

수성 폴리우레탄 기술 동향

천제환

한국신발피혁연구원 고분자표면연구실 연구실장



1. 서론

수성 폴리우레탄은 1960년대 미국에서 섬유 가공제로서 개발이 시작되어 천연피혁의 코팅제, PVC sheet와 섬유, 목질 보드의 접착 등 용도가 확대되고 있다. 여기에 용제 가격의 폭등, 자원 절약, 에너지 절약 등의 관점으로부터 개발이 촉진되어 현재는 glass 섬유용 집속제, 섬유 가공, 도료·코팅제, 접착제에 사용되고 있다. 폴리우레탄은 soft segment와 hard segment로 구성되어 있으며 hard segment는 우레탄 또는 우레아 결합에 의해 형성되는 수소 결합으로 유사 가교점을 형성하며 flexible한 soft segment와 micro 상분리 구조로 되어있다. 이러한 구조적 특징으로 인해 인장강도, 탄성과 같은 기계적 성질이나 내마모성, 내굴곡성 등이 다른 수성 재료보다 우수하고, 접착재료로써도 극성 기재에 대한 접착성이 우수하다는 특성을 나타내게 된다. 최근에 환경오염에 대한 우려는 산업의 모든 분야에서 작업정정화를 요구하게 되었으며 이에 다량의 유기용제를 사용하고 있는 용제형 접착제도 수성화 및 무용제화로의 이행이 진행되고 있다. 이러한 추세에 발맞추어 용제형 접착제를 양분하고 있는 폴리우레탄 및 폴리클로로프렌을 수성화하려는 시도가 각각 진행되어 폴리우레탄의 경우, 용제형에 상응하는 물성을 갖는 폴리우레탄 수성 접착제가 생산되었다. 폴리우레탄 수성 접착제의 관심과 사용량의 증가는 안정한 작업장소의 제공, 사용 시의 용제의 발산을 피하고 용매의 회수 비용을 줄일 수 있는 환경적인 고려에서 기인한 것으로 생각되어진다. 따라서 환경친화적이며 수요가 급격하게 증가하고 있는 수성 폴리우레탄 기술동향 대하여 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1. 특징

수성 폴리우레탄은 다른 수성 고분자에 비해 예를

들어 아크릴, 라텍스계(CR, SBR 등), VEA계 등과 다른 점은 제조 방법이 radical, anion과 같은 중합법에 의하지 않고 고분자량을 유화시켜 분산체로 한다는 점이다. 이 때문에 입자 크기가 제조 방법에 따라 달라 10~300 μ m로 넓은 범위로 유화되고 분자량도 10만 이하로 비교적 작다. 그러나 폴리우레탄 고유의 구조를 갖고 있기 때문에 기계적 특성이 다른 수성형보다 우수하고, 우레탄-우레아 결합이라고 하는 극성기에 의한 접착성 향상도 나타나게 된다. 또한 자기 유화를 위해 폴리머 중에 도입하는 친수성기에 의해서도 접착성이 향상된다는 보고도 있다.

2.2. 제조 방법

수성 폴리우레탄의 제조 방법으로는 몇 개가 제안되고 있지만 기본적으로는 유화제를 사용하여 강제적으로 유화시키는 강제 유화법과 친수성기를 폴리머 중에 도입하여 유화하는 자기 유화법으로 크게 분리된다. 그 중에서 고분자량화가 될수록 물성이 우수하다는 점에서 현재는 자기 유화법이 주류가 되고 있다. 이 자기 유화법은 1975년경 개발이 시작되어 1981년 Bayer사의 Dr. D. Dieterich의 상세한 보고 이래 보다 고기능화하기 위한 여러 가지 방법이 검토되고 있다. 수성 폴리우레탄의 제조는 물에 분산이 가능한 salt 형성에 의한 폴리우레탄 아이노머(ionomer)로부터 이루어지고 있다. 폴리우레탄 아이노머는 carboxylic이나 sulfonic acid와 같은 anionomer를 폴리우레탄 주쇄에 생성하게 하거나 또는 cationomer를 형성하는 4급 암모늄 염기와 같은 양전하기를 사용하여 생성될 수 있다. 상업적으로는 음이온성기를 사용한 수성 폴리우레탄이 주로 실용화되어 있다.

