

폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지 제조 및 물성에 관한 연구

김홍태 · 이명천[†]

동국대학교 화학공학과

(2004년 6월 28일 접수, 2004년 10월 19일 채택)

Study on the Preparation and Properties of Polyurethane-Acryl Emulsion Resin

Hong-Tae Kim and Myung-Cheon Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

(Received June 28, 2004; accepted October 19, 2004)

본 연구에서는 HDI (hexamethylene diisocyanate)와 IPDI (isophorone diisocyanate), Polyol, 2-HEMA (2-hydroxy ethylmethacrylate), n-BA (n-butyl acrylate) 그리고 MMA (methylmethacrylate)을 사용하여 폴리우레탄-아크릴 공중합 에멀전 수지를 합성하였다. 또한 폴리올의 종류가 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지의 제조 방법과 강도 및 내수성 등의 물성에 미치는 영향을 살펴 보았고 이를 아크릴 에멀전 수지와 비교해 보았다. 실험 결과 폴리에스테르형 폴리올이 폴리에테르형 폴리올이나 아크릴 에멀전보다 인장강도와 내수성 면에서 더 우수함을 보였다.

In this study, polyurethane-acryl emulsion resins were synthesized from HDI (hexamethylene diisocyanate), IPDI (isophorone diisocyanate), Polyol, 2-HEMA (2-hydroxy ethylmethacrylate), n-BA (n-butyl acrylate) and MMA (methylmethacrylate). The effects of polyol types on the properties of polyurethane-acryl emulsion resin, such as degree of strength and water resistance and on the manufacturing process were investigated. In addition, the results were compared with those of acrylic emulsion. The test results showed that polyester type polyol demonstrated stronger tensile strength and higher water resistance with time than did acrylic emulsion and polyether type polyol.

Keywords: urethane-acrylate, emulsion, water resistance, tensile strength

1. 서 론

최근 수계 수지의 단점을 보완하고 우수한 물성을 발휘하기 위해 물리적, 화학적 방법을 통해 수지들 간의 혼합 및 개질이 활발히 연구되고 있다. 이에 대표적인 수지로 폴리우레탄을 들 수 있다. 폴리우레탄은 소재의 다양성과 풍부한 반응성의 이점으로 다양한 구조의 수지들이 개발되어 섬유, 피혁, 목재, 플라스틱, 유리, 콘크리트, 금속재료 등의 코팅제나 접착제, 도료, 방수제 등에 폭넓게 사용되고 있다[1,2]. 또한 폴리우레탄이 갖는 내마모성, 인장강도, 내구성, 강인성 등의 물성 때문에 그 응용범위가 확대되는 추세이다[3-6].

그러나 최근 환경에 대한 관심이 증대되면서 유기용제 사용에 규제를 받기 때문에 유기 용제를 사용한 폴리우레탄 제조에 점차 제한을 받고 있다. 이에 대한 방안으로 유기용제 사용에 따른 단점을 보완하고 환경을 오염시키지 않는 물을 사용한 환경친화적인 수계 수지에 대한 연구가 진행되고 있으며 특히 수분산 폴리우레탄에 대한 연구와 응용에 관심이 증대되고 있는 추세이다[7,8]. 수분산 폴리우레탄의 제조 및 응용에 관한 연구는 1970년대부터 선진국을 중심으로 연구되어 왔으며 1980년대부터는 부분적으로 산업에 적용되기 시작했고 그 후

점진적으로 실용화 되어 지고 있는 상황이다. 우리나라는 1980년대 중반 이후부터 수분산 폴리우레탄에 대한 관심이 증대되어 연구가 진행되어 왔지만 산업에 적용된 사례가 미비한 실정이다.

접착제 분야에서는 최근 폴리우레탄의 우수한 물성을 살리고 환경 문제를 유발시키지 않게 하기 위하여 폴리우레탄을 수성화시키고 있다[9,10]. 종래에는 유화제를 사용하여 강제 유화법을 사용했지만 유화제로 인한 물성 저하로 최근에는 소수성인 폴리우레탄을 물에 대한 수용성과 분산성을 증대시키기 위해 폴리우레탄 골격에 이온기를 도입하여 친수화시킨 후 자기 유화시키는 방법이 주로 사용되고 있다 [11-13].

