

이성분계 혼합 폴리우레탄 수분산체의 제조 및 접착 특성 연구

김은지[†] · 백인규 · 박재형

한국신발피혁연구원

(2017년 12월 4일 접수, 2018년 1월 12일 수정, 2018년 2월 26일 채택)

Preparation and Adhesion Characteristics of Binary Blended Waterborne Polyurethane

Eun Ji Kim[†] · In Kyu Park and Jae Hyung Park

Department Korea Institute of Footwear & Leather Technology(KIFLT), 152 Danggamseo-ro,
Busanjin-gu, Busan 47154, Republic of Korea

(Received December 04, 2017; Revised January 12, 2018; Accepted February 26, 2018)

요약: 본 연구는 선처리제 공정을 생략하고 우수한 접착 특성을 가지는 합성피혁용 스킨(skin) 수지 제조에 관한 것으로 이성분계 혼합 폴리우레탄 수분산체를 제조하여 이에 대한 선처리제(primer)를 생략한 접착 시편의 접착특성을 평가하는 것이다. 이성분계 혼합 폴리우레탄 수분산체의 제조는 에스터(ester)계 폴리우레탄 수지(PU-T)와 카보네이트(carbonate)계 폴리우레탄 수지(PU-C)를 각각 합성하고 이를 배합함으로써 최종 수지를 얻었다. 선처리제를 생략한 접착시편의 접착강도 측정결과, 우수한 상태접착강도 (Ethylene vinyl acetate(중창): 4.2 kg/cm, 고무(겔창) : 4.4 kg/cm)를 가짐을 확인할 수 있었다. 이는 신발 제조 공정에서 필수불가결하게 사용되었던 선처리제(primer) 공정을 생략가능하게 함으로써 공정의 단축과 선처리제(primer)에서 발생하는 휘발성유기화합물 (VOCs)의 감소를 가져와 친환경적인 장점을 지닌다.

Abstract: The purpose of this study is to evaluate the adhesive properties of polyurethane mixed aqueous dispersions by omitting the primer, dealing with the preparation of skins for synthetic leather with excellent adhesion by omitting the pre-treatment process. The two-component mixed polyurethane water dispersion was prepared by synthesizing an ester-based polyurethane resin (PU-T) and a carbonate-based polyurethane resin (PU-C) to obtain the final resin. As a result of measuring the peel strength of the adhesive specimens omitting the pre-treatment agent, it was confirmed that the state adhesive strength (ethylene vinyl acetate (middle): 4.2 kg/cm and rubber (outsole): 4.4 kg/cm) there was. This makes it possible to omit the pre-treatment process which has been indispensably used in the shoe manufacturing process, thereby reducing the process time and reducing the amount of volatile organic compounds (VOCs) generated in the pre-treatment product, resulting in environmentally advantageous.

Keywords: Waterborne Polyurethane, Binary Blended, Primerless Adhesion, Skin Resin, Synthetic Leather

[†] Corresponding author: Eun Ji Kim (ejkim@kiflt.re.kr)

1. 서론

신발은 각 부품(갑피(Upper), 중창(Mid-sole), 겔창(Out-sole))의 접착을 통해 조립하여 제조하는데 이 때 사용되는 부품은 각각의 기재 간 극성이 달라 상호 접착력이 불안정함으로 신발 제조 공정에서는 선처리제(primer)의 사용이 필수적으로 요구되고 있다[1-3]. 하지만, 선처리제를 사용할 경우 접착력은 향상되나 선처리제 안에 포함된 용제로 인해 VOCs의 발생, 작업 환경 오염이라는 환경적인 문제와 선처리제 공정으로 인한 소요 인력, 시간, 비용 등의 경제적인 문제가 발생함으로 이를 개선하기 위한 연구가 요구된다[4].

신발의 부품 중 갑피(upper)에 주로 사용되는 합성피혁은 원단에 수지를 코팅하여 스킨(표피)층을 구성함으로써 제조되며 스킨(skin)층을 구성하는 수지에는 유연성, 형태안정성, 일광견뢰도, 층간접착력이 우수하여 천연피혁과 같은 느낌을 줄 수 있는 폴리우레탄 수지를 주로 사용한다[5].

스킨층에 사용되는 폴리우레탄 수지는 폴리올의 강한 소수성으로 인해 주로 유기 용제를 이용하여 제조되고 있으나 최근 환경문제에 대한 인식이 세계적으로 강화됨에 따라 무독성, 친환경 물질인 수성 수지로의 전환이 요구되고 있어 본 연구에서는 수성 폴리우레탄 수지를 제조하여 이를 스킨(skin) 수지에 적용하고자 한다[6-12].