Acetone process 방법은 일반적으로는 용매로서 acetone, MEK, THF를 사용하여 그림 1의 형태로 유기상의 폴리우레탄을 수성으로 전환시키는 방법이다. 이 방법은 유화제를 쓰지 않고 폴리우레탄 주쇄에 음이온

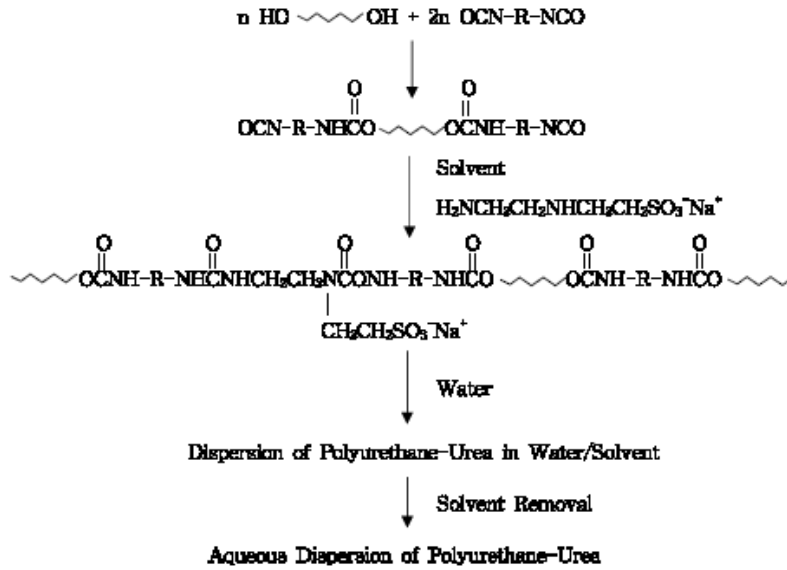


그림 1. Acetone Process법

이나 양이온기를 도입, 친수화시켜 자기 유화가 되도록 한다. 용매를 아세톤으로 하여 제조하는 방법은 고점도의 폴리우레탄을 물에 분산시키는 과정을 용이하게 하고 물이 폴리우레탄 주쇄에 쉽게 확산되기 위해 아세톤을 용제로 사용하였다가 후처리 과정 중 다시 회수하는 방식이다. 이 방법은 주쇄에 있는 이온기의 농도를 조절하여 그 친수화 정도를 조절할 수 있으며 용액 상에서부터 입자를 적절히 조절할 수 있다. 아세톤은 폴리

우레탄을 용해하기 쉽고 비점이 56.5°C로 낮기 때문에 증류에 의해 배출이 용이하고 또한 쇄연장제로써 amine을 사용하는 경우 용매와 ketimine을 형성하기 때문에 amine과 isocyanate의 반응성이 저하하여 gel 반응이 일어나기 어렵고 분산도도 낮아 입자경이 작은 emulsion을 얻기가 쉽다는 등의 장점이 있다. 그러나 대량의 acetone이 필요하여 대량 생산에는 적합하지 않고 직쇄상의 PU 만이 제조 가능하여 내용제성이 열악하다는

