

3-Methyl-1,5-Pentanediol (MPD)을 함유한 폴리올을 이용한 수분산 폴리우레탄의 합성 및 특성 비교

김나영 · 서석훈[†]

한국신발피혁연구원

(2021년 03월 15일 접수, 2021년 04월 07일 수정, 2021년 06월 09일 채택)

Synthesis and Comparison of Properties of Waterborne Polyurethanes Using Polyols Containing 3-Methyl-1,5-Pentanediol (MPD)

Na-Young Kim, and Suk-Hun Sur[†]

Korea Institute of Footwear & Leather Technology, 152, Danggamseo-ro, Busanjin-Gu, Busan 47154, Korea

(Received March 15, 2021; Revised April 07, 2021; Accepted June 09, 2021)

요약: 가지형 구조의 3-Methyl-1,5-pentanediol (MPD)을 함유한 폴리에스테르 폴리올 및 폴리카보네이트 폴리올을 이용하여 수분산 폴리우레탄(WPU)을 합성하였다. 물리적 특성 비교를 위하여 1,4-butanediol (BD)과 adipic acid로부터 얻어진 폴리에스테르 폴리올 및 1,6-hexane diol (HD)/ 1,4-butanediol (BD)로부터 얻어진 폴리카보네이트 폴리올을 이용하여 수분산 폴리우레탄 수지를 합성하였다. 본 연구는 폴리올 분자구조(소프트 세그먼트의 분자구조)가 WPU의 물리적 특성에 미치는 영향을 조사하였으며, MPD가 함유된 폴리올을 이용하여 합성된 WPU의 경우가 MPD를 함유하지 않은 경우보다 100% 탄성률 및 인장 강도는 낮게 나타났으며, 신장률은 높게 나타났다. MPD 성분을 함유한 WPU 필름의 투명도는 MPD 성분을 함유하지 않은 WPU 필름보다 광 투광도가 우수함을 알 수 있었다.

Abstract: Waterborne polyurethanes (WPU) was synthesized using polyester polyol and polycarbonate polyol containing 3-Methyl-1,5-pentanediol (MPD) in a branched structure. To compare physical properties, WPU were synthesized using polyester polyol obtained from 1,4-butanediol (BD) and adipic acid and polycarbonate polyol obtained from 1,6-hexane diol (HD)/ 1,4-butanediol (BD). This study investigated the effect of polyol molecular structure (molecular structure in soft segments) on the physical properties of WPU. In the case of WPU synthesized using polyols containing MPD, 100% modulus and tensile strength were lower than that without MPD, and elongation was higher. The transparency of WPU films with MPD were slightly better than WPU films without MPD.

Keywords: Polyurethane, Polycarbonate polyol, Branched Polyol, Emulsion, Modulus

1. 서론

폴리우레탄은 일반적으로 섬유, 피혁, 플라스틱, 목재, 콘크리트, 유리, 금속재료 등의 기질에 코팅제 및 접착제, 함침제 등과 같은 다양한 형태로의 가공성과 폴리우레탄이 지니고 있는 여러 물성 즉, 내마모성, 유연성, 내구성, 강인성 때문에 공업적으로나 상업적으로 그 관심이 점점 높아지고 있다 [1,2].

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 친환경적인 수계 수지 특히 수분산 폴리우레탄에 대한 연구와 응용에 관심이 증대되었다. 수분산 폴리우레탄의 제조 및 응용에 관한 연구는 1970년대부터 연구되었으며 1980년대부터는 부분적으로 산업에 적용되기 시작했고 그 후 실용화 되었다 [3-5].

[†] Corresponding author: Suk-Hun Sur (shsur@kiflt.re.kr)

폴리우레탄을 수성화 시키기 위하여 종래에는 유화제를 사용한 강제 유화법을 이용했지만 유화제로 인한 물성 저하로 소수성인 폴리우레탄을 물에 대한 수용성과 수분산성을 향상시키기 위하여 폴리우레탄 골격에 이온기를 도입하여 친수화시킨 자기 유화법이 주로 사용되고 있다 [6-8]. 충분한 함량의 이온기가 폴리우레탄에 도입된 폴리우레탄 ionomer는 물에 분산/용해되어 수 분산/용액 폴리우레탄을 형성한다. 휘발성 유기용제의 방출이 거의 없으므로 환경오염의 문제점이 없기 때문에 기존 용제 기반 폴리우레탄보다 큰 장점을 지닌 수 분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane, WPU) 분산액은 섬유, 피혁, 플라스틱, 목재, 콘크리트, 유리, 금속재료 등의 다양한 기질에 대한 접착제 및 코팅제로서 상업적으로 광범위한 분야에서 사용되어왔다.

