「접착 및 계면」
논문(original article)
제3권 (제2호), 2002

수분산 폴리우레탄 제조시 최적 사슬연장 조건과 입도 변화에 관한 연구

공 현 철 · 전 영 국 · 정 인 우 · 김 중 현†

Optimum Chain Extension and Change of the Average Particle Size of Aqueous Polyurethane Dispersion

H. C. Kong, Y. K. Jhon, I. W. Cheong, and J. H. Kim†

요 약

자가유화방식의 수분산 폴리우레탄의 경우, 이온성 그룹이 포함된 프리폴리머를 중화시켜 수분산시킨 후 분자량을 증가시키기 위해 사슬연장을 하게 된다. 본 연구에서는 아민계 사슬연장제를 사용하여 사슬연장 시 연속상의 pH의 변화를 관찰하였으며, 이온성 그룹의 함량, 사슬연장제의 사슬 길이와 투입 속도 등과 같은 공정 변수에 따른 최적의 사슬연장 정도와 사슬연장 시 평균 입도 변화를 분석하였다. 투입되는 사슬연장제의 농도가 증가함에 따라서 연속상의 pH가 증가하게 되고, 사슬연장 정도에 따른 pH 변화곡선의 변곡점으로부터 최적의 사슬연장제 함량을 결정하였다. 사슬연장제 투입 속도에 따른 평균 입도 크기 변화의 경우, 초기 사슬연장전의 평균 입자 크기는 거의 비슷하다가 최종 사슬연장이 끝난 후에 사슬연장제 투입 속도가 빠른 쪽의 평균 입도 크기가 증가한다는 사실이 관찰되었다. 이온성 그룹의 함량이 증가할 수록 친수성기의 농도가 증가하므로 평균 입도 크기는 감소한다. 사슬연장제의 사슬 길이의 영향이 최적의 사슬연장 정도를 결정하는 데 큰 영향은 미치지 않고, 사슬의 길이가 긴 아민류를 사용하였을 시 입자와 입자 사이에서 사슬연장 반응을 통해 입자의 크기가 크게 증가하는 경향이 관찰되었다.

ABSTRACT

In the synthesis of water-based polyurethane using self-emulsification process, after being neutralized, polyurethane pre-polymers containing ionic pendant groups are dispersed by simple convective mixing. Preparation of dispersion is followed by chain extension reaction, which is considered as important step for growth of the molecular weight of polyurethane. In this work, pH variations in the aqueous phase were monitored during the chain extension process in the presence of water-soluble diamines. The optimum degree of chain extension and the average particle size in the polyurethane dispersions were examined with

• 2002년 1월 7일 접수(received), 2002년 3월 15일 채택(accepted)
• 연세대학교 화학공학과 기능성 초미립자 공정연구실(Nanosphere Process and Technology Laboratory, Department of Chemical Engineering, Yonsei University)
†주저자(Corresponding author): e-mail: jayhkim@yonsei.ac.kr

varying ionic pendent group contents, type of chain extenders, and feed rate of chain extenders. The initial pH value in the aqueous phase linearly increased and the optimum chain extension point could be obtained from the intersection of two linear lines having different slopes. All average particle sizes before chain extension reaction were almost same, however, the final average particle size increased as feed rates of chain extenders increased. In addition, as the ionic pendant group contents increased, the particle size decreased since the hydrophilicity and hydrodynamic volume increased. As carbon numbers of the chain extenders increased, the final particle size increased significantly. From the results, it was concluded that the chain extension reaction took place among the particles not only in a particle.

KEYWORDS : CHAIN EXTENSION REACTION, IONIC PENDENT GROUP, TYPE OF CHAIN EXTENDER, AVERAGE PARTICLE SIZE, POLYURETHANE DISPERSION

1. 서 문

폴리우레탄은 1937년 독일의 Otto Bayer와 공동 연구자들에 의해 개발된 이후 지금까지 꾸준한 연구, 개발을 통해 탄성체의 대명사로 자리 잡았다. 또한, 폴리우레탄은 내화학약품성, 내마모성, 강인성, 유연성, 내구성 등 우수한 물성을 가지고 있어서 매우 광범위하게 사용되는 중요한 고분자 재료 중의 하나이다.[1-4]

