

이중혼합 입자 크기 분포 효과에 따른 수분산 폴리우레탄 수지의 특성 변화 연구

The Effect of Double-mixed Particle Size Distribution on the Properties of Waterborne Polyurethane Resin

*Corresponding author

Seung Geol Lee

(seunggeol.lee@pusan.ac.kr)

조경일, 고재왕, 김일진, 이진홍¹, 이승걸^{1*}

한국신발피혁연구원, ¹부산대학교 유기소재시스템공학과

Kyoung-Il Jo, Jae-Wang Ko, Il-Jin Kim, Jin Hong Lee¹, and Seung Geol Lee^{1*}

Korea Institute of Footwear & Leather Technology(KIFLT), Busan, Korea

¹School of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

Received_October 31, 2022

Revised_November 29, 2022

Accepted_December 02, 2022

Textile Coloration and Finishing

TCF 34-4/2022-12/261-271

© 2022 The Korean Society of Dyers and Finishers

Abstract Waterborne polyurethane(WPU) is greatly affected by its properties depending on the average particle size. In this study, by analyzing the characteristics of WPU with different average particle sizes according to the DMPA content and we confirmed that the WPU-Ms have different properties from the physical properties of WPU by mixing two types of WPU with different particle sizes in the same volume. At this time, we mixed WPU at an ideal ratio of 7:3 through literature research. In the thermal characteristic analysis, it was confirmed that the thermal decomposition temperature decreased and Tg increased as the content of DMPA, which is the hard segment, increased. In addition, the average particle size of WPU decreased as DMPA increased, and physical properties and adhesive strength were improved due to increased interaction. When mixed with each other in a weight ratio of 7:3, it was observed that adhesion and mechanical properties were improved compared to only WPU.

Keywords waterborne polyurethane, particle size distribution, eco-friendly, ionomer content, high solid content

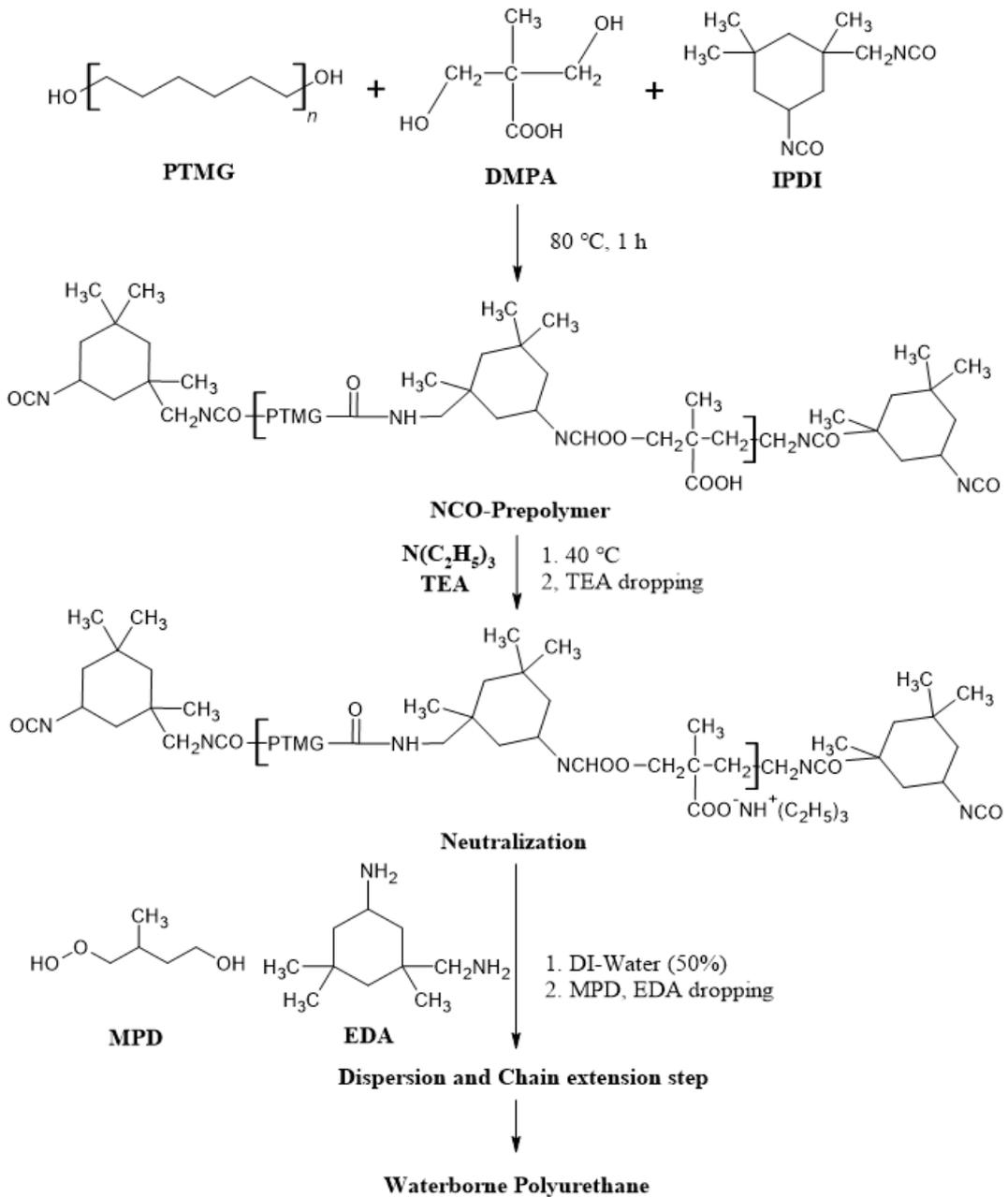
1. 서 론

폴리우레탄(Polyurethane, PU)는 광범위한 기체에 대한 우수한 접착력, 내화학성, 내마모성, 유연성과 같은 특성으로 인해 다양한 분야에서 중요성이 높아지고 있으며¹⁾, 수십 년간의 연구와 개선 끝에 코팅제, 접착제, 탄성체, 나노복합체, 섬유 및 기타 응용 분야의 요구에 부응하는 다양한 제품이 개발되고 있다²⁻⁴⁾.

최근 휘발성 유기화합물(Volatile organic compound, VOC) 배출에 의한 환경오염 문제에 대한 인식과 이와 관련 배출 규제의 강화에 따라 유기용제 기반의 폴리우레탄의 활용이 제한을 받고 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 1980년

대 이후로 물을 활용한 친환경 수분산 폴리우레탄(Waterborne polyurethane, WPU)의 연구와 개발이 지속적으로 수행되고 있는 추세이다^{5,6)}. 주로 이용되는 음이온성 WPU는 주사슬에 2,2-Bis(hydroxy methyl)propionic acid 또는 Dimethylol propionic Acid(DMPA)와 같은 친수성의 이온성 작용기가 도입되고, 중화과정을 거쳐 염의 형태로 제조된다. 이러한 이온성 작용기는 물 속에서 PU 입자 표면에 전기 이중층을 형성하여 안정적으로 분산이 가능하게 한다⁷⁻¹³⁾.

