

수분산성 폴리우레탄의 입자 크기 조절에 관한 연구: Carboxyl Group과 Dielectric Constant의 효과

손 석 회 · 김 일 혁 · 이 해 준 · 김 중 현[†]

연세대학교 공과대학 화학공학과

(1996년 12월 20일 접수)

Particle Size Control of Polyurethane Dispersion: Effect of Carboxyl Group and Dielectric Constant

Suk-Hye Son, Il-Hyuk Kim, Hae-Joon Lee, and Jung-Hyun Kim[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received December 20, 1996)

요 약: IPDI (isophorone diisocyanate)와 poly(ethylene-adipate) glycol을 반응시켜 폴리우레탄 prepolymer를 제조한 후 DMPA (dimethylol propionic acid)를 가하고, 이를 연속상에 분산시켜 수분산성 폴리우레탄 입자를 제조하였다. 분산 입자들은 carboxyl group이 TEA (triethylamine)와 중화되어 입자간의 상호 정전기적 반발력으로 안정한 입자를 형성하였다. 반응 인자로는 prepolymer 사슬의 친수성기 농도와 연속상에서의 중화 정도를 설정하였다. 친수성기의 농도 변화는 폴리올의 분자량과 사슬연장제를 이용하였고, 중화 정도는 TEA/DMPA 몰비와 분산상의 dielectric constant 변화를 이용하였다. 그 결과 친수성기 농도와 중화 정도가 증가할수록 입자의 안정화 비표면적이 증가하여 입자의 크기는 감소하였다.

ABSTRACT: The polyurethane prepolymers were prepared from IPDI (isophorone diisocyanate), poly(ethylene-adipate) glycol and DMPA (dimethylol propionic acid). This prepolymer was dispersed in the aqueous phase by neutralization emulsification. The polyurethane dispersions were electrostatically stabilized with carboxyl group incorporated into their particles, which were neutralized by TEA (triethylamine). The reaction parameters were molecular weight of polyol, amount of chain elongation agent, TEA/DMPA mole ratio, and dielectric constant. Due to the enlargement of stabilization site, the particle size decreased with increasing the concentration of carboxyl group and degree of neutralization.

Keywords: neutralization emulsification, dielectric constant, carboxyl group.

서 론

Polyisocyanates의 반응 화학이 O. Bayer에 의해 처음으로 제시된 1930년대 이후 foam, elastomer 및 코팅 개발의 기초가 되었으며, 현재까지 폴리우레탄의 합성 방법은 다양한 형태로 폭넓게 발전하여 왔다.¹ 특히, 폴리우레탄이 rubber, 도료, 접착제, 플라스틱, 섬유 등과 같은 다양한 형태와 물성을

가진 재료들을 합성할 수 있다는 장점들로 인해 공업적으로나 상업적으로 그 관심이 점점 높아지고 있다.^{2,3} 폴리우레탄은 $[-NH-C(=O)O-]$ 결합으로 특징 지워지며 에스테르, 에테르, 우레아 및 아마이드와 같은 다른 기능성기를 포함할 수도 있다.⁴ 그러나, 초기에 폴리우레탄이 개발된 이래 일반적인 폴리우레탄의 경화 시스템은 희석된 유기용제의 증발에 따라 경화가 이루어져 유기용제의 높은 가격에서 오는 경제적

인 단점과 용제 사용에 따른 대기오염의 유발 및 작업 조건의 악화, 화재 발생의 위험 등의 원인이 되어 왔다.⁵ 더구나 1980년대 후반부터 지구 환경 및 자원의 보존과 절약에 관한 문제가 중요한 관심으로 부각되면서, 환경 보호 측면에서 VOC (volatile organic compound) 삭감의 일환으로 산업 전반에 걸쳐 새로운 친환경적 소재 및 공정 체계의 개발에 대한 연구를 더욱 절실히 요구하게 되었다.^{6,7} 이에 유기용제 사용에 따른 단점을 보완하고 대기를 오염시키지 않는 수계 고분자를 사용하기 위한 노력으로 물을 용매로 상용할 수 있는 emulsion, water-soluble, water-based, colloidal-dispersion 등의 수계 수지를 널리 응용하고 있다.^{8,9} 이에 맞물려 수분산성 폴리우레탄의 제조 및 그 응용에 대한 연구도 1970년도부터 선진국을 중심으로 진행되기 시작하여 1970년대 말까지 각종 1,000여 종의 특허들이 출하되었으며, 1980년대부터는 산업에 적용되기 시작함으로써 실용화에 한층 다가서고 있다.¹⁰