현재 제조되는 폴리우레탄은 대부분 유기용제로부터 얻어지는데 유기용제의 사용으로 인한 휘발성 유기용제(VOC)로 인한 작업시 유해성과 조업자의 안전성 등이 크게 문제가 되고 있다. 아울러 세계적으로 WTO 및 Green Round 등 오존 발생의 촉매와 환경 오염의 주원인으로 작용하는 VOC를 근본적으로 규제하기 위한 여러 가지 관련법이 제정되어 2003년 이후부터는 이러한 유기용제를 포함하는 소재를 제조하여 판매하는 것이 사실상 어려운 형편이다. 이에 미국, 유럽 등지에서는 폴리우레탄 소재의 수성화 또는 수분산화 연구를 꾸준히 진행하여, 유기 용제형 폴리우레탄 수지와 같이 우수한 물성을 가지면서도 환경 친화적인 제품을 개발, 많은 부분이 상업화 단계에 와 있다. 수분산 폴리우레탄은 폴리우레탄 입자가 연속 수상매체에 분산된 콜로이드 계를 말하며, 무독성, 불연성 및 휘발성 유기용매를 사용하지 않는다는 환경 친화적인 특징들로 인해 섬유, 피혁, 종이, 고무 등과 같은 유연한 재료와 목재, 유리섬유 등에 사용되는 접착제 및 코팅제로 폭넓게 사용되고 있다.[5-8]

이외에, 이소시아네이트 그룹(-NCO)으로 종결된 프리폴리머(prepolymer)의 사슬연장이 수분산 후 이루어지므로, 프리폴리머의 점도를 희석제로 감소시키지 않고도 원하는 수준의 분자량을 제어하는 것이 가능하다. 또한 낮은 점도의 프리폴리머는 합성시 반응 온도 제어 및 흐름성질이 좋으며 수분산시 우수한 콜로이드 안정성과 수십 나노 크기의 작은 입도 크기를 가진다.[9-12]

일반적으로 수분산 폴리우레탄은 디이소시아네이트(diisocyanate)와 폴리올(polyol) 또는 다이올(diol), 사슬연장제(chain extender) 등이 주원료로 사용된다. 사슬연장제로는 다이아민(diamine)과 다이올(diol) 등이 사용된다.[13]

아세톤 공정의 경우, 희석제로 아세톤이나 메틸에틸케톤(MEK) 등을 희석제로 이용하고, 별도의 유화제를 사용하며 homomixer 또는 homogenizer 등 고속 교반기를 사용하여, 강한 전단응력을 가하여 벌크(bulk)상의 프리폴리머를 입자 형태로 제조하게 된다. 사용된 희석제는 수분산 공정이 끝난 후 회수하게 된다. 통상 아세톤 공정에서는 에틸렌글리콜(ethylene glycol)이나 1,4 부탄다이올(1,4-butane diol) 등의 사슬연장제가 사용되며, 수분산하기 전에 사슬연장을 하게 된다.[14-16]

자가 유화 공정의 경우, 프리폴리머 제조시 카르복실기(-COOH)나 술폰화기(-OSO_3-) 등을 가진 이온성 그룹을 도입하여 반응시키고, 트리에틸아민(triethylamine, TEA) 등의 3차 아민으로 중화시킨 후, 수분산하여 입자를 제조한다. 입자 제조 후, 다이아민계의 사슬연장제를 사용하여 사슬연장 반응을 진행하게 되는데, 이는 다이올과 다이아민의 이소시아네이트에 대한 반응성 차

이에 기인한다. 선형성 디이소시아네이트인 이소포론디이소시아네이트(isophorone diisocyanate, IPDI)의 경우, 식 (1)과 같은 반응성 정도를 가진다.[13]

aliphatic NH_2 > aromatic NH_2 > primary OH > water > secondary OH > tertiary OH > phenolic OH > COOH (1)

따라서, 수분산 후 다이올계의 사슬연장제를 사용하여 사슬연장할 경우, 반응성 차이로 인해 반응이 제대로 진행되지 않으므로, 통상 아민계의 사슬연장제를 사용한다. 자가 유화 공정의 경우, 프리폴리머의 낮은 분자량으로 인해, 점도를 감소시키기 위해 사용되는 유기 용제의 사용이 필요 없는 장점이 있다.

