

PET 필름용 UV 경화 플로로글루시놀계 아크릴레이트 제조 및 물성

최전모¹ · 이은영¹ · 김상용¹ · 조진구¹ · 김백진^{1†} · 이상협² · 김현중³

¹한국생산기술연구원 청정공정센터 그린공정연구부, ²대구가톨릭대학교 자연대학 생명화학과,

³서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학전공

바이오복합재료 및 접착과학 연구실, 바이오매스 기반 바이오소재 연구팀

(2010년 5월 6일 접수, 2010년 6월 14일 수정, 2010년 6월 14일 채택)

Preparation and Properties of UV Curable Phloroglucinol Based Acrylate for PET Film

Jeon-Mo Choi¹, Eun-Young Lee¹, Sangyong Kim¹, Jin-Ku Cho¹, Baekjin Kim^{1†},
Sang-Hyeup Lee², and Hyun Joong Kim³

¹Green chemistry & Manufacturing System Division Team, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Cheon-Ahn, Korea

²Department of Life Chemistry, Catholic University of Daegu, Kyungsan 712-702, Korea

³Lab. of Adhesion & Bio-Composites, Program in Environmental Materials, Research Team for Biomass-based Bio-Materials, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

(Received May 6, 2010; Revised June 14, 2010; Accepted June 14, 2010)

요약: PET 필름은 핸드폰이나 디스플레이 패널, 노트북 등과 같은 산업 전반에 걸쳐 널리 사용된다. 최근 PET 필름 표면에 부착되는 ITO 표면은 높은 연필 경도와 높은 굴절도 등을 필요로 하기에 본 연구에서는 터치패널용 소자에 쓰이는 PET 필름의 코팅소재로 사용하기 위한 코팅소재를 개발하기 위하여 페 TNT로부터 추출한 플로로글루시놀(phloroglucinol)을 이용하여 아크릴과 에폭시 형태의 다관능성 모노머를 합성하였다. 다관능성 모노머는 ¹H NMR과 FT-IR을 이용하여 구조확인을 하였으며, 다관능성 모노머의 화학구조에 따른 광굴절도, 광투과도, 그리고 표면 경도를 평가하였다. 합성된 다관능성 모노머는 연필 경도 1~3 H의 높은 특성을 나타내었으며, 광굴절도는 1.54~1.57, 광투과도는 93% 이상을 나타내었다.

Abstract: Polyethyleneterephthalate (PET) film is widely used in various industrial fields such as mobile phone, display pannel, notebook etc. Recently PET film attached on indium tin oxide (ITO) surface has a role of high pencil hardness, high refractive index etc. So we synthesized two types of multi-functional monomer which are epoxy modified acrylate and unmodified acrylate type using recyclable resource like phloroglucinol, derived from trinitrotoluene. We studied the effect of multi functional monomer's chemical structure on the various properties such as refractive index, optical transmittance, and pencil hardness. We characterized synthesized multi-functional monomer by qualitative analysis through H NMR. We observed that pencil hardness of 1,3,5-triepoxy benzene and 1,3,5-triacrylate benzene they have the range of 2~3 H at high UV dosage of 300 mW. Refractive index appeared the value of 1.54~1.57. Transmittance of all multi-functional monomers has more than 93%.

Keywords: Phloroglucinol based acrylate, UV, PET film, hardcoating, functionality

[†]Corresponding author: Baek-Jin Kim (bjkim@kitech.re.kr)

1. 서 론

소재의 표면 성능과 기능성 향상을 위한 공정으로 코팅기술은 많은 발전을 거듭해 왔다. 코팅이란 제품 표면에 마이크로 두께의 얇은 도막을 형성하여 피도체를 보호하거나 개질함으로써 새로운 물리적 특성을 부여해 주는 기술로, 각 산업분야에서 요구하는 독특한 특성이나 기능을 발현시키기 위한 중요한 수단으로 이용하고 있다. 특히 최근 스마트폰의 대중화와 함께 디스플레이, 광학 부품, 정밀·전자 부품 분야에서 고기능성 코팅 소재에 대한 요구가 증가하고 있다[1-3].