일반적으로 폴리우레탄의 물성은 구성성분의 화학적 구조와 함량에 따라 결정된다. 특히 폴리우레탄 합성에 사용되는 폴리올의 특성에 따라 탄성 및 탄성회복률, 기계적 물성 등을 조절할 수 있으므로 인공피혁, 우레탄 폼, 접착제, 의약품 등 다양한 용도로 사용할 수 있다 [9,10]. 폴리우레탄 제조에 사용되는 폴리올은 크게 polyether polyol type, polyester polyol type 그리고 기타 polyol 로 나눌 수 있다. 주로 이용되는 폴리올의 분자량은 200에서 10,000 정도로 분자량이 증가할수록 폴리우레탄은 유연해 진다.

폴리우레탄에 특성을 부여하기 위하여 폴리올을 혼합하여 사용하거나 특수한 폴리올을 사용한다 [11-20]. 일반적으로 에스터 폴리올 기반 폴리우레탄은 기계적 물성이 우수하다. 전형적인 폴리에스터 디올은 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올(BD), 1,6-헥산 디올(HD), 네오 펜틸 글리콜 또는 이들 디올의 혼합물과 같은 과량의 디올과 아디프산과의 반응으로 제조된다. 일반적으로 2,000 이상의 분자량을 갖는 호모 폴리에스터 디올은 용융 온도가 약 50~60°C인 결정성 물질인 반면, 산과 2개 이상의 디올로부터 제조된 공중합 폴리에스터 디올은 결정성이 없다. 폴리올 성분 중의 BD 및 HD와 같은 선형 사슬 디올 대신에 측쇄 구조를 지닌 3-메틸-1,5-펜탄 디올(MPD)은 분자의 패킹을 방해하므로 얻어진 폴리올은 결정성을 가질 수 없다. 따라서 생성된 폴리우레탄은 무정형이며 우수한 유연성, 우수한 내구성, 넓은 용매 호환성, 우수한 투명성 및 우수한 내오염성 등의 특성을 가질 수 있다.

이러한 소프트 세그먼트인 폴리올의 종류와 함량은 폴리우레탄의 특성을 결정하는 중요한 요소이다. 따라서, 본 연구에서는 가지형 구조의 3-Methyl-1,5-pentanediol (MPD)을 함유한 폴리에스테르 폴리올 및 폴리카보네이트 폴리올을 이용하여 수분산 폴리우레탄(WPU)을 합성하였다. 물리적 특성 비교를 위하여 1,4-butanediol

(BD)과 adipic acid로부터 얻어진 폴리에스테르 폴리올 및 1,6-hexane diol (HD)/ 1,4-butanediol (BD)로부터 얻어진 폴리카보네이트 폴리올을 이용하여 수분산 폴리우레탄 수지를 합성하였다. 본 연구는 폴리올 분자구조(소프트 세그먼트의 분자구조)가 WPU의 물리적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료 및 시약

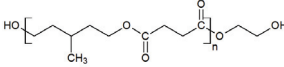
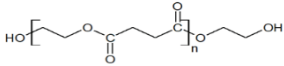
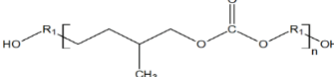
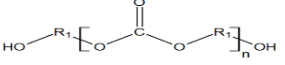
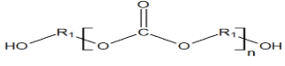
폴리올로는 3-methyl-1,5-pentanediol (MPD)이 함유된 polycarbonate diol (M.W 2,000, C2090, Kuraray, Japan), MPD가 함유된 polyester diol (M.W 2,000, P2010, Kuraray, Japan), polycarbonate diol (M.W 2,000, T4692, T6002, Asahi Kasei, Japan), polyester diol (M.W 2,000, HP1020, Heung-II polychem, Korea)를 65 mmHg, 100°C에서 3 시간 동안 탈수하여 사용하였으며, 폴리올의 특성은 Table 1에 나타내었다.

Isophorone diisocyanate (IPDI, Sigma-Aldrich, USA), dimethylol propionic acid (DMPA, Sigma-Aldrich, USA), 1,4-butane diol (1,4-BD, Sigma-Aldrich, USA), dibutyltin dilaurate (DBTDL Sigma-Aldrich, USA), n-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma-Aldrich, USA), tri-ethylene amine (TEA, Junsei Chemical, Japan), diethylene diamine (Piperazine, Sigma-Aldrich, USA), methyl ethyl ketone (MEK, Junsei Chemical, Japan), antioxidant (Irganox 1010, BASF, Germany)를 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2. 수분산 폴리우레탄(WPU) 합성 및 필름제조