앞에서 언급한 바와 같이 사슬연장 공정은 수분산 폴리우레탄의 분자량을 증가시키기 위해서 사용되는 매우 중요한 공정이나 이에 대한 체계적인 연구 결과나 문헌은 비교적 적다. 본 연구에서 사슬연장 공정에 영향을 미치는 이온성 그룹의 함량, 사슬연장제의 종류 등의 공정 변수에 대해 최적 사슬연장에 미치는 영향과 사슬연장시 평균 입도 크기 변화를 분석하였다.

2. 실 험

2.1. 재 료

폴리올은 polyhexamethylene adipate ($\overline{M_n}$ = 200050 g/mol, OH number = 562: Acid number < 0.5)을 120℃의 진공오븐에서 6시간 이상, 수분가를 0.01% 미만으로 정제하여 사용하였고, 이소시아네이트는 선형 이소시아네이트인 isophorone diisocyanate (IPDI, Bayer Co., U. S. A.)를 사용하였다. 이온성 그룹으로는 2,2-bis (hydroxymethyl) propionic acid (DMPA, Sigma-Aldrich Co., U. S. A.)를 사용하였고, DMPA를 녹이기 위한 용제로 N-methyl-2-pyrroidone (NMP, 99+%, Sigma-Aldrich Co., U. S. A.)를 소량 사용하였으며, 사슬연장제로는 ethylene diamine (EDA, Sigma-Aldrich Co., U. S. A.), diaminobutane (DAB, Sigma-Aldrich Co., U. S. A.)와 1,6-hexane diamine (HDA, Sigma-Aldrich Co., U. S. A.)을 사용하였다. 중화제로는 triethylamine (TEA, Sigma-Aldrich Co., U. S. A.)를 사용하였으며, 이온이 제거된 삼차 증류수 (double-distilled and deionized water)를 사용하였다. 또한, 모든 원료에 대해 진공 오븐을 사용하여 수분을 완전히 제거한 후에 실험을 진행하였다.

2.2. 실험장치

본 실험에서는 두개로 분리된 유리 반응기를 직접 연결하였다. 위쪽의 프리폴리머 반응기는 500 mL 이중 자켓 유리 반응기로 반달형 타입의 임펠러와 온도계, 질소를 주입 할 수 있도록 하였고, 순환형 항온조로 온도를 유지하였다. 이 반응기는 프리폴리머의 합성에 이용된다. 밑쪽의 분산 반응기는 1 L의 4구 둥근 플라스크로 이루어졌고 항온조로 온도를 유지시켰다. 두 반응기는 직경이 10 mm인 관으로 연결되어있고, 프리폴리머가 이송되며 온도가 떨어져 점도가 증가되는 것을 막기 위해 실리콘 히터로 분산시 70℃를 유지하였다.

프리폴리머 반응기에 폴리올을 넣고 80℃에 맞춘 후 적정량의 IPDI를 투입하고 2.5시간 동안 반응시킨다. 다음에 NMP로 녹인 DMPA용액을 같은 온도에서 1.5시간 동안 반응시킨다. 반응은 이론상으로 이소시아네이트의 종결이 시작될 때까지, 즉, NCO로 종결된 프리폴리머를 얻을 때까지 진행시킨다. 프리폴리머의 COOH그룹을 중화시키기 위해 60℃에서 TEA를 투입한다. 25분 후에 프리폴리머를 DDI-Water가 있는 반응기로 이송시킨다. 분산시 교반 속도는 1000 rpm, 온도는 50℃으로 고정하였다. 다음으로 수분산이 안정화되었을 경우에 사슬연장 반응을 진행하는데 micro-syringe정량 펌프를 이용하여 사슬연장제를 주입한다. 점도 변화에 따른 이송 시간 변화를 없애기 위해 N_2 gas로 압력을 조절하여 이송 시간을 일정하게 조절하였다.

