

콩기름을 이용한 폴리우레탄 폼의 합성

양도현 · 이광용 · 신재섭[†]

충북대학교 자연과학대학 화학과
(1999년 4월 19일 접수, 1999년 7월 10일 채택)

Synthesis of Polyurethane Foam with Soybean Oil

Do Hyeon Yang, Kwang Young Lee, and Jae Sup Shin[†]

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea
(Received April 19, 1999; accepted July 10, 1999)

요약: 식물성 천연 유지인 콩기름을 peracetic acid로 에폭시화 시킨 후에 황산 촉매 하에서 메탄올과 반응시켜서 OH-value가 186(mg KOH/g)인 폴리올을 합성하였다. 합성한 폴리올에 계면활성제로는 silicon계 B-8409를, 발포제로는 중류수를, 촉매로는 dimethylcyclohexylamine을, 이소시아네이트로는 polymeric MDI를 사용하여 폴리우레탄 폼을 합성하였다. 형성된 폼의 밀도, 압축강도, 압축탄성률, cell의 구조 등을 조사하였다. MDI의 당량비를 변화시켜 가며 폼을 형성시켜 보았으며, MDI index를 105로 고정하고, 발포제, 계면활성제, 촉매의 양을 각각 변화시켜 가며 폼을 형성시켜 보았다. MDI index가 증가할수록 밀도와 압축 물성이 증가하였다.

Abstract: The polyol was synthesized from soybean oil. Soybean oil was epoxized with peracetic acid, and was reacted with methanol in a sulfuric acid catalyst. OH value of synthesized polyol was 186(mg KOH/g). The polyurethane foam was synthesized with silicon type B-8409 as a surfactant, distilled water as a blowing agent, dimethylcyclohexylamine as a catalyst, and polymeric MDI. The density, the compressive strength, the compressive modulus, and the cell structure of the synthesized foam were investigated. The foam was prepared with changing the mole ratio of MDI, and the amount of water, surfactant, and catalyst. As the MDI index was increased, the density and the compressive property of the foam were increased.

Keywords: Polyurethane, Soybean, Oil, Foam

1. 서 론

폴리우레탄 폼은 폴리올 혼합물에 이소시아네이트를 넣어 발포시킨 것으로 제조방법으로는 prepolymer process와 one shot process가 사용되고 있다. 폴리우레탄 폼 속에는 수많은 기포가 분산되어 있으며, 기포의 형태에 따라 열린 기포(open cell)와 닫힌 기포(closed cell)로 구분된다[1-3]. 열린 기포에서는 작용된 힘에 의해 기체가 고분자 매트릭스를 통해 흐르나, 닫힌 기포는 기포벽을 통해 나가며, 실제적으로 폼내에는 완전히 닫힌 기포가 존재하기 어려워 이들 두 상태가 공존한다. 폴리우레탄 폼은 물성에 따라 연질 폼, 반연질 폼, 경질 폼으로 구별되며[4-9], 이들 폼은 복잡한 인자를 갖고 있어 형성 원리에 대한 체계화가 용이하지 않으나, 최초로 이론적 접근이 Gent[10]에 의해 이루어졌고, Chan[11]과 Menges[12] 등이 기포의 구조는 5각형의 12면체로 되어 있다고 발표하였다.

폴리우레탄 폼제조에 사용되는 이소시아네이트에는 toluene diisocyanate(TDI)와 diphenylmethane diisocyanate(MDI)가 있다. TDI의 작용기 수는 2이고, MDI에는 monomeric MDI와 polymeric MDI의 2가지 종류가 있으며 이들의 작용기 수는 각각 2와 2.7이다. 이중에서 polymeric MDI가 주로 폼 제조에 사용된다[13,14]. 폴리올의 종류에는 polyether 폴리올과 폴리에스테르 폴리올의 두

가지로 구분되며 폴리올의 hydroxyl value, functionality, 점도 등은 폼 제조시 고려되어야 하는 가장 중요한 요소이다[15-17]. 촉매는 1종, 혹은 2종 이상이 서로 보완적으로 사용되며 이러한 촉매의 선택 및 양의 조절로 foam system의 반응속도를 조절할 수 있다. 일반적으로 사용되는 촉매는 삼차 아민 화합물이다[16]. 계면활성제로는 polyether-polysiloxane이 폼 제조에 사용되며 기포의 성장과 분열을 촉진시키며, 크기와 균일성 등에 영향을 준다[4].