일반적으로 코팅소재는 세라믹 재료와 탄소재료, 유기재료, 그리고 금속재료로 나누어지며, 상업화 되어 있는 대부분의 코팅 조성액은 무기 입자를 포함하고 있는 유기 바인더를 함께 사용하거나 실란 커플링제를 사용하여 유기 용매에 무기물질을 분산시켜 사용한다. 그러나 유기 용제형은 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compound, VOC)의 발생으로 환경 및 인체 건강에 해로운 영향을 미친다[4,5]. 환경과 건강에 대한 관심이 높아짐에 따라 기후변화협약, 바젤협약 및 20세기 후반부터 EU를 중심으로 미국, 일본 등 선진국들은 각종 화학제품에 대하여 유해물질 사용제한 지침과 규약 등을 통해 환경에 유해한 화합물 사용을 직접적으로 금지하거나 환경 친화적 물질 사용을 권장함으로써 간접적인 무역 규제를 실시하고 있는 실정이다. 이에 대응하기 위해 VOC free화를 기반으로 하는 무용제형인 반응 경화형으로 개발이 가속화 되고 있으며, 특히 휘발성 유기화합물 대신 오염물이 발생하지 않는 광원을 이용한 광경화에 관한 연구가 진행되고 있다[6,7]. 광경화형 코팅 소재는 자외선(ultraviolet, UV), 가시광선(visible), 전자선(electron beam, EB) 등의 영향으로 광경화 반응을 일으킬 수 있는 반응기를 가진 다관능성 모노머와 단량체가 가교(crosslink)되거나 중합되는 과정을 말하며 아크릴(acrylate)계나 메타아크릴(methacryla)계의 관능기를 가지고 있는 반응성이 높은 물질이 주로 이용되고 있다. 그 중에서도 특히 자외선 경화는 자외선에 의한 피부의 화상이나 시력 저하 등을 일으킬 위험성, 그리고 오존이 발생하는 등의 문제가 있기 때문에 작업 공간의 안정성 확보가 중요하다. 이러한 단점에도 불구하고 자외선 경화는 열에 의한 경화에 비하여 단시간 경화에 따른 에너지 절약과 생산성 증가, 열에 약한 재료인 플라스틱, 비닐, 종이 등에서도 변형이나 변질이 되는 일 없이 쉽게 경화를 진행할 수 있으며, 100% 고형분으로 응용이 가능해 VOC의 방출이 없으며, 자외선 조사량에 의해서 최종 물성의 조절이 가능하다. 또한, 최근 가열경화, 프라이머경화, 2액경화, 습기 경화 등의 복합 경화 기능을 가진 UV 경

화 소재가 개발 되고 있기 때문에 전기·전자 산업 등 첨단 산업에의 폭넓은 적용이 가능할 것으로 판단된다 [8-14].

또한 이와 더불어 최근 군사기술분야에서는 군이 대량으로 소지하고 있는 폐탄약을 재활용하고자 하는 많은 노력이 시도되고 있다. 지금까지 군에서 폐탄약을 처리하는 방법은 해양투기·야외 소각·기폭 방법에 의한 것이었다. 하지만 탄에 충전된 에너지 방출 물질 또는 반응성 물질 등으로부터 안전성 확보와 환경오염 방지라는 두가지 문제점을 가지고 있으며, 그 처리 비용 또한 상당한 예산을 차지하고 있다[15]. 이러한 폐탄약으로부터 발생하는 플로로글루시놀은 1,3,5 위치에 하이드록시기를 가지고 있어 다관능성 모노머로 제조할 시 가교성이 크고 3차원 구조의 경화물을 조성할 수 있을 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 자외선 경화형 투명 코팅소재를 제조하기 위한 연구로서 “환경 대응형 소재”와 “고성능·고기능성의 코팅소재”에 초점을 맞추어 재생자원인 플로로글루시놀을 이용하여 1,3,5 위치에 있는 하이드록시기에 에피클로로 히드린과 아크릴로일 클로라이드를 반응시켜 자외선 반응성기를 갖는 다관능성 모노머를 합성하였다. FT-IR, NMR로부터 구조를 확인하였으며, PET 필름 위에 코팅 시킨 후 가시광선의 투과도, 굴절도, 그리고 표면 경도를 검토하여 디스플레이, 광학부품, 특히 터치패널(touch panel) 등의 적용 가능성을 검토하였다.