2.3. 분 석

본 실험에서 합성한 수분산 폴리우레탄의 분석에 있어 분산상의 입도 변화는 dynamic light scattering (DLS, Zeta plus BI-9000, Brook-

haven Instruments Co., U. K.)를 이용하여 분석하였다. 측정시 온도는 25℃였으며, laser source의 평균 count rate은 200~1000 Kcps를 유지하였다. 최적의 사슬연장 정도를 측정하기 위해 사슬연장시 연속상의 pH변화를 분석하였다. 프리폴리머가 수상에 분산된 후 사슬연장시 연속상의 pH변화는 pH meter (HI 8314 membrane pH meter, HANNA Instruments Co., Germany)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 사슬연장제 투입 속도에 따른 pH 변화

사슬연장 중 사슬연장제 투입 속도에 따른 수상의 pH변화를 Figure 1에 나타내었다. 수용성 아민계 사슬연장제의 경우 농도가 증가함에 따라서 수상의 pH가 증가하게 된다. 적절한 양의 사슬연장제가 프리폴리머의 양말단에 존재하는 이소시아네이트 그룹과 반응하는 경우, 투입속도에 따라 pH 변화는 일정한 기울기를 가지게 된다. 과잉의 사슬연장제가 투입될 경우, 수상의 다이아민의 농도는 급격히 증가하게 되고, 이때 기울기의 변화가 생긴다. 이와 같은 pH의 기울기 변화를 통해 최적의 사슬연장제 투입량, 즉, 최적 사슬연장 정도를 결정할 수 있다. 과잉의 사슬연장제 사용시 발생되는 물성 저하는 이미 보고된 바 있다.[17]

pH범위는 초기 사슬연장전 수상의 pH인 7.6에서 사슬연장 반응이 종결될 때까지 서서히 증가하였다. 순수한 물에 EDA를 투입하면 pH는 7.0에서 13.0의 범위에서 선형적으로 증가한다. 일정하게 변화하는 사슬연장 정도에 따라 변화하는 pH의 경사도를 관찰하였다. 이 같은 사실은 사슬연장 반응이 다음의 3단계로 나뉘어 진다는 것을 제안하게 해준다.

1단계 사슬연장제의 확산 단계이다. 수상에 있는 사슬연장제가 폴리우레탄 입자 표면으로 확산되는 단계이다.

2단계 사슬연장제의 평형 단계이다. 입자의 내부 또는 표면의 NCO그룹이 사슬연장제와 반응하여 수상의 사슬연장제의 농도가 일정하게 유지되는 단계이다.

3단계 사슬연장제의 농도가 증가하는 단계이다. 반응할 잔여 NCO가 부족하게 됨에 따라 수상에 존재하는 사슬연장제의 농도가 증가하게 된다. 그러므로, pH 곡선의 변곡점이 최적의 사슬연장 정도라는 것을 의미한다.

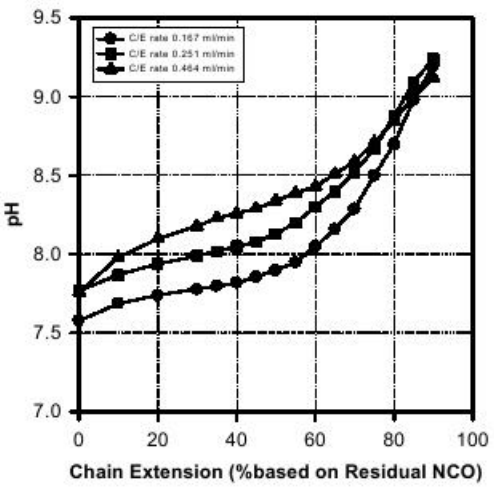

Figure 1. pH variations with varying the feed rate of chain extender during the chain extension reaction.