이와 같은 방법은 기계적 강도의 증가 및 탄성력이 좋지만 이온기들이 친수성적인 특징을 갖게 되어 유기 용제 및 물에 대한 저항성이 약하게 된다. 이에 유기 용제 및 물에 대한 저항성을 증대시키기 위해 가교시스템을 도입하기도 하지만 작업성에 한계가 있어 제한적으로 사용되고 있다.

이런 작업성의 문제와 수분산 폴리우레탄 수지의 원료가 대부분 가격이 높아 제조비용이 높은 이유로 아크릴 단량체를 도입하는 연구가 진행되고 있지만 단순 물리적 혼합의 경우는 요구되어지는 일정한 물성을 발휘하기 어려우며 아크릴 단량체와 폴리우레탄과의 상분리 현상이 나타난다. 이런 문제들로 인해 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수

[†] 주 저자(e-mail: leemc@dongguk.edu)

지를 제조하기 위해 우선 수분산 폴리우레탄을 제조한 후 반응 후기에 아크릴 단량체를 투입하여 중합하는 연구가 진행되고 있다[14-16]. 그러나 아크릴 단량체를 반응 후기에 투입하게 되면 완전한 우레탄-아크릴 중합을 이루기 힘들며 아크릴 단량체 선택에 제한을 받게 되어 필요한 물성의 변화를 발현하기가 힘들어진다.

따라서 본 연구에서는 기존의 수용성 폴리우레탄-아크릴 수지 제조 시 중합 후기의 아크릴 단량체 투입 대신에 중합 초기와 후기로 나누어 아크릴 단량체를 투입하여 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지의 중합 조건에 대해 연구하였다. 또한 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지 제조 시 사용되는 폴리올을 폴리에테르형과 폴리에스테르형을 사용하여 입자 크기, 입자분포도, 분자량 및 내수성 등의 물성을 연구하였으며 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지와 일반적인 아크릴 에멀전 수지와의 강도 및 내수성에 대해 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지를 중합하기 위해 Isocyanate로 Asahi Kasei사의 HDI (hexamethylene diisocyanate)와 DEGUSSA사에서 제조한 IPDI (isophorone diisocyanate)를 추가 정제 없이 사용 하였으며 polyol로는 폴리에테르(polyether)형인 BASF사의 poly(tetramethylene ether)glycol (PTMG, Mw = 1000 g/mol)과 폴리에스테르(polyester)형인 Union사의 poly(1,4-butanediol adipate)glycol (PBAG, Mw = 1000 g/mol), 폴리카프로락톤형인 Daicel Chemical사의 polycaprolactonediol glycol (Mw = 1000 g/mol)을 700 mmHg, 100 °C에서 3 h 동안 탈포하여 잔존 수분을 제거한 후 사용하였다. 이온기 도입을 위해 Aldrich사의 DMPA (dimethylol propionic acid)를 사용했으며 DMPA를 용해시키기 위한 용매로는 BASF사의 NMP (n-methylpyrrolidone)를 사용하였으며 촉매로는 tin계의 Air Products사의 DBTDL (dibutyltin dilaurate, Dabco T-12)을 사용하였다. 중화제로는 TEA (triethylamine, Junsei Chemical Co.)을 사용하였으며 사슬 연장제로는 EDA (ethylene diamine, Junsei Chemical Co.)을 사용하였다.

폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지 중합에 사용한 아크릴 단량체로는 n-BA (n-butyl acrylate, Aldrich Co.), MMA (methyl methacrylate, Junsei Chemical Co.), 2-HEMA (2-hydroxy ethylmethacrylate, Aldrich Co.)을 사용하였으며 개시제로는 수용성 개시제인 SPS (sodium persulfate)을 사용하였으며 중합시 사용한 물은 DDI (distillated deionized) 물을 사용하였다.

NCO 함량 측정을 위해서는 DBA (dibutylamine, Junsei Chemical Co.), toluene (Junsei chemical co.), IPA (isopropyl alcohol, Junsei Chemical Co.), BPB (bromophenol blue, Acros Organics Co.), Methanol (Junsei Chemical Co.), 1N-HCl (1N-hydrochloric acid, Shinyo Pure Chemical Co.)을 사용하였다.