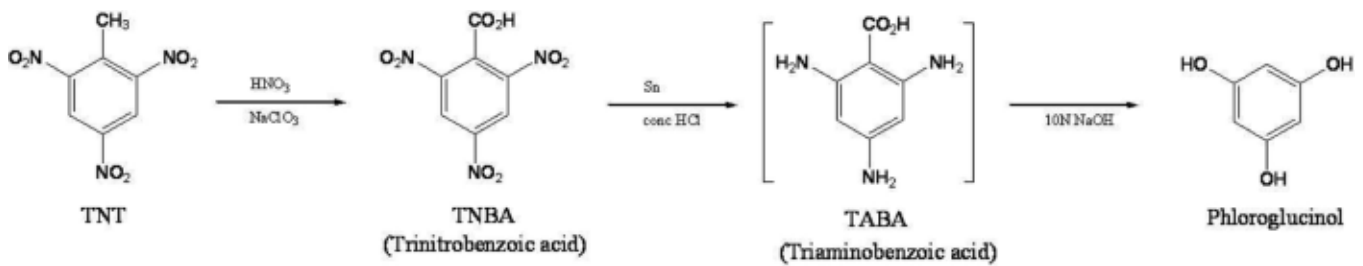
2. 실 험

2.1. 시약

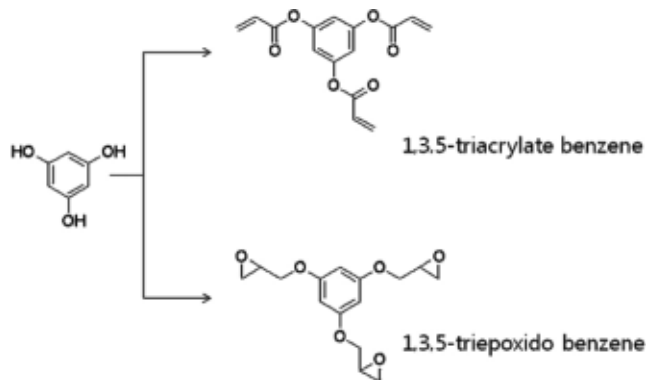
본 연구에서 합성에 사용한 플로로글루시놀, 에피클로로 히드린은 Aldrich 제품을, 아크릴로일 클로라이드는 Wako 제품을 구입하여 정제 없이 사용하였으며 반응시 사용한 유기 용매는 대정화금 제품을 사용하였다. 아크릴로일 클로라이드를 사용하여 1,3,5-triacrylate benzene를 제조하였고, 1,3,5-triepoxy benzene은 에피클로로히드린을 이용하여 합성하였다. 광학특성 및 물리적 특성을 확인해보기 위해 합성한 다관능성 모노머를 코팅한 PET 필름은 코오롱인더스트리(주)의 U33P, U42R을 사용하였다.

2.2. 다관능성 모노머의 합성

Scheme 1에 나타난 바와 같이 일반적으로 폐TNT로부터 접착소재의 중간체인 플로로글루시놀을 합성하기 위하여 TNT의 산화반응, 니트로기의 환원반응, 히드록시기 치환반응의 3단계 경로로 전환 반응을 통하여 얻어질 수 있다[16,17]. 제조방법은 TNT (30 g)를 70% 질산



Scheme 1. Schematic description of the synthesis for phloroglucinol from wasted TNT.



Scheme 2. Schematic description of the synthesis for phloroglucinol based adhesive materials.

용액에 녹이고 NaClO_3 를 천천히 적가한 후 90°C 에서 3 h 동안 반응시켰다. 반응종결 후 생성된 고체를 필터로 거른 후 이 고체를 20% 수산화나트륨 용액에 넣어 녹였다. 이 때 녹지 않고 남아있는 잔여물은 필터로 걸러 제거하고, 남은 용액은 진한 염산으로 중화시켜 재침전을 시켰다. 침전물을 다시 필터로 거르고 오븐에서 건조하여 TNBA를 85% 수율로 얻었다. TNBA (30 g)를 진한 염산에 녹이고 60°C 에서 주석(Sn)을 천천히 적가한 후 100°C 에서 7 h 동안 반응을 진행시켰다. 반응종결 후 녹지 않고 남아있는 고체 잔유물을 필터로 제거하고 걸러진 TABA 용액을 별도의 정제과정 없이 가수분해반응을 수행하였다. TABA 용액에 10 N 수산화나트륨을 넣고 환류 조건에서 20 h 동안 반응을 진행하였다. 반응종결 후 녹지 않고 남아있는 고체 잔유물을 필터로 제거하고, 걸러진 용액에 염화나트륨을 투입한 후 에테르(diethyl ether)를 이용하여 반응용액으로부터 생성물을 추출하였다. 생성물이 추출된 에테르용액은 MgSO_4 로 수분을 제거한 후 에테르를 증류시켜 고체상의 플로로글루시놀을 60% 수율(TNBA 기준)로 얻었다. 본 실험에 사용한 시약은 상용화된 플로로글루시놀을 사용하여 scheme 2에 나타난 바와 같이 1,3,5-triacrylate benzene과 1,3,5-triepoxy benzene을 각각 합성하였으며 자세한 합성방법은 다음과 같다.