발포제는 화학적 발포제와 물리적 발포제로 구분되는데 물리적 발포제는 프레온이나 펜탄과 같은 끓는점이 낮은 화합물을 사용하여 반응열로 기화시켜 기포를 발생시키는 것이며, 화학적 발포제는 물이나 산을 이소시아네이트와 반응시켜 CO₂가스를 발생시켜 발포를 한다[19,20].

식물성 천연 유지인 콩기름은 triglyceride 분자들의 혼합물로써 분자 내에 평균 약 4.5개의 이중결합을 갖는 불포화 지방산이다[21,22]. 콩기름의 지방산 조성(산:탄소수:불포화결합수)은 linoleic acid [18:2] (50.8%), oleic acid [18:1] (22.8%), palmitic acid [16:0] (10.7%), linolenic acid [18:3] (6.76%), stearic acid [18:0] (3.87%), palmitoleic acid [16:1] (0.29%), arachidic acid [20:0] (0.22%), myristic acid [14:0] (0.16%), lauric acid [12:0] (0.10%) 등이다. 콩의 산업적인 응용분야로는 인쇄 잉크를 비롯하여 자동차 엔진 연료, 플라스틱 제품, 접착제, 섬유제품, 건축용 자재 등으로 응용되고 있으며, 최근 들어 콩의 산업적 이용에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있으며, 현재 우리 나라에서는 인쇄잉크 분야에만 도입돼 있는 상태이다[23].

[†] 주 저자 (e-mail: jsshin@trut.chungbuk.ac.kr)

본 연구에서는 콩기름으로부터 폴리올을 합성하고 이 폴리올을 이용하여 새로운 폴리우레탄 소재의 개발을 시도하였다. 본 연구에서 합성된 폴리우레탄은 천연 소재인 콩기름으로부터 합성되어지기 때문에 사용 후 폐기되었을 때 분해가 기존의 폴리우레탄 보다 쉽게 진행될 것으로 생각된다. 또한 현재 사용되는 많은 플라스틱의 재료들은 주로 석유로부터 얻어지는 출발 물질로부터 합성되고 있다. 그러나 우리가 갖고 있는 석유자원은 무한한 것이 아니며 40~50년 후 가되면 고갈될 것이라고 한다. 그 때가 되면 현재 우리가 사용하는 많은 플라스틱들의 합성 출발 물질들을 대체할 수 있는 출발 물질들을 찾아야만 하게 된다. 본 연구에서 선택한 콩기름은 현재 우리가 아주 널리 많은 양을 사용하고 있으며 매년 재배에 의해 많은 양이 생산되므로 고갈의 염려 없이 사용할 수 있다.

본 연구에서는 식물성 천연 유지인 콩기름을 이용하여 폴리우레탄의 기본 원료인 폴리올을 합성하고, 촉매, 발포제, 계면활성제, MDI index(실제로 사용한 MDI의 양×100) 등을 변화시켜 가며 폴리우레탄 폼을 제조하고 물성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 연구에 사용한 콩기름은 (주)신동방의 식용 콩기름을, 이소시아네이트는 functionality가 2.7인 Basf Korea 사의 polymeric MDI를 사용하였다. KONIX HR-450P 폴리올(sucrose-based polyether계 폴리올)은 한국폴리올사의 제품을 사용하였고, B-8409 계면활성제(polydimethylsiloxane과 poly(ethylene oxide)의 공중합체)는 Goldschmidt 사의 제품을 사용하였고, dimethylcyclohexylamine(DMCHA)은 Fluka사의 제품을 사용하였다. 발포제인 물은 증류수를 사용하였고, 황산마그네슘과 탄산수소나트륨은 일본 Hayashi사의 시약을 사용하였다.

2.2. 실험 장치 및 기기

폴리올을 합성하기 위한 장치는 환류 장치, 온도계, 페들형 교반기, 질소 가스 주입관 등을 부착한 2 L 반응기를 항온조에 넣어 사용하였다.

합성한 폴리올은 FT-IR(Perkin Elmer system 2000)과 FT-NMR(Bruker, DPX-300)로 구조를 분석하였으며, 합성한 폴리올의 점도는 회전점도계(Brook Field, DVIII, LV R22258)를 사용하여 측정하였다.