2.2. 장 치

본 실험에서는 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지를 중합하기 위해 반응 장치를 Figure 1에 나타낸 것과 같이 환류 냉각기, 교반기 질소 주입구, 미량 펌프가 장착된 1000 mL 4구 반응기를 사용하였다.

2.3. 합 성

반응기안에 질소를 통과시키면서 계산된 양의 HDI (hexamethylene diisocyanate)와 IPDI (isophorone diisocyanate), polyol, 촉매인 DBTDL

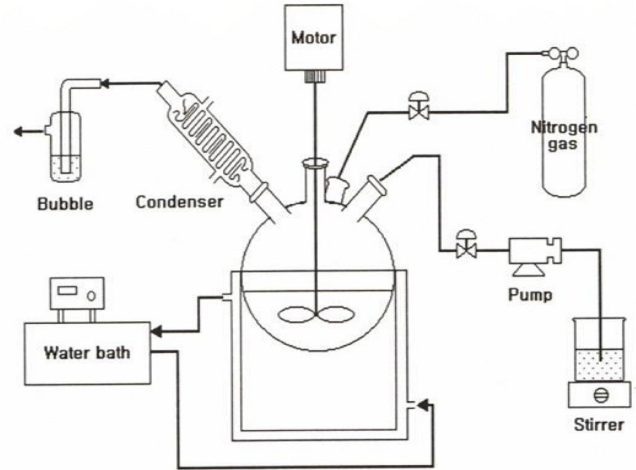


Figure 1. Schematic diagram of polymerization system.

(dibutyltin dilaurate)을 투입한 후 교반하면서 서서히 온도를 75 °C까지 상승시켜 2 h 동안 반응시켰고 DMPA (dimethylol propionic acid) 용액을 반응기 안에 투입하고 1 h 30 min 동안 반응시켜 NCO-terminated prepolymer를 합성하였다. 이때 반응물의 NCO 함량을 DBA (dibutylamine) 역적정법으로 측정하여 잔류 NCO 함량을 측정하였다. NCO prepolymer에 미반응 NCO와 수분과의 반응을 blocking시키기 위해 아크릴 단량체인 2-HEMA (2-hydroxy ethylmethacrylate)를 반응기 안에 투입한 후 일정량의 n-BA (n-butyl acrylate)를 약 30 min간 반응기 안에 투입시켰다. 이후 50 °C로 감온시켰고 DBA 역적정법으로 NCO 함량을 측정한 후 중화제인 TEA (triethylamine)을 30 min간 반응기 안에 투입시켜 중화시킨 후 30 min간 반응시키고 DDI (distillated deionized water)를 일정한 속도로 반응기 안에 투입시키면서 빠르게 교반시켰다. 이때 DDI가 투입 되면서 반응물은 저점도 상태에서 고점도 상태가 되는데 DDI가 연속 투입시켜서 저점도 상태를 유지시킨 후 사슬 연장제인 EDA (ethylene diamine)를 DDI에 희석시켜 약 30 min간 투입시킨 후 30 min 동안 반응시켰다. 비커에 DDI와 개시제인 SPS (sodium persulfate)를 넣고 용해시킨 후 아크릴 단량체인 MMA (methylmethacrylate), n-BA (n-butyl acrylate)를 넣고 교반시켜 프리에멀전을 만들었다. 이때 반응기의 온도를 80 °C 정도까지 상승시키고 프리에멀전을 단량체 기준으로 10 wt%의 양을 반응기 안에 투입시킨 후 30 min 동안 반응시킨 후 미량 펌프를 이용해 프리에멀전을 2 h 동안 반응기 안에 투입시키고 30 min 동안 반응시킨 후 반응기의 온도를 50 °C로 감온시켰다. pH조절을 위해 TEA를 투입시켜 30 min간 유지시킨 후 반응을 종결시켰다. 자세한 반응물 조성은 Table 1에 나타내었다.