2.2.1. 1,3,5-triacrylate benzene의 합성

질소 분위기 하에서 3구 플라스크에 플로로글루시놀 1 g과 트리에틸아민 3.34 ml를 넣고 0°C 를 유지하기 위해 반응 시간 동안 얼음중탕으로 냉각하였다. 용매인 THF를 15 ml 첨가 후 아크릴로일 클로라이드 1.97 ml를 THF 5 ml에 희석하여 dropping하고 150 min 간 교반하였다. 그 후 CHCl_3 를 이용하여 필터하고 용매를 증발시켜 제거해준 후 water/ CHCl_3 를 이용하여 work-up하여 유기층의 투명한 무채색의 점도성 액체를 획득하였다. 획득한 점도성 액체를 Hexane : EA = 2 : 1 비로 하여 컬럼을 실시하여 최종 화합물을 얻었다[Yield : 73.5%].

2.2.2. 1,3,5-triepoxy benzene의 합성

질소 상태 하에서 3구 플라스크에 플로로글루시놀 1 g과 수산화칼륨 2.8 g을 DMSO 20 ml를 용매로 하여 45°C 를 유지한 상태에서 에피클로로 히드린(9 eq + 3 eq) 7.53 ml를 넣고 18 h 동안 교반을 실시하였다. 반응종결 후 메틸렌 클로라이드를 이용하여 필터하고 water/ether로 work-up 후 증발시켜 용매를 제거한다. 이를 톨루엔 : 아세톤 = 8 : 1로 하여 컬럼을 실시하여 투명한 노란색 점도성 액체를 얻었다[Yield : 65.5%].

2.3. 코팅

합성한 다관능성 모노머의 광경화 과정은 리트젠(주)의 LZ-I404/U402RCH로 conveyor형식의 자외선 경화시스템을 사용하였으며 광의 세기는 100, 200, 300 mW/cm^2 범위로 변화시켜 가며 실시하였다. 실제 sample이 받는 광량을 측정하기 위하여 UV Power Puck II로 UV의 광량을 측정하였으며, 1,3,5-triacrylate benzene의 다관능성 모노머는 2,4,6-trimethylbenzoyl diphenyl phosphine oxide (TPO), 1,3,5-triepoxy benzene의 다관능성 모노머는 Irgacure 250을 광개시제로 하여 광개시제의 양은 2.0 wt%로 고정하였다. PET 필름 위에 일정한 두께로 코팅하기 위하여 코팅 bar 4, 8, 10 μm 를 사용하였다.

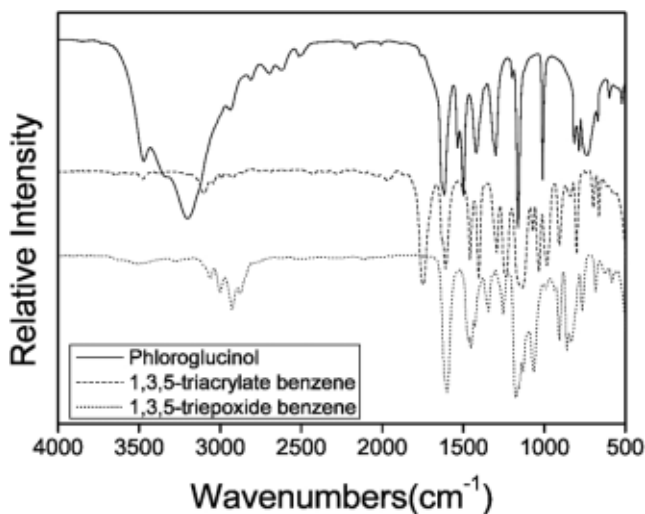


Figure 1. FT-IR spectra of multi-functional monomer by using KBr pellet and ATR at room temperature.