2.3. 콩기름을 이용한 Polyol의 합성

Acetic anhydride(99%) 450 g에 hydrogen peroxide(30%) 100 g을 외부온도를 40 °C로 유지하며, 4시간 동안 천천히 첨가하고 4시간 동안 교반시킨 후에 실온에서 24시간 동안 놓아두어 peracetic acid 혼합물을 합성하였다. 콩기름 35 g(0.04 mole)에 앞에서 합성한 peracetic acid 혼합물 270 g(20% excess)을 외부온도 20 °C를 유지하며 서서히 첨가시키고 4시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후에 반응 혼합물에 차가운 증류수 150 mL 가해 주고 나서 diethyl ether로 추출하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 후에 rotary vacuum evaporator를 사용하여 diethyl ether를 제거하여 약간의 노란색 빛을 띠는 액상의 에폭시화된 콩기름을 얻었다.

콩기름의 NMR spectrum: δ 0.88 (m, 9H, -CH₃), 1.25-1.60 (m, 57 H, -CH₂-), 2.00 (m, 12 H, -CH₂-CH=), 2.30 (t, 6 H, -CH₂-CO-), 2.75 (m, 3 H, =CH-CH₂-CH=), 4.20 (d, 4 H, -CH₂-O-), 5.25 (m, 1 H, -CH-O-), 5.35 (m, 9 H, -CH=CH-)

에폭시화된 콩기름의 NMR spectrum: δ 0.88 (m, 9H, -CH₃), 1.25-1.60 (m, 69 H, -CH₂-), 2.30 (t, 6 H, -CH₂-CO-), 3.00 (m, 9

Table 1. Formulation of Polyurethane Foam

Ingredient	Parts per hundred parts of polyol	
	Soybean oil	HR-450P
Polyol	100	100
DMCHA	3	3
Water	4	4
B-8409	4	4
MDI (index 100)	103.5	166.4

H, epoxide), 4.20 (d, 4 H, -CH₂-O-), 5.25 (m, 1 H, -CH-O-)

에폭시화된 콩기름 37.72 g(0.04 mole)에 과량의 메탄올 34.56 g(1.08 mole)을 황산 촉매 하에서 68 °C로 6시간 동안 환류시켰다. 반응이 완결된 후에 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 과량의 탄산수소나트륨을 이용하여 촉매를 비활성화한 후, 여과하여 제거한 다음, 잔류하는 과량의 메탄올을 rotary vacuum evaporator로 제거하여 약간의 노란색 빛을 띠는 액상의 폴리올을 얻었다.

합성한 폴리올의 NMR spectrum: δ 0.88 (m, 9H, -CH₃), 1.25-1.65 (m, 69 H, -CH₂-), 2.30 (t, 6 H, -CH₂-CO-), 3.45-3.50 (s, 13.5 H, -O-CH₃), 4.20 (d, 4 H, -CH₂-O-), 5.25 (m, 1 H, -CH-O-)

2.4. 합성한 폴리올의 Hydroxyl Value 측정

합성한 폴리올의 hydroxyl value를 측정하기 위해서 합성한 폴리올 2 g을 환류 condenser가 장착된 round bottom flask에 넣고 pyridine과 acetic anhydride가 3:1로 혼합된 용액 5.0 mL를 넣고 oil bath(103~104 °C) 하에서 1시간 동안 가열하였다. 여기에 물 10 mL를 가하고 다시 10분간 가열하였다. Flask를 실온으로 냉각한 후에 phenolphthalein 지시약을 넣고, 0.5 N ethanolic KOH 표준 용액으로 적정하여 hydroxyl value를 계산하였다.

2.5. 폴리우레탄 폼의 합성

미리 제작된 금형에 폴리올, 촉매, 계면활성제, 발포제를 넣고, 상온에서 2000 rpm으로 잘 교반시킨 후에 폴리올 혼합물의 OH value에 해당하는 당량의 MDI를 넣어 주고 나서, 교반 혼합하여 폼을 제조하였다. MDI index를 100, 110, 120, 130, 140까지 변화시키며 폼을 제조하였고, MDI index를 105로 일정하게 하고, 촉매, 계면활성제, 발포제의 양을 변화시켜 가며 폼을 제조하였다. Table 1에 폴리우레탄 폼의 합성에 사용한 MDI index 100일 경우의 formulation을 나타내었다.

2.6. 폴리우레탄 폼의 밀도 측정

폼을 제조한 후 상온에서 72시간 경화시킨 다음에 시편을 5×5×5 cm³로 3개씩 제작하여 밀도를 측정하였다.

2.7. 폴리우레탄 폼의 압축 물성 측정

폼을 제조한 후, 상온에서 72시간 이상 경화시킨 다음 시편의 크기를 2×2×3 cm³로 제작한 후에 만능시험기(universal testing machine, Lloyd Instruments)로 압축 물성을 측정하였다.