2.4. 분 석

본 실험에서 중합한 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지의 Tg는 일정량의 시료를 채취하여 IPA (isopropyl alcohol)로 응집시킨 후 탈이온수로 세척 여과한 후 진공 건조시킨 일정량의 시료를 DSC (differential scanning calorimeter, TA 2000)에 -80 °C에서 120 °C까지 10 °C/min의 속도로 측정하였다. 분자량은 Waters사의 model RI 410 refractive index detector와 0.5, 2, 4, 6 styragel column을 직렬로 연결한 model 600 data model GPC (gel permeation chromatography)를 사용하여 측정했으며 측정방법은 시료를 IPA로 응집시킨 후 증류수로 세척하여

Table 1. Recipe of Urethane-Acrylate Emulsion Polymerization

Component	Code	PUA-1	PUA-2	PUA-3
Hexamethylene diisocyanate		2.0	2.0	2.0
Isophorone diisocyanate		Variables	Variables	Variables
PTMG ^a		6.2		
PBAG ^b			6.2	
PCDG ^c				6.2
Dimethylol propionic acid		1.25	1.25	1.25
Triethylamine		1.7	1.7	1.7
Ethylene diamine		1.0	1.0	1.0
Sodium persulfate		Variables	Variables	Variables
2-HEMA		1.0	1.0	1.0
Methylmethacrylate		Variables	Variables	Variables
n-Butyl acrylate		10.2	10.2	10.2

^a Poly(tetramethylene ether)glycol
^b Poly(1,4-butanediol adipate)glycol
^c Polycaprolactonediol glycol

여과시킨 후 진공 오븐에서 건조시킨 시료를 THF (tetrahydrofuran)으로 녹여 시료의 농도를 0.1% (wt/vol)로 만든 후 시료를 200 μL를 주입하여 1.0 mL/min의 유속으로 측정하였다.

수평균 입자크기(Dn), 중량평균 입자크기(Dw), 입자크기 분포도(Dn/Dw)는 Matec사에서 제조한 model CHDF1100을 사용하였으며 적당한 양의 시료를 채취하여 탈이온수로 1 wt%로 희석하여 입자크기 및 분포도를 측정하였다. 인장강도는 준비한 시료인 steel×steel, PVC×PVC, wood×wood 시료를 2.5 cm×2.5 cm에 코팅한 후 100 °C에서 경화시키고 상온에서 24 h 방치한 후 UTM (universal testing machine, Se Jong Hi-Tech Co.)을 사용하여 Head Speed를 25 mm/min의 속도로 시료 각각의 인장강도를 측정하였다.

저장 안정성을 확인하기 위해 Freeze-Thaw 실험을 실시하였으며 실험 방법은 500 mL 비커에 시료를 3개씩 담은 다음 -5 °C에서 12 h 방치한 후 다시 25 °C에서 12 h을 방치하는 과정을 5회 반복하여 시료의 상분리 또는 응집 현상을 테스트하였다.

전환율은 일정 반응시간에 따라 시료를 채취하여 반응물의 고형분 함량을 측정하여 아래와 같은 식으로 중합 전환율을 계산하였으며 아크릴레이트 프리에멀전(pre-emulsion)을 투입하는 시점부터 반응 종결 시간까지 확인하였다.

$$\text{전환율 (\%)} = \frac{Ca}{Cb} \times 100$$

여기서, Ca = 건조 후 시료의 질량
 Cb = 채취한 시료의 질량

폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지의 내수성은 준비한 재질인 Steel, PVC, Wood 시료를 2.5 cm×2.5 cm에 코팅한 후 100 °C에서 경화시킨 후 각각의 시료를 물속에 3, 6, 9, 12, 24, 48 h 침수시켜 UTM (universal testing machine)을 사용하여 Head Speed를 25 mm/min의 속도로 내수 인장강도를 측정했다. 또한 필름의 내수성을 테스트하기 위해 48 h 상온수에 침적시킨 후 관찰하였다.

Table 2. The Properties of Urethane-Acrylate Emulsion Resin

Item	Code	PUA-1	PUA-2	PUA-3
Solid (%)		37.9	38.2	38.0
Conversion (%)		94.7	95.6	94.9
pH		8.5	8.5	8.5
Viscosity (cps)		200	250	250
NCO/OH Equivalent ratio		1.65	1.65	1.65
Stability		Good ^a	Good	Good
glass transition temperature (Tg, °C)		23.0	-4.0	-1.4
Molecular Weight	Mn	20,600	20,500	20,400
	Mw	70,000	68,900	69,100
	PDI ^b	3.40	3.40	3.39
Average Particle size	Dn (nm)	34.3	34.6	34.8
	Dw (nm)	325	257	318

^a Good: No coagulum after 5 day.
^b PDI: Polydispersity Index.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 HDI, IPDI의 이소시아네이트, 이온기 도입을 위한 DMPA, 중화제, 아크릴 단량체인 2-HEMA, n-BA, MMA 등을 이용하여 폴리올의 종류를 다르게 하여 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지를 중합하였으며 기본 물성은 Table 2에 나타내었다.