3.2. 사슬연장제 투입 속도에 따른 입도 크기 변화 및 최적 사슬연장 정도

Figure 2-1과 Figure 2-2의 그래프에서는 사슬연장제 투입 속도에 따른 입도 크기와 최적 사슬연장 정도를 나타내었다. Figure 2-1에서는 평균 입도 크기를 초기(0%)에서 최종(80%)까지 나타내었다. 초기 사슬연장전의 평균 입도 크기는 거의 비슷하다. 그러나 사슬연장이 진행되면서 사슬연장제의 투입 속도가 빠른 쪽의 평균 입자 크기가 증가한다는 사실을 확인하였다. Figure 2-2에서는 사슬연장 동안에 시간이 지남에 따라 입자 크기가 증가한다는 사실과, 특히 사슬연장제의 높은 주입 속도에서 평균 입자 크기가 급격히 증가한다는 사실을 보여준다. 또한 사슬연장제의 투입 속도가 증가할수록 최적의 사슬연장 정도도 60%에서 70%로 증가한다. 위와 같은 실험 결과를 통해 고형분 함량이 비교적 높은 (~40%) 수분산 폴리우레탄의 경우, 사슬연장 반응이 다음의 두 가지의 반응 메커니즘으로 이루어짐을 의미한다. (1) 사슬연장 반응이 한 개의 입자 내에서만 이루어지는 경우와 (2) 사슬연

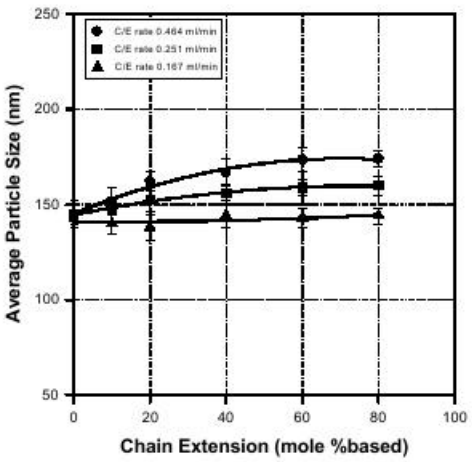

Figure 2-1. Time-evolution particle size with varying the feed rate of chain extension.

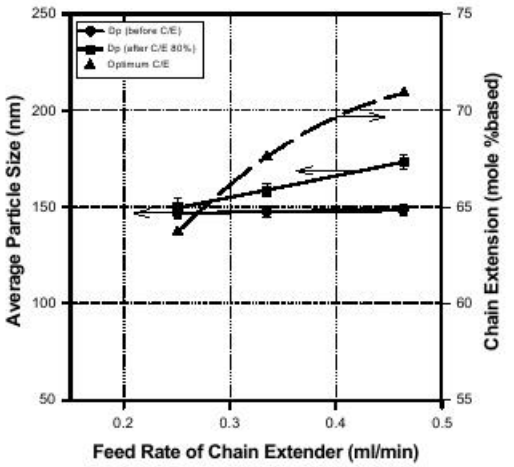

Figure 2-2. The average particle sizes and optimum point of chain extension against feed rate of chain extender.

장 반응이 입자와 입자의 사이에서 이루어지는 경우를 들 수 있다. 사슬연장 반응이 입자와 입자의 사이에서 이루어지는 경우 사슬연장제의 농도가 증가함에 따라 입자간에 응집이 가속화되어 평균 입도 크기가 증가함을 알 수 있다.

3.3. DMPA 함량에 따른 입도 크기 변화 및 최적 사슬연장 정도

대부분의 고분자 물질과 같이 일반적인 폴리우레탄은 물에 분산되지 않으므로, 적절한 유화제와 강한 전단력을 가하여 NCO기로 종결된 소수성 폴리우레탄 프리폴리머를 유화시키거나 분산시킬 수 있다. 그러나, 이러한 방법으로 얻어진 분산상은 입자크기가 크고, 저장안정성이 떨어진다. 그러므로, 수성매체에서 분산하기 전에 어떤 종류의 친수성기를 가지게 하는 것이 필수적이다. 일반적으로 폴리우레탄 구조 안에 이온성 기나 친수성 폴리에테르 사슬을 도입한다. 주사슬에 이온성 기를 포함하고 있는 폴리우레탄들을 이오노머(ionomer)라 하는데 양쪽성 음이온기나 양이온기, 둘 다 폴리우레탄 이오노머의 제조에 유용하게 사용된다. 이온성 기는 본질적으로 친수성이며, 내부적으로 유화제의 역할을 한다. 그러므로, 폴리우레탄 이오노머는 적당한 조건 하에서 스스로 분산상을 유지할 수 있다. 본 실험에서는 카르복실 그룹을 가진 음이온 pendent를 사용하여 전기적 이중층을 형성하여 수상에서 안정하게 분산될 수 있는 메커니즘을 도입하였다. Figure 3-1과 Figure 3-2의 그래프에서는 DMPA 함량에 따른 평균 입도 크기의 변화 거동을 보여준다. Figure 3-1에서는 DMPA의 함량이 증가함에 따라 초기 평균 입도 크기가 작아진다. 그러나 사슬연장 후 최종 입도 크기는 인접 입자간의 사슬연장 반응이 진행됨에 따라 평균 입자 크기가 커지는 것을 보여준다. DMPA 함량이 증가할수록, 이온성 그룹의 농도도 증가한다. DMPA 함량이 증가할수록, 평균 입도 크기는 감소하는데 그 이유는 친수성기의 농도가 증가하므로 안정화시킬 수 있는 비표면적이 넓어져서 수력학적 부피가 증가하는 데에 있다. Figure 3-2에서는 DMPA함량이 증가할수록 초기 입도 크기는 감소함을 보여준다. 또한, DMPA 함량이 증가할수록 연속상의 이온성 그룹의 농도가 증가함에 따라 최종 입도 크기는 증가하고, 최적 사슬연장 정도는 감소하는 것을 보여준다.[18-20]

