된 구성성분의 화합물들을 Table 1에 나타내었다. 그리고 Scheme Ⅰ과 같은 공정으로 합성된 WPU의 고형분은 약 45%이였으며, 점도는 3100cps정도를 나타내었다.

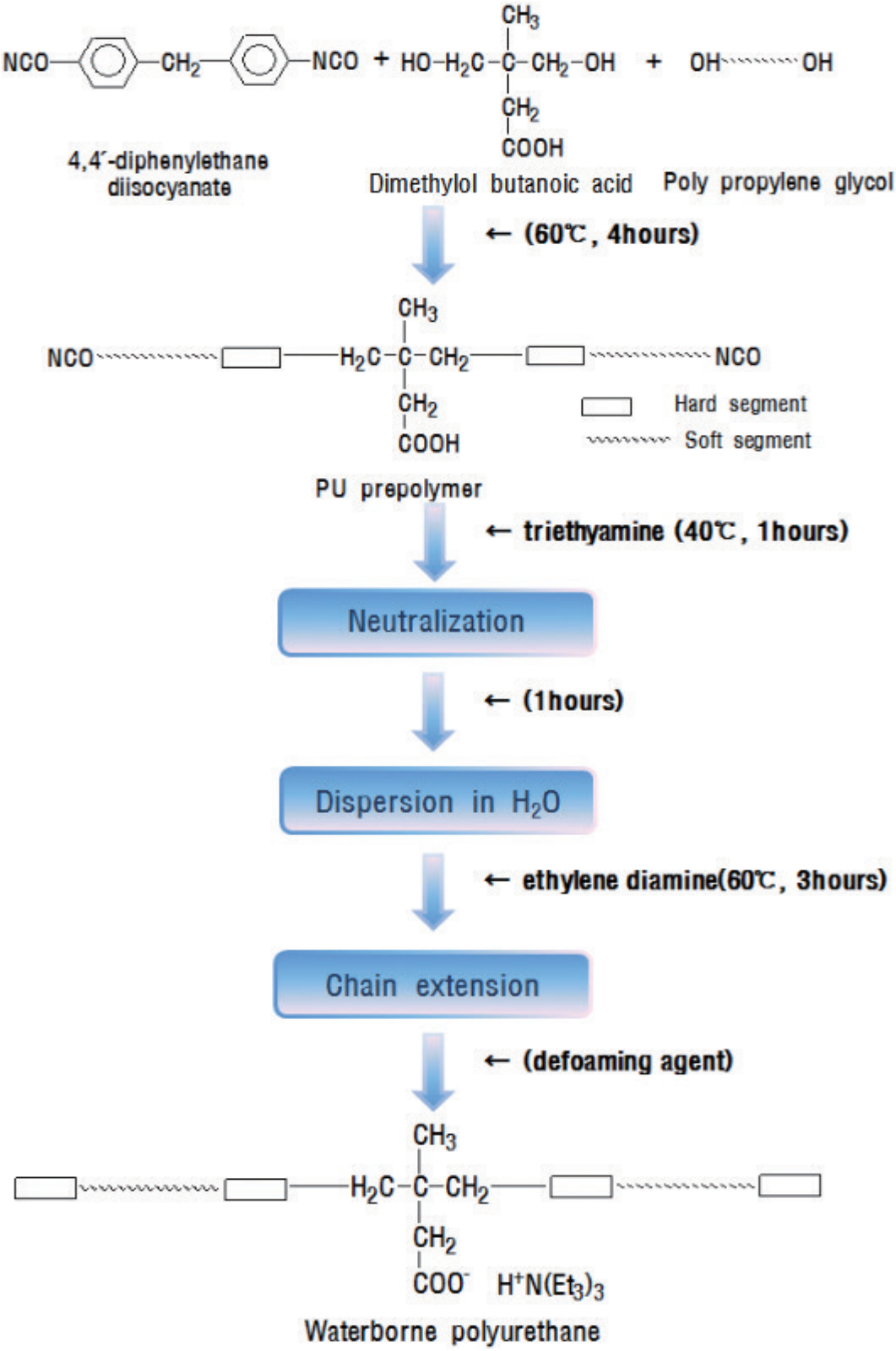
2.3 수분산 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지 제조

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 Ⅰ에 나타내었다. 그리고 수분산 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지의 경화는 다가아민류 경화제를 사용하여 블렌드한 에폭시 수지의 당량에 따라 소정량 씩 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 aminosilane 화합물과의 반응

Epoxy 수지와 aminosilane 화합물의 제조는 먼저 epoxy 수지 소정량을 반응기에 투입하고 교반하면서 aminosilane 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 Ⅰ. Synthetic process of waterborne polyurethane.