3.1. 전환율

Figure 2는 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지 중합시 폴리올의 종류에 따른 전환율을 나타낸 것으로 폴리에스테르형과 폴리에테르형이 중합 시작 25 min 후에 72%까지 증가하였으며 50 min 후에는 약 80%, 75 min 후에는 약 87%, 90 min 후에는 약 92%까지 상승하며 상승의 폭이 컸지만 반응 후기로 갈수록 상승의 폭이 완만함을 알 수 있었으며 120 min 후에는 약 95%의 전환율을 나타내었다. 한편 폴리올의 종류에 따른 전환율에 있어서는 중합초기부터 큰 차이를 보이지 않았으며 120 min 후의 전환율 또한 폴리에스테르형이 95%, 폴리에테르형이 95%에 약간 못 미치는 것으로 나타났다.

결과적으로 폴리에스테르형과 폴리에테르형 폴리올의 전환율에 미치는 영향은 큰 차이를 보이지 않았지만 폴리에스테르형이 폴리에테르형보다 약간 높게 나타났다.

Figure 3은 NCO 함량의 변화를 나타낸 것으로 그림에서 보는 것과 같이 큰 차이를 보이지는 않았지만 폴리에테르형보다 폴리에스테르형이 NCO 함량 변화의 폭이 작게 나타났으며 NCO 함량은 4.3%로 측정 되어 폴리우레탄-아크릴 중합의 중합 과정을 확인할 수 있었다.

3.2. 입자 크기에 미치는 영향

폴리올의 종류를 다르게 하여 제조한 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지의 입자 크기 및 입자 크기 분포도를 Table 2에 나타내었다. 폴리에테르형 폴리올의 입자 크기는 325 nm, 폴리에스테르형 폴리올의 입자 크기는 257 nm로 폴리에테르형 폴리올보다 폴리에스테르형 폴리올을 사용하여 중합한 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지의 입자 크기가 작게 관찰되었으며 카프로락톤형 또한 폴리에테르형 보다 작게 나타났다. 이는 유화제를 사용하지 않는 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지 중합

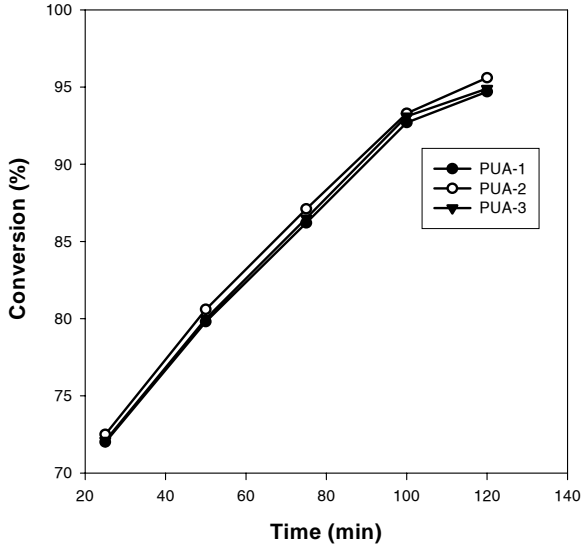


Figure 2. The change of conversion with time.

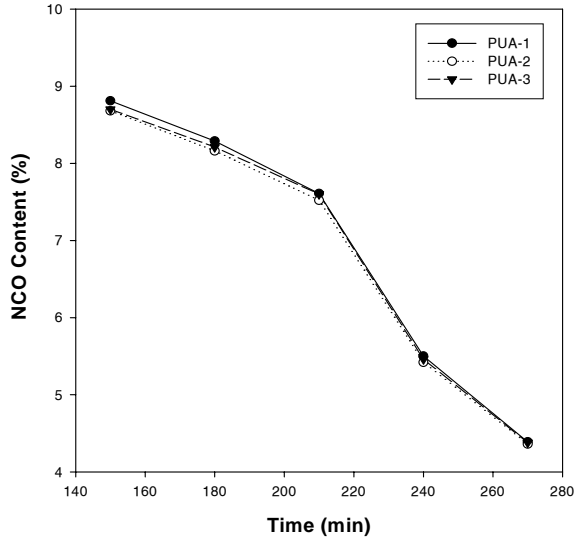


Figure 3. The change of NCO contents with time.