지금까지의 합성피혁 스킨(skin)용 폴리우레탄 수성 수지의 연구 내용으로는 Lai와 Liu가 polysilicic acid를 수성 폴리우레탄 수지에 첨가하여 코팅도막에 대한 우수한 기계적 물성을 부여한 PU/silica hybrid를 제조하였고 Shin 등은 tetraethyl orthosilicate를 수성 폴리우레탄 수지에 첨가하여 코팅면의 열안정성을 개선하였다[13-15].

또한, Shin 등은 silica를 폴리우레탄 수분산체에 첨가하여 분산시킴으로써 투습방수성을 부여하였다[16].

이 연구들은 공통적으로 수성 폴리우레탄 수지에 무기 첨가제를 적용함으로써 수지의 열적, 기계적 특성을 향상시켰다.

하지만, 이 연구들은 수지의 상용성, 분산성, 안정성에 대한 문제가 야기되며, 접착력의 향상에는 효과가 미비하여 선처리제(primer) 공정의 생략을 위한 합성피혁 스킨(skin)수지에는 적용하는데 한계가 있다.

따라서 본 연구에서는 무기 첨가제를 적용한 것이 아닌 다른 성분의 폴리우레탄 수분산체를 각각 합성하여 이를 혼합함으로써 이성분계 혼합 폴리우레탄 수지를 제조하고 이에 대한 primerless 접착 특성을 비교 검토하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

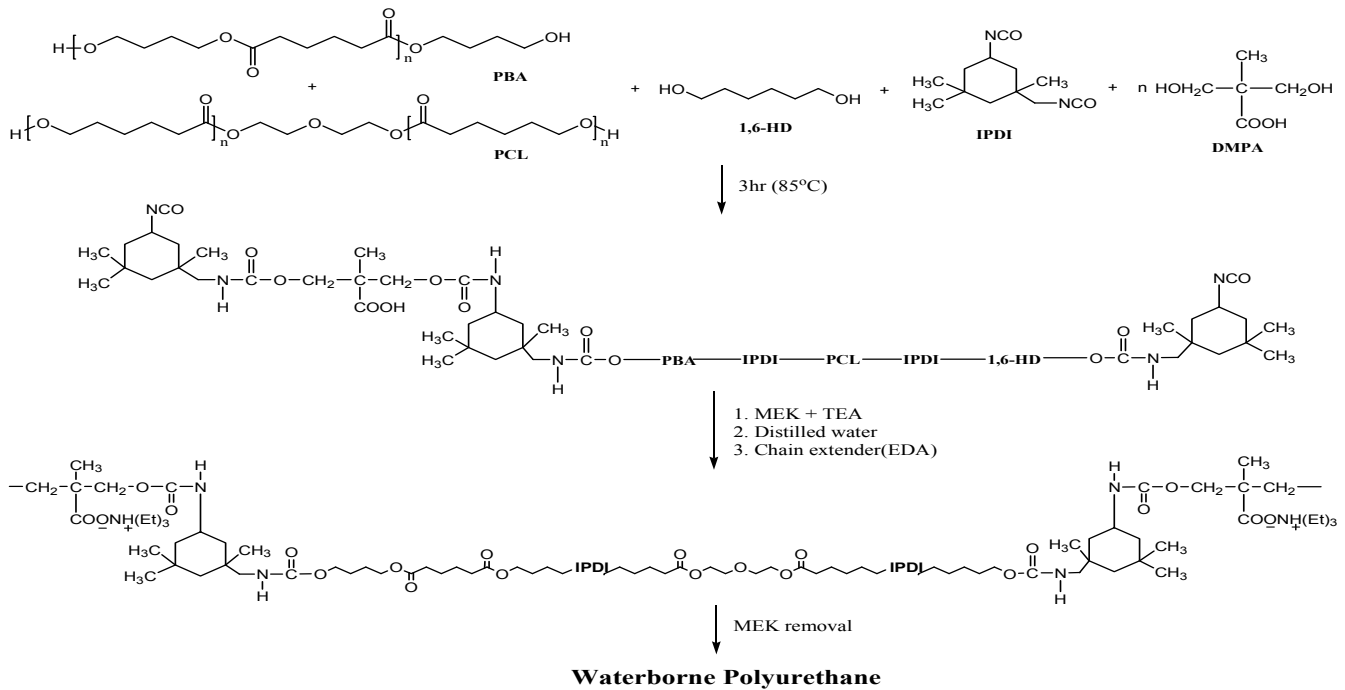
에스터(ester)계 폴리올로는 Poly(1,4-butylene adipate) diol(PBA, Mw=2,000, Heung-il), Polycaprolactone diol(PCL, Mw=2,000&1,000, Perstorp), 1,6-Hexanediol(1,6-HD, Mw=118.17, Aldrich)를 카보네이트(carbonate)계 폴리올로는 Polyalkylene carbonate dio(PCD, Mw=2,000, Asahi Kasei Chem.)를 85 °C에서 수분 제거 후 사용하였다. 그 밖의 시약으로는 Isophorone diisocyanate(IPDI, Aldrich), 2,2-Bis(hydroxymethyl) propionic acid(DMPA, Aldrich)와 Triethylamine(TEA, Samchun), Ethylenediamine(EDA, DC Chem.)을 동일하게 사용하였으며 별다른 정제는 하지 않았다.