2.4. 기기 및 측정

합성 여부 분석을 위한 ¹H-NMR spectra는 Bruker사의 DRX 300을 CDCl₃를 용매로 하여 측정하였으며, FT-IR spectra는 Sensir technologies사의 IlluminateIR을 사용하여 KBr과 ATR방법을 사용하여 측정하였다. 굴절도는 Metricon사의 2010/M prism coupler, 광투과도는 perkin elmer사의 precisely LS55를 이용하여 400~750 nm의 가시광선 범위에서 측정을 실시하였다. 표면경도 측정을 위해 ASTM D3363-05에 따라 연필 경도 측정기 CKH-112를 이용하여 1 kg하중 하에서 실험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. UV경화용 코팅소재의 합성 및 분광분석

합성된 자외선 경화형 다관능성 모노머에서 촉매를 제거한 후 특성 구조를 확인하기 위해 FT-IR을 측정하고 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 아크릴 형태 다관능성 모노머의 경우 트리에틸아민이 친핵체로 작용하여 플로로글루시놀의 하이드록시기에 아크릴레이트를 치환시켰다. 아크릴레이트의 특성피크인 C=O 피크를 1,750 cm⁻¹에서, C=C 피크는 1,640 cm⁻¹에서 각각 확인할 수 있었다. 또한 C-O-C 피크는 1,220 cm⁻¹ 부근에서 확인되었으며, 965 cm⁻¹에서는 비닐기의 CH₂ 피크가 확인되었다. 에폭시 형태의 다관능성 모노머는 수산화칼륨이 축합반응을 일으켜 활성화된 O-기가 에피클로로 하이드린과 반응하여 에폭시기를 형성하였음을 850~750 cm⁻¹에서 확인할 수 있으며 1,240과 1,035 cm⁻¹에 나타난 피크는 에폭사이드 링의 -O-C 인 것으로 판단된다. 전체적으로 3,600 cm⁻¹ 부근에 해당하는 하이드록

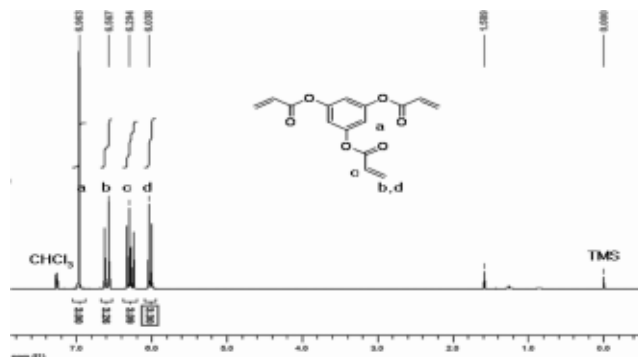


Figure 2. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of 1,3,5-triacrylate benzene.

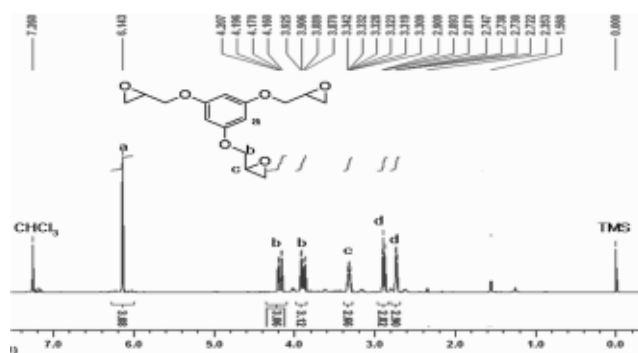


Figure 3. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) spectrum of 1,3,5-triepoxy benzene.

시기의 피크가 사라졌으며, 1,3,5번 위치에 치환되었을 때 활성화 되는 1,600 cm⁻¹의 피크가 활성화 된 것으로 보아 반응하고자 하는 하이드록시기 위치에 각각의 관능기의 합성이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

¹H-NMR에서는 Figures 2, 3에 나타난 대로 6.0 ppm (dd, 3H), 6.2 ppm (m, 3H), 6.5 ppm (dd, 3H), 6.9 ppm (s, 3H)에서 아크릴레이트를, 2.7 ppm (m, 3H), 2.8~2.9 ppm (t, 3H), 3.3 ppm (m, 3H), 3.8~3.9 ppm (dd, 3H), 4.1~4.2 ppm (dd, 3H), 6.1 ppm (s, 3H)에서 에폭시를 각각 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 자외선 경화형 다관능성 모노머가 잘 형성되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. 자외선 경화용 코팅소재의 광학특성