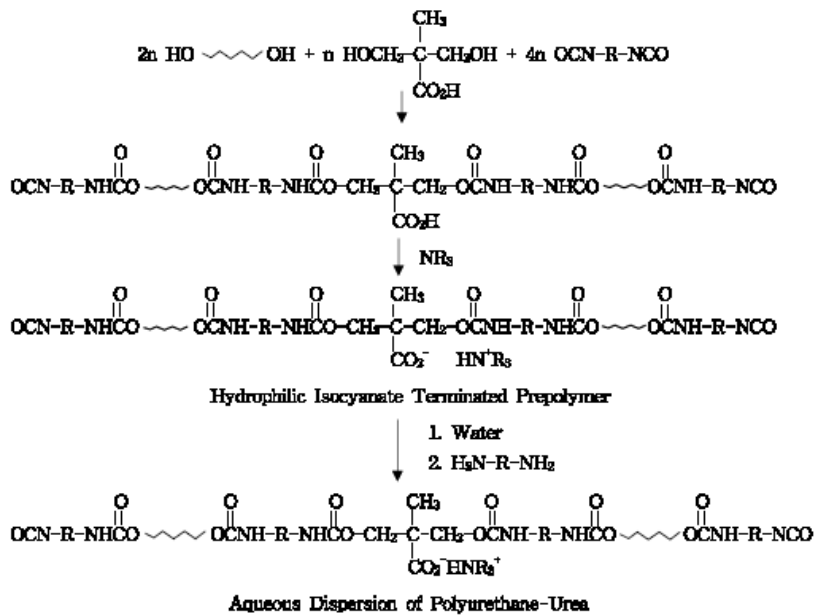


그림 2. Prepolymer Mixing법

결점이 있다. 현재는 유기 용매를 될 수 있는 한 감소시키는 수법으로 개발이 진행되고 있다.

Prepolymer mixing 방법 acetone법의 결점을 극복하기 위해 개발된 방법으로 그림 2에 의한 PU prepolymer를 출발 원료로 하여 그것을 ionic형으로 하여 실온으로부터 50°C 정도의 온도 범위에서 유화 분산한다. 그 후 물보다 반응성이 높은 diamine 등으로 고분자량화하는 방법이다. 장점으로서 유화 후에 고분자량화하기 때문에 사용 용제가 적다는 것, polyamine에 의해 고강도화가 가능하다는 것, 가지 polymer가 생성되어 내용제성이 향상된다는 것이다. 반면 쇠연장 반응이 연장제의 확산성에 의존하기 때문에 재현성이 낮고 TDI와 같이 물과의 반응성이 높은 isocyanate는 사용하기 어렵다는 등의 단점이 있다.

2.3. 시장 및 기술 동향

2.3.1. 시장 동향

폴리우레탄 산업은 시장상황, 산업구조, 제품 대체 등에서 중요한 변화를 경험해 왔다. 폴리우레탄 케미칼을 공급하는 비즈니스는 더 이상 많은 이윤을 창출해 내지 못하며, 메이저 공급사들 역시 현금 유동성 문제에 시달렸으며, 불경기 환경에 맞추기 위해 마진을 내려야 하는 상황에 이르렀었다. 이러한 변화에 대응하여 폴리우레탄 제조와 소비에 관련한 거의 모든 비즈니스 역시 재건과지출삭감, 인력 감소 등을 감행하였다. 이러한 악조건 속에서도 폴리우레탄 관련 제품의 생산은 계속적으로 늘어났다. 우레탄원료를 둘러싸고 성장시장인 중국을 중심으로 하는 아시아 시장에서 유럽, 미국, 일본 현지 메이커는 아시아로의 투자전략을 강화하고 있다. 또 일본 메이커도 경쟁력 향상을 노려, 신규 계획을 포함한 설비 확대를 진행시키고 있다. 국내 폴리우레탄 산업은 현재 미국, 일본, 독일에 이어 세계 4위의 위상에 있으나 중국의 경제 성장으로 인해 거대한 시장이 형성됨에 따라 중국의 폴리우레탄 산업은 그 성장세에 박차를 가하고 있는 실정이다. 폴리우레탄의 원료 및 제품은 거대한 플랜트를 이용하여 생산하는 것으로 국내 생산능력 및 기술력은 양호하다고 볼 수 있으나, 평가대상기술과 같이 세부 용도에 적용하기 위한 기술개발은 중소기업이 담당하고 있다.

수성 폴리우레탄은 섬유나 직물가공에 이용하는 경우에는 종래의 유성 폴리우레탄이나 아크릴 수지계에서 포르말린 약품을 사용함으로써 대두되었던 대기오염 및 생체 안전성문제를 해결할 수 있음은 물론 내마모성, 내수성, 고신축성, 고접착성 등 우수한 물성으로 날염산업뿐만 아니라 기타 고품질제품의 생산에 널리 응용될 수 있다. 수성 폴리우레탄의 시장 확대가 가능