수분산성 고분자 에멀전은 일반적으로 단량체의 유화중합에 의하거나 prepolymer의 유화(emulsification)에 의해 제조된다. 유화중합으로 제조된 고분자 에멀전은 약 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 의 작은 크기의 고분자 입자를 형성하게 되며, 수상에서 중합 가능한 단량체에 제한되어 있다.¹¹ 따라서 수상에서 중합할 수 없는 단량체로부터 고분자 에멀전을 제조하려면 미리 중합된 polymer를 물에 유화시켜야 한다. 수분산성 폴리우레탄을 제조하기 위해서는 후자의 방법을 이용하여야 하는데, 유화 방법으로 알려진 것들로는 직접 유화법(direct emulsification), 역상 유화법(inversion emulsification), 중화 유화법(neutralization emulsification) 등이 있다. 그러나, 직접 유화법과 역상 유화법은 O/W 혹은 W/O계의 유화제를 사용해야 하는 반면에, 중화 유화법은 유화제를 사용하지 않고 기능성기를 도입하여 유화시키는 장점을 가지고 있다.^{12,13} 이러한 수분산성 폴리우레탄은 폴리머 입자의 표면에 이온성기가 존재하여 분산 입자를 안정화시킨다. 특별한 경우에는 분산 안정성을 향상시키기 위하여 비이온성 안정제를 첨가할 때도 있다.¹⁴ 이온성기는 입자 표면에 위치하여 전기적 이중층을 형성함으로써 전기적인 상호 척력에 의하여 입자의 안정성을 유지하게 된다. 이온성기는 isocyanate로 종결된

prepolymer에 화학적으로 결합하거나, prepolymer의 사슬 연장에 사용되는 사슬연장제(chain elongation agent)를 통해 화학적으로 결합하게 된다. 주요 음이온성기는 $-\text{COO}^-$ 와 $-\text{SO}_3^-$ 등이 있으며, 이것은 이온성기의 중화에 의해 형성된다.

중화된 이온성기는 친수성으로 내부 분산점(internal dispersing site)을 제공하여 유화제의 사용없이 폴리우레탄을 물에 분산케 하며, 분산된 입자의 크기는 이온성기의 양과 해리 정도에 의존하게 된다. 분산에 있어서의 점도는 폴리우레탄의 분자량과 관계없이 평균 입자 크기, 입자 분포, 고형분 함량 등의 영향을 받는다. 또한, 분산된 수성 폴리우레탄의 인장강도, 연신율, 경도, 유연성 등과 같은 물리적 성질은 폴리우레탄 building block의 화학적 구조와 분산상에 따라 좌우된다. 즉, 높은 이온 농도에서는 사슬간의 이온 상호작용의 결과로 고분자의 결합 강도를 증가시키는 결과를 가져온다. 결론적으로 이온성기는 분산 안정성뿐 아니라 흡수율, 접착력, 유연성, 형태 안정성 등을 좌우한다.¹⁵

수분산성 폴리우레탄의 제조 방법은 one-shot process와 two-shot process로 나눌 수 있다.³ 이들 방법은 공정상에 차이를 보이는데, 전자는 polyol과 isocyanate를 먼저 반응시킨 후, DMPA(dimethylol propionic acid)를 넣는 방법이고, 후자는 polyol과 DMPA를 먼저 반응시킨 후에 isocyanate를 넣는 방법이다.

본 연구에서는 one-shot process를 기초로 prepolymer 혼합법과 중화 유화법을 이용하여 폴리우레탄 분산 입자를 제조하였다. 첫번째 단계로서 환상 지방족 isocyanate인 IPDI(isophorone diisocyanate)와 poly(ethylene-adipate) glycol을 반응시켜 우레탄을 형성하고, 여기에 친수성 이온 그룹으로 DMPA를 도입하여 prepolymer를 제조하였다. 두번째 단계로 제조한 폴리우레탄 prepolymer를 TEA(triethylamine)를 통해 물에 중화 분산시켜 폴리우레탄 분산 입자를 제조하였다. 이때, 폴리우레탄 분산 입자의 경향을 살펴보기 위해서 크게 두 가지의 영향을 살펴보았는데, 첫번째로 prepolymer의 단위 길이당 기능성기의 농도를 변화시켰으며, 두번째로는 기능성기의 중화 정도를 조절하여 보았다. 첨가되는 기능성기의 양을 일정하게 하고 폴리우레탄 prepoly-

mer의 사슬 길이를 조절하기 위해서 폴리올의 분자량과 사슬연장제의 양을 변화시켰으며, 기능성기인 carboxylic acid의 중화 정도의 조절은 TEA/DMPA의 물비와 분산상의 dielectric constant의 변화로써 살펴보고자 하였다.