2.8. 폴리우레탄 폼의 Cell 구조 확인

제조된 폼의 절단면을 SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi S-2500C)을 이용하여 관찰해서 cell의 크기 및 구조를 확인하였다.

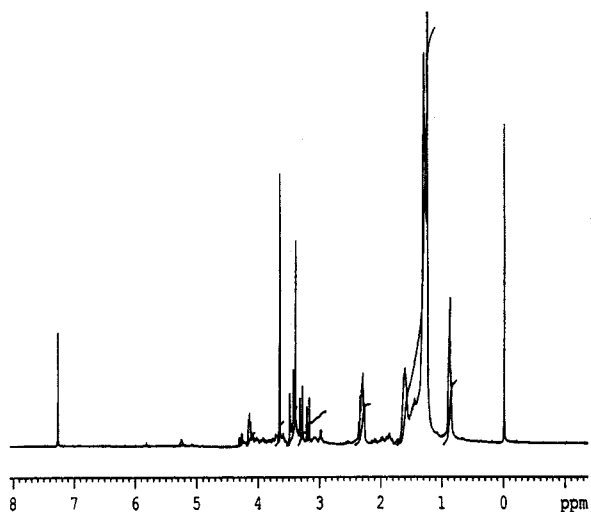


Figure 1. FT-NMR spectrum of synthetic polyol based on soybean oil.

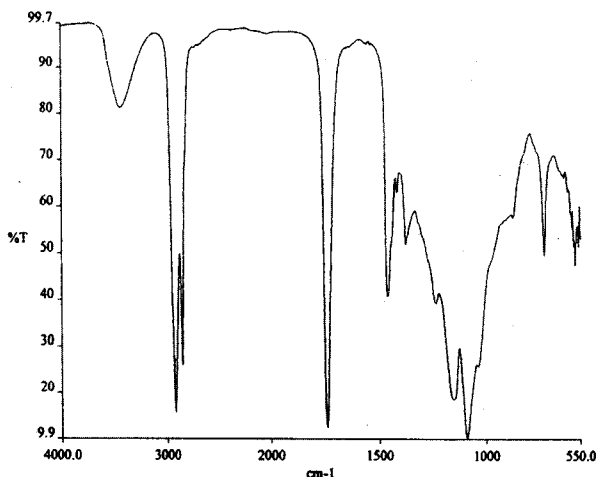


Figure 2. FT-IR spectrum of synthetic polyol based on soybean oil.

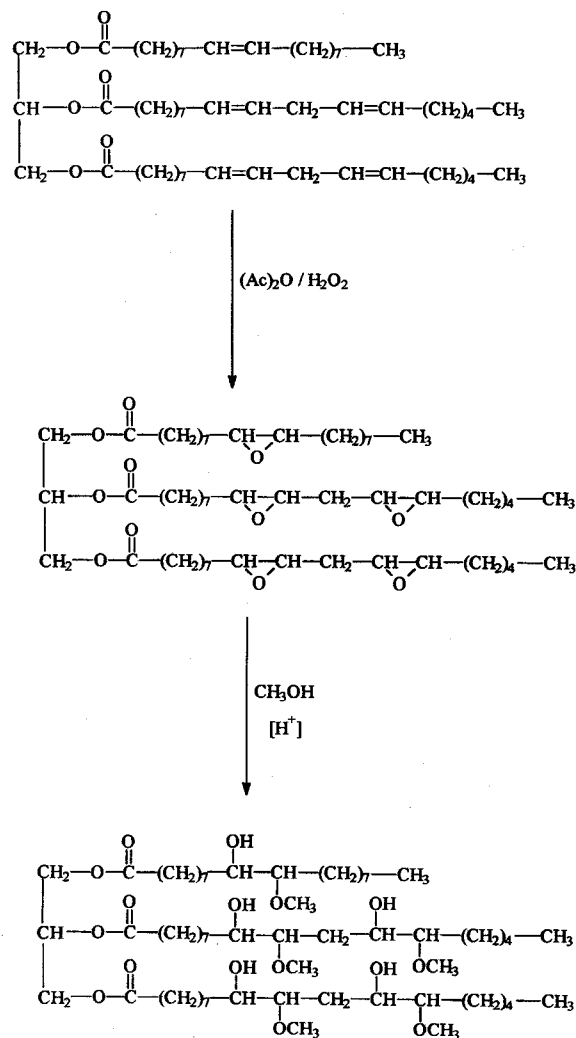
3. 결과 및 고찰

3.1. 콩기름을 이용한 폴리올의 합성

식물성 천연 유지인 콩기름을 이용하여 폴리우레탄의 기본 원료인 폴리올을 합성하였다. 폴리올의 합성 과정의 화학 반응식을 Scheme 1에 나타내었다.