한 주요원인은 섬유코팅, 피혁가공, PVC 및 종이 코팅 등 종래 유성 폴리우레탄이 사용되던 분야를 대체할 수 있으면서, 동시에 종이, 하드보드, 금속, 금속, 폴리에스테르, 폴리아크수지 등 다양한 기질에 대한 접착력이 탁월함으로 접착제, 바인더, 유리섬유 표면처리제, 응집제 등으로 이용될 수 있으며 섬유, 특히 양모의 마감처리 및 PVC의 가소화 등 특수 용도로 사용되는 분야에서도 대체 재료로 그 기능을 충분히 발휘할 수 있기 때문이다. 섬유산업이 발달함에 따라 다양한 종류의 섬유 소재 및 기능성 섬유 표면처리가 개발되고 있으며, 시류에 민감한 섬유산업의 특성상 날로 증대하는 소비자의 미적, 기능적 욕구를 충족시키기 위해서는 기존의 제품과는 전혀 다른 새로운 종류의 화학적 처리제의 도입이 필수적이다. 그러므로 기존의 아크릴 바인더만으로는 새로운 종류의 섬유원단에 대한 적용성이 크게 감소한다. 또한, 미세 인쇄를 동시에 수행할 수 있는 날염 기술이 요구되고 있다. 따라서, 새로운 종류의 섬유원단에 대한 적용성이 뛰어나고 신 날염기술의 요구를 충족시킬 수 있는 새로운 종류의 바인더 개발이 요구되고 있다. 현재, 날염산업에서 아크릴계 바인더를 대체할 수 있는 수지로 각광을 받는 것이 폴리우레탄이다. 폴리우레탄은 아크릴계에 비해 세탁 견뢰도, 마찰견뢰도, 접착성, 광택성 등 모든 물성 면에서 우수하다. 현재, 시중에 판매되고 있는 수분산 우레탄은 고형분 함량이 낮으며, 부분적으로 고형분 함량이 높은 제품들이 있지만 점도가 너무 높고 내수성이 떨어지고 안정성이 떨어지는 등 약점으로 인하여 날염바인더나 기타 고부가가치를 요하는 산업에 적용하기에는 많은 문제점들이 있다.

2.3.2. 기술 동향

가. 국내외 기술 동향

수성 폴리우레탄의 제조 및 그 응용에 대한 연구는 1970년대부터 선진국을 중심으로 진행되기 시작하여 1970년대 말까지 각종 1000여종의 특허가 출원되었으며 1980년대부터는 산업에 적용하기 시작함으로써 실용화에 한층 다가섰다. 그러나 우리나라는 1980년대 중반 이후부터 이에 대한 관심이 증대되기 시작하였으나 기술상의 원인으로 아직도 산업화 응용이 어렵고 대량 생산에 진입하지 못하고 있는 실정이다. 해당기술은 선진국에서 기술의 도입기인 1980년도 초반에 국내에도 소개되어 한국과학기술연구원에서 인조피혁 코팅용으로 연구가 시작되었다. 그 후 주로 고려화학 등 페인트 관련회사를 중심으로 1990년대 초반부터 연구개발이 진행되었으며 2000년대에 들어와 벤처 및 중소기업들 중심으로 활발히 연구개발이 이루어지고 있다. 인조피

혁의 코팅용으로 적용되는 수성 폴리우레탄의 경우 국외에서는 60% 이상의 제품에서 유성 폴리우레탄을 대체하고 있으나 현재 우리나라는 수성 폴리우레탄의 사용량이 10%에도 달하지 못하고 있다. 폴리우레탄은 천연섬유 처리용 코팅재료 또는 인조 천연섬유용 코팅재료로서 유용하게 사용되고 있고, 환경문제를 고려한 코팅기술의 발전을 위한 여러 제조공정의 개선이 활발히 이루어지고 있다.