Table 1. The compounds used in polyurethane synthesis

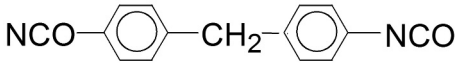
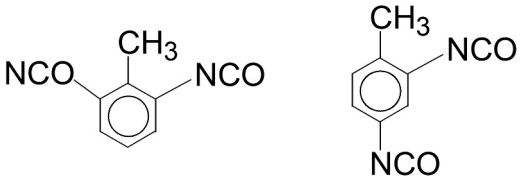
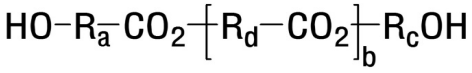
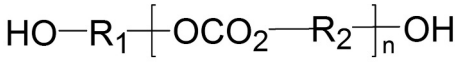
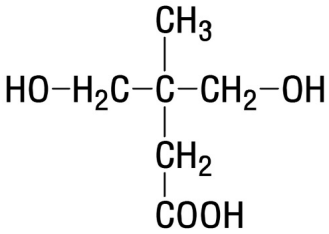
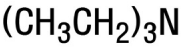
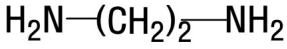
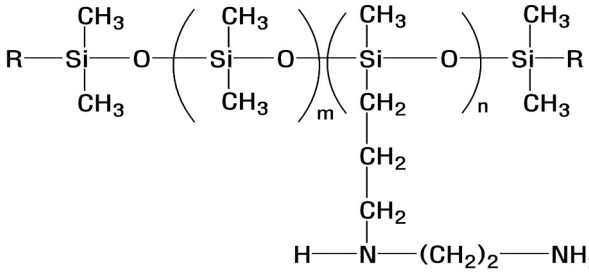
Compound type	Compound name	Structure of compound
Diisocyanate	4,4'-diphenylethane diisocyanate	
	Toluene diisocyanate	
Polyol	Polyester polyol	
	Polycarbonate diol	
Ionic center	Dimethylol butanoic acid	
Neutralization agent	Triethylamine	
Chain extenter	Ethylenediamine	
Defoamer	Silicone type	SN-DEFOAMER-399
IPN formation	Aminosilane	

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

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

2.5 Aminosilane 화합물 처리한 epoxy 수지 (ASTepoxy resin)와 WPU와의 반응

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

2.6 수분산 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지와 aminosilane 화합물과의 반응

WPU/Epoxy hybrid 수지와 aminosilane 화합물과의 반응은 WPU/Epoxy hybrid 수지와 aminosilane 화합물(WPU/Epoxy hybrid 수지량의 0.5% W/W)의 소정량을 반응기에 투입하고 교반하면서 반응온도는 100℃로 고정하고 천천히 교반하여 1시간 반응시켰다. 또 생성 된 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

점조측정은 25℃에서 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[2]. 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[16].

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^{-1} 부근에 N-H stretching peak가 나타나 있으며, 1700cm^{-1} 부근에 amide I 의 특성흡수band인 C=O stretching peak와 1540cm^{-1} 부근에 amide Ⅱ의 특성흡수band인 N-H bending peak가 나타나 있다. 그리고 1220cm^{-1} 부근에 우레탄의 특성기인 N-C-O stretching peak가 나타나 있다. 또한 폴리우레탄 prepolymer에 나타나는 2280~2260cm^{-1}부근에 나타나는 -N=C=O stretching band가 2280~2260cm^{-1}부근에 없는 것을 확인할 수 있다. 따라서 폴리우레탄은 Scheme Ⅰ과 같은 공정으로 잘 합성된 것을 확인하였다.