2.2. Polyester계 폴리우레탄 수분산체 (PU-T) 제조

3 구 반응기에 온도계, 교반기, 환류응축기를 설치한 다음 폴리올(PBA, PCL, 1,6-HD)을 넣고 완전히 용해시킨 뒤 85 °C에서 진공으로 수분을 완전히 제거한 다음 DMPA를 NMP에 녹여 넣고 85 °C의 질소 기류 하에서 30분간 교반한다. 그 다음 같은 조건에서 IPDI를 한 시간 반에 걸쳐 적가한 뒤 -NCO기의 함량이 5.5%가 될 때까지 반응시키는데 NCO 함량 적정법은 다음과 같다. 100 ml 비이커에 1~2 g의 반응물의 무게를 잰 후 2N di-n-butylamine 용액을 10 ml 가하여 용해시킨 다음 isopropyl alcohol 20 ml를 가한 후 bromophenol blue 용액을 3~4방울 첨가한다. 상기와 같이 만들어진 용액을 1N hydrochloric acid 용액으로 적정하여 용액이 청색에서 노란색으로 변할 때를 종말점으로 하고 아래의 식 (1)에 대입하여 NCO 함량을 측정한다. 폴리우레탄 프리폴리머를 만든 다음 온도를 65 °C로 낮춘 후 TEA를 넣고 질소 기류 하에서 30분간 추가 교반한다. 그 후 반응물의 온도를 40 °C 이하가 되도록 식힌 다음 증류수를 서서히 투입하면서 고속 교반하여 수분산하고 EDA를 소량의 물에 희석하여 30분에 걸쳐 적가한 다음 -NCO 피크가 완전히 소멸되면 반응을 종료한다. -NCO 피크의 소멸은 FT-IR을 이용해 확인하고 반응이 종결된 반응물은 감압증발기(evaporator)를 사용하여 잔여 용매를 제거 한 뒤 최종 반응물을 얻는다. 다음의 반응 mechanism 및 구성비는 Scheme 1.과 Table 1.에 각각 나타내었다[17].

$$NCO \text{ content } (\%) = 4.2 \times F \times (B - H) / S \quad (1)$$

B: Blank test한 1N HCl 용액 부피 (ml)
H: Titration한 1N HCl 용액 부피 (ml)
F: 1N HCl factor
S: 샘플재취량 (g)



Scheme 1. Preparation process of PU-T sample.

Table 1. Composition of the binary blended waterborne polyurethane samples.

	Mole ratio								BPU-1	BPU-2	BPU-3	BPU-4	BPU-5
	PBA	PCL		1,6-HD	IPDI	DMPA	TEA	EDA					
PU-T	0.02	Mw2,000 0.01	Mw1,000 0.01	0.01	0.1	0.027	0.027	0.023	100	75	50	25	0
PU-C	PCD				IPDI	DMPA	TEA	EDA	0	25	50	75	100
	0.05				0.1	0.037	0.037	0.013					

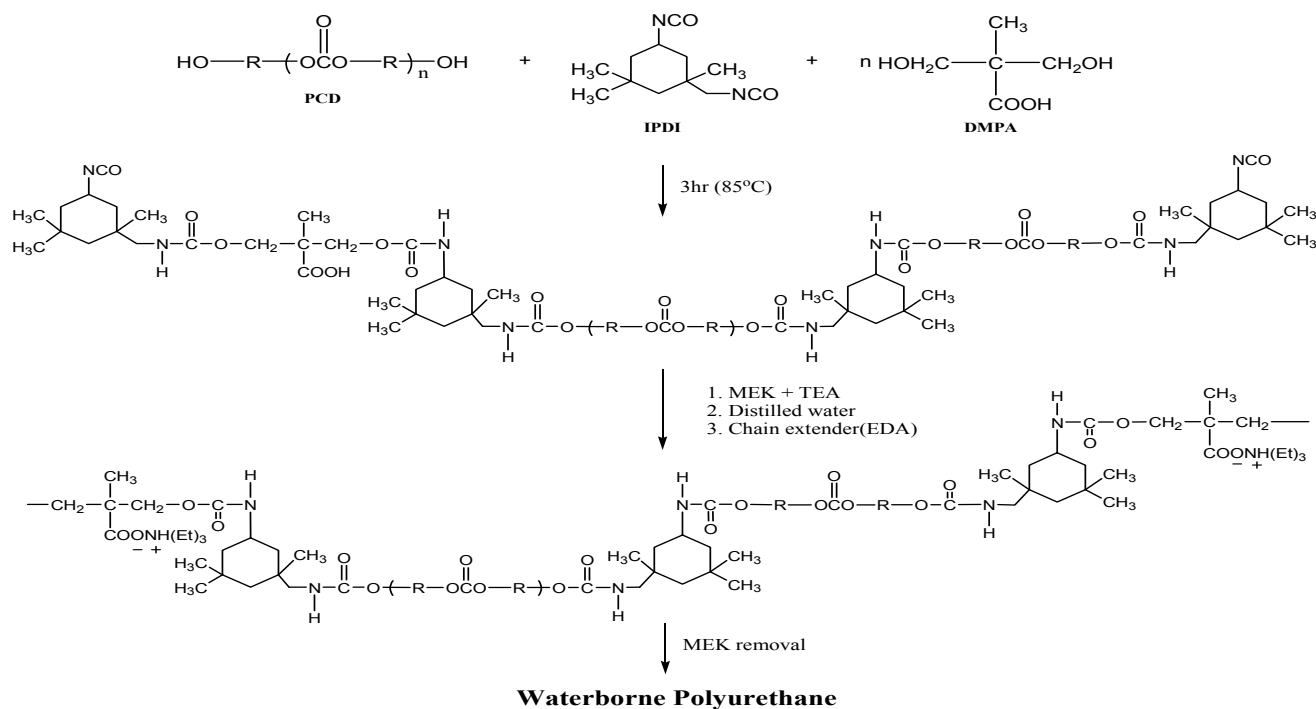
2.3. Polycarbonate 계 폴리우레탄 수분산체 (PU-C) 제조