실 험

시 약. 폴리우레탄 prepolymer를 합성하기 위해 사용된 isocyanate는 Aldrich사의 IPDI를 이용하였고, 폴리올로는 분자량이 각각 600, 1000, 1500, 2000인 강남화성의 poly(ethylene-adipate) glycol을 사용하였다. 친수성기 도입을 위해 Tokyo Kasei Co.의 DMPA를 사용하였다. 또한, 중화반응에 사용된 TEA와 분산매인 methyl alcohol, ethyl alcohol, *n*-propyl alcohol, iso-propyl alcohol, *n*-butyl alcohol은 덕산약품공업 제품을 사용하였다.

실험 방법. 수분산성 폴리우레탄의 형성 메커니즘은 Fig. 1과 같다. Table 1에서 나타난 recipe에 의해 500 mL 4-neck round flask에 질소 가스를 퍼지시키면서 1단계 반응으로 폴리올과 IPDI를 투입한 후에 서서히 승온 (약 4 °C/min)하여 100 °C에서 1 시간 동안 중합을 진행하였다. 2단계 반응에서 친수성기를 가지고 있는 DMPA를 첨가하여 폴리우레탄 prepolymer를 제조하였다. 3단계 반응으로는 Table 2, 3에서와 같이 1000 mL 4-neck round flask에 물과 중화제인 TEA를 가한 후 70 °C에서 400 rpm으로 교반하면서 제조된 폴리우레탄 prepolymer를 조금씩 가하며 분산시켜 수분산성 폴리우레탄 입자를 형성하였다. 이때, Table 2는 분산 입자의 크기에 대한 TEA/DMPA 물비의 영향을 살펴보기 위한 것이고, Table 3에서는 dielectric constant의 영향을 고찰하기 위해 연속상인 물과 alcohol의 비를 조절한 것이다.

분석 방법. 수분산성 폴리우레탄을 제조한 후에 우레탄 결합을 정성적으로 확인하기 위해서 FT-IR (ATI사)을 이용하였다. 각 spectrum의 resolution은 4 cm⁻¹이고, scanning은 32회로 하여 transmittance mode를 관찰하였다. 폴리우레탄 분산 입자의 크기는 입도분석기 (Matec사 CHDF 1100)를 사용하여 분석하였으며, 분자량 및 분자량 분포는 GPC

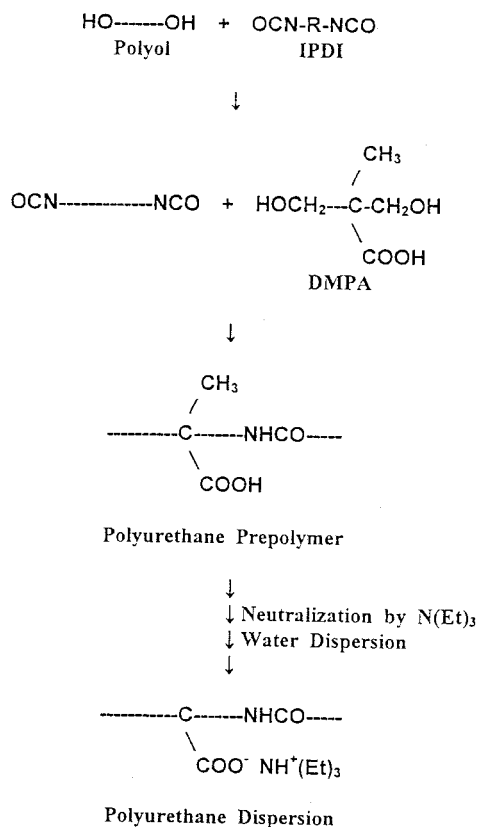


Figure 1. Reaction mechanism of polyurethane dispersion.

Table 1. Recipe for Preparing of Polyurethane Prepolymer

components	amount (g)
isophorone diisocyanate (IPDI)	20.0
poly(ethylene-adipate)glycol (polyol)*	65.4
dimethylol propionic acid (DMPA)	5.0

* *M_w* of poly(ethylene-adipate) glycol: 600, 1000, 1500, 2000.

(Waters사 501)를 이용하여 측정하였다. 또한, zeta potential analyzer (Brookhaven사)를 사용하여 정제된 증류수로 시료를 1000 mg/L로 희석한 후 cell에 넣고 전극을 꽂아 zeta potential을 측정하였다.

결과 및 고찰

수분산성 폴리우레탄 입자의 FT-IR Spectra 분석.

Table 2. Recipe for Preparing of Polyurethane Dispersion: Effect of TEA/DMPA Mole Ratio

components	amount (g)
DDI water	148.3
polyurethane prepolymer	50.0
triethyl amine (TEA)	variable ¹

Variable¹ : 1.51, 2.07, 2.64, 3.20, 3.77 (g).