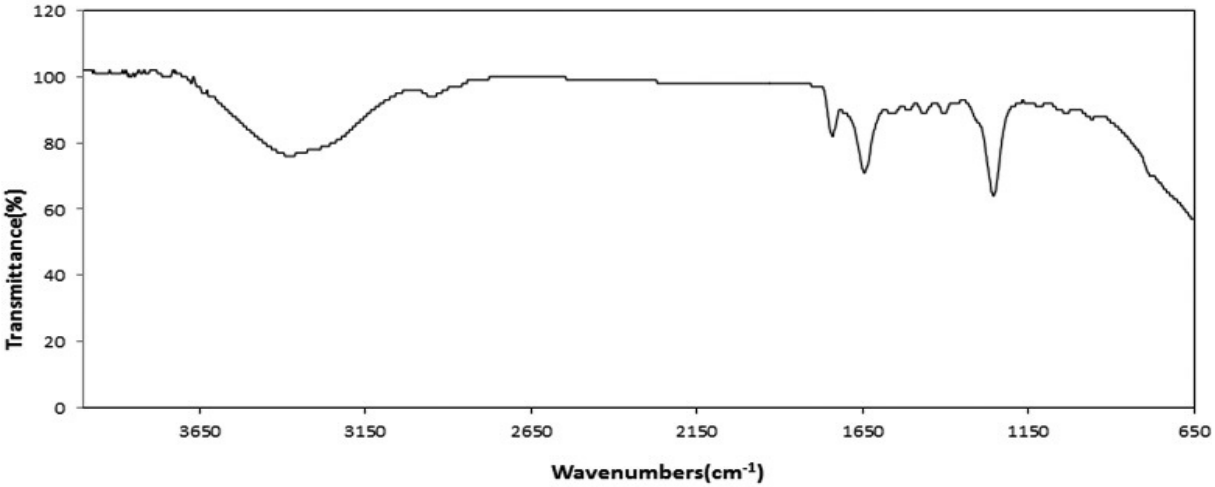


Figure 1. FT-IR spectrum of synthesized waterborne polyurethane.

3.2 WPU/에폭시 하이브리드 수지의 화학적 조성과 물성

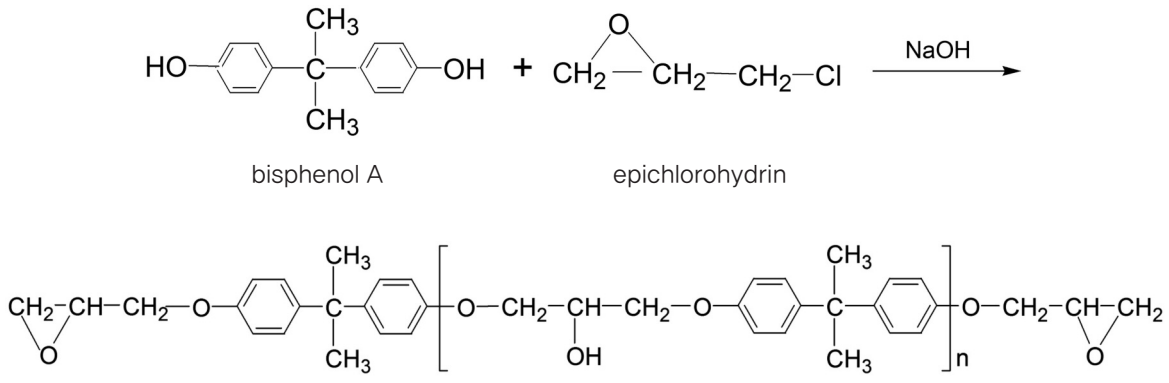
합성한 WPU 수지와 Scheme Ⅱ의 방법으로 합성한 에폭시 수지를 blend하여 WPU/Epoxy hybrid 수지를 합성하고 합성한 수지의 화학적 조성을 알아보기 위하여 Epoxy 수지와 WPU/Epoxy hybrid 수지의 FT-IR spectrophotometer로 분석한 IR-spectrum을 Figure 2와 Figure 3에 나타내었다.

Bisphenol A type의 에폭시 수지는 일반적으로 Scheme Ⅱ와 같이 alkali 존재하에서 bisphenol A와 epichlorohydrine 을 반응시켜 합성된다.