WPU의 합성은 Isocyanate 말단을 포함하는 우레탄 예비중합체의 형성, Amine을 사용한 사슬 연장 및 분산상 형성을 포함하는 연속단계로 구성되며, WPU의 특성은 일반적으로 고분자를 형성하는 화학 구조와 각 구성성분의 함량에 따라서 조절된다^{14,15)}. 특히 접착제로의 활용 시 소프트 세그먼트와 하드 세



Scheme 1. Synthesis of WPU.

그먼트 비율에 따라 다양한 물성을 얻을 수 있으며, 하드 세그먼트로 활용되는 이오노머(ionomer)의 종류와 길이에 따라 접착 특성의 변화가 가능하다.

과거의 연구에서 하드 세그먼트인 이오노머의 비율에 따라 입자크기, 경도, 물성, Tg, 접착강도, 연신율, 분자량에 영향을 끼친다고 보고 하였다^{16,17)}. 이 연구들은 공통적으로 WPU의 구성성분의 함량을 조절함으로써 WPU의 기계적 특성과 접착력을 향상시켰다. 한편, 최근 이러한 분산계 접착제의 특성은 평균 입자 크기 분포에도 관련이 있음이 보고되었으며, 서로 다

른 크기를 가지는 입자의 적절한 혼합으로 점도와 접착력을 비롯한 접착제의 물성 조절이 가능함이 확인되었다^{18,19)}.

따라서 본 연구에서는 평균 입자 크기 분포가 다른 WPU를 DMPA 함량의 조절을 통해 합성하였고, 구조, 점도, 열적 및 물리적 특성을 조사하였다. 또한, 이를 바탕으로 서로 입자크기가 다른 2가지를 혼합한 WPU-M의 따른 기계적 특성과 접착력 변화를 비교 검토하고자 한다. 특히 큰 사이즈의 입자의 질량 비율이 70~80%, 작은 입자의 질량 비율이 20~30%일 때 가장 낮은 점도를 나타냄이 보고되었으며²⁰⁾, 이에 따라서 WPU

Table 1. Composition of WPU with different amounts of DMPA

Samples designation	Prepolymer composition (molar)						DMPA content (%)	NCO/OH Ratio
	PTMG	DMPA	IPDI	TEA	MPD	EDA		
WPU-1	0.04	0.048	0.1728	0.048	0.05175	0.00425	15.2	1.2
WPU-2	0.04	0.054	0.1800	0.054	0.05175	0.00425	16.4	1.2
WPU-3	0.04	0.060	0.1872	0.060	0.05175	0.00425	17.5	1.2
WPU-4	0.04	0.080	0.2112	0.080	0.05175	0.00425	20.7	1.2

들은 7:3의 비율로 혼합하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

본 연구에서는 이소시아네이트로서 IPDI(Isophorone diisocyanate, Sigma Aldrich, Korea), 폴리올로서 PTMG(Poly(tetramethylene ether) glycol, Mw = 2000gmol⁻¹, Sigma Aldrich, Korea)를 사용하였다.

DMPA(Dimethylolpropionic acid, Sigma Aldrich, Korea), DBTDL(Dibutyltin dilaurate, Sigma Aldrich, Korea), TEA (Triethyleneamine, Junsei Chemical, Japan), EDA (Ethylene diamine, Junsei Chemical, Japan)와 MPD (3-Methyl-1,5-pentanediol, Sigma Aldrich, Korea)는 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2 수분산 폴리우레탄(WPU)의 제조 및 시편제조

수분산 폴리우레탄은 기존에 보고된 합성 과정을 기반으로 제조되었다(Scheme 1). 먼저 교반기, 환류 냉각기, 질소 주입

구가 장착된 3구 플라스크에 PTMG, DMPA, DBTDL을 넣고 80°C에서 1시간 동안 150rpm 교반하였다. 그 이후 다음 IPDI를 투입한 다음 1시간 동안 교반하여 IPDI의 NCO 그룹 및 PTMG의 OH 그룹과 균일하게 반응시켰다. 이를 통해 -NCO 말단을 포함하는 Prepolymer를 합성하였으며, 점도 조절을 위해 아세톤을 첨가하였다. 반응기를 40°C로 냉각한 후 Prepolymer의 중화를 위해 DMPA와 같은 몰수의 TEA를 첨가하여 1시간 동안 150rpm으로 교반하였다.

마지막으로 계산된 양의 EDA와 MPD를 반응하여 최종 사슬 연장된 PUD를 합성하였으며, 50% 정도의 고형분 함량이 나올 수 있도록 증류수를 넣은 후 400rpm으로 1시간 동안 교반 하였다. 이때 NCO/OH 비율은 1.2로 중합을 진행하였다. 수분산 폴리우레탄의 시료명과 조성비를 Table 1에 나타내었다.

서로 다른 평균 입자 크기를 가지는 WPU-M을 제조하기 위해 DMPA의 함량이 다른 비율로 합성된 WPU 2개를 혼합하여 만들었다. 혼합에 의한 특성 변화를 확인하기 위해 가장 입자 크기가 작은 WPU-1를 WPU-2, WPU-3, WPU-4 샘플들과 7:3의 비율로 100rpm으로 10분간 교반하여 혼합하였다. 혼합 샘플의 구성과 비율을 Table 2에 나타내었다.

2.3 측정 및 특성 분석

합성된 WPU의 구조는 적외선분광광도계(JASCO Co., FT/

Table 2. Composition and mass ratio of WPU-M

Samples designation	Composition	Mass ratio
WPU-M-1	WPU-1,WPU-2	7:3
WPU-M-2	WPU-1,WPU-3	7:3
WPU-M-3	WPU-1,WPU-4	7:3