나. 폴리우레탄 나노 입자의 제조 기술

이 기술은 수분산 아크릴 수지에 적용되는 미니에멀전 중합방법을 축합계에 적용한 것이다. 축합 중합체는 통상적으로 괴상 또는 용액중합으로 제조되어왔다. 수성 폴리우레탄의 경우 전통적인 아크릴계 유화중합과는 달리 단량체를 유화시켜 제조한 것이 아니라 축합 중합된 프리폴리머를 물에 분산시킨 뒤 쇠연장 반응을 통하여 수분산 중합체를 제조하게 된다. 이러한 경우는 전통적인 유화중합공정에서 단량체의 유화공정에서 기계적인 수단을 통하여 유화입자의 크기를 미세화하는 미니에멀전의 방법이 적용되기 어렵다. 미니에멀전의 기술을 폴리우레탄에 적용하기 위하여 프리폴리머가 아닌 단량체를 수분산시켜 폴리우레탄을 제조하는 공정이 연구되고 있다. 작은 입자를 형성하기 위하여 친유성 단량체의 혼합물(diisocyanate, diol, hexadecane)을 계면활성제가 함유된 물에 유화시켜 단량체 에멀전을 제조한다. 이때 우레탄 생성반응을 제어하기 위하여 낮은 온도에서 유화시킨다. 제조된 단량체 미니에멀전 입자 내에서 승온하여 중합반응을 진행시키면 미세입자의 수분산 폴리우레탄을 제조할 수 있다. 이것은 단량체의 물에 대한 낮은 용해도와 유화단계에서 diisocyanate와 diol간의 폴리우레탄 형성 반응이 거의 없고 분산 후 반응온도에서 diisocyanate가 물과 반응하는 속도보다 diol과 우레탄을 형성하는 반응이 훨씬 빨라야 된다는 전제를 달고 있다. 이러한 전제 조건이 충족되면 미니에멀전 방법을 적용하여 입자조절 및 나노입자의 제조가 가능하다. 통상적인 공정을 채용할 경우 친수성기의 농도가 입자의 크기 및 크기 분포에 영향을 미치는데 미세 입자의 생성을 위하여 과량의 친수성기를 도입할 경우 점도가 증가하는 문제가 있다. 그 외에 분산 온도, 물과 유기용매의 비율, 교반속도 및 NCO/OH 비율 등이 입자크기의 결정에 중요 변수가 된다.

다. 수성 폴리우레탄의 고 고형분화 기술

고 고형분화기술은 후처리 공정에 대한 경제성 확보 및 코팅 필름의 물성 향상을 목적으로 개발되고 있다. 특히 섬유 코팅에 적용되는 경우는 60% 이상이 사용되

기도 한다. 주로 입자의 크기를 bimodal로 하여 고형분율을 향상시키는 방법 등이 시도되고 있으나 작은 크기의 입자를 제조하기 위하여 사용되는 과량의 친수성기가 점도의 상승을 초래하는 문제가 있고 이 기술에서 극복해야 할 과제이다.

라. 내수성 향상 기술

다양한 이소시아네이트 반응을 이용하여 경화성을 부여함으로써 내수성 제품을 개발하고 있다. 온도를 올리면 경화가 되는 잠재성 경화특성을 가지는 1액형이 있는데, 반응성이 일시 동결된 이소시아네이트(blocked-isocyanate)를 근간으로 개발되고 있다. 잠재성 경화점은 측쇄 또는 말단 이소시아네이트기를 수분산 폴리우레탄을 제조하는 동안 blocking agent와 반응시켜 도입하는데, blocking agent와 이소시아네이트의 반응은 열에 의하여 가역반응이 가능하여야 한다. 코팅 후 특정온도 이상으로 가열하면 통상적으로 휘발성인 blocking agent가 분해되어 사라지고 이소시아네이트기만 남아서 고분자쇄에 존재하는 우레탄 또는 우레아의 활성수소와 반응하여 경화가 진행되게 하는 기술이다. 기존에 사용되어 왔던 유성 폴리우레탄의 경화 시스템을 모사한 것으로 수산기 말단의 폴리우레탄 분산액과 이소시아네이트 말단의 폴리우레탄 분산액으로 구성된 2액형계가 개발되고 있다. 2액형은 적용 직전에 적정량을 배합하여 사용하도록 설계하고 있는데, 가사시간이 수 시간 이내로 짧은 것이 당면으로 해결되어야 할 과제이다.