먼저 3 구 반응기에 온도계, 교반기, 환류응축기를 설치한 후 폴리올(PCD)을 넣고 85 °C에서 완전히 용해시킨 후, 진공으로 감압하여 수분을 완전히 제거한다. 그 후 DMPA 를 넣고 85 °C의 질소 기류 하에서 30 분간 교반한 다음 IPDI 를 한 시간 반에 걸쳐 적가하고 같은 조건에서 -NCO 기의 함량이 4.7%가 될 때까지 반응 시키는데 NCO 함량 측정법은 위의 2.2 에서 측정방법과 동일하다. 반응이 완료되면 온도를 65 °C로 낮춘 다음 중화를 위해 TEA 를 넣고 질소 기류 하에서 30 분간 교반한 다음 반응물의 온도가 40 °C 이하가 되도록 낮춘다. 온도가 안정화 되면 물을 넣어 수분산 하는데 이 때 물의 양은 원하는 고형분에 맞추어 투입하고 고속 교반상태에서 서서히 투입하여 수분산 시킨다. 수분산이 완료되면 EDA 를 소량의 물에 녹여 30 분 동

안 적가하여 넣고 40 °C에서 추가 교반한 뒤 FT-IR 을 이용해 -NCO 기의 완전한 소멸을 확인한 후 반응을 종결한다. 마지막으로 반응이 종결된 폴리우레탄 수분산체를 진공으로 감압하여 잔여 아세톤을 제거함으로써 최종 폴리우레탄 수분산체를 얻었다.

2.4. 이성분계 혼합 폴리우레탄 수분산체 제조

이성분계 혼합 폴리우레탄 수분산체를 제조하기 위해 상기의 방법으로 제조된 에스터(ester)계 폴리우레탄 수분산체(PU-T)와 카보네이트(carbonate)계 폴리우레탄 수분산체(PU-C)를 함량별로 배합하여 제조하였고 이는 Table 1.과 같다. 이성분계 혼합 수지는 반응기에 각각의 수지를 넣고 상온에서 1 시간 교반하여 제조하였으며 이성분계 혼합 폴리우레탄 수분산체의 주요 관능기는 FT-IR 을 통해 확인하였다.



Scheme 2. Preparation process of PU-C sample.

2.5. FT-IR

폴리우레탄 수분산체(PU-T, PU-C)의 미반응 -NCO 기 확인 및 이성분계 혼합 폴리우레탄 수지의 주요 관능기 확인을 위해 제조된 수지를 TlBr-TlI cell(Thallium Bromide-iodide, KRS-5)에 얇게 도포한 후 건조하여 적외선 분광분석기(Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), MB-104, Bomem 사, Canada)를 사용하여 측정하였다.

2.6. Viscosity

제조된 이성분계 혼합 폴리우레탄 수분산체의 점도는 점도측정기(Viscometer, LVDV-II+, Brookfield 사, USA)를 이용하여 spindle 64, rpm 10의 조건으로 측정하였다.

2.7. 열안정성

이성분계 혼합 폴리우레탄 수분산체의 열안정성은 제조된 혼합 수지를 PE 소재의 패트리디쉬에 부어 두께 0.1 ± 0.02 mm 인 필름으로 제조한 뒤 10 °C/min, N_2 ↑ 조건에서 열중량분석기(Thermogravimetric analysis (TGA), Q500, TA 사, USA)를 통해 측정하였다.