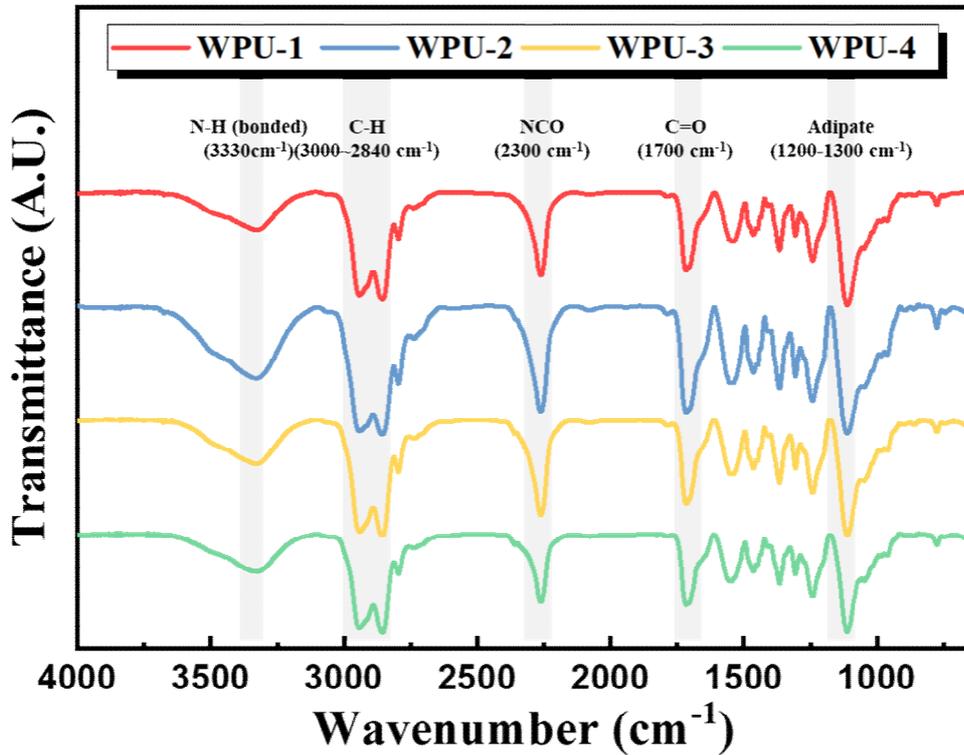


Figure 1. FT-IR spectra of as-prepared WPU.

IR-6200, Japan)를 사용하여 분석하였으며, 400 ~ 4000cm⁻¹ 파수 범위에서 4cm⁻¹의 해상도로 64 scan 하여 측정하였다.

WPU의 고형분 함량은 130°C에서 1시간 동안 에멀전 약 0.5g을 건조하여 총 질량에서 잔류 질량을 측정하여 분석하였다. 점도는 Brookfield 점도계(Brookfield viscometer RV, USA)를 사용하여 분석하였으며, 측정은 200rpm에서 스피들 LV-02 (62)를 사용하여 25°C에서 수행하였다.

WPU의 평균 입자 크기는 PSA(Particle Size Analyzer) (Malvern Panalytical, Mastersizer 3000, Malvern, UK)를 이용하여 분석하였으며, 0.01wt%로 희석하여 측정하였다.

WPU 필름의 TGA(Thermal gravimetry analysis)와 DSC(Differential Scanning calorimetry) 분석을 위해 열분석기(TA Instruments, TGA Q500, USA)를 사용하였으며, N₂ 분위기에서 TGA는 80 ~ 800°C, DSC는 -100 ~ 150°C 범위에서 분당 10°C의 승온속도로 분석하였다.

접착 샘플의 T-박리 강도 시험은 만능재료시험기(UTM, INSTRON 4201, USA)를 사용하여 200mm/min의 속도로 수행하였다. 접착 시험을 위해 일정량의 WPU 접착제에 5wt%의 경화제(CX-100)를 첨가하여 제조된 접착제를 나일론 필름에 도포하였다. 시료를 80°C 온도에서 6시간 동안 10kgf의 무게로 압력을 가하며 열처리를 진행하였고, 이후 상온에서 24시간 동안 방치시켜 시료를 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조 분석

합성된 WPU의 구조에 대한 FT-IR 스펙트라 결과와 작용기에 따른 특정 흡수 피크 분석을 Figure 1에 나타내었다.

2840 ~ 3000cm⁻¹에서 지방족의 신축진동에 의한 피크가 관찰되며, 카르보닐기의 신축진동 피크가 1729 ~ 1707cm⁻¹에서 확인되었다. 또한 우레탄 구조를 형성하는 N-H 피크가 3337 cm⁻¹와 1530cm⁻¹에서 나타나고⁸⁾, 아디페이트에 의한 특성 피크가 1200 ~ 1300cm⁻¹에서 나타남²¹⁾을 통해 WPU가 성공적으로 제조되었음을 확인하였다. 한편, 각 샘플이 동일한 FT-IR 특정 흡수 피크를 나타냄을 고려할 때, DMPA의 함량에 따른 WPU의 구조적인 변화는 없다는 것을 확인하였다.

3.2 WPU의 열적 특성 분석

DMPA 함량에 따른 WPU 샘플들의 열적 특성을 파악하기 위해 TGA와 DSC 분석을 수행하였다.

Figure 2a는 TGA 결과를 나타내며, WPU를 구성하는 소프트 세그먼트와 하드 세그먼트의 상이한 열적 특성에 의해 여러 단계를 거쳐 열분해가 진행됨을 확인할 수 있다. 각 분해 온도와 중량 손실을 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Thermal properties of WPU samples

Sample designation (DMPA contents)	First decomposition		Second decomposition		Third decomposition		DSC
	T1 (°C)	Weight loss (wt%)	T2 (°C)	Weight loss (wt%)	T3 (°C)	Weight loss (wt%)	Tg
WPU-1 (15.2)	186	1.4	332.73	27.45	411.49	70.09	25.8
WPU-2 (16.4)	184	1.5	331.88	28.43	410.71	72.47	31.9
WPU-3 (17.5)	180	1.5	328.76	29.07	409.55	74.27	41.0
WPU-4 (20.7)	177	1.4	325.53	31.07	405.18	75.61	51.0