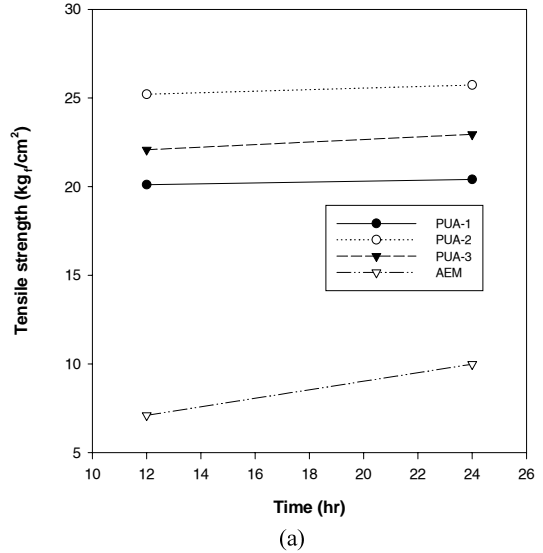
시 폴리올이 갖는 반복단위의 구조에 따라서 유화입자의 크기 변화에 영향을 미치는 것임을 알 수 있었다.

3.3. 안정성

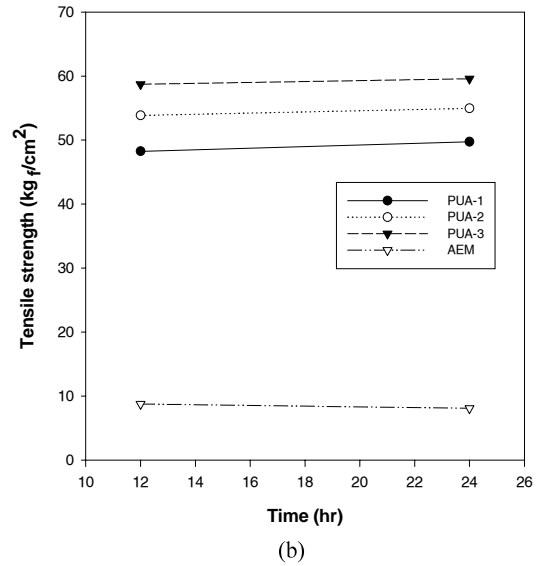
폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지의 안정성을 확인하기 위해 Freeze-Thaw 실험을 실시했으며 그 결과는 Table 2에 나타내었다. 준비된 시료를 5회에 걸쳐 반복 실험한 결과 시료 모두 응집현상이 나타나지 않았다. 따라서 폴리올의 종류에 관계없이 안정한 결과를 얻을 수 있었으며 이는 폴리올의 종류가 안정성에 미치는 영향보다 유화입자의 크기, 입자 크기 분포도 및 중합 조건 등에 따라 안정성에 영향을 미치는 것임을 확인할 수 있었다.

3.4. 인장강도

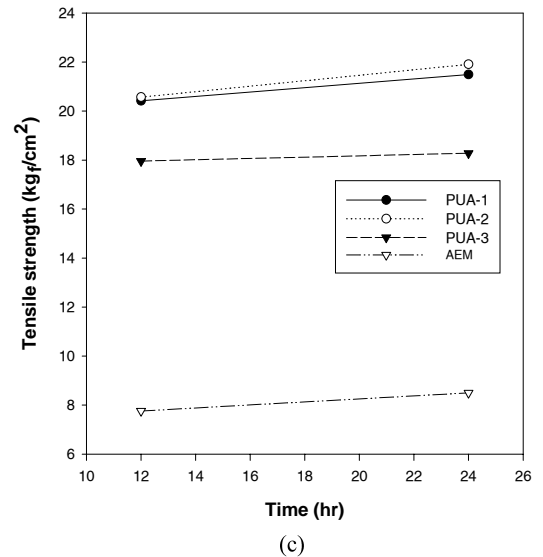
제조된 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지를 steel, wood, PVC의 재질에 코팅한 후 경화시켜 0 h, 12 h, 24 h에 걸쳐 인장강도 실험을 했



(a)



(b)



(c)

Figure 4. The change of tensile strength with time for different polyol systems and test specimen materials: (a) Steel, (b) Wood, (c) PVC.