여러 종류의 폴리올을 사용하여 수분산 폴리우레탄을 합성하는 과정을 Scheme 1에 나타내었다. 폴리올은 에스테르 기반 폴리올, 카보네이트 기반 폴리올과 디올로서 1,4-BD를 사용하였다. 일정량의 폴리올, 1,4-BD, DMPA, IPDI를 반응시키고 중화시킨 다음 분산시켜 NCO-프리폴리머 분산체(NCO-PPD)를 만든 후 분산된 상태에서 쇄연장시키는 방법인 프리폴리머 분산 공정법으로 PUD를 제조하였다. 교반기, 환류 냉각기, 질소 주입구, 분액 깔대기가 장착된 1 L 용량의 합성용 반응기에 폴리올을 칭량하여 투입하고 NMP (DMPA 중량의 6배)에 녹인 DMPA를 투입하여 질소를 통과시키면서 90°C에서 1시간 동안 균일하게 혼합하였다. 혼합물이 투명해지면 온도를 낮추고 IPDI와 촉매인 DBTDL을 투입한 다음 70°C에서 3시간 동안 반응시키면서 카르복실산기를 가진 NCO 말단 프리폴리머를 제조하였다. 반응기 온도를 40°C로 낮추고 계산된 양의 TEA를 투입하고 30분간 중화반응을 시켜 이온화된 NCO 말단

Table 1. Polyols used in this study

Polyols		
Sample designation	Product name	Characteristics and chemical structure
PET-M	P2010	Polyadipate diol based on 1,4-butanediol/3-methyl-1,5-pentanediol (MPD) 
PET	HP1020	Polyadipate diol based on 1,4-butanediol 
PCD-M	C2090	Polycarbonate diol based on 1,6-hexanediol/3-methyl-1,5-pentanediol (MPD)  R1= 1,6-hexanediol
PCD-H	T6002	Polycarbonate diol based on 1,6-hexanediol  R1= 1,6-hexanediol
PCD-B	T4692	Polycarbonate diol based on 1,4-butanediol  R1= 1,6-hexanediol or 1,4-butanediol

프리폴리머를 얻었다.

여기서 반응 온도를 50°C로 하고 300 rpm으로 교반하면서 증류수를 일정한 속도로 투입하여 수분산된 NCO 말단 프리폴리머를 얻었고, 계산된 양의 Piperazine

잔여량을 물에 녹여 반응기에 투입하고 3시간 동안 반응시켜 최종 쇠연장된 PUD를 합성하였다. 이 때 고형분의 함량은 30 wt%로 설정하였으며, 최종 합성된 PUD를 고형분 측정기로 분석한 결과 수율이 99% 이상임을 확인하였다.

프리폴리머 합성 시 이소시아네이트(NCO)와 수산기(OH)비를 1.5:1.0으로 고정한 후 DMPA의 함량을 전체 고형분의 약 3.3 wt%로 고정하여 합성을 진행하였다. 수분산 폴리우레탄의 시료명과 조성비를 Table 2에 나타내었다.

WPU의 기계적 물성 분석을 위해서 유리로 제조된 샤레에 일정량의 WPU를 넣은 후 용매를 모두 휘발시키기 위하여 상온에서 5일 동안 방치하여 WPU 필름을 제조하였다. 잔여 용매의 휘발을 위하여 드라이 오븐에서 25°C에서 3시간 건조시킨 다음 60°C에서 1시간 건조하여 최종 WPU 필름을 제조하였다.

2.3. 측정 및 분석

평균 입자 크기는 동적 광산란기(Laser diffraction particle size analyzer, Beckman LS 13 320, USA)를 이용하여 측정하였다.

합성된 WPU의 구조는 적외선분광광도계(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR 3D analysis system, MB 104, Bomem, USA)를 사용하여 확인하였다. FT-IR spectra는 Attenuated total reflectance (ATR,

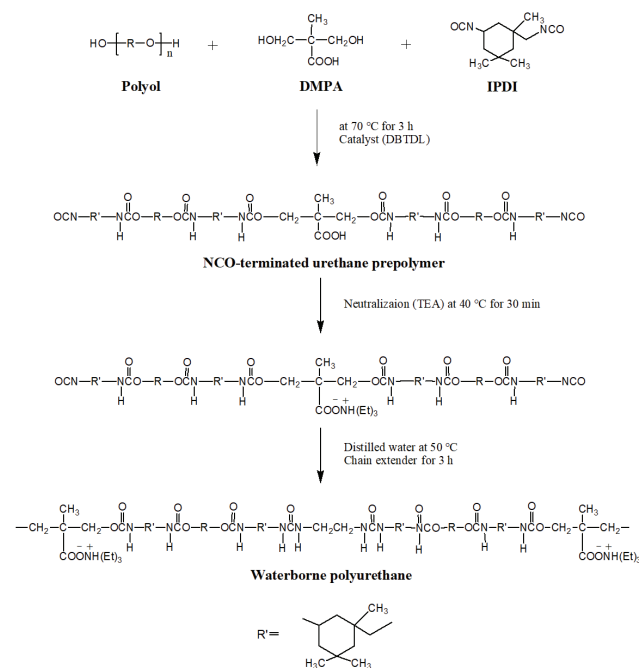
**Scheme 1.** Preparation process of WPU.