Table 1에 다관능성 모노머의 코팅두께와 빛의 파장에 따른 굴절도를 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이 다관능성 모노머의 코팅 두께가 4, 8, 10 μm로 두꺼워 짐에도 불구하고 굴절도는 1.540~1.575의 범위로 일정함을 확인할 수 있었으며, 빛의 파장이 532, 632.8, 829 nm로 변하였을 때에는 굴절도가 0.01의 미세한 차이가 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 이는 코팅되

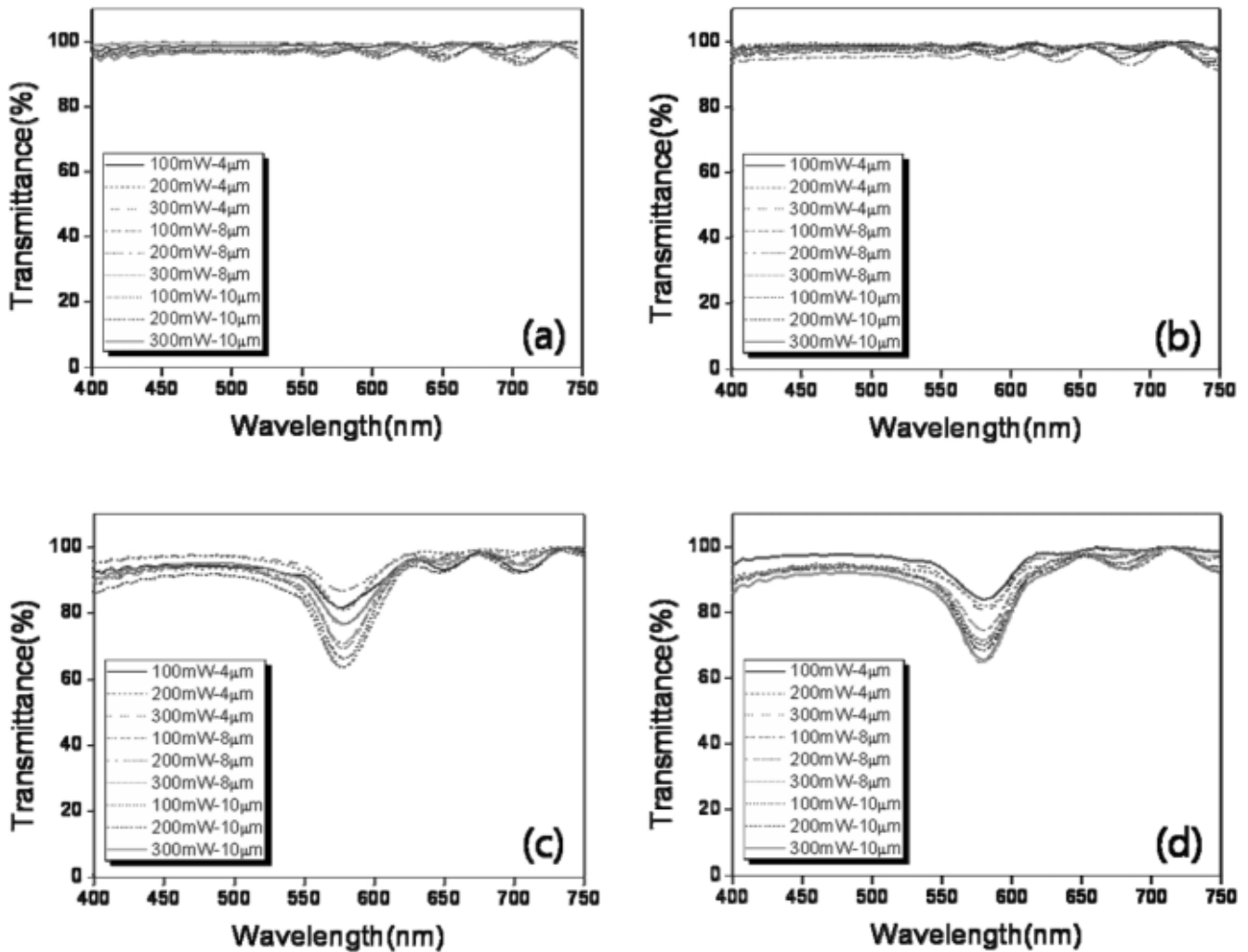


Figure 4. Light transmittance spectra of multi-functional monomer : (a) 1,3,5-triacrylate benzene of 2.0 wt% photo-initiator, (b) 1,3,5-triacrylate benzene of 3.0 wt% photo-initiator, (c) 1,3,5-triepoxy benzene of 2.0 wt% photo-initiator, and (d) 1,3,5-triepoxy benzene of 3.0 wt% photo-initiator.