Table 3. Recipe for Preparing of Polyurethane Dispersion: Effect of Dielectric Constant in Dispersion Medium

components	amount (g)
DDI water	variable ¹
alcohol	variable ²
polyurethane prepolymer	50.0
triethyl amine (TEA)	1.7

Variable²/Variable¹ ratio: 0.11~1 (total amount: 48.3 g).

중합된 수분산성 폴리우레탄 입자의 FT-IR spectrum을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 폴리올의 경우 1750~1740 cm^{-1} 에서 polyester의 C=O stretch, isocyanate의 경우 2280~2260 cm^{-1} 에서 N=C=O stretch를 보였는데, 반응 후에 폴리우레탄 분산 입자의 경우 NCO stretch는 사라지고 1610~1560 cm^{-1} 에서 COO stretch와 1560~1530 cm^{-1} 에서 NH bending을 나타냄으로써 우레탄이 형성되었음을 알 수 있었다.

분산 입자 크기에 대한 폴리우레탄 Prepolymer 사슬 길이의 영향.

폴리올 분자량의 영향: 친수성기를 일정하게 유지하고 폴리우레탄 prepolymer 사슬의 길이를 변화시키기 위해서 첫번째 반응에 분자량이 각각 600, 1000, 1500, 2000인 폴리올을 이용하여 수분산성 폴리우레탄을 제조하고, 폴리올과 분산 입자의 분자량 및 크기와의 관계를 살펴보았다. 그 결과 Fig. 3에 나타난 것과 같이 폴리올의 분자량이 증가할수록 폴리우레탄의 분자량도 15000에서 45000으로 급격히 증가함을 알 수 있었다. Fig. 4에서는 일정한 기능성기를 가진 폴리우레탄의 분자량과 분산 입자와의 관계를 나타낸 것으로써, 폴리우레탄의 분자량이 증가할수록 폴리우레탄 분산 입자의 크기도 27 nm에서 47 nm로 증가함을 알 수 있었다. 이는 일정한 친수성기를 가진 폴리우레탄은 반응하는 폴리올의 분자량이 증가할수록

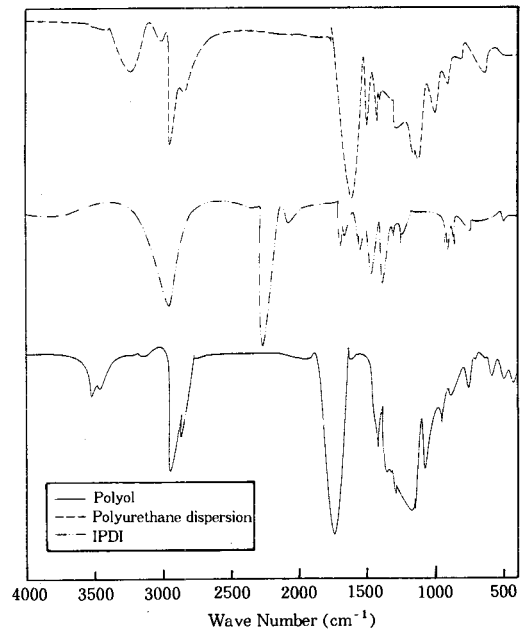


Figure 2. FT-IR spectra of polyol, IPDI, and polyurethane dispersion.

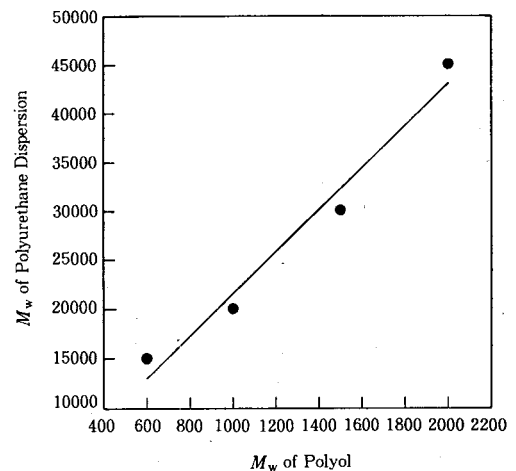


Figure 3. The effect of M_w of polyol on M_w of polyurethane dispersion (TEA/DMPA mole ratio: 0.4).

합성된 폴리우레탄 prepolymer 사슬의 일정단위 길이당 친수성기의 농도가 감소하여 안정화의 비표면적이 감소하므로 분산 입자의 크기는 상대적으로 증가함을 알 수 있었다. 또한, 입자 크기가 증가할수록 입자 크기 분포도 조금씩 넓어짐을 알 수 있었다.