Table 2. Sample designation and composition of WPU

Sample designation	Composition (molar ratio)										Mean particle size (nm)
	Isocyanate	Polyol					1,4-BD	DMPA	Piperazine	TEA	
		IPDI	Polyester Diol(MPD)	Polyester Diol	Polycarbonate diol(MPD)	Polycarbonate diol(1,6-HD)					
PET-M	0.15	0.05	-	-	-	-	0.015	0.035	0.05	0.035	112
PET	0.15	-	0.05	-	-	-	0.015	0.035	0.05	0.035	197
PCD-M	0.15	-	-	0.05	-	-	0.015	0.035	0.05	0.035	108
PCD-H	0.15	-	-	-	0.05	-	0.015	0.035	0.05	0.035	149
PCD-B	0.15	-	-	-	-	0.05	0.015	0.035	0.05	0.035	124

ZnSe crystal) 기구를 사용하여 파수(wave number) 4000 ~650 cm^{-1} 범위에서 32 scan, resolution 16으로 측정하였다.

열적 특성 분석을 위하여 시차주사 열량계(differential scanning calorimeter, Model Q-25, TA Instruments, USA)를 사용하였으며, 시료를 10.0±1.5 mg을 알루미늄 팬에 넣고 -80°C까지 급냉시킨 후, -80°C에서 100°C까지 10°C/min로 질소 분위기하에서 승온시키면서 열량 변화를 측정하였다. 열중량분석기(thermogravimetric analysis, Model Q-500, TA Instruments, USA)를 이용하여 온도에 따른 무게감소를 측정하였다. 이 때 시료는 질소 분위기하에서 0°C에서 800°C까지 10°C/min로 중량 변화를 측정하였다.

동적 기계적 특성을 알아보기 위하여 동적기계적 특성분석기(dynamic mechanical analyzer, Model Q-800, TA Instruments, USA)를 사용하여 분석하였다. 진폭은 20 μm , 진동수는 1Hz, 인장 클램프모드로 5°C/min의 승온 속도로 측정하였다.

합성된 WPU 필름의 인장강도 및 신장률은 만능재료시험기(universal testing machine, UTM, M-130, Instron, USA)을 사용하였으며 ASTM D 412: 2016 규격에 준하여 측정하였다. 또한 100 mm/min의 시험 속도로 인장 실험을 하였고, 한 조건 당 5개의 시험편으로 시험을 하여 평균값을 사용하였다.

제조된 WPU 필름의 광학 투명도를 확인하기 위하여 자외선 가시광선 흡광도기(ultraviolet-visible spectrometer, UV-vis.: SHIMADZU UV-1601, Japan)를 사용하였다.

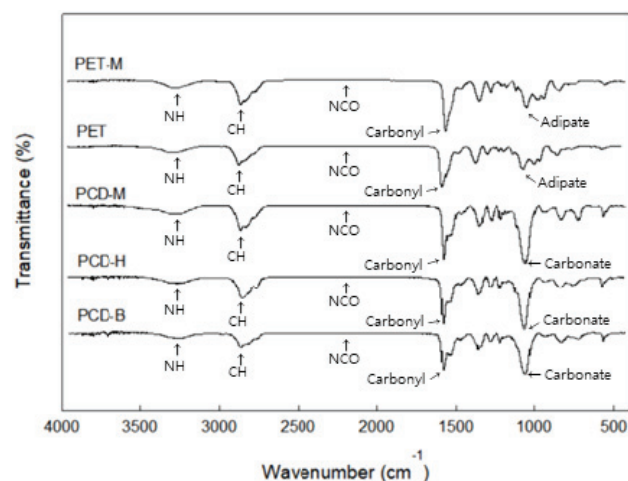
3. 결과 및 고찰

3.1. 평균입자 크기 및 구조 분석

본 연구에서 합성된 WPU 에멀전의 평균입자 크기를 Table 2에 나타내었다. 평균입자크기는 MPD를 함유한 폴리올을 사용한 WPU의 경우가 그렇지 않은 경

우보다 조금 작게 나타났는데 이는 가지형 구조가 폴리올의 결정화와 Tg를 낮게 만들어 프리폴리머 상태에서 점도를 좀더 낮게 만드는 것으로 판단이 된다. 합성된 WPU의 점도가 낮을수록 유화 시 수분산이 용이하고 프리폴리머의 점도조절을 위해 사용되는 용매(acetone/THF)의 사용량을 줄일 수 있으므로 상대적으로 높은 고형분의 WPU를 합성할 수 있을 것으로 판단된다.