3.4. 사슬연장제의 사슬 길이에 따른 pH 변화 및 입도 크기 변화

Figure 4의 그래프에서는 세 종류의 사슬 길이가 다른 다이아민(EDA, DAB, 1,6-HDA)을 도입하여, 사슬연장 동안 나타나는 pH 변화를 표시하였다. 그 중 1,6-HDA의 경우에는 다른 사슬연장제와는 달리 최적의 사슬연장 포인트를

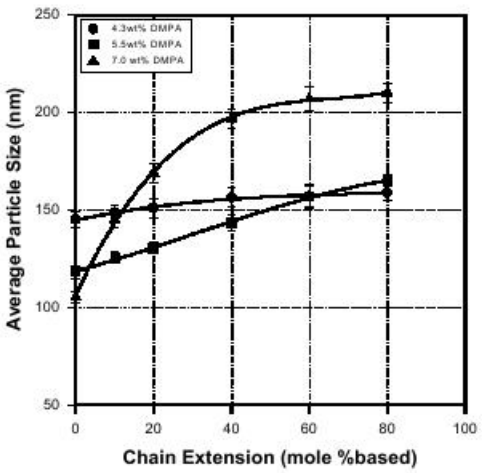

Figure 3-1. Change of the average particle size during the chain extension reaction versus concentration of the ionic pendent groups.

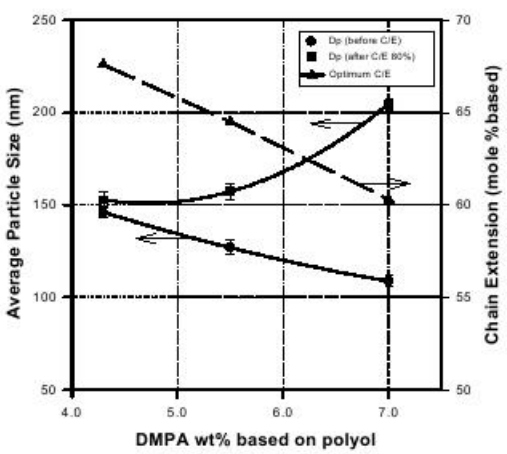

Figure 3-2. Optimum chain extension values versus the concentration of ionic pendant group.

정하기 어렵고 약간 다른 pH의 변화를 보여준다. 이 결과는 사슬연장제의 사슬 길이의 영향이 최적의 사슬연장 정도를 결정하는 데 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 보여준다. Figure 5의 그래프에서는 세 종류의 사슬 길이가 다른 다이아민의 사슬연장하는 동안, 시간 전개에 따른 입도 크기 변화를 보여준다. EDA, DAB의 경우에는 사슬연장전의 초기 입도 크기와 사슬연장이 종결되었을 때의 입도 크기 변화는 거의 없다. 그와는

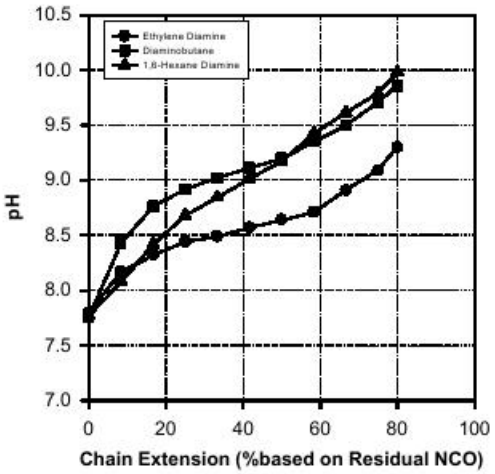

Figure 4. pH variations with varying types of water-soluble diamines during the chain extension reaction.