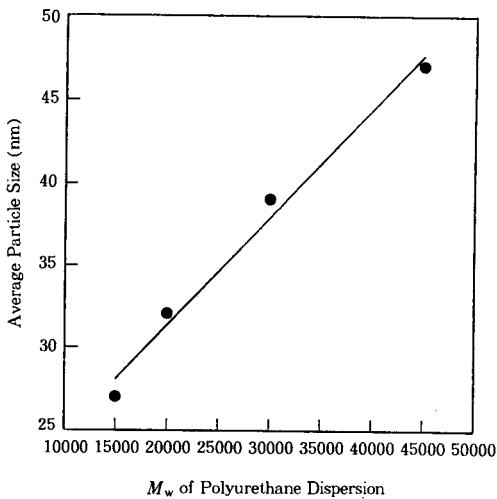


Figure 4. The effect of M_w of polyurethane dispersion on polyurethane particle size (TEA/DMPA mole ratio: 0.4).

Fig. 5에는 각 입자의 크기 분포를 나타내었다.

사슬연장제의 영향: 폴리우레탄 prepolymer 사슬의 길이를 변화시키기 위해서 폴리올의 분자량은 2000으로 고정하고, 사슬연장제인 1,4-butanediol의 몰%를 변화시키면서 첨가하여, 일정한 친수성기를 지닌 폴리우레탄 분산 입자의 크기에 대한 사슬연장제의 영향을 살펴보았다. Fig. 6은 사슬연장제와 입자크기와의 관계를 나타낸 것으로, 사슬연장제의 양이 증가할수록 입자의 크기도 증가함을 알 수 있었다. 이는 사슬연장제의 양이 증가할수록 prepolymer의 사슬길이가 증가하여 분산 입자의 크기가 증가하는 것으로 사료된다.

분산 입자의 크기에 대한 친수성기의 중화 정도의 영향.

TEA/DMPA 몰비 영향: 폴리우레탄 prepolymer의 중화 정도를 조절하기 위해서 두번째 반응에 첨가되는 DMPA와 연속상에 첨가되는 중화제인 TEA의 몰비를 변화시켜 보았다. Fig. 7은 TEA/DMPA의 몰비에 대한 분산 입자의 크기 변화를 나타낸 것으로 TEA/DMPA의 몰비가 증가할수록 분산 입자의 크기는 감소하고 있음을 알 수 있는데, 몰비가 1 이상의 값을 가질 때에는 입자 크기가 거의 변화가 없었다. 이는 TEA의 몰비가 증가할수록 DMPA의 carboxylic acid와 TEA와의 중화 정도도 증가하여 입자의 크기가 감소하다가 과량의 TEA가 첨가될 때

는 중화를 할 수 있는 carboxylic acid가 더 이상 존재하지 않아 입자의 크기에는 거의 영향을 주지 못하는 것으로 사료된다. 이를 검증하기 위해 TEA/DMPA 몰비에 따른 zeta potential 값을 측정하여 분산 입자의 크기와의 관계를 Fig. 7에 나타내었다. TEA/DMPA의 몰비가 증가할수록 zeta potential 값도 증가하므로 입자의 표면에 많은 전하가 존재함을 알 수 있고, 이는 폴리우레탄 prepolymer의 중화 정도를 증가시킨다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다. 결국, Fig. 8에 도시한 것과 같이 TEA/DMPA의 몰비가 증가할수록 폴리우레탄의 중화 정도도 증가하여 입자의 크기는 상대적으로 감소함을 알 수 있었다.

분산매의 Dielectric Constant의 영향: 중화 정도를 조절하기 위한 다른 방법으로 연속상인 물에 alcohol을 첨가하여 보았다. 첨가되는 alcohol로는 methyl alcohol과 *n*-butyl alcohol을 사용하였고, alcohol의 wt%를 변화시켰다. 그 결과, 연속상에 첨가되는 alcohol의 wt%가 증가할수록 분산 입자의 크기는 methyl alcohol과 *n*-butyl alcohol 모두 같은 경향으로 증가하였다. 이는 alcohol wt%가 증가할수록 폴리우레탄 prepolymer의 carboxyl group의 해리 정도를 방해함으로써 전체적으로 수분산성 폴리우레탄의 중화 정도를 감소시키는 것으로 생각된다.