Table 1. Photo-refractive index of synthesis multi-functional monomer at contents of photo-initiator 2.0 wt%

Sample		532 nm	632.8 nm	829 nm
Reference	Base	1.6817	1.6668	1.6539
1,3,5-triacrylate benzene	100 mW-10 μm	1.5664	1.5543	1.5408
	300 mW-4 μm	1.5754	1.5659	1.5576
	300 mW-8 μm	1.5742	1.5641	1.5594
	300 mW-10 μm	1.5741	1.5527	1.5553
1,3,5-triepoxy benzene	100 mW-10 μm	1.5714	1.5673	1.5602
	300 mW-4 μm	1.5757	1.5700	1.5611
	300 mW-8 μm	1.5737	1.5699	1.5614
	300 mW-10 μm	1.5720	1.5677	1.5611

지 않은 PET 필름에서도 관찰되는 것으로 보아 빛이

통과하는 물질에 의한 영향이라기 보다는 빛의 파장변화로 인한 현상으로 판단된다. 또한 Figure 4(a)~4(d)에 나타난 광투과도 결과로부터 아크릴 형태의 다관능성 모노머는 93% 이상의 광투과도를, 에폭시 형태의 다관능성 모노머는 85% 이상의 광투과 특성을 가지고 있는 것을 확인하였으며, 에폭시 형태의 다관능성 모노머는 경화시 푸른 빛을 띄게 되는데 그로 인해 576 nm의 파장에서 흡수피크가 나타난 것으로 판단된다. 위의 결과로부터 합성된 다관능성 모노머의 광학 특성은 경화시 광개시제의 함량이나 자외선 조사 세기에 별 영향을 받지 않음을 확인할 수 있었다.

3.3. 자외선 경화용 코팅소재의 표면 경도

Figure 5에 다관능성 모노머의 코팅두께와 자외선 세기에 따른 표면경도 특성을 나타내었다. Figure 5의 (a)

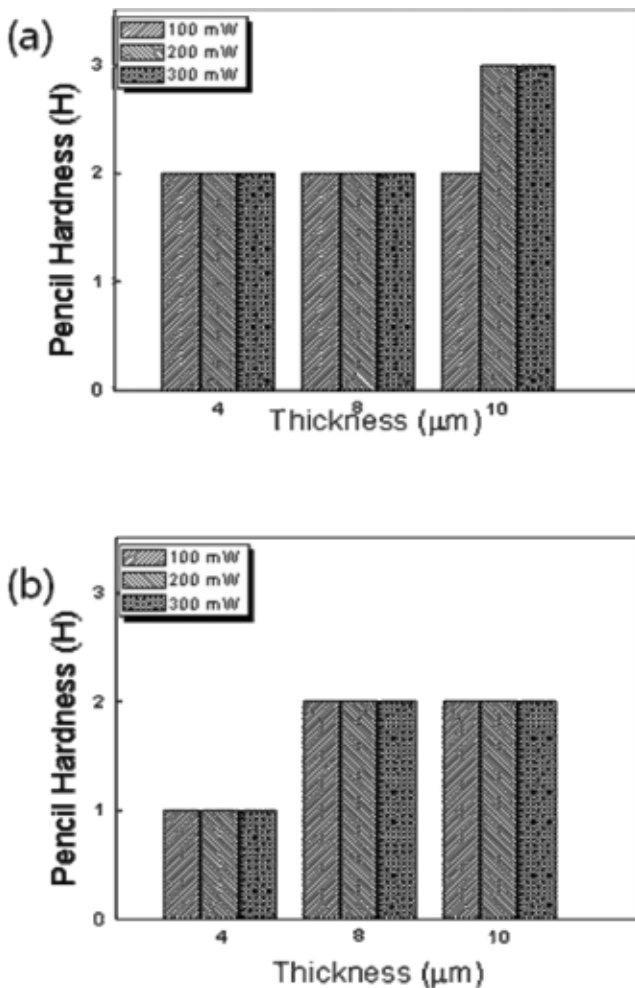


Figure 5. Pencil hardness results of synthesis multi-functional monomer: (a) 1,3,5-triacrylate benzene, (b) 1,3,5-tri-epoxide benzene.