불포화도가 4.5개인 콩기름을 peracetic acid와 반응시켜 에폭시화된 콩기름을 합성하였다. 콩기름의 NMR 스펙트럼과 에폭시화된 콩기름의 NMR 스펙트럼을 비교해 보면 5.35 ppm에서 나타났던 olefine peak가 사라지고 3.00 ppm에서 새로운 oxirane ring의 hydrogen peak가 나타났다. 에폭시화된 콩기름을 황산 촉매 하에서 메탄올과 반응시켜 폴리우레탄의 원료인 폴리올을 합성할 수 있었다. 합성한 폴리올의 NMR 스펙트럼과 IR 스펙트럼을 각각 Figure 1과 Figure 2에 나타내었다.

합성한 폴리올의 NMR 스펙트럼에서는 3.45~3.50 ppm에서 methoxy peak가 나타났으며, IR 스펙트럼에서는 3445 cm⁻¹에서 OH기에 의한 흡수가 나타났다. 합성한 폴리올의 OH value는 186 (mg KOH /g)이었고, 점도는 4040 cps(at 25 °C)였다.



Scheme 1. Synthesis of polyol from soybean oil.

3.2. 폴리우레탄 폼의 합성

합성한 폴리올에 계면활성제로는 silicon계 B-8409를, 발포제로는 증류수를, 촉매로는 dimethylcyclohexylamine을, 이소시아네이트로는 polymeric MDI를 사용하여 폴리우레탄 폼을 합성하였다. 또한 본 실험에서 합성한 폴리올과 기존의 것을 사용하였을 경우를 비교하기 위하여 sucrose-based polyether계 폴리올인 KONIX HR-450P를 선택하여 폴리우레탄 폼을 합성하여 그 물성을 서로 비교하였다.

3.3. 발포제의 양에 따른 폼의 물성

MDI index를 105로 하고 폴리올 100 pbw(parts by weight)에 대하여, 촉매와 계면활성제는 각각 3 pbw로 일정하게 하고, 발포제인 물의 양에 따른 밀도 변화를 실험하였다. 그 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3의 결과에서 보듯이, 형성된 폼의 밀도는 발포제의 양이 증가함에 따라 현저하게 감소하였다. 콩기름을 사용하였을 경우, 물이 1 pbw일 때 형성된 폼의 밀도는 0.083 g/cm³이었으며, 물의 양을 5 pbw까지 증가시켰을 때 형성된 폼의 밀도는 0.026 g/cm³으로 낮아 졌다. HR-450P를 사용하였을 경우는 물이 1 pbw일 때 형성된 폼의 밀도는 0.092 g/cm³이었으며, 물의 양을 5 pbw까지 증가시켰을 때 형성된 폼의 밀도는 0.027 g/cm³로 낮

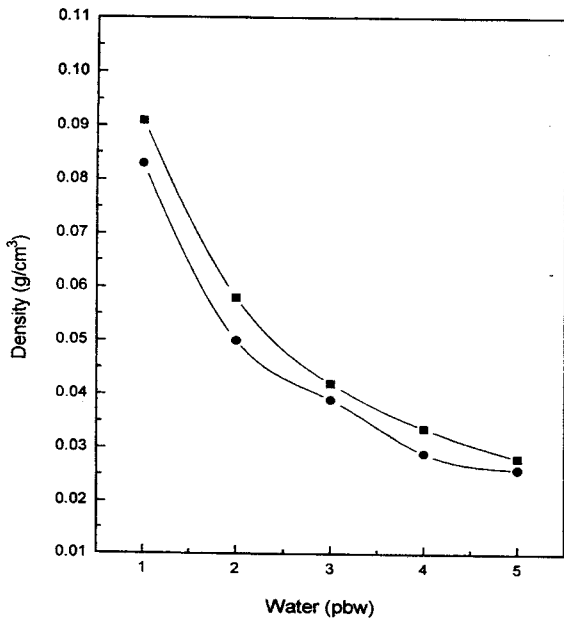


Figure 3. Effect of water content in the formulation of polyurethane foams using different polyols; (-■-) HR-450P, (-●-) synthetic polyol based on soybean oil.