합성된 WPU의 구조를 FT-IR을 사용하여 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 에스테르 기반 폴리올을 이용하여 합성한 WPU (PET-M, PET)는 2950, 2873 cm^{-1} 에서 2개의 지방족 신축진동에 의한 특성 피크가 나타남을 알 수 있으며, 1733 cm^{-1} 에서 에스테르 내 카르보닐기의 신축진동에 의한 특성 피크가 나타남을 알 수 있다. 또한 아디페이트(adipate)계의 고유의 특성 피크가 1200, 1300 cm^{-1} 에서 각각 나타나고 있음을 알 수 있었다. 그리고 3300~3500 cm^{-1} 와 1500 cm^{-1} 에서의 피크는 우레탄의 N-H 피크로서 이들 피크로부터 우레탄

**Figure 1.** FT-IR spectra of WPU.

이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 카보네이트 기반 폴리올을 사용한 WPU (PCD-M, PCD-H, PCD-B)는 우레탄기 외에 1250 cm^{-1} 부근에서 카보네이트 그룹 (-O-COO-C) 고유의 특성 흡수 피크가 나타남을 알 수 있었다. 3400 cm^{-1} 의 OH 피크와 3300~3500 cm^{-1} 와 1500 cm^{-1} 에서의 NH 피크로서 우레탄기가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

이들 결과를 바탕으로 합성된 WPU는 폴리에스테르 디올 및 폴리카보네이트 디올 성분을 각각 함유하고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 FT-IR 분석을 통하여 2250 cm^{-1} 에서 NCO 흡수 피크가 반응 진행에 따라서 소멸되는 것을 확인하였다.

3.2. 열적·동역학적 특성

Fig. 2에 WPU 필름의 DSC curves를 나타내었다. 또한 WPU 필름의 DMA의 결과인 저장탄성률(storage modulus), 손실탄성률(loss modulus) 및 Tan δ 를 Fig. 3에 각각 나타내었다. DSC curves 및 Tan δ 로부터 구한 WPU 필름의 유리전이온도(glass transition temperature: Tg)를 Table 3에 나타내었다. 카보네이트 폴리올 기반 WPU의 소프트 세그먼트의 Tg가 에스테르 폴리올 기반 WPU의 Tg 보다 높게 나타났으며, 이러한 Tg의 차이는 폴리올 분자의 극성의 차이에 기인된다고 판단된다. 즉 카보네이트기가 에스테르기 보다 극성이 크기 때문으로 판단된다. 고분자의 경우 온도가 올라가서 어떤 특정한 온도 영역에 이르면 고분자 사슬의 말단 혹은 반복단위 몇 개로 이루어지는 분절(segment) 등 고분자 사슬이 부분적으로 움직이기 시작하여 탄성률이 급격히 감소한다 [21]. DSC와 DMA의 Tg 결과치가 꼭 일치 하지는 않았지만, 폴리올 종류에 따른 DSC 및 DMA의 Tg 변화 트렌드는 일치하는 것을 알 수 있었

다. Fig. 3에 의한 저장탄성률은 카보네이트 폴리올 기반의 WPU가 높았으며, 실온에서의 저장 탄성률도 이러한 순서인 것을 알 수 있었다. 이러한 결과들도 역시

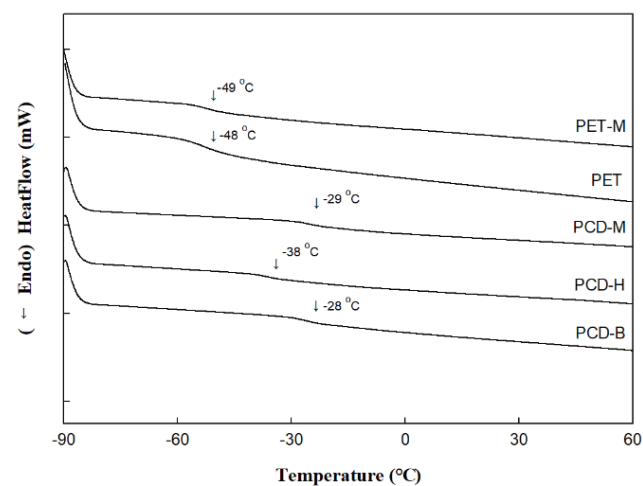


Figure 2. DSC thermograms of WPU films.