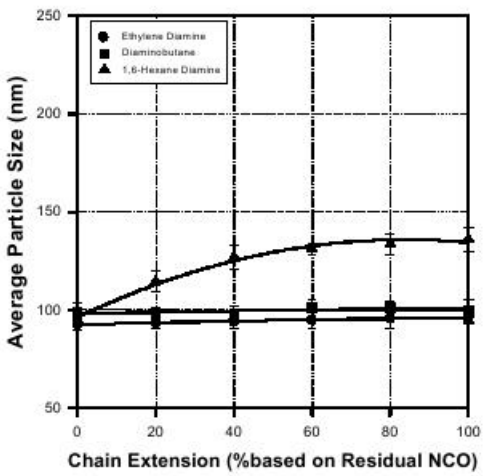

Figure 5. Time-evolution particle size with varying types of water-soluble diamines.

다르게 1,6-HDA의 경우에는 사슬연장전의 초기 입도 크기보다 사슬연장이 종결되었을 때의 입도 크기가 크게 증가된 것을 보여준다. 앞에서 언급한 바와 같이 이 결과는 사슬연장 반응이 입자의 표면 또는 입자의 안쪽에서 이루어진다는 것을 보여준다. 그리고 이것은 사슬 길이가 긴 다이아민을 사용하였을 시 입자와 입자 사이의 사슬연장 반응 메커니즘이 입자 내부에서의 사슬연장 반응 메커니즘보다 우세하다는 결과를 내릴 수 있게 해준다. 앞에서 언급한 바와 같이 이것은 수

용성 사슬연장제로 이루어지는 사슬연장 반응이 입자 표면에서 이루어진다는 것을 제안하게 해준다. 이 사실은 최적의 사슬연장 반응이 폴리우레탄 입자 표면 전체에서 관찰되는 것에서 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 수분산 폴리우레탄 제조 시에 이온성 그룹의 함량, 사슬연장제의 사슬 길이와 주입 속도 등의 공정 변수가 최적의 사슬연장 정도와 입도 변화에 미치는 영향에 대하여 분석하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, 수분산 폴리우레탄을 제조함에 있어 이온성 그룹의 함량이 증가할 수록 평균 입도 크기는 감소하나 높은 농도의 이온성 그룹의 혼합은 최적의 사슬연장이나 사슬연장 후 최종 입자의 안정성에 도움을 주지 못한다는 것을 알 수 있었다.

둘째, 사슬연장제 종류와 투입 속도에 있어 높은 사슬연장제 투입 속도는 최적의 사슬연장 정도를 증가시켜 주지만 동시에 수상에 존재하는 사슬연장제의 농도를 증가시켜 평균 입도 크기를 증가시키는 원인도 된다는 것을 제안하였다. 그리고, 사슬연장제 투입 속도가 늦어짐에 따라 최적의 사슬연장 정도가 낮아지고 모든 반응에서 입도 크기의 변화는 없다는 것을 실험적으로 확인하였다.

셋째, 사슬연장제의 사슬 길이는 pH 변화 곡선 데이터에서 확인된 바와 같이 최적의 사슬연장 정도를 결정하는 데 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 확인하였다. 그러나, 사슬 길이가 긴 쪽의 사슬연장제의 입도 변화 거동은 사슬연장전의 초기 입도 크기보다 사슬연장이 종결되었을 때의 입도 크기가 크게 증가되는 것을 볼 수 있다. 이것은 수용성 사슬연장제로 이루어지는 사슬연장 반응이 입자 표면에서 이루어진다는 것을 제안하게 해준다.

Figure 6에 수분산 폴리우레탄 제조에 있어서 사슬연장 공정을 모식적으로 나타내었다.