Figure 2에서 알 수 있는 바와 같이 1240cm^{-1}, 1035cm^{-1}부근에 -O-C stretching band가 나타나 있으며 860cm^{-1} 부근에 epoxy group으로 인한 특수 band가 나타나있고, 또한 829cm^{-1} 부근에 phenyl group의 *p*-disubstitution의 in-phase out of-plane hydrogen deformation band가 나타나 있다. 따라서 Figure 2에 나타난 spectrum은 Scheme Ⅱ와 같이 합성된 bisphenol A type의 에폭시 수지임을 확인하였다.

Figure 3는 수분산 폴리우레탄과 에폭시 수지의 중량 비율이 각각 80:20으로 블랜드한 WPU/Epoxy hybrid 수지의 IR-spectrum을 나타낸 것이다.

Figure 3에서 알 수 있는 바와 같이 3300cm^{-1} 부근에 N-H stretching peak가 나타나 있으며, PU의 특성 peak인 1700cm^{-1} 부근에 C=O stretching peak와 1540cm^{-1} 부근에 N-H bending peak, 1220cm^{-1} 부근에 N-C-O stretching band가 나타나 있다. 또한 bisphenol A type에폭시 수지의 특성 흡수band인 860cm^{-1} 부근에 epoxy group으로 인한 특수band가 나타나 있고 829cm^{-1} 부근에 phenyl group의 *p*-disubstitution의 in-phase out of-plane hydrogen deformation band와 1240cm^{-1}, 1035cm^{-1}부



Scheme II. Synthesis of bisphenol A type epoxy resin.

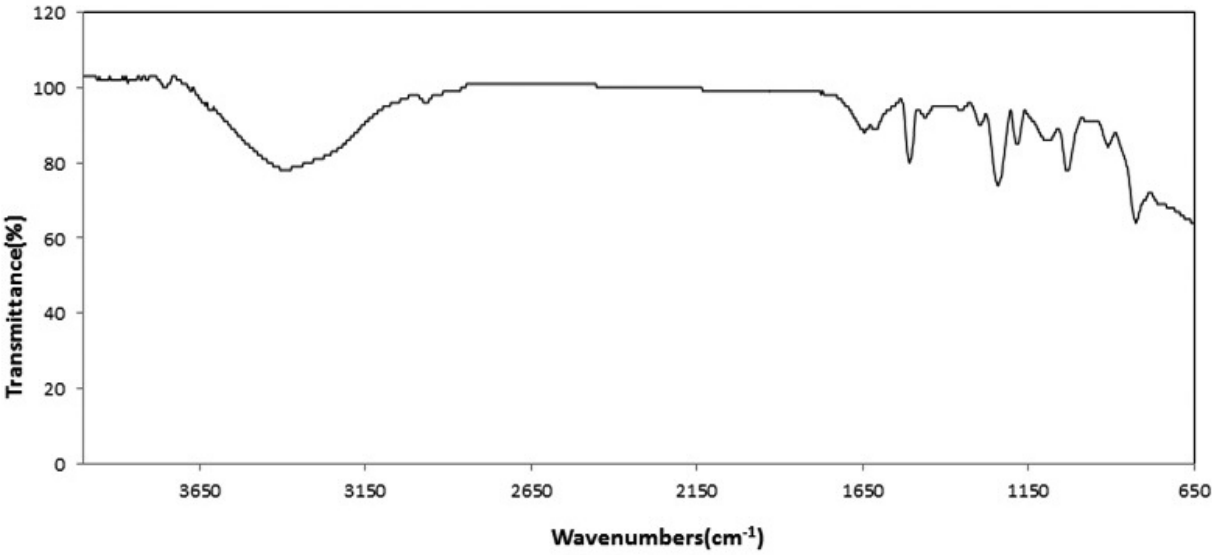


Figure 2. FT-IR spectrum of waterborne bisphenol A type epoxy resin.