2.8. 물리적 특성

물리적 특성의 평가를 위해 혼합 수지를 위와 동일한 방법으로 필름을 제조 한 뒤 인장강도, 신장률, 경도

를 각각 측정하였다. 인장강도와 신장률의 측정은 만능 재료시험기(Universal testing machine(UT), TX-0109, Housfield 사, Korea)를 이용하였으며 경도는 경도계(Durometer, Asker type A, Kobunshi Keiki 사, Japan)를 사용하였다.

2.9. 접착강도

제조된 이성분계 혼합 폴리우레탄 수분산체 수지의 접착력을 비교하기 위해 KS M 3705(접착제의 일반 시험방법, 7.3 접착 강도 발현성)에 준하여 180 °박리강도(peel strength)를 측정하였다. 접착강도는 초기접착강도(접착 후 30분경과 후 측정)와 상태접착강도(접착 후 24시간경과 후 측정)를 각각 측정하여 비교하였다. 먼저 제조된 이성분계 혼합 수지를 스킨(skin)층에 적용한 합성피혁의 제조를 위해 베이커어플리케이터(Baker applicator, YBA-3, Yoshimitsu 사, Japan)를 이용하여 섬유 원단에 1.5 mm의 두께(합성피혁 표피층의 통상치)로 바 코팅(bar coating)한 뒤 80 °C에서 한 시간 건조하였다. 그 다음 제조된 코팅원단(합성피혁)을 고무(Out-sole) 시편과 EVA(Mid-sole) 시편에 각각 접착하여 평가하였으며 접착 시편은 2.5×10 cm로 동일하게 제작하였고 선처리제(primer) 공정의 생략을 위해 코팅원단(합성피혁)의 코팅면에는 선처리제(primer)를 사용하지 않고 접착하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR spectrum

이성분계 혼합 폴리우레탄 수분산체 제조에 앞서 각각 제조된 폴리우레탄 수분산체(PU-T, PU-C)의 구조 확인을 위해 FT-IR 스펙트럼을 측정하고 이를 Figure 1.에 나타내었다. 두 개의 스펙트럼에서 모두 우레탄에서 나타나는 특정 피크를 확인할 수 있는데, 이는 3300 cm^{-1} 의 우레탄 N-H 기 (stretching vibration peak), 1700 cm^{-1} 의 우레탄 C=O기(stretching peak), 1540 cm^{-1} 의 아마이드 C-N 기 (stretch peak)+N-H 기(in-plane bending), 1460 cm^{-1} 과 770 cm^{-1} 의 $-\text{CH}_2$ 기(stretching peak)이다, 또한, 에스터(ester)계 폴리우레탄 수분산체(PU-T)에서 1100 cm^{-1} 에서의 $-\text{C}-\text{O}-$ 기 피크, 카보네이트(carbonate)계 폴리우레탄 수분산체(PU-C)에서 1255 cm^{-1} 에서의 $-\text{COO}-$ 기 피크가 추가로 나타남을 확인할 수 있었으며 두 수지의 반응의 종결을 위해 2270 cm^{-1} 의 $-\text{NCO}$ 기 피크가 완전히 소멸됨을 각각 확인하였다.

다음의 Figure 2.에서는 각각 합성된 PU-T와 PU-C

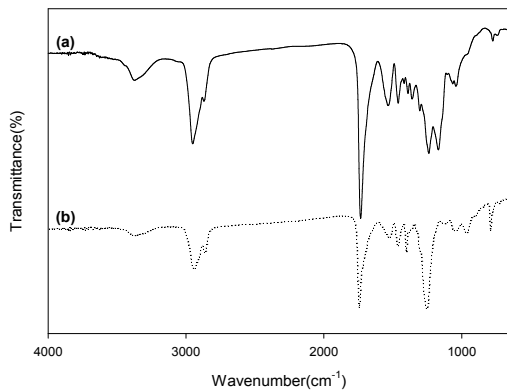


Figure 1. FT-IR spectrum of the PU-T(a) and PU-C(b) samples.

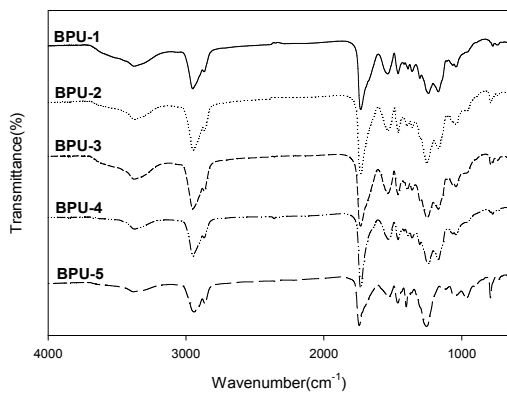


Figure 2. FT-IR spectrum of binary WPU samples; BPU-1(PU-T), BPU-2, BPU-3, BPU-4 and BPU-5(PU-C).