자가유화방식에 위해 제조되는 수분산 폴리우레탄 입자는 Figure 6과 같이 NCO로 종결된 프리폴리머로 구성되며, 수상에 존재하는 H_2O와 사슬연장제 간의 경쟁 반응이 이루어지면서 분자량이 증가하게 된다. 수용성 사슬연장제를 투입할 경우, 입자의 표면에 존재하는 NCO그룹과 반응하게 된다. 이때, 고형분 함량이 높을 경우, 사슬연장제의 투입 속도가 빠르거나, 사슬연장제의 길이가 긴 경우에는 입자간의 사슬연장이 진행되며 입자의 응집이 가속화된다. 이에 따라 입자의 크기는 크게 증가하게 된다. 응집이 심한 경우에는 라텍스 전체가 겔화(gelation)되거나, 입자가 가라앉아 전체적으로 안정성에 안 좋은 영향을 미치게 된다.

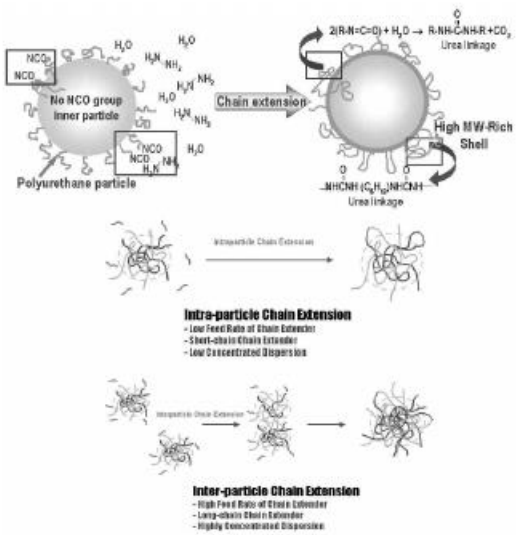

Figure 6. Representation model for chain extension reaction using water-soluble diamines in the polyurethane dispersion.

감사의 글

이 연구는 2000년 과학 기술 기획 평가원의 National Research Laboratory Program, 1999 Project (2000-N-NL-01-C-032)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Hanser Publishers, New York (1985).
2. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers 2nd Ed.", Elsevier Science Publishing Co, New York (1992).

3. E. N. Doyle, "The Development and Use of Polyurethane Products", McGraw-Hill Book Company, New York (1984).
4. G. Woods, "The ICI Polyurethane Book", ICI Polyurethane, New York (1987).
5. A. K. Bhowmick and H.L. Stephenes, "Handbook of Elastomer", Marcle Dekker, New York (1988).
6. S. Ramesh, G. Radhakrishna, *Polym. Sci.*, **1**, 418 (1994).
7. S. Mohanty, N. Krishnamurti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1993 (1996).
8. F. M. B. Coutinho, M. C. Delpech, L. S. Alves, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 566 (2001).
9. H. Bao, Z. Zhang, S. Ying, *Polymer*, **37**(13), 2751 (1996).
10. D. J. Hourston, G. Williams, R. Satguru, J. D. Padget, D. Pears, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 556 (1999).
11. C. K. Kim, B. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2295 (1991).
12. S. A. Chen, J. S. Hsu, *Polymer*, **34**(13), 2769 (1993).
13. O. Thomas, "Waterborned and Solvent Based Surface Coating Resins and Their Applications: Volume III Polyurethanes", Sita Technology Ltd., London (1999).
14. H. Xiao, H. X. Xiao, K. C. Frisch, N. Malwitz, *J., Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1643 (1994).
15. B. K. Kim, *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 599 (1996).
16. D. J. David, H. B. Staley, "Analyticlal Chemistry of Polyurethane", Wiley-Interscience, New York (1969).
17. Y. K. Jhon, I. W. Cheong, J. H. Kim, *Colloids and Surfaces A*, **71**,179 (2001).
18. S. H. Son, H. J. Lee, J. H. Kim, *Colloid and Surfaces A*, **133**, 295 (1998).
19. J. Y. Jang, Y. K. Jhon, I. W. Cheong, J. H. Kim, *Colloids and Surfaces A*, **135**,196 (2002).
20. 손석희, 김일혁, 이해준, *Polymer(Korea)*, **21**, 375 (1997).