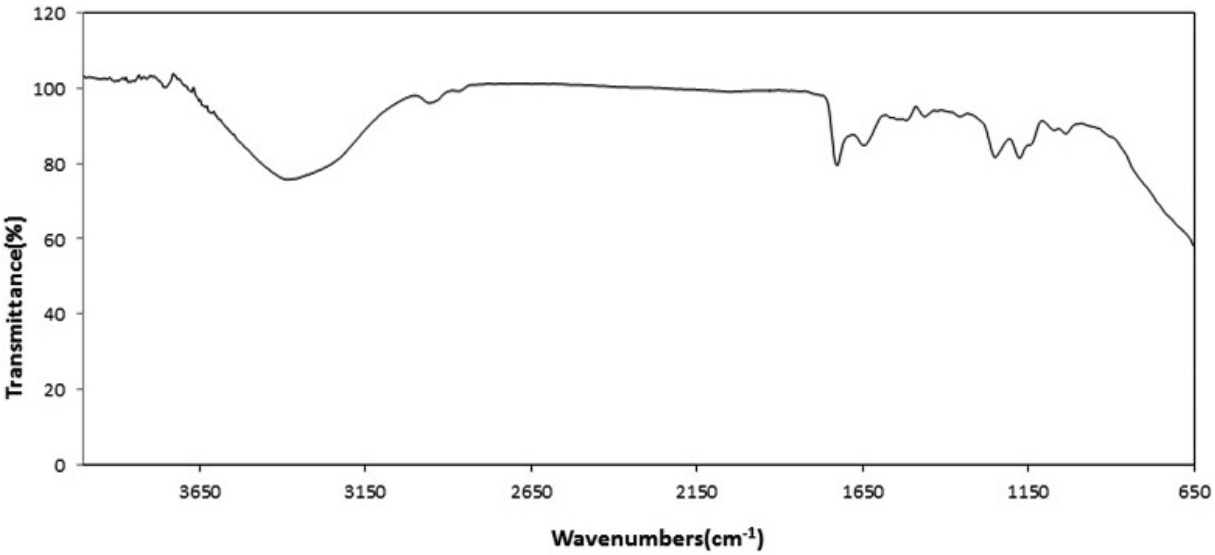


Figure 3. FT-IR spectrum of waterborne poly urethane/bisphenol A type epoxy hybrid resin.

근에 -O-C stretching band가 나타나 있다.

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^2)	Elongation (%)	100% modulus (kgf/cm^2)
99.57	188	61.48

3.3 Aminosilane으로 처리된 수분산 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지와의 화학적 조성과 물성

Epoxy 수지와 aminosilane 화합물과의 반응은 경화제와 촉진제를 넣고 충분히 교반하여도 고체상으로 되지 않고 gel 상태가 되어 물성 분석을 하지 못하였다. 그리고 aminosilane 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 aminosilane 화합물은 3350cm^{-1} 부근에 N-H stretching peak가