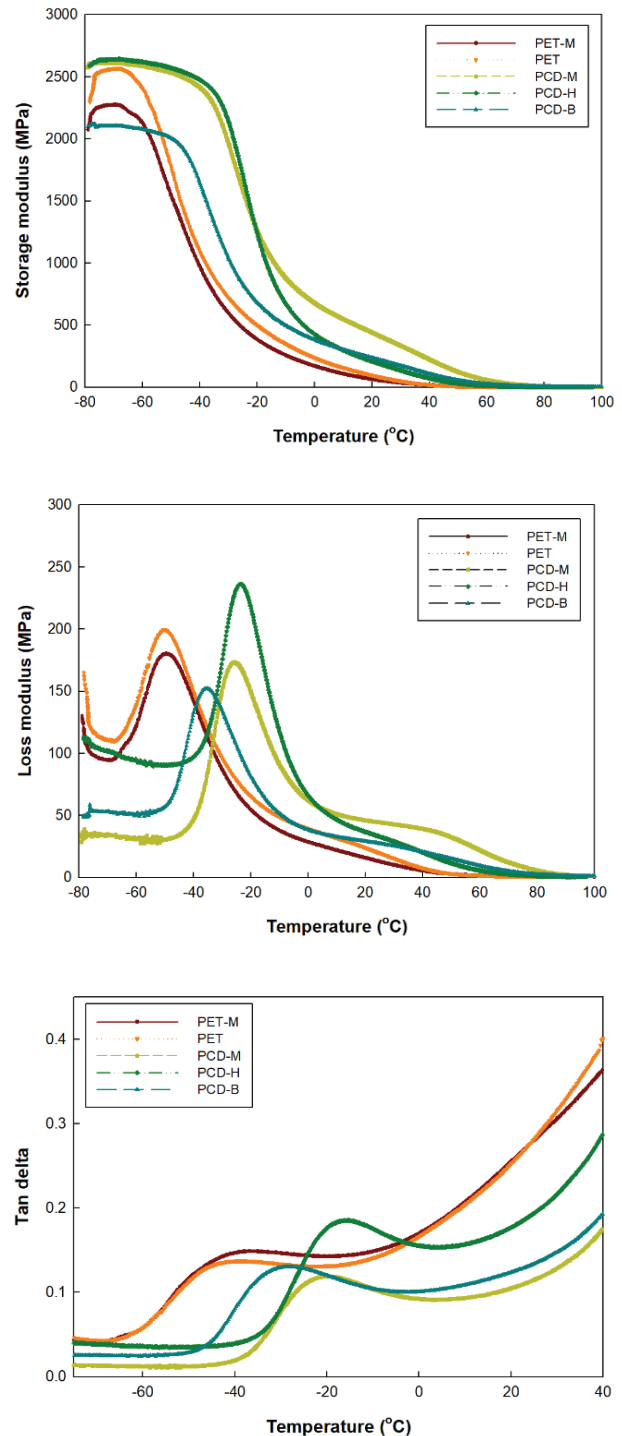
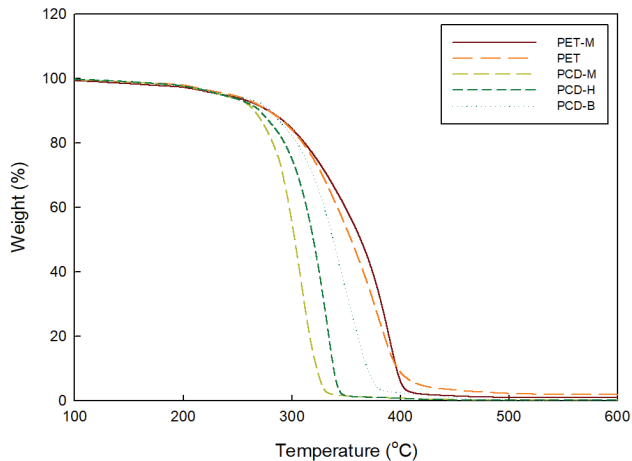


Figure 3. Storage modulus, Loss modulus and Tan delta of WPU films.

Table 3. Thermal and mechanical properties of WPU films

Sample designation	DSC result	DMA result	Mechanical properties		
	T _g (°C)	T _g (°C)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation at break (%)	100% Modulus (kgf/cm ²)
PET-M	-49	-40	289	611	63
PET	-48	-42	287	515	66
PCD-M	-29	-23	222	478	119
PCD-H	-38	-20	353	282	181
PCD-B	-28	-27	343	293	204