마. 하이브리드 시스템

각 수성 고분자들의 장점만을 살리기 위한 하이브리드계가 연구되고 있다. 특히 수성 폴리우레탄은 여타의 수성계에 비하여 물성은 우수하지만 상대적으로 고가이기 때문에 물성을 유지하는 범위에서 저가의 수성 고분자를 혼합사용하는 것은 시장의 확대에도 크게 이바지하기 때문에 활발히 개발되고 있다. 또한 이러한 방법은 단순한 공정으로 통하여 각 용도에 적합한 물성을 설계할 수 있다는 장점이 있는데, 우레탄-아크릴과 에폭시-우레탄 등이 예이다. 우레탄-아크릴의 경우 잉크와 코팅 등에 많이 적용되고 있는 추세인데, 배합 기술에 있어서 중요한 점은 상용성이 있는 혼합계를 찾는 일이다. 이온 특성을 맞춘다고 하더라도 실제의 배합기술은 경험에 의존하는 경우가 많은 바, 이에 대한 체계적 데이터베이스의 개발이 필요하다. 상용성은 배합물의 장기 안정성, 필름 성형성, 필름의 광택 및 투명성, 그리고 기타 첨가제의 수용성 등으로 판단하고 있다. 또 다른 접근 방법으로는 화학적 결합을 도입하는 방법이다. 가장 널리 사용되는 방법으로는 기존 수성 고분

자의 합성 공정 중에 또 다른 단량체를 투입 및 반응시켜 하이브리드화하는 기술이 있다. 이러한 경우 두 고분자 사이에는 grafting이 이루어져 계면분리에 의한 물성의 저하를 막을 수 있다. 우레탄-아크릴 수성 하이브리드는 수성 폴리우레탄 내에서 아크릴 유화중합을 시켜 제조하는데 단순 블렌드에 비하여 월등히 우수한 특성을 보여준다. 일반적으로 아크릴보다 폴리우레탄이 보다 친수성이기 때문에 입자의 표면은 폴리우레탄이 모이게 되고 필름 형성시 폴리우레탄이 응집하여 연속상을 형성하게 된다. 그러므로 동량의 단순 블렌드 시스템에 비하여 순수 폴리우레탄과 유사한 특성을 나타내게 된다. 하이브리드 시스템은 물성의 제어를 비교적 경제적인 방법으로 해결할 수 있는 기술로서 개발의 여지가 많고 새로운 제품의 개발로 시장을 성장시키는 데에도 기여할 것으로 예상된다. 다만 전제되어야 할 것은 물성을 제어할 수 있는 원천기술의 확보와 다양한 용도 분야에서의 특성에 대한 정보가 마련되어야 할 것이다.

바. 1액형 System

NCO-prepolymer type PU 접착제는 각종 피착체에 대한 접착성이 우수하고, 이소시아네이트 함유량이 낮을 경우, 경화물이 탄성체로 되는 장점이 있는 반면에 경화 시간이 길고, 저장 안정성 저하 등의 단점이 있다. 상기 단점을 개선하기 위해 이소시아네이트기를 화학적으로 개질하는 실리콘 반응성기 함유 화합물을 도입하여 습기경화형 가수분해성 실리콘반응성기(moisture-curing type hydrolysable silicon reactive group)를 함유하는 폴리머를 고니시 등의 업체에서 개발하여 판매 중에 있다. 유기 관능성 silane은 NCO 말단 PU prepolymer의 capping agent로 오래 전부터 사용되어 왔으며, silane 경화형 접착제 혹은 sealant는 isocyanate group을 이용하는 경화 system을 대체하고 있다. 적절한 silane으로 capping된 silylated PU는 silane의 고유 특성과 아올러 PU의 특성을 가지고 있으며, 특히 alkoxy형 silane의 경우, 상온의 습기로서 가수분해가 일어나 안정한 siloxane(Si-O-Si) 구조로 3차원 network 구조를 얻을 수 있는 장점이 있다.