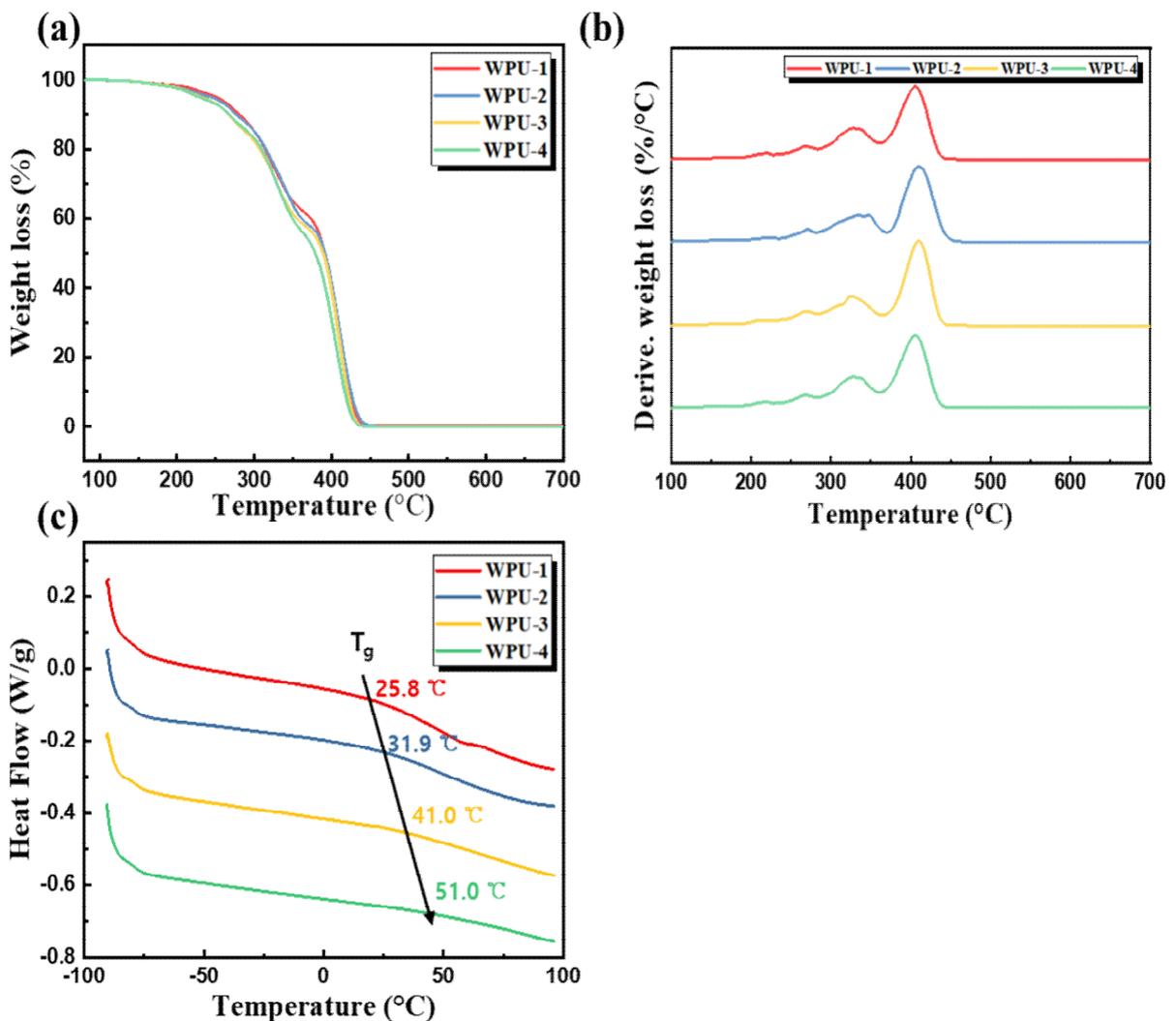


Figure 2. TGA (a), DTA (b), and DSC (c) curves of WPU samples.

DMPA 함량의 증가에 따라 WPU의 열분해 온도가 다소 감소하고 1차와 2차 분해 단계에서 중량 손실이 증가하는데, 이는 하드 세그먼트의 양이 증가했기 때문으로 판단된다.

WPU의 Tg 변화를 Figure 2c에 나타내었다. 일반적으로 WPU 구조 내에 DMPA의 함량이 높아질수록 -NH-CO-와 친수성 -COO-HN+(C₂H₅) 그룹에 의한 분자간의 상호작용이 증가하게 되고, Tg는 증가한다고 보고되고 있다²²⁻²⁴.

분석 결과 DMPA 함량이 증가함에 따라서 Tg가 증가하는 것을 확인하였으며, 이는 TGA에서 분석된 PUD를 구성하는 하드 세그먼트 양의 변화와 일치하는 결과이다.

3.3 WPU의 평균 입자 크기, 고형분, 점도 및 분산 안정성

합성된 WPU의 평균 입자 크기를 분석하였다. Figure 3에서 나타낸 바와 같이 DMPA 함량의 변화에 WPU의 평균 입자 크

기가 달라짐을 확인할 수 있으며, DMPA의 함량이 가장 높은 WPU-4의 경우 평균 입자 크기는 179nm로 WPU-1에 비해 20nm 이상 감소했다. WPU의 평균 입자 크기는 교반 속도 및 분산 온도와 같은 합성 조건에 의해 제어할 수 있는 것으로 알려져 있으나, 이를 조절하는 지배적인 요인은 친수성기인 이온성 작용기의 비율이다⁷.

이는 콜로이드 특성의 폴리우레탄이 물 용매에서 이온성 그룹의 전기 이중층 형성을 통해 안정화 됨에 기인하며, DMPA의 함량이 높아질수록 WPU의 분산 안정성이 향상되고 평균 입자의 크기가 감소하게 된다. 이러한 결과는 WPU 샘플들의 점도에 영향을 미치는 것으로 확인되었다^{2,13,25}.

작은 평균 입자 크기를 가지는 WPU-4는 가장 넓은 표면적을 가지게 됨과 동시에 이온성 작용기들에 의한 입자 간의 상호작용이 증가하여 상대적으로 높은 점도가 측정되었다. 한편, 다양한 고형분의 함량에서의 점도를 측정하기 위해 약 50%의 고형분을 가지는 WPU를 DI-water로 희석하여 점도를 분석하였다.