결과에서 볼 수 있듯이 아크릴레이트 형태의 다관능성 모노머는 4와 8 μm에서 2H의 표면 경도를 나타냄을 확인할 수 있었으며, 특히 10 μm에서 자외선 조사 세기가 200, 300 mW일 때 3H의 높은 표면 경도를 나타냄을 확인할 수 있었다. 이는 아크릴레이트 형태의 다관능성 모노머는 자외선 조사 세기가 강해질수록 표면 경도가 증가하고, 코팅 두께가 두꺼워짐에 따라 가교 밀도가 높아지기 때문인 것으로 판단된다. 에폭시 형태의 다관능성 모노머는 100, 200, 300 mW의 자외선 조사 세기에 상관없이 4 μm에서 1H, 8, 10 μm에서 2H의 표면 경도를 나타내는 것을 Figure 5의 (b)에서 확인할 수 있었다. 에폭시의 경우, 아크릴레이트와 동일한 가교밀도를 갖기 위해서는 8 μm 이상의 코팅 두께가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

폐기처분해야 하는 TNT로부터 플로로글루시놀을 합성하고 이를 기초로 하여 자외선 경화 코팅소재의 필수 구성물로 코팅제의 기본 골격을 이루는 신규 반응성 다관능성 모노머를 합성하였다. 아크릴레이트, 에폭시의 관능기를 가진 3관능성 모노머는 개시제와 배합하여 자외선 경화 코팅소재로서의 가능성을 보였다. 아크릴 형태의 다관능성 모노머의 경우 코팅두께와 상관없이 93% 이상의 광투과도와 1.540~1.575의 일정한 광굴절도를 보여 우수한 광학적 특성을 나타내었고, 최대 3H의 높은 표면 경도를 나타내는 것을 보아 코팅용 소재로서의 가능성을 보였다. 하지만 에폭시 형태의 다관능성 모노머는 광학특성에 있어서 코팅 두께나 자외선 세기에 영향을 받지 않고 우수한 광학 특성을 보이는 것으로 확인되었으나, 물리적 특성에 있어서 코팅 두께에 영향을 받는 것으로 사료된다. 이상의 결과로부터 자외선 경화용 투명 코팅소재로의 응용을 비롯하여 아크릴과 에폭시 이외에 여러 관능기를 도입하여 정밀성이 요구되는 산업 및 의료 분야에서의 적용이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행하였습니다.

참 고 문 헌

1. M. Braithwaite, "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", SITA Technology, London (1991).
2. S. P. Pappas, "Radiation Curing", Plenum Press, New York (1992).
3. J. M. Cheon, B. Y. Jeong, S. T. Oh, T. K. Kim, and J. H. Chun, *Adhesion and Interface*, **11**, 35 (2010).
4. T. Doba, *Journal of adhesion society of Japan*, **35**, 521 (1999).
5. S. J. Jeon, W. Kim, J. J. Lee, and S. M. Koo, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **17**, 580 (2006).
6. Y. C. Kim and B. H. Lee, *Adhesion and Interface*, **10**, 191 (2009).
7. Y. S. Lee, E. S. Lee, and J. K. Ha, *Adhesion and Interface*, **11**, 9 (2010).
8. M. J. Moon, J. H. Park, G. D. Lee, C. S. Suh, and J. R. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **2**, 175 (1991).
9. R. Mehnert, A. Pincus, I. Jnorsky, R. Stowe, A. be-

- rejka, "UV & EB Curing Technology & Equipment", John Wiley & Sons, New York (1998).
10. M. Ghaemy, S. Bekhradnia, and M. Heidaripour, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 983 (2008).
 11. S. Lee and S. H. Jin, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, **26**, 467 (2009).
 12. S. Zollner, *Proceedings radtech Europe*, **99**, 591 (1999).
 13. R. Müller, *Proceedings radtech Europe*, **99**, 591 (1999).
 14. H. S. Do, Y. J. Park, S. Kim, D. H. Lim, and H. J. Kim, *Prospect. Ind. Chem.*, **7**, 14 (2004).
 15. B. S. Park, *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **12**, 1201 (2006).
 16. A. R. Mitchell, M. D. Coburn, R. D. Schmidt, P. F. Pagoria, and G. S. Lee, *Thermochim. Acta*, **384**, 205 (2002).
 17. W. H. Lee, J. S. Kim, and S. C. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30**, 3105 (2009).