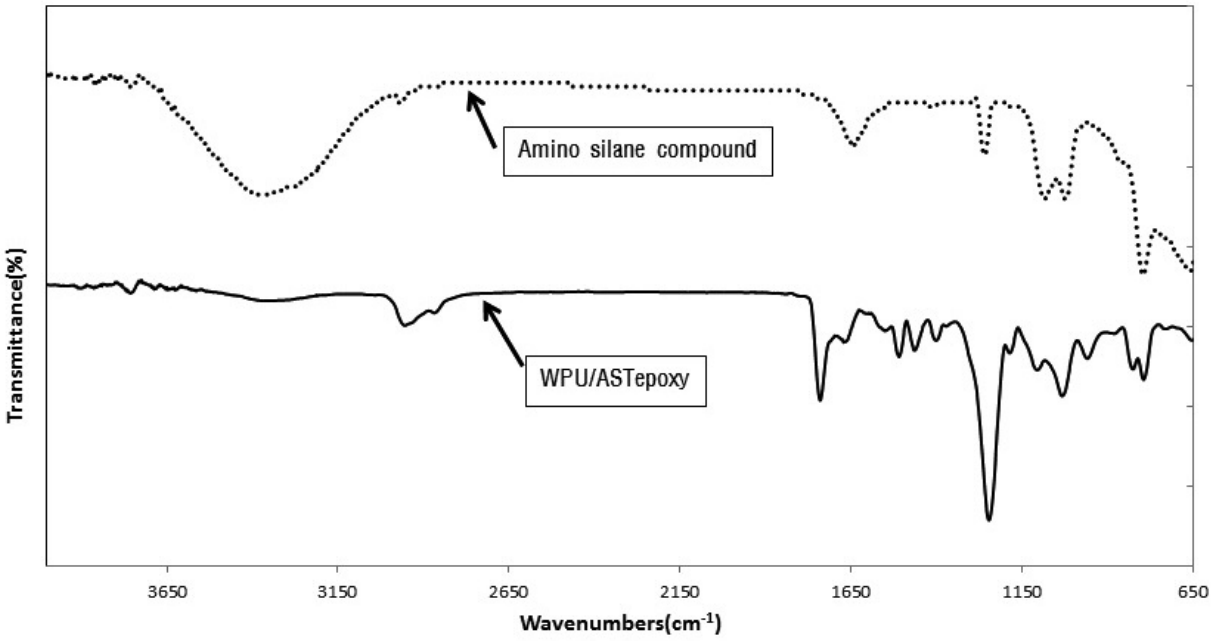


Figure 4. FT-IR spectra of WPU/ASTepoxy hybrid resin and aminosilane compound.

나타나있고 2950cm^{-1} 부근에 C-H stretching peak가 나타나 있으며, 특히 Si-O-Si stretching vibration에 기인하는 특성 peak가 1080cm^{-1}, 1030cm^{-1} 부근에 나타나 있다. 또 aminosilane 화합물을 처리한 epoxy 수지와의 반응에서 생성된 ASTepoxy 수지와 WPU를 blend한 hybrid 수지의 spectrum에서는 폴리우레탄의 특성 흡수 band인 1740cm^{-1} 부근에 C=O stretching peak와 1530cm^{-1} 부근에 N-H bending peak가 나타나 있고, 3300cm^{-1} 부근에 primary amine의 N-H stretching peak는 상대적으로 감소하였고, 2950cm^{-1}부근의 C-H stretching peak는 상대적으로 강하게 나타나 있으며 1220cm^{-1}