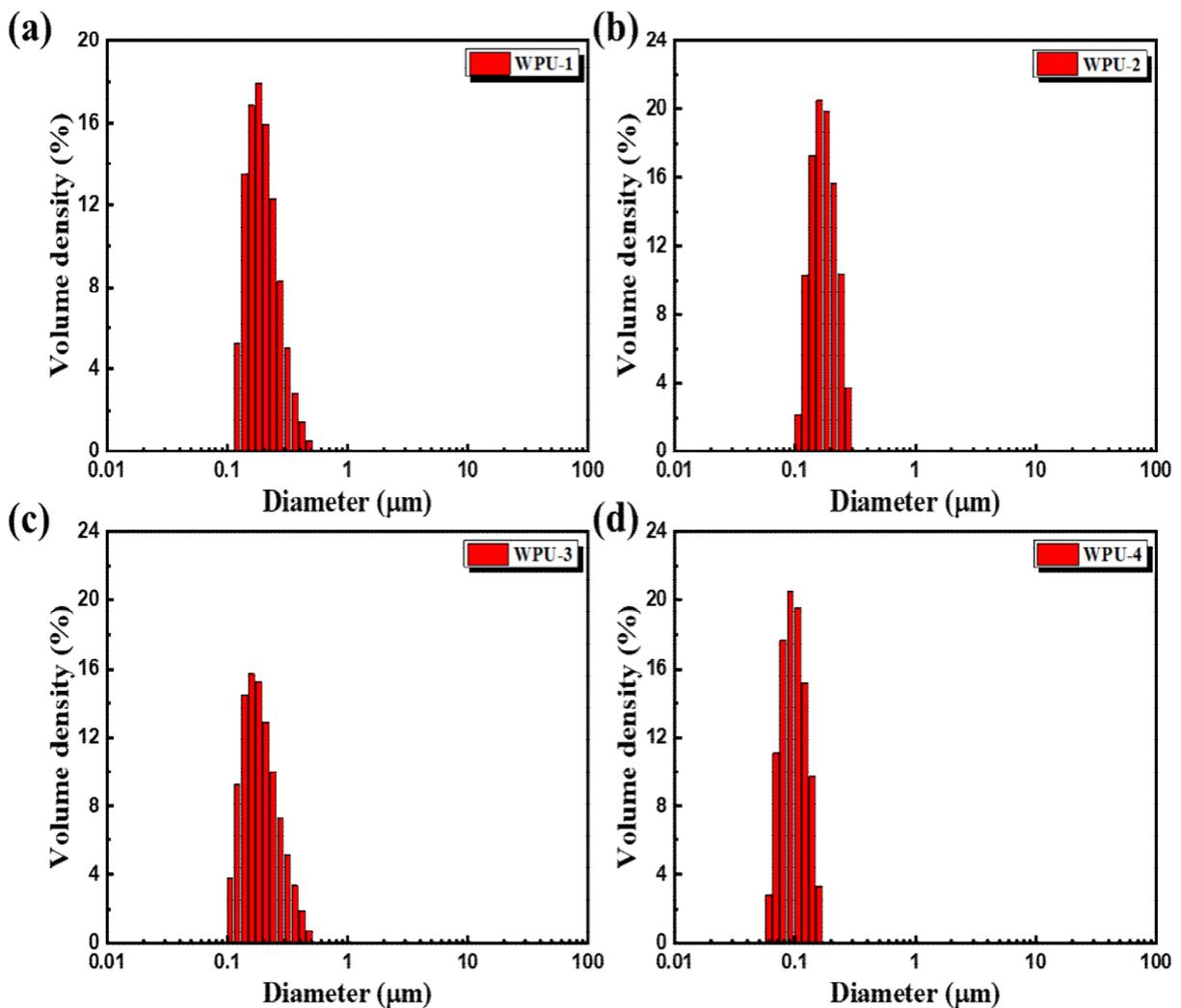


Figure 3. Particle size distribution of WPU: (a) WPU-1, (b) WPU-2, (c) WPU-3, and (d) WPU-4 at 50% solid contents.

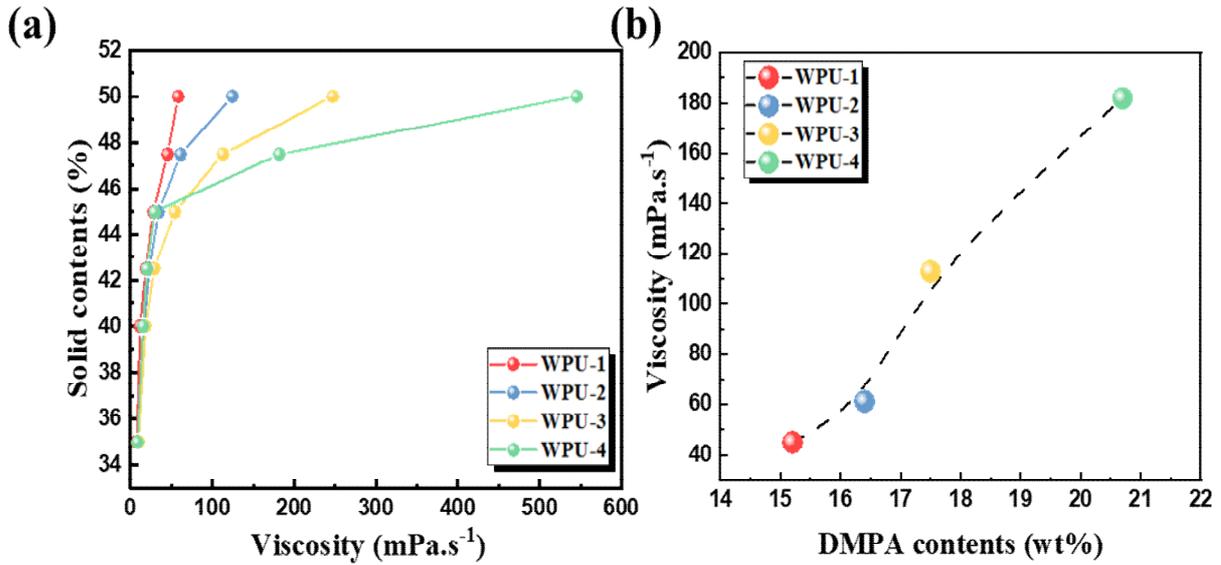


Figure 4. Viscosity of WPU with various solid contents (a) and viscosity of WPU the solid content of 47.5%.

Figure 4에서 확인할 수 있듯이 고형분 함량이 높을수록 DMPA에 의한 효과가 두드러지게 관찰되며, WPU-4에서 점도가 가장 빠르게 증가하는 것을 확인하였다.

Table 4에 평균 입자 크기, 점도, 고형분 함량 및 분산 안정성을 요약하여 나타내었다.

3.4 WPU-M의 평균 입자 크기, 고형분, 점도 및 분산 안정성

제조된 WPU들의 혼합에 의한 특성 변화를 확인하기 위해 가장 입자크기가 작은 WPU-1를 WPU-2, WPU-3, WPU-4 샘플들과 혼합하여 결과를 분석하였다. 기존에 발표된 연구에 따르면 서로 다른 입자 크기를 가지는 고분자 라텍스의 혼합은

packing density의 변화를 야기하여 점도의 변화를 유발하게 된다. 특히 큰 사이즈의 입자의 질량 비율이 70~80%, 작은 입자의 질량 비율이 20~30%일 때 가장 낮은 점도를 나타냄이 보고되었다²⁰⁾.

본 연구에서는 이러한 변화를 확인하기 위해 WPU-1와 다른 WPU의 혼합비를 7:3로 혼합하였으며, 안정적인 분산상을 형성함을 확인하였다. 먼저 혼합에 따른 평균 입자 크기를 분석하였으며, Figure 5에 나타난 바와 같이 혼합 샘플들의 평균 입자 크기 분포는 큰 평균 입자 크기를 가지는 WPU 샘플에 주로 영향을 받음을 확인하였다.