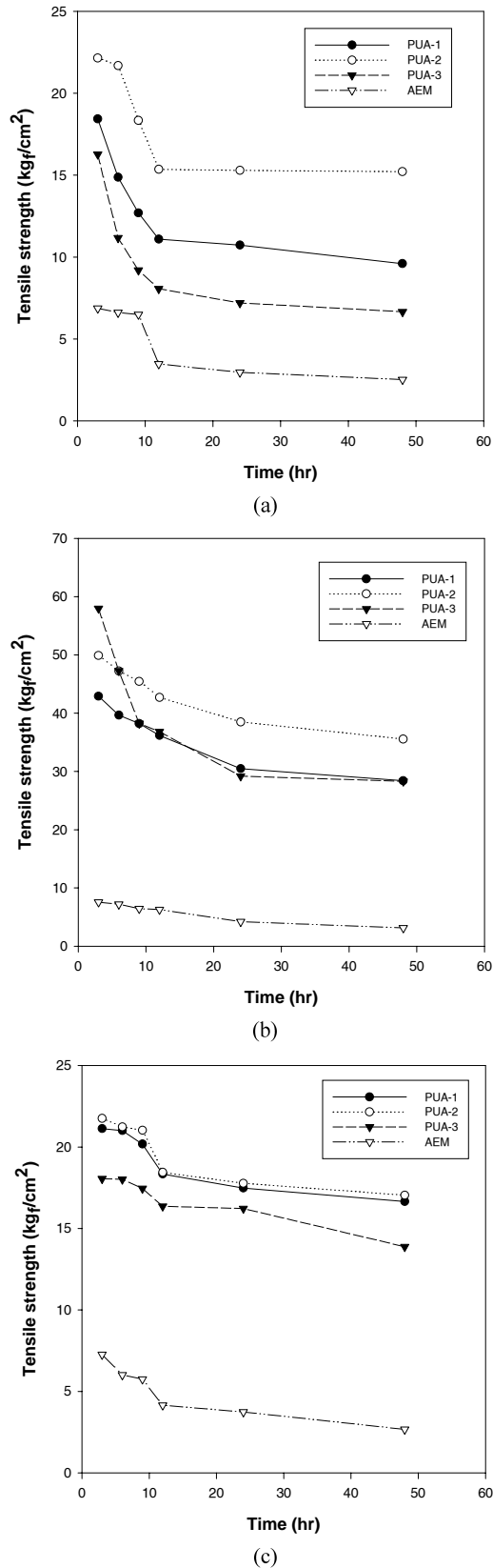


Figure 5. The change of tensile strength with time after water condition for different polyol systems. In each figure, the results of polyol systems are compared with acryl emulsion (AEM) system. The test specimen material is (a) Steel, (b) Wood, (c) PVC.

으며 또한 아크릴 에멀전 수지와 비교 실험하였다.

실험 결과 Figure 4(a), (b), (c)에 나타난 것과 같이 3종류의 재질 모두 폴리에테르형 폴리올이 폴리에테르형 폴리올보다 높은 인장 강도를 나타냈으며 또한 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지가 아크릴 에멀전 수지보다 강한 인장 강도를 갖는 것으로 관찰되었다. 준비한 3종류의 재질 중에서도 재질이 연질인 PVC보다는 경질인 steel 및 wood에서 강한 인장 강도를 가지며 특히 wood의 경우 가장 우수하게 나타났다. 따라서 아크릴 에멀전 수지보다는 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지가 강한 강도를 갖는 것은 폴리우레탄이 갖는 고유한 물성적 특성과 폴리우레탄과 아크릴과의 반응성에 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

3.5. 내수성의 영향

폴리올의 종류를 다르게 하여 제조한 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지의 내수성을 확인하기 위해 steel, wood, PVC 3종의 재질에 코팅하여 경화시킨 후 24 h 이후에 3, 6, 9, 12, 24, 48 h 침수시켜 내수 인장 강도를 확인하였으며 아크릴 에멀전 수지와 비교 실험하였다. 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지와 아크릴 에멀전 수지의 필름의 내수성을 확인하기 위해 유리에 코팅한 후 경화시켜 침수시켰을 때 아크릴 에멀전 수지와 비교시 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지는 백화 현상이 나타나지 않았다.