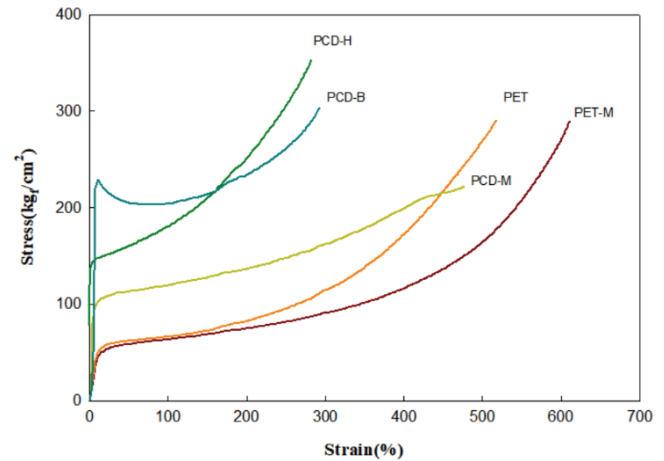
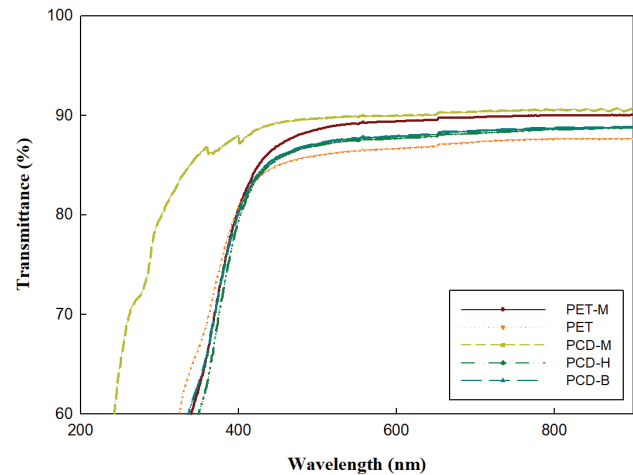
**Figure 4.** TGA thermograms of WPU films.

소프트 세그먼트 내에 있는 극성기의 차이에 기인된 것이라 생각된다.

Fig. 4에 폴리우레탄 필름의 열 안정성을 알아보기 위하여 TGA Curve를 나타내었다. 폴리올의 종류에 따른 초기분해온도(initial decomposition temperature)가 조금 차이가 남을 알 수 있었다. 카보네이트 폴리올 기반의 WPU의 열분해 온도가 낮은 것을 알 수 있었는데, 이는 폴리올 구조내 카보네이트 구조는 온도가 상승함에 따라서 열 안정성이 조금 낮게 나타나는 것으로 판단이 되며, 이는 Cho 등이 보고한 카보네이트 타입의 폴리올을 이용한 폴리우레탄의 TGA 측정된 연구내용과 일치하였다 [22].

3.3. 기계적 물성

Fig. 5에는 합성된 WPU 필름의 스트레스-스트레인(stress-strain) 곡선을 나타내었으며, 인장강도, 신장률 및 100% 탄성률은 Table 3에 나타내었다. 대체적으로 카보네이트 폴리올 기반 WPU의 경우가 에스테르 폴리올 기반 WPU보다 강도와 100% 탄성률이 보다 높게 나타남을 알 수 있었다. MPD 성분을 포함하는 copolymer-polyol을 사용한 경우

**Figure 5.** Stress-strain curves of WPU films.**Figure 6.** Transmittance curves of WPU films.

100% 탄성률이 낮았으며, 특히 MPD를 함유한 에스테르 폴리올을 사용하여 합성한 시료의 경우 가장 낮은 100% modulus 특성을 나타내었다. 신장률은 카보네이트 폴리올을 사용한 경우가 가장 낮았으며, MPD 성분을 함유한 에스테르 폴리올의 경우가 가장 높은 신도를 나타냄을 알 수 있었다.