를 배합하여 제조된 이성분계 혼합 폴리우레탄 수분산체(BPU-1~5)의 IR 스펙트럼을 나타내었다. 각각 제조된 단성분계의 폴리우레탄 수지인 BPU-1(PU-T)와 BPU-5(PU-C)의 경우, Figure 1.에서 확인한 폴리우레탄 수분산체 각각의 고유한 peak를 확인할 수 있었으며 이성분계가 혼합된 폴리우레탄 수분산체(BPU-2~4)의 경우 각 수지의 고유 peak가 상호 공존하여 나타남을 확인할 수 있었다.

3.2. TGA Curves

이성분계 폴리우레탄 혼합수지의 열안정성을 비교하고자 TGA를 측정하였고 그 결과를 Figure 3.과 Table 2.에 나타내었다. 폴리우레탄 수지에 관한 연구들에 따르면 폴리우레탄 수지는 2 단계에 걸쳐 열분해가 이루어지는데, 첫 번째 단계는 연질부분(soft segment)의 영향으로 200~370 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 나타나며, 두 번째 단계는 경질부분(hard segment)의 분해가 370~500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 나타난다[18-19]. 이번 이성분계 폴리우레탄 수지에서도 모든 샘플(BPU-1~5)에서 2 단계에 걸친 분해

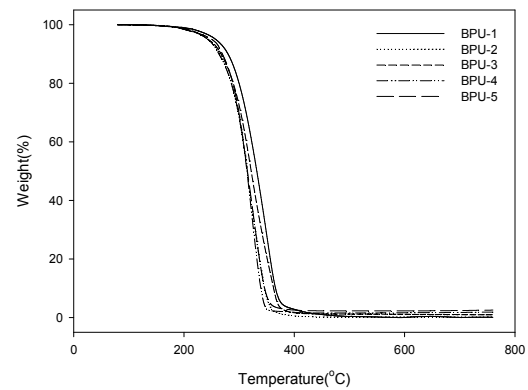


Figure 3. TGA curves of binary WPU samples; BPU-1(PU-T), BPU-2, BPU-3, BPU-4 and BPU-5(PU-C).

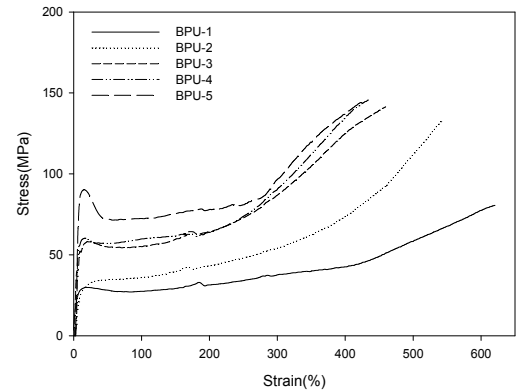


Figure 4. Stress-strain curves of binary WPU samples; BPU-1(PU-T), BPU-2, BPU-3, BPU-4 and BPU-5(PU-C).

Table 2. Viscosity, Thermal Properties, Mechanical Properties and Shore A Hardness of the Binary WPU samples; BPU-1(PU-T), BPU-2, BPU-3, BPU-4 and BPU-5(PU-C).

Sample designation	Viscosity (cps.)	TGA		Tensile strength (MPa)	Elongation at break(%)	100% Modulus (MPa)	Hardness (Shore A)
		T _{5%}	Residue at 700 °C				
BPU-1(PU-T)	56,220	257.3	0.03	80.6	620	27.5	65
BPU-2	44,160	242.6	0.25	132.6	541	35.9	55
BPU-3	34,620	243.3	1.05	141.5	460	55.0	55
BPU-4	32,040	243.0	1.78	145.5	434	59.8	56
BPU-5(PU-C)	46,260	250.2	2.42	146.2	430	72.5	65

Table 3. Adhesive strengths of adhesively bonded upper samples using Binary WPU; Ref., BPU-1(PU-T), BPU-2, BPU-3, BPU-4 and BPU-5(PU-C).

Sample designation	Upper/EVA(kg/cm)		Upper/Rubber(kg/cm)	
	after 30min	after 24hr	after 30min	after 24hr
Ref.*	1.6	1.7	1.3	1.5
BPU-1(PU-T)	4.0	4.2	4.0	4.2
BPU-2	3.9	4.2	4.2	4.4
BPU-3	3.8	4.3	3.5	4.2
BPU-4	3.5	3.5	3.0	3.6
BPU-5(PU-C)	2.7	2.9	3.0	3.4

- Ref* : 기존의 수성폴리우레탄 수지가 스킨(skin)수지로 사용된 원단

가 나타났으며 이는 Figure 3.에서 확인할 수 있다. 열분해의 시작온도는 샘플의 5 wt% 무게감소가 일어나는 분해온도(Decomposition temperature, T_{5%})로 비교가능한데, 에스터(ester)계 폴리우레탄 수분산체(BPU-1(PU-T))와 카보네이트(carbonate)계 폴리우레탄 수분산체(BPU-5(PU-C))와 같은 단독 수지의 경우 257.3 °C와 250.2 °C로 높은 온도에서 분해가 시작되었으며 2 개의 수지가 혼합된 이성분계 수지(BPU-2~4)의 경우 242.6 ~ 243.3 °C로 10 °C 가량 먼저 분해가 시작됨을 알 수 있었다.