Silane의 유기 관능기가 NCO 말단 PU prepolymer와의 반응을 결정하는 인자이지만, silicone에 붙어있는 alkoxy group은 silylated PU의 가수분해에 의한 가속도, 기계적인 물성에 지대한 영향을 미친다. Silylated PU는 구조 제어면에서의 유연성과 응용성을 겸비하여 향상된 UV 폭로 안정성, 내후성, 뛰어난 기재 접착력 등으로 인해 산업적인 응용이 점차 확대되고 있다. Hybrid형 silylated PU의 우수한 wet 접착 특성을 기초

로 일반 건축 분야 외에도 poly(vinyl chloride)(PVC), acrylonitrile butadiene styrene(ABS) 등 다양한 plastic 기재와의 접착 분야에서도 응용되고 있다. 이러한 접착 특성을 가지는 silylated PU형 sealant는 3차원 network 구조, siloxane 결합(Si-O-Si)으로 내약품성, 내가수분해성, 내구성 등의 특성이 우수하여, 자동차용 연료 tank 등 극도의 내화학성이 요구되는 분야에서도 사용이 가능하다. 또한 silylated PU는 내수성, 내열성 증진의 목적으로 일부 업체에서 수분산 PU에의 접목이 시도되고 있다. Silylated PU가 가지는 장점으로 인해 hybrid 고분자계에 대한 연구가 진행되었으며, 산업적인 측면에서 많은 응용범위를 가지고 있다.

3. 결론

전 세계 경제성장에 따라 폴리우레탄 시장이 급성장해왔으며, 향후 폴리우레탄의 필요성은 더욱 증대될 것으로 예상된다. 폴리우레탄 산업은 이미 거대시장을 구축하고 있는 미국과 유럽의 점진적인 수요증가 뿐만 아니라 중국을 위시한 아시아의 급속한 수요증가에 따라 수출규모가 지속적으로 증가하게 될 것으로 예측된다. 특히 중국의 경제성장은 자동차, 가구, 건축부분의 수요를 극대화할 수 있는 충분한 잠재시장으로서의 역할을 담당해 폴리우레탄산업의 새로운 활력을 불어넣고 있다. 접착제 산업은 미국과 유럽의 거대 다국적 기업이 시장을 주도하는 가운데 상대적으로 작은 규모의 일본 기업들이 그 뒤를 따라가는 형태이며, 다시 그 뒤를 한국, 대만, 중국 등 동아시아 기업들의 추격하고 있는 양상이다. 특히 한국, 중국, 대만은 자국 내 수성산업과 밀접한 접착제를 생산하고 있는 실정이다. 최근 접착제와 관련된 당면 기술 개발 방향은 환경 문제와 관련하여 작업 위생 환경의 개선, 접착제의 무용제화, 분리폐기, 리사이클링 시스템의 개발을 들 수 있다. 또한 접착 공정의 혁신적인 변화를 통한 생산 구조 고도화가 절실하며 low-VOC 실현, 공정의 획기적 단축, 최첨단 접착 시스템의 혁신적인 산업 구조고도화를 구현한다면 인력 절감과 생산성 향상 효과뿐만 아니라 최첨단 산업으로 변화시킬 수 있는 공정 구조 혁신도 요구되고 있다.

References

1. Gunter Oertel,; Polyurethane Handbook, Hanser Publishers, New York, (1985).
2. C. Hepburn,; "Polyurethane Elastomers", 2nd ed, Elsevier Science Publishing Co., Inc., 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”, (1987).
5. 接着と接着劑, 日本規格協會,; 特公昭 46-9076 (바이エル) (1989).
6. 接着 handbook, 日本接着學會編, (1980).
7. 杉谷 道雄, 接着の技術, 日本接着學會, (1992).
8. 接着 및 粘着 技術 세미나, 韓國産業技術센터, (2000).
9. 柳原榮一, “被着材と接着術”, 日刊工業新聞社, (2003).
10. “接着技術大全集”, 日刊工業新社, (2008).
11. “최신 국내·세계의 접착제/실란트 시장 및 환경규제 현황 보고서”, Cischem.com Co., Ltd., (2007).
12. “점·접착제 시장분석 및 전망”, Cischem.com Co., Ltd., (2013).
13. S. H. Son, I. H. Kim, H. J. Lee, J. H. Kim. *Polymer (Korea)*, 21: 375-382 (1997).
14. C. Hapburn,; *Polyurethane Elastomers*; Elsevier, Oxford (1991).
15. B. K. Kim, S. H. Baek. *J. Polym Sci Part A: Polym Chem.*, 37: 2703 (1999).
16. S. H. Goods, C. L. Neuschwanger, L. L. Whinnery, W. D. Nix. *J. Appl Polym Sci.*, 74: 2724 (1999).