Figure 5(a)는 steel 재질의 실험 결과를 나타낸 것으로 침수 12 h까지는 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지와 아크릴 에멀전 수지 모두 물성의 저하가 나타났지만 12 h 이후로는 일정한 물성을 나타냈으며 폴리에테르형 폴리올이 폴리에테르형 폴리올보다 좋은 내수성을 갖는 것을 알 수 있었다. 또한 아크릴 에멀전 수지보다는 상당히 우수한 내수성을 갖는 것으로 나타났다.

Figure 5(b), (c)에 나타난 것과 같이 wood와 PVC 재질에서도 steel과 같은 결과를 얻을 수 있었으며 이 중 wood에서 가장 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 상온 인장 강도에서 같이 내수성 시험에서도 아크릴 에멀전 수지 보다 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지가 우수한 내수성을 나타낸 것은 폴리우레탄이 갖는 물성적 특성에 기인한 것임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 강도, 수분산성, 내수성 및 물성에 영향을 미치는 중합 조건과 중합시 사용되는 폴리올의 종류를 다르게 하여 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지를 제조하였고 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

첫째, 중합 조건에 따라 합성된 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지의 인장 강도는 아크릴 에멀전 수지보다 강하게 나타났으며 코팅 재질에 있어서는 연질 재질보다는 경질의 재질에서 강한 강도가 측정되었으며 이는 폴리우레탄이 갖는 물성의 특성에 기인한 것임을 확인할 수 있었다. 둘째, 필름의 내수성은 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지에서는 백화 현상이 나타나지 않았으며 폴리에테르형 폴리올을 사용한 것이 다른 폴리올을 사용한 것보다 우수하게 나타났다. 또한 코팅 재질에 있어서는 연질 재질에는 큰 변화를 보이지 않았으며 경질 재질 중 wood의 경우 변화의 폭이 작게 나타났다. 이는 아크릴 에멀전 수지보다 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지의 내수성이 우수하게 측정된 것은 폴리우레탄의 물성의 특성과 폴리우레탄과 아크릴과의 반응성에 영향을 받은 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. C. Hepbum, Polyurethane elastomers. 2nd ed, Elsevier Science, New York (1992).
2. D. W. Kang, M. S. Han, H. T. Kang, S. M. Lee, and Y. M. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 205 (2001).
3. Y. M. Lee, J. S. Oh, and B. K. Kim, *J. Polymer (Korea)*, **16**, 715 (1992).
4. H. L. Kim and S. J. Choe, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 62 (2000).
5. G. Woods, The ICI Polyurethane book, ICI Polyurethanes (1987).
6. M. Szycher, Szycher's Handbook of Polyurethane, CRC Press LLC, New York (1999).
7. Y. M. Lee, B. K. Kim, Y. J. Shin, and H. H. Cho, *J. Polymer (Korea)*, **16**, 547 (1992).
8. H. S. Choi, S. T. Noh, and K. B. Choi, *J. Ind. Eng. Chem.*, **5**, 52 (1999).
9. H. J. Kim, I. J. Park, S. B. Lee, and Y. K. Lee, *J. Clean Technology*, **5**, 37 (1999).
10. S. G. Kwang, J. S. Jang, C. J. Park, and H. I. Ryu, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 902 (2001).
11. U. S. Patent 5,137,961 (1992).
12. U. S. Patent 5,662,966 (1997).
13. U. S. Patent 6,482,885 (2002).
14. J. C. Lee and B. K. Kim, *J. Polymer (Korea)*, **19**, 223 (1995).
15. J. H. Park, N. H. Park, S. J. Choi, and K. D. Suh, *J. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 263 (1997).
16. S. G. Kang, C. J. Park, J. S. Jang, and H. I. Ryu, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 46 (2002).