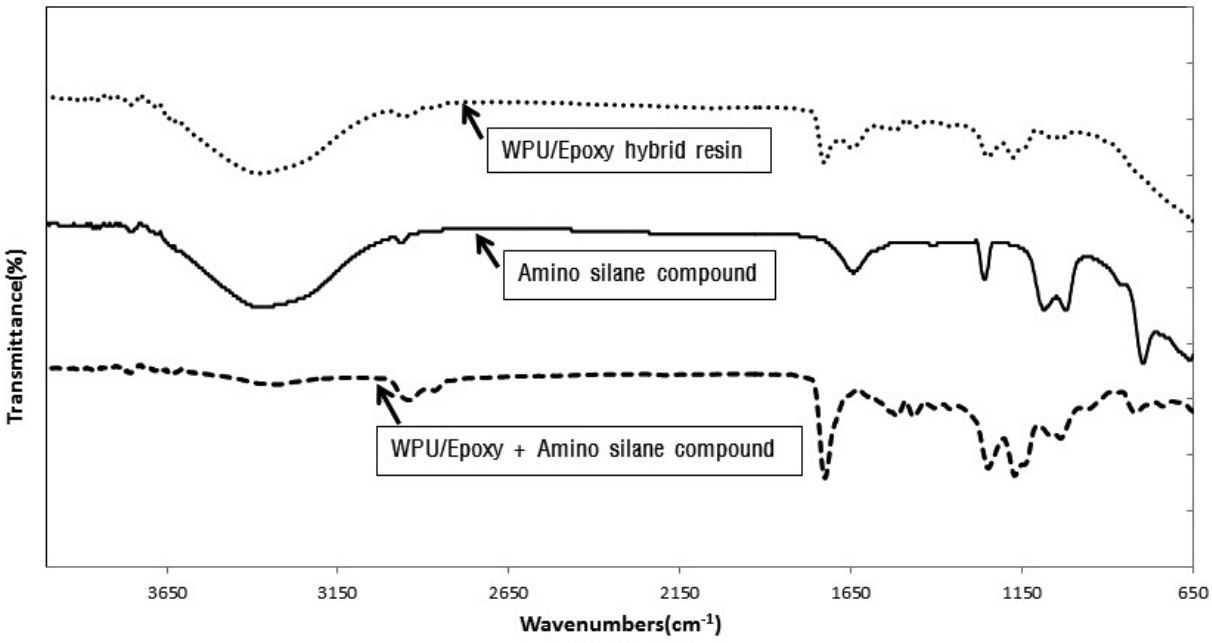
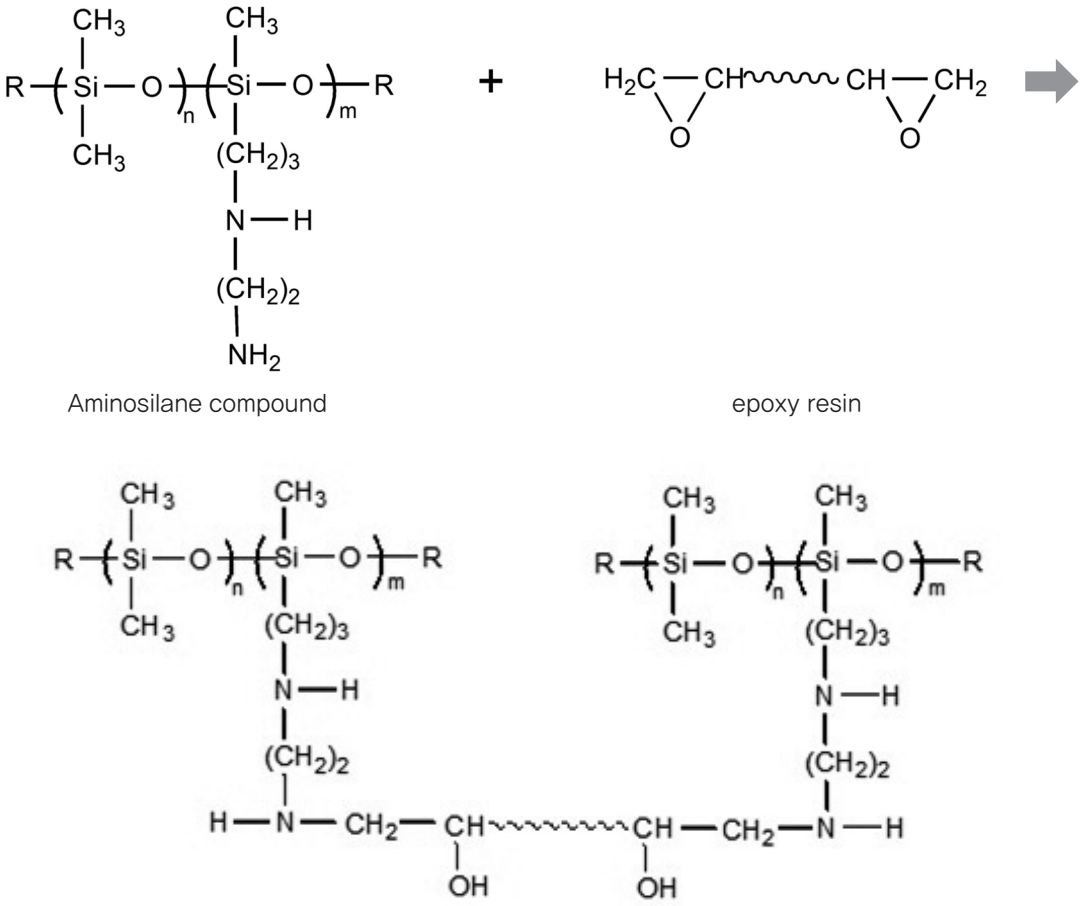


Figure 5. FT-IR spectra of aminosilane compound treated WPU/Epoxy hybrid resin and aminosilane compound.



Scheme Ⅲ. Chemical reaction between aminosilane compound and Epoxy resin.

부근에 N-C-O stretching band가 나타나 있어 aminosilane 화합물을 반응시킨 ASTepoxy 수지와 WPU를 blend한 WPU/ASTepoxy hybrid 수지는 반응이 순조롭게 진행한 것으로 생각된다. 그러나 aminosilane 화합물 처리한 epoxy 수지(ASTepoxy resin)와 WPU와 반응시킨 WPU/ASTepoxy hybrid 수지는 너무 강직(brittle)하여 물성측정을 하지 못하였다. 또 수분산 폴리우레탄/에폭시 하이브리드 수지를 aminosilane 화합물과의 반응시킨 생성물을 film으로 제조하여 분석한 IR-spectrum과 aminosilane 화합물을 Figure 5에 나타내었다. 또 수분산에폭시 수지와 aminosilane화합물과의 화학결합과정을 Scheme Ⅲ에 나타내었다.