Table 4와 Table 5에서 WPU들의 입자 크기를 비교하면 혼합 후 입자 크기가 변하는 것을 확인했다. 입자가 큰 WPU-1의 비율이 70%로 섞이기 때문에 입자 크기가 이를 기준으로

Table 4. Particle size distribution, viscosity, solid contents, and dispersion stability of WPU

Sample designation	DMPA content (%)	Particle size (nm)	Viscosity (cp, 25°C, 50%)	Solid contents (%)	Dispersion stability
WPU-1	15.2	203	58.2	49.8	Stable
WPU-2	16.4	182	124.5	49.9	Stable
WPU-3	17.5	161	247.2	49.7	Stable
WPU-4	20.7	93	545.4	50.3	Stable

Table 5. Particle size distribution, viscosity, solid contents, and dispersion stability of WPU-M

Sample designation	Particle size (nm)	Viscosity (cp, 25°C, 50%)	Solid contents (%)	Stability
WPU-M-1	205	134.7	49.8	Stable
WPU-M-2	182	112.2	49.8	Stable
WPU-M-3	172	97.6	50.0	Stable

입자 크기가 작은 샘플과 섞을수록 섞은 샘플의 입자 크기가 감소하는 것을 확인하였다.

점도의 경우 WPU들의 혼합에 따라 변화가 발생함을 확인하였다. 기존 문헌 결과와 유사하게 평균 입자 크기에서 큰 차이를 나타내는 WPU-M-3 샘플에서 가장 큰 점도의 변화가 관찰되었다^{2,13,25}.

Table 5에 WPU의 혼합에 의한 평균 입자 크기, 점도, 고형분 함량 및 분산 안정성을 나타내었다.

3.5 WPU와 WPU-M의 접착 특성

Figure 6 Peeling strength of WPU (a) and WPU-M (b) 제조된 샘플들의 접착력을 T-박리 강도 분석을 통해 확인하였다. 일반적으로 소프트 세그먼트는 폴리우레탄 접착제의 유연성에 영향을 주며, 접착제 자체의 강성과 접착력은 주로 하드 세그먼트에 영향을 받는 것으로 알려져 있다²⁶⁻²⁸.

따라서 DMPA의 함량이 높아질수록 하드 세그먼트가 증가하

고 이온성 작용기 간의 상호작용이 커져 높은 접착력을 나타낸다. 예상과 같이 WPU-4에서 가장 높은 박리 강도를 나타남을 확인하였다(Figure 6a).

Figure 6b는 혼합 샘플의 접착력 분석 결과를 보여준다. 비슷한 평균 입자 크기의 WPU-M-1에서는 접착력이 다소 증가하였으나, 상대적으로 평균 입자 크기의 차이가 있는 WPU-M-3는 크게 접착력이 증가됨을 확인하였다. 이와 같은 결과는 큰 입자들 사이에서 발생하는 빈 공간을 작은 입자들이 효과적으로 채워 접착제 샘플과 기재의 계면 특성과 접촉 면적을 변화시키기 때문으로 판단된다.

3.6 WPU와 WPU-M의 기계적 특성

Figure 7은 WPU와 WPU-M의 응력-변형률 곡선을 보여주며, 인장강도와 신장률 분석 결과를 Table 6에 나타내었다.

DMPA의 함량이 높아짐에 따라 WPU의 인장강도는 증가하지만 신장률이 감소하는 것을 확인하였다. 이는 WPU 구조에 포

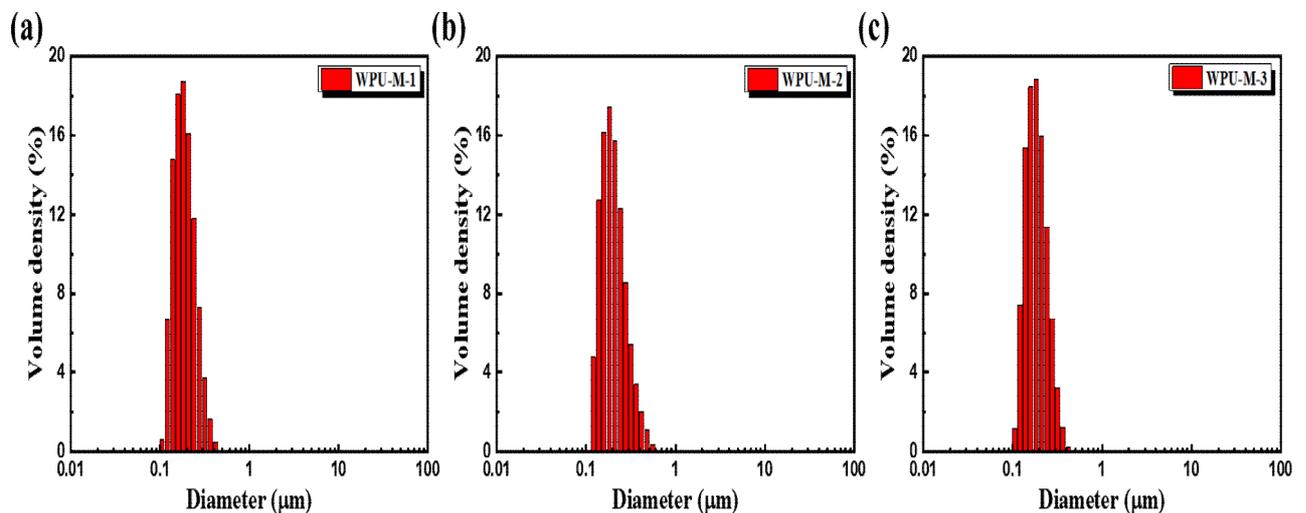


Figure 5. Particle size distribution of mixed WPUs: (a) WPU-M-1, (b) WPU-M-2, and (c) WPU-M-3 at around 50% solid contents.