3.4. 광학 투명도

합성된 WPU 필름의 가시광선 투광도를 Fig. 6에 나타내었다. 투광도는 모든 시료가 80% 이상을 나타내었으며, 카보네이트 폴리올을 사용한 경우가 투광도가 약간 높은 것을 알 수 있었다. 그리고 MPD를 사용한 copolymer type의 폴리올을 사용한 경우가 가장 높은 투광도를 나타내는 것을 알 수 있었으며, 이는 측쇄 구조를 지닌 MPD의 영향과 공중합된 폴리올의 경우 쇠(chain)의 규칙도가 떨어져서 보다 무정형이 되기 때문으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 3-methyl-1,5-pentanediol (MPD)을 함유한 카보네이트 폴리올과 에스테르 폴리올을 이용하여 수분산 폴리우레탄(WPU)을 제조하고, 이들 폴리올의 분자구조가 WPU의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 소프트 세그먼트의 Tg, 100% 탄성률 및 인장강도는 카보네이트 폴리올을 사용한 경우가 높게 나타났으며, MPD가 함유된 폴리올을 이용하여 합성된 WPU의 경우가 MPD를 함유하지 않은 경우보다 100% 탄성률 및 강도는 낮고 신장률은 보다 높게 나타났다. MPD 성분을 함유한 WPU 필름의 투명도는 MPD 성분을 함유하지 않은 WPU 필름보다 광 투과도가 우수함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2020년 중기청 해외인증/규격 적합제품 R/D 과제(과제번호 S2934303)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Woods, G., "The ICI Polyurethane Book," ICI Polyurethanes, New Jersey (1987).
2. Oertel, G., "Polyurethane Handbook," Car; Hanser Verlag, Munich (1985).
3. Kim, B. K., and Kim, T. K., "Aqueous Dispersion of Polyurethanes from H12MDI, PTAD/PPG, and DMPA: Particle Size of Dispersion and Physical Properties of Emulsion Cast Films," *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 393-398 (1991).
4. Kim, C. K., and Kim, B. K., "IPDI-Based Polyurethane Ionomer Dispersions: Effects of Ionic, Nonionic Hydrophilic Segments, and Extender on Particle Size and Physical Properties of Emulsion Cast Film," *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2295-2301 (1991).
5. Kang, S. G., Jang, J. S., Park, C. J., and Ryu, H. I., "A Study on the Effect of Chain Extenders on the Properties of TDI-based Aqueous Polyurethane Adhesives," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 902-907 (2001).
6. Goos, H. C., and Overbeek, G. C., "Aqueous Dispersions," U. S. Patent No. 5, 137,961 (1992).
7. Tatsuhiro, K., "Process for Producing Aqueous Polyurethane Coating and Coat Therefrom," U. S. Patent No. 5, 662,966 (1997).
8. Muller, H. P., Gruttmann, H., Petzoldt, J., Muller, H., Meixner, J., and Kurek, G., "Coating Composition Comprising Diverse Anionic Polyurethane-Polyurea Dispersions," U. S. Patent No. 6, 482,885 (2002).
9. Krol, P., "Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers," *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 915-1015 (2007).
10. Zdrachala, R. J., and Zdrachala, I. J., "Biomedical Applications of Polyurethanes: A Review of Past Promises, Present Realities, and a Vibrant Future," *J. Biomater. Appl.*, **14**, 67-90 (1999).
11. Xiu, Y., Wang, D., HU, C., Ying, S., and Li, J., "Morphology-Property Relationship of Segmented Polyurethaneurea: Influences of Soft-Segment Structure and Molecular Weight," *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 867-869 (1993).
12. Chen, C. T., Eaton, R. F., Chang, Y. J., and Tobolsky, A. V., "Synthesis, Characterization, and Permeation Properties of Polyether-Based Polyurethanes," *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2105-2114 (1972).
13. Phillips, R. A., Stevenson, J. C., Nagarajan, M. R., and Cooper, S. L., "Structure-Property Relationships and Moisture Sensitivity of PDMS/PTMO Mixed Soft Segment Urethane Elastomer," *J. Macromol. Sci.*, **27**, 245-274 (1988).
14. Yu, X. H., Nagarajan, M. R., Grasel, T. G., Gibson, P. E., and Cooper, S. L., "Polydimethylsiloxane - Polyurethane Elastomers: Synthesis and Properties of Segmented Copolymers and Related Zwitterionomers," *J. Macromol. Sci. phys. B*, **23**, 2319-2339 (1985).
15. Ahn, T. O., Jung, S. U., Jeong, H. M., and Lee, S. W., "The Properties of Polyurethanes with Mixed Chain Extenders and Mixed Soft Segments," *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 43-49 (1994).
16. Yen, M. S., and Kuo, S. C., "Effects of Mixing Procedure on the Structure and Physical Properties of Ester-Ether-Type Soft Segment Waterborne Polyurethane," *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1639-1647 (1996).

17. Yen, M. S., and Kuo, S. C., "PCL-PEG-PCL Triblock Copolydiol-Based Waterborne Polyurethane. I. Effects of the Soft-Segment Composition on the Structure and Physical Properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 883-892 (1997).
18. Yen, M. S., and Kuo, S. C., "PCL-PEG-PCL Triblock Ester-Ether Copolydiol-Based Waterborne Polyurethane. II. Effect of NCO/OH Mole Ratio and DMPA Content on the Physical Properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1301-1311 (1998).
19. Kwak, Y. S., Park, S. W., Lee, Y. H., and Kim, H. D., "Preparation and Properties of Waterborne Polyurethanes for Water-Vapor-Permeable Coating Materials," *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 123-129 (2003).
20. Kwak, Y. S., and Kim, H. D., "Preparation and Properties of Waterborne Polyurethanes Based on Triblock Glycol (CL)4.5-PTMG-(CL)4.5 for Water Vapor Permeable Coatings: Effect of Soft Segment Content," *Fibers. Polym.*, **3**, 153-158 (2002).
21. Fred W. Billmeyer, JR., "Textbooks of Polymer Science," A Wiley-Interscience Publication, New York (1984).
22. Cho, C. H., Seo, H. D., "Synthesis and Properties of Aqueous Polyurethane Dispersion Based on Mixed Polyols: Poly (hexamethylene carbonate) glycol/Poly (oxyteramethylene) glycol," *J. of Korea Ind. Eng. Chem.*, **13**, 825-831 (2002).