3.3. Stress-Strain behavior

이성분계 폴리우레탄 수분산체 필름(BPU-1~5)의 응력-변형 곡선(stress-strain curves)을 확인하기 위해 인장강도 및 신장율을 측정하고 이에 대한 결과 값을 Table 2.와 Figure 4.에 각각 나타내었다. 인장강도의 경우, 카보네이트(carbonate)계 폴리우레탄 수지(BPU-5(PU-C))가 에스터(ester)계 폴리우레탄 수지(BPU-1(PU-T))에 비해 높게 나타났으며 신장율의 경우 반대의 양상을 보였다. 또한, 카보네이트(carbonate)계 폴리우레탄 수지의 배합 함량이 증가함에 따라 인장강도는 점차 향상되었으며 신장율은 점차 감소하였다.

3.4. 접착강도

이성분계 혼합 폴리우레탄 수분산체의 접착 특성을 확인하기 위해 제조된 수지(BPU-1~5)를 스킨(skin) 수지로 사용하여 합성피혁 원단을 제조하고 이에 대한 EVA(중창) 시편과 고무(겉창) 시편의 접착강도를 접착면의 박리강도를 측정함으로써 평가하였다. 접착강도 평가를 위한 시편의 제조 시 합성피혁에 사용되는 선처리제(primer) 공정을 생략하고 제조함으로써 primerless 접착이 가능한지 확인하고자 하였다. 접착강도의 측정은 초기접착강도와 상태접착강도로 구분하여 평가하였으며 초기접착강도는 막대그래프, 상태접착강도는 향상된 정도를 선으로 표시하여 나타내었다 (Figure 5). 또한, 기존의 수성 폴리우레탄 수지가 스킨 수지로 적용된 원단을 reference 로 하여 primerless 접착강도를 평가함으로써 기존 대비 향상된 접착강도를 확인하고자 하였다. 그 결과 Figure 5.와 Table 3.에서 확인할 수 있듯이 기존 원단 대비 EVA(중창) 시편과 고무(겉창) 시편 모두에서 월등히 향상된 접착강도를 확인할 수 있었다. 특히, 에스터(ester)계 폴리우레탄 수지인 PU-T 가 많이 포함된 수지가 스킨(skin)층으로 적용된 원단의 접착강도가 더 우수한 것을 확인할 수 있는데 이는 에스터(ester)계 폴리우레탄으로 구성된 수지 PU-T 에 포

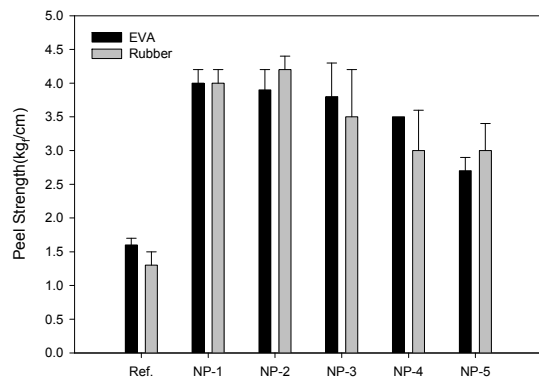


Figure 5. Adhesive strengths of adhesively bonded upper samples using Binary WPU; Ref., BPU-1(PU-T), BPU-2, BPU-3, BPU-4 and BPU-5(PU-C).

함된 에스터기의 이중결합으로 인한 접착강도의 향상으로 해석된다.

4. 결론

본 연구에서는 선처리제(primer) 공정을 생략하고 우수한 접착력을 가지는 합성피혁용 스킨(skin)수지를 제조하기 위하여 에스터(ester)계 폴리우레탄 수지(PU-T)와 카보네이트(carbonate)계 폴리우레탄 수지(PU-C)를 합성하여 혼합함으로써 이성분계의 혼합 폴리우레탄 수분산체를 제조하였고 이에 대한 접착강도, 물리적 특성(인장강도, 신장률, 경도), 열적 특성을 고찰하였다. 그 결과, PU-T와 PU-C를 75/25로 배합한 수지(BPU-2)를 스킨(skin) 수지로 적용한 코팅원단(합성피혁)과 primerless 접착 시, EVA 시편과는 4.2 kg/cm, 고무 시편과는 4.4 kg/cm의 높은 상태접착강도를 가짐을 확인할 수 있었다. 이는 기존 합성피혁의 primerless 접착 시, EVA 시편과의 1.7 kg/cm와 고무 시편과의 1.5 kg/cm보다 월등히 향상된 결과이다. 또한, BPU-2의 열적-물리적 특성은 분해온도($T_{5\%}$) 242.6 °C, 인장강도 132.6 MPa, 신장률 541%, 100% 모듈러스 35.9 MPa, 경도 (Shore A) 55로 Table II에서 확인할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술평가관리원의 지원을 받아 수행된 산업소재핵심기술개발사업(과제번호:10048308)의 결과물로 이에 감사드립니다.