위의 결과를 토대로 분산매의 dielectric constant 값이 분산 입자의 크기에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 첨가되는 alcohol의 종류를 methyl alcohol, ethyl alcohol, *n*-propyl alcohol, iso-propyl alcohol, *n*-butyl alcohol로 폭넓게 선정하였다. Alcohol의 종류와 wt%의 변화에 따른 연속상의 dielectric constant 값을 산술적으로 계산하여 Fig. 9에서 dielectric constant 값에 따른 분산 입자의 크기 변화를 나타내었다. 연속상의 dielectric constant 값이 감소할수록 carboxylic acid의 해리 정도도 감소하여 분산 입자의 크기도 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 연속상의 dielectric constant가 친수성기인 carboxyl group의 해리 정도를 결정하는데 매우 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있는데, alcohol의 종류에 따른 dielectric constant는 alcohol의 분자량 및 구조에 의해 영향을 받는 것으로 사료된다.

TEA/DMPA 몰비와 Dielectric Constant의 영향:

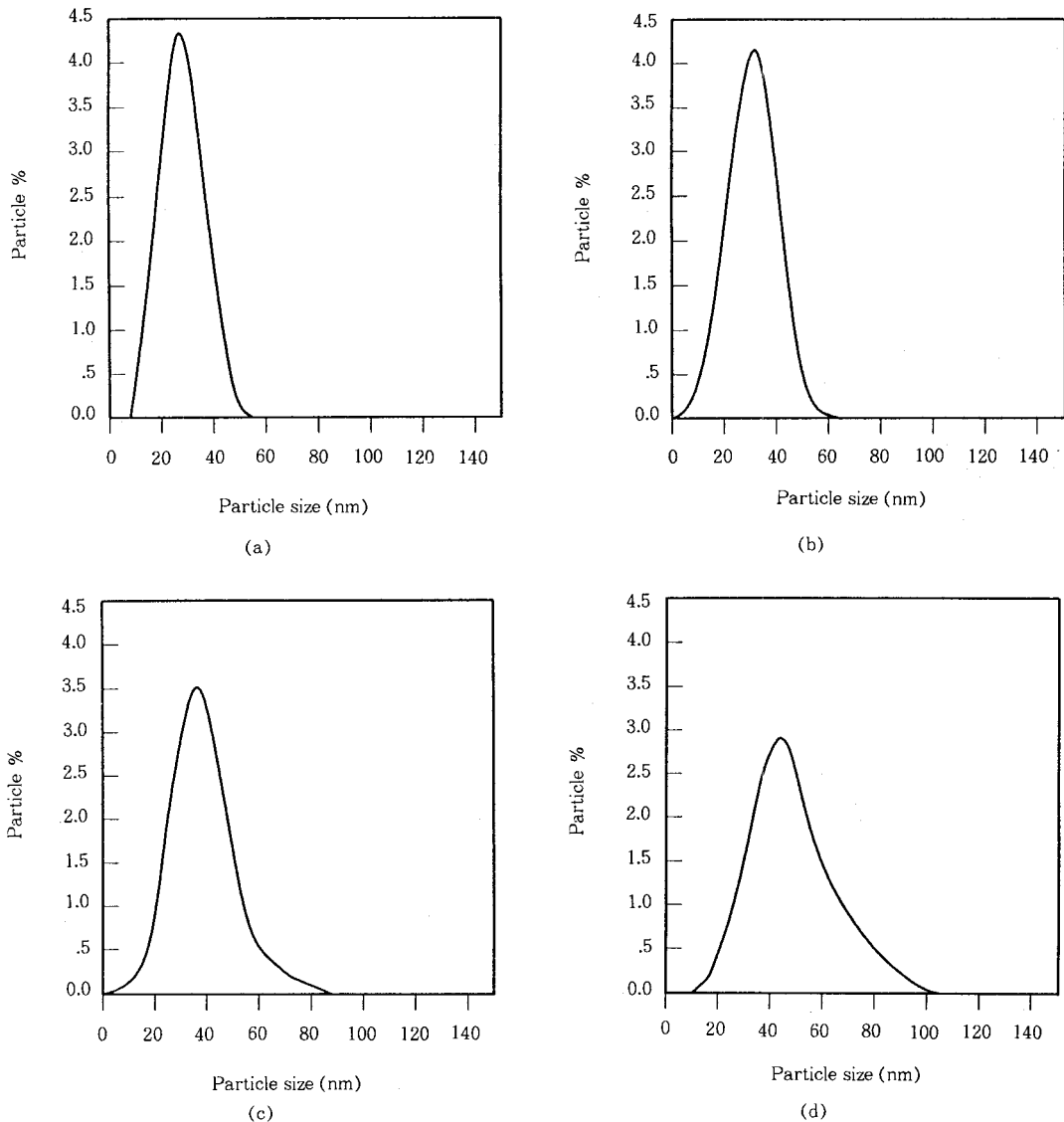


Figure 5. The particle size distribution of polyurethane dispersion. (a) M_w of polyol=600, (b) M_w of polyol=1000, (c) M_w of polyol=1500, and (d) M_w of polyol=2000.