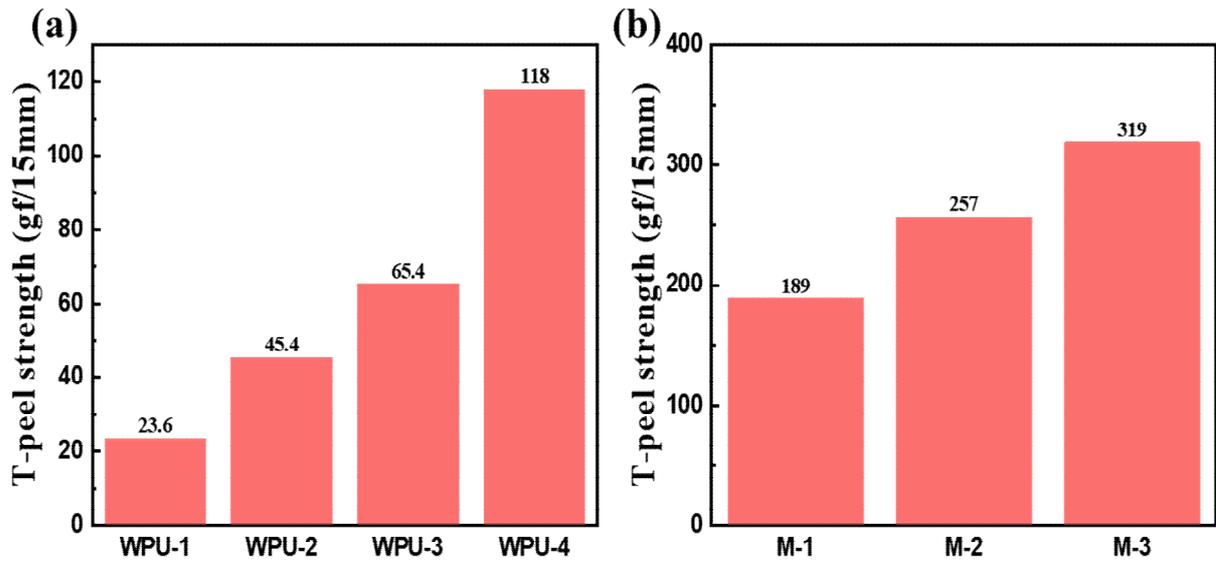


Figure 6. Peeling strength of WPU (a) and WPU-M (b).

함된 하드 세그먼트 비율이 높아짐에 따라 분자들 간의 상호작용과 응집력이 증가하기 때문에 사료된다^{27,29}. 또한, WPU-M 샘플은 WPU에 비해 우수한 기계적 특성이 측정되었으며, 상대적으로 큰 평균 입자 크기 차이를 가지는 WPU-M-3에서 분명하게 나타남을 확인하였다.

이와 같은 결과는 앞서 분석된 접착 특성과 유사하게 WPU-M-3를 구성하는 크고 작은 입자들이 공간상으로 밀접하게 연결되어 있기 때문으로 추정된다.

4. 결론

본 연구에서는 다양한 평균 입자 크기를 가지는 WPU 접착제를 합성하고, 서로 다른 입자 크기를 가지는 두 종류의 WPU를 혼합하여 이에 따른 특성을 조사하였다.

WPU의 경우 DMPA 함량이 증가함에 따라 하드 세그먼트가 증가하여 WPU의 열분해 온도가 감소하였고, Tg는 증가함을 관찰하였다. 또한, WPU의 평균 입자 크기는 DMPA가 증가함에 따라

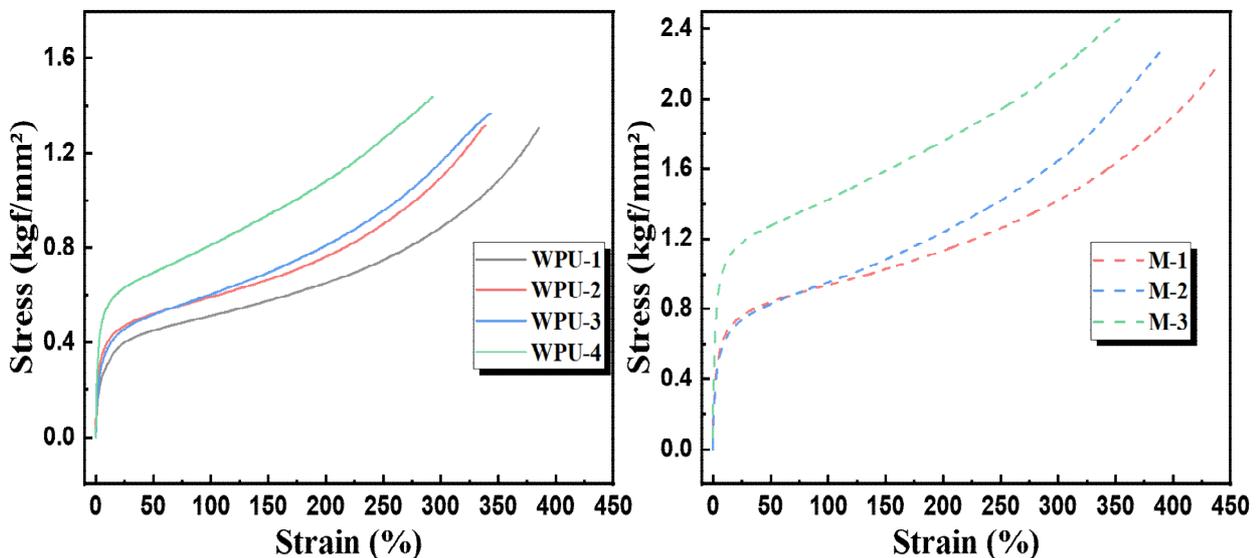


Figure 7. Mechanical properties of (a) WPU and (b) WPU-M.

Table 6. Mechanical properties of WPUs and WPU-M

Samples designation	Tensile strength (kgf/mm ²)	Elongation (%)	Samples designation	Tensile strength (kgf/mm ²)	Elongation (%)
WPU-1	1.30	385.3	-	-	-
WPU-2	1.31	338.9	WPU-M-1	2.16	435.4
WPU-3	1.36	343.5	WPU-M-2	2.27	389.6
WPU-4	1.44	292.9	WPU-M-3	2.47	356.8

라 감소하였고, 이에 따라 입자의 표면적과 상호작용이 증가하여 접착제의 점도와 물리적 특성이 향상되었다.

크고 작은 평균 입자 크기를 가지는 WPU를 7:3의 무게비로 혼합하였을 경우, 단독 WPU에 비해 우수한 접착력과 기계적 특성을 나타냄을 확인하였으며, 이는 큰 입자들 사이에서 발생하는 빈 공간을 작은 입자들이 효과적으로 채워 폴리우레탄 분자 간의 상호작용과 응집력을 증가시키기 때문으로 추정하였다.

본 연구는 향후 다양한 응용에 따른 WPU의 가공성과 접착 특성을 최적화하기 위한 입자의 크기 제어 및 혼합 전략 수립에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부에서 주관하는 소재부품기술개발사업(20015835)의 지원을 받아 진행하였습니다.