References

1. M. J. Choi, D. H. Kim and G. N. Kim, "Studies on the surface changes and adhesion of EVA foam by plasma treatment", *Adhesion and Interface*, 9, 9-12, (2008).
2. F. Garbassi, M. Morra and E. Occhiello, "Polymer surfaces: from physics to technology", John Wiley and Sons, Chichester, pp.35, (1994).
3. R. A. Pethrick, "Polymer Surface Modification and Characterization", C. M. Chan Ed., Hanser Publishers, New York, pp.20, (1993).
4. D. H. Park, D. H. Moon and C. U. Lee, "Study on Bond Used in Shoes Manufacturing Industry", *J. Assoc. Korean Ind. Hyg.*, 1, 200-213, (1991).
5. C. S. Yoo and J. H. Chun, "Application of polyurethane as adhesive", *Polym. Sci. Tech.*, 10, 578, (1999).
6. J. S. Shin, J. M. Park, Y. H. Lee and H. D. Kim, "Preparation and Properties of Eco-friendly Waterborne Polyurethane-urea Primer for Thermoplastic Polypropylene Applied to Automobile Interiors", *Clean Technology*, 20, 232-240, (2014).
7. M. C. Delpech, and F. M. B. Coutinho, "Waterborne anionic polyurethanes and poly(urethane-urea): influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties", *Polymer Testing*, 19, 939-952, (2002).
8. D. H. Shao, J. J. Huang, G. N. Chen, J. T. Yeh and K. N. Chen, "Thermal and combustion behaviors of aqueous-based polyurethane system with phosphorus and nitrogen containing curing agent" *Polym. Degrad. Stab.*, 65, 359-371, (1999).
9. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomer," Elsevier, London, pp.122-173, (1982).
10. D. Dieterich, "Aqueous Emulsions, Dispersions and Solution of Polyurethane; Synthesis and Properties", *Progress in Organic Coatings*, 9, 281-340, (1981).
11. S. L. Cooper and A. V. Tobosky, "Properties of Linear Elastomeric Polyurethanes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 10, 1837-1844, (1966).
12. S. Mohanty and N. Krishnamurti, "Synthesis and characterization of aqueous cationomeric polyurethanes and their use as adhesives", *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 1993-2003, (1996).
13. S. M. Lai and S. D. Liu, "Properties and Preparation of Thermoplastic Polyurethane/Silica Hybrids Using a Modified Sol-Gel Process", *Polym. Eng. Sci.*, 47, 77-86, (2007).
14. Y. T. Shin, M. G. Hong, J. J. Choi, W. K. Lee, G. B. Lee, B. W. Yoo, M. G. Lee and K. C. Song, "Preparation of Waterborne Polyurethane/Silica Nanocomposites Using Tetraethylorthosilicate", *Korean*

- Chem. Eng. Res., 48, 428-433, (2010).
15. Y. T. Shin, M. G. Hong, J. J. Choi, W. K. Lee, G. B. Lee, B. W. Yoo, M. G. Lee and K. C. Song, "Preparation and Properties of Aminosilane Terminated Waterborne Polyurethane", Korean Chem. Eng. Res., 48, 434-439, (2010).
 16. H. K. Shin, M. W. Huh and N. S. Yoon, "Fabrication of Silica-containing Breathable Waterproof Polyurethane Dispersion Film", Textile Coloration and Finishing, 27, 126-131, (2015).
 17. E. J. Kim, I. K. Paik, J. H. park, "Waterborne Polyurethane Skin Resin Used in the Fabrication of Synthetic Leather Adhesive", Textile Science and Engineering, 54, 28-35, (2017).
 18. T. Kiyotsukuri, T. Masuda, N. Tsutsumi and W. S. M. Nagata, "Poly(Ethylene-Terephthalate) Copolymers with a Smaller Amount of Poly(Ethylene Glycol)S and Poly(Butylene Glycol)s", Polymer, 36, 2629-2635, (1995).
 19. T. Kiyotsukuri, T. Masuda and N. Tsutsumi, "Preparation and properties of poly(ethylene terephthalate) copolymers with 2,2-dialkyl-1,3-propanediols", Polymer, 35, 1274-1279, (1994).