폴리우레탄 분산 입자의 크기에 대한 TEA/DMPA 몰비와 연속상의 dielectric constant의 영향을 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서와 같이 분산매의 dielectric constant 값에 따른 입자의 크기 변화는 TEA/DMPA의 몰비에 관계없이 일정한 경향을 보이고 있음을 알 수 있었다.

이상과 같이 연속상에서 폴리우레탄 prepolymer

의 중화 정도가 분산 입자의 크기에 어떠한 영향을 주는지 살펴본 결과, prepolymer의 중화 정도가 증가할수록 안정화시킬 수 있는 비표면적이 증가하여 입자의 크기는 감소함을 알 수 있었다.

폴리우레탄 분산 입자 크기와 반응변수와의 관계: 본 연구에서 행한 실험결과를 토대로 각 반응변수들과 입자와의 상관관계를 회귀분석법을 이용하여 아래와

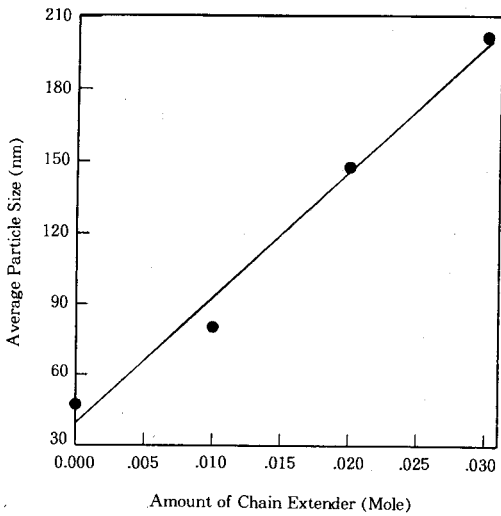


Figure 6. The effect of amount of chain elongation agent on polyurethane particle size (TEA/DMPA mole ratio: 0.4, M_w of polyol: 2000).

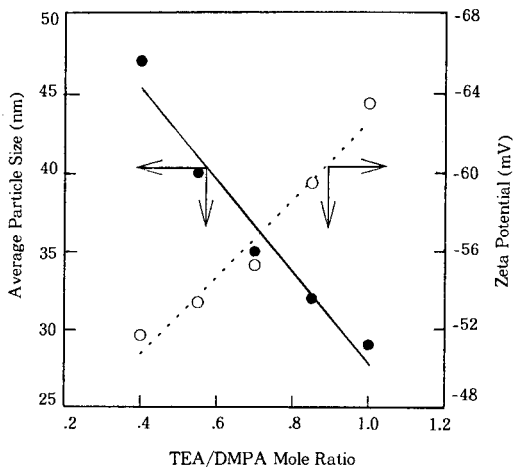


Figure 7. The effect of TEA/DMPA mole ratio on zeta potential and polyurethane particle size (M_w of polyol: 2000).

같이 실험식으로 나타내었다.

$$\bar{D} = k[M_w]^a [CH]^b [T/D]^c [DC]^d$$

$$= 1.39 \times 10^3 [M_w]^{2.06} [CH]^{1.81} [T/D]^{-0.45} [DC]^{-4.25}$$

$\bar{D}$: average particle size,

M_w : molecular weight of polyol

CH: molar concentration of chain elongation

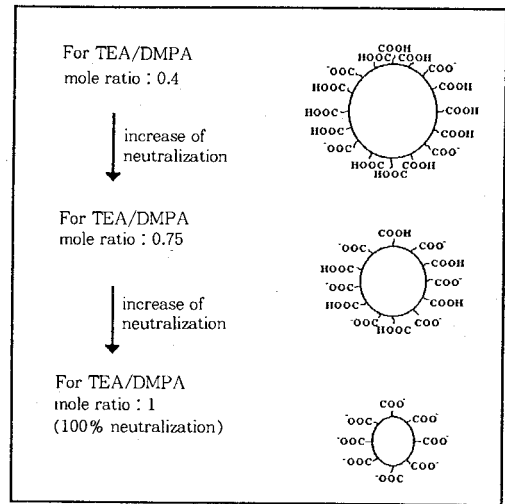


Figure 8. Relation between the TEA/DMPA mole ratio and degree of neutralization on particle size.