References

- W. J. Blank and V. J. Tramontano, Properties of Crosslinked Polyurethane Dispersions, *Progress in Organic Coatings*, **27**(1-4), 1(1996).
- V. G. Pacios, V. Costa, M. Colera, and J. M. M. Martinez, Waterborne Polyurethane Dispersions Obtained with Polycarbonate of Hexanediol intended for Use as Coatings, *Progress in Organic Coatings*, **71**(2), 136(2011).
- P. H. G. D. Cademartori, A. R. D. Carvalho, P. R. D. Marangoni, M. A. C. Berton, P. Blanchet, G. I. B. D. Muniz, and W. L. E. Magalhães, Adhesion Performance and Film Formation of Acrylic Emulsion Coating on Medium Density Fiberboard Treated with Ar Plasma, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **70**, 322(2016).
- G. H. Wu and S. H. Hsu, Synthesis of Water-based Cationic Polyurethane for Antibacterial and Gene Delivery Applications, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **146**, 825(2016).
- K. L. Noble, Waterborne Polyurethanes, *Progress in Organic Coatings*, **32**(1-4), 131(1997).
- E. Princi, S. Vicini, K. Castro, D. Capitani, N. Proietti, and L. Mannina, On the Micro-phase Separation in Waterborne Polyurethanes, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **210**(10), 879(2009).
- S. Y. Lee, J. S. Lee, and B. K. Kim, Preparation and Properties of Water-borne Polyurethanes, *Polymer International*, **42**(1), 67(1997).
- M. A. Perez-Liminana, F. Arán-Aís, A. M. Torró-Palau, A. C. Orgilés-Barceló, and J. M. Martín-Martínez, Characterization of Waterborne Polyurethane Adhesives Containing Different Amounts of Ionic Groups, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **25**(6), 507(2005).
- D. Dieterich, Aqueous Emulsions, Dispersions and Solutions of Polyurethanes; Synthesis and Properties, *Progress in Organic Coatings*, **9**(3), 281(1981).
- H. Sardon, L. Irusta, M. J. Fernández-Berridi, J. Luna, M. Lansalot, and E. Bourgeat-Lami, Waterborne Polyurethane Dispersions Obtained by the Acetone Process: A Study of Colloidal Features, *Journal of Applied Polymer Science*, **120**(4), 2054(2011).
- T. Harjunalanen and M. Lahtinen, The Effects of Altered Reaction Conditions on the Properties of Anionic Poly(urethane-urea) Dispersions and Films Cast from the Dispersions, *European Polymer Journal*, **39**(4), 817(2003).
- S. R. Senevirathna, S. Amarasinghe, V. Karunaratne, M. Koneswaran, and L. Karunanayake, The Effect of Change of Ionomer/polyol Molar Ratio on Dispersion Stability and Crystalline Structure of Films Produced from Hydrophilic Polyurethanes, *Journal of Applied Polymer Science*, **134**(7),

- 44475(2017).
13. S. H. Son, H. J. Lee, and J. H. Kim, Effects of Carboxyl Groups Dissociation and Dielectric Constant on Particle Size of Polyurethane Dispersions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **133**(3), 295(1998).
 14. R. J. Zdrahala and I. J. Zdrahala, Biomedical Applications of Polyurethanes: a Review of Past Promises, Present Realities, and a Vibrant Future, *Journal of Biomaterials Applications*, **14**(1), 67(1999).
 15. P. Krol, Synthesis Methods, Chemical Structures and Phase Structures of Linear Polyurethanes, Properties and Applications of Linear Polyurethanes in Polyurethane Elastomers, Copolymers and Ionomers, *Progress in Materials Science*, **52**(6), 915(2007).
 16. J. Y. Jang, Y. K. Jhon, I. W. Cheong, and J. H. Kim, Effect of Process Variables on Molecular Weight and Mechanical Properties of Water-based Polyurethane Dispersion, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **196**(2-3), 135(2002).
 17. B. K. Kim and J. C. Lee, Waterborne Polyurethanes and their Properties, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **34**(6), 1095(1996).
 18. C. P. Chai, Y. F. Ma, G. P. Li, Z. Ge, S. Y. Ma, and Y. J. Luo, The Preparation of High Solid Content Waterborne Polyurethane by Special Physical Blending, *Progress in Organic Coatings*, **115**, 79(2018).
 19. S. J. Peng, Y. Jin, X. F. Cheng, T. B. Sun, R. Qi, and B. Z. Fan, A New Method to Synthesize High Solid Content Waterborne Polyurethanes by Strict Control of Bimodal Particle Size Distribution, *Progress in Organic Coatings*, **86**, 1(2015).
 20. F. Chu, J. Guillot, and A. Guyot, Rheology of Concentrated Multi-sized Poly (St/BA/MMA) Latices, *Colloid and Polymer Science*, **276**(4), 305(1998).
 21. S. H. Sur, Y. H. Lee, C. C. Park, and H. D. Kim, Comparison of Properties of Waterborne Polyurethanes Containing Various Polyols, *Clean Technology*, **24**(3), 190(2018).
 22. P. Thomas, "Waterborne and Solvent Based Surface Coating Resins and Their Applications: Polyurethanes", John Wiley and Sons, USA, 1998.
 23. G. N. Manvi and R. N. Jagtap, Effect of DMPA Content of Polyurethane Dispersion on Coating Properties, *Journal of Dispersion Science and Technology*, **31**(10), 1376(2010).
 24. J. Yang, Z. Wang, Z. Zeng, and Y. Chen, Chain-extended Polyurethane-acrylate Ionomer for UV-curable Waterborne Coatings, *Journal of Applied Polymer Science*, **84**(10), 1818(2002).
 25. E. Orgilés-Calpena, F. Aran-Ais, A. M. Torró-Palau, C. Orgilés-Barceló, and J. M. Martín-Martínez, Addition of Different Amounts of a Urethane-based Thickener to Waterborne Polyurethane Adhesive, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **29**(3), 309(2009).
 26. Q. A. Li and D. C. Sun, Synthesis and Characterization of High Solid Content Aqueous Polyurethane Dispersion, *Journal of Applied Polymer Science*, **105**(5), 2516(2007).
 27. M. M. Rahman and H. D. Kim, Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane Adhesives Containing Different Amount of Ionic Groups (I), *Journal of Applied Polymer Science*, **102**(6), 5684(2006).
 28. Y. S. Kwak, E. Y. Kim, B. H. Yoo, and H. D. Kim, Preparation and Properties of Waterborne Poly(urethane urea) for Adhesives: The Effects of the 2,2-bis(hydroxyl methyl) Propionic Acid Content on the Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, **94**(4), 1743(2004).
 29. B. K. Kim and T. K. Kim, Aqueous Dispersion of Polyurethanes from H12MDI, PTAd/PPG, and DMPA: Particle Size of Dispersion and Physical Properties of Emulsion Cast Films, *Journal of Applied Polymer Science*, **43**(2), 393(1991).

Authors

- 조경일** 한국신발피혁연구원 연구원
고재왕 한국신발피혁연구원 선임연구원
김일진 한국신발피혁연구원 선임연구원
이진홍 부산대학교 유기소재시스템공학과 부교수
이승결 부산대학교 유기소재시스템공학과 교수