Figure 5에서 알 수 있는 바와 같이 수분산 폴리우

Table 4. Properties of WPU/Epoxy hybrid treated with various aminosilane compound concentration

Sample	Tensile strength (kgf/cm^2)	Elongation (%)	100% modulus (kgf/cm^2)
WPU/Epoxy hybrid resin	99.57	189	61.48
WPU/Epoxy hybrid resin +Aminosilane(0.5%)	157.68	598	31.87
WPU/Epoxy hybrid resin +Aminosilane(1%)	145.26	547	35.03
WPU/Epoxy hybrid resin +Aminosilane(3%)	141.93	477	34.12

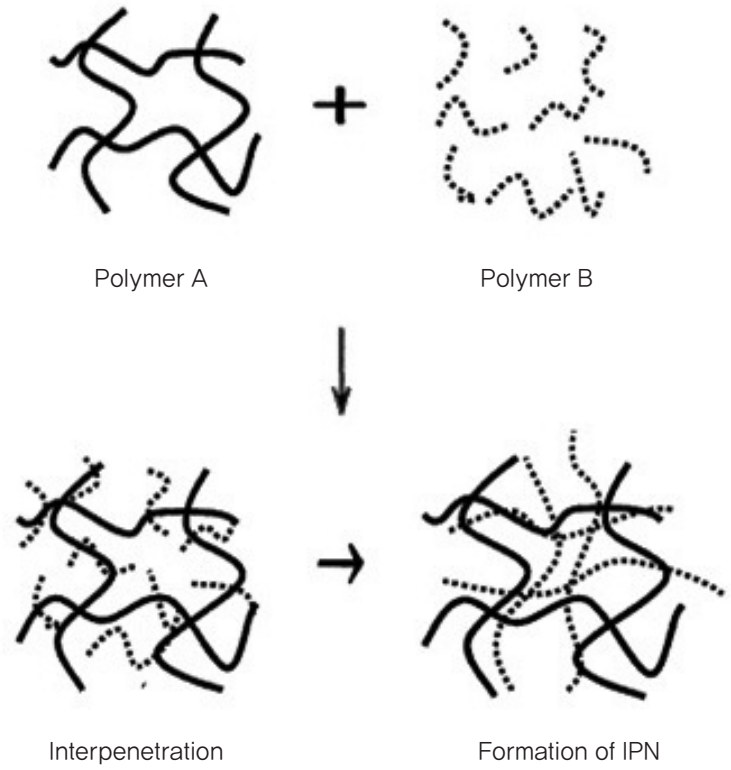


Figure 6. A typical process for the formation of IPN structure.

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 1730cm^{-1} 부근에 C=O stretching peak와 1540cm^{-1} 부근에 N-H bending peak가 비교적 잘 나타나 있음을 알 수 있다. 또 860cm^{-1} 부근에 epoxy group으로 인한 특수band는 없어지고 829cm^{-1} 부근에 phenyl group의 *p*-disubstitution의 in-phase out of-plane hydrogen deformation band가 나타나 있고 1240cm^{-1}, 1035cm^{-1}부근에 -O-C stretching band가 나타나 있다. 1020cm^{-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.

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 반응 시켜 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 ionic center로서는 dimethylol butylic acid를 사용하여 합성하였다.
2. 합성한 수분산 폴리우레탄 수지와 시판 수분산 bisphenol A type의 에폭시 수지의 중량비를 80:20 블랜드하여 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 전문기술개발사업(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. Zhou, B. G. Min, M. K. Lim, K. S. Lee, Y. C. Yu, and J. S. Han, Preparation and Properties of Poly(ethylene terephthalate)(PET)/Polyamide-6(PA6) Alloy Fibers using Epoxy as a Reactive Compatibilizer I, Effect of Epoxy on the Phase Separation of PET/PA6 Alloys, *Textile Coloration and Finishing*, **24**(2), 145(2012).
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. 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).

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).