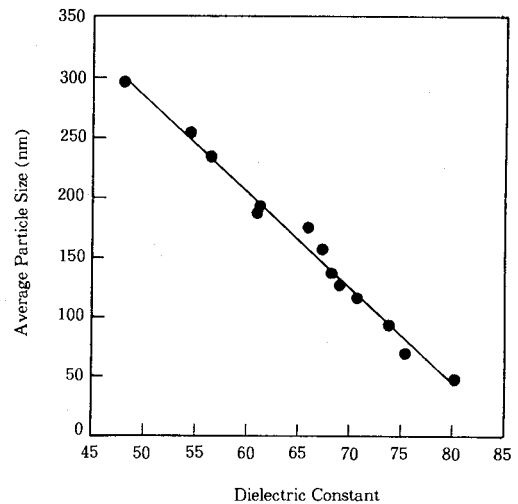


Figure 9. The overall effect of dielectric constant of dispersion medium on polyurethane particle size (TEA/DMPA mole ratio: 0.4, M_w of polyol: 2000).

agent

T/D: TEA/DMPA mole ratio

DC: dielectric constant

위의 결과로 반응변수들 중에서 연속상의 dielectric constant가 분산 입자의 크기에 가장 큰 영향을

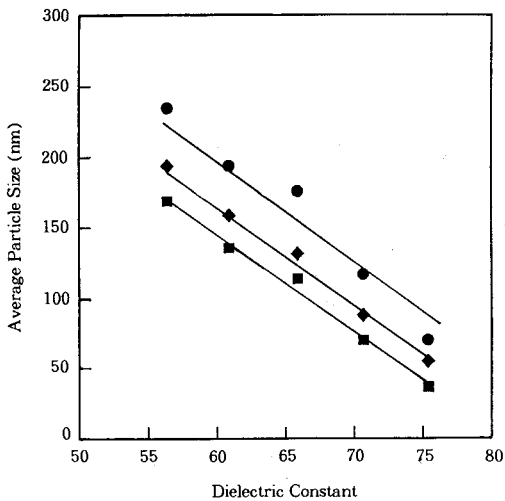


Figure 10. The effect of TEA/DMPA mole ratio and dielectric constant on polyurethane particle size (M_w of polyol: 2000, ●: TEA/DMPA mole ratio=0.4, ▲: TEA/DMPA mole ratio=0.7, ■: TEA/DMPA mole ratio=1.0).

미치는 것을 알 수 있었다.

결 론

중화 유효법을 이용하여 poly(ethylene-adipate) glycol과 IPDI를 반응시키고, 친수성기를 갖고 있는 DMPA를 주쇄에 도입한 후, 이를 연속상인 물에 TEA로 중화 분산시켜 폴리우레탄 분산 입자를 제조하였다. 이때 prepolymer 사슬의 길이 및 친수성기 농도를 조절하기 위하여 폴리올의 분자량, 사슬연장제의 양을 변화시켰으며, 중화 정도를 조절하기 위하여 TEA/DMPA의 몰비, 분산매의 dielectric constant 등을 변화시킨 결과, prepolymer의 친수성기 농도가 높고, 중화 정도가 클수록 안정화 비표면적이 상대적으로 증가하여 입자의 크기는 감소하였음을 알 수 있었다. 또한, 여러 변수들 중에서 입자 크기에 가장 큰 영향을 주는 인자는 분산매의 dielectric

constant라는 것을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 연세학술연구지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. R. Allcock, "Contemporary Polymer Chemistry" Prince Hall, New York, 1990.
2. G. Oertel, "Polyurethane Hand Book", Hanser, New York, 1985.
3. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomer", Elsevier Science Publishers, New York, 1992.
4. G. Woods, "The ICI Polyurethane Book", ICI Polyurethanes, 1987.
5. U. S. Patent 4,198,330 (1980).
6. U. S. Patent 4,501,852 (1985).
7. U. S. Patent 4,705,840 (1985).
8. R. E. Tripak, "Water-Borne Polyurethane Ionomer", Water-Borne and Higher Solids Coatings Symposium, King Industries, Inc., New Orleans, 1990.
9. R. D. Cody, "New and Improved Water-Borne Polyurethanes from the TMXDI (META) Aliphatic Isocyanate Family", Water-Borne and Higher Solids Coatings Symposium, King Industries, Inc., New Orleans, 1990.
10. Y. M. Lee, B. K. Kim, Y. J. Shin, and H. H. Cho, *Polymer (Korea)*, **16**, 547 (1992).
11. B. K. Kim and T. K. Kim, *Polymer (Korea)*, **16**, 609 (1992).
12. T. K. Kim, S. J. Kim, and B. K. Kim, *Polymer (Korea)*, **16**, 604 (1992).
13. J. C. Lee and B. K. Kim, *Polymer (Korea)*, **17**, 687 (1993).
14. C. K. Kim and B. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2295 (1991).
15. W. J. Blank, "Non-isocyanate Routes to Polyurethanes", Water-Borne and Higher Solids Coatings Symposium, King Industries, Inc., New Orleans, 1990.