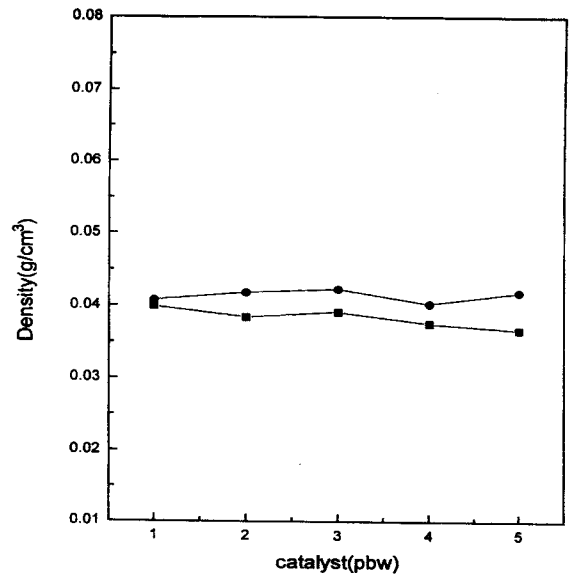


Figure 5. Effects of catalyst content in the formulation of polyurethane foams using different polyols; (-■-) HR-450P, (-●-) synthetic polyol based on soybean oil.

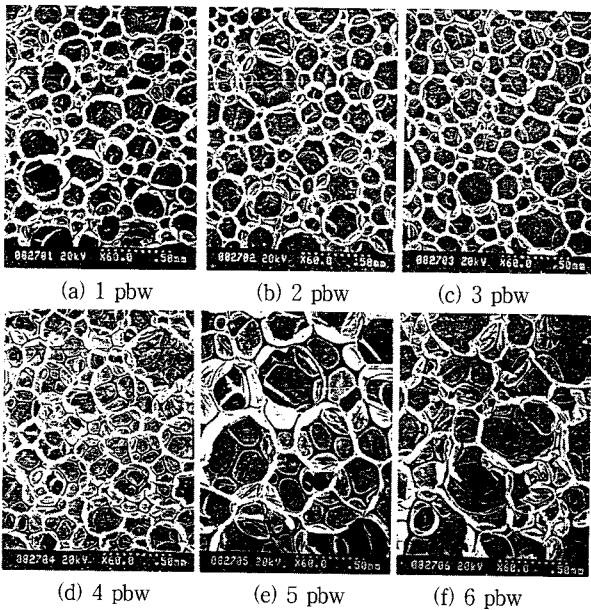


Figure 4. Scanning electron microscopy of cell structure varying the amount of water in the formulation of polyurethane foam using synthetic polyol based on soybean oil.

아졌다. 그리고 공기름을 사용하였을 경우의 합성한 폴리우레탄 폼내의 cell의 구조를 SEM으로 살펴본 결과를 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4의 결과를 보면 발포제의 양이 4 pbw까지는 cell의 크기는 일정하였으나 5 pbw이상에서는 크기가 증가하였으며 7 pbw 이상에서는 폼이 형성되지 않았다. 발포제의 양이 4 pbw까지 증가할 때까지 cell의 크기에 큰 변화가 없는 것으로 보아, 발포제 양의 증가가 폼 내부의 기포 수를 증가시켜 밀도가 감소하는 것으로 판단된다. 그러나 발포제의 양이 5~6 pbw일 경우에는 cell의

크기도 증가하였다.

3.4. 촉매의 양에 따른 폼의 물성

MDI index를 105로 하고 100 pbw의 폴리올에 대하여, 발포제와 계면활성제는 각각 3 pbw로 일정하게 하여 촉매의 양에 따른 밀도 변화를 살펴보았다. 그 결과를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5의 결과를 보면 합성한 폴리올의 경우나 HR-450P의 경우 모두 형성된 폼의 밀도가 대략 0.04 g/cm³를 나타내었으며 이 값은 촉매의 양이 증가하여도 별로 변하지 않았다. 촉매의 양의 변화가 형성된 폼의 밀도에는 영향이 별로 없음을 알 수 있었다. MDI index를 105로 하고 100 pbw의 폴리올에 대하여, 발포제와 계면활성제는 각각 3 pbw로 일정하게 하여 촉매의 양에 따른 반응 시간의 변화를 살펴보았다. 합성한 폴리올에 대한 결과를 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6의 결과를 보면 촉매의 양이 증가하면 반응 속도가 매우 빨라지는 것을 알 수 있다. Mixing time이란 원료를 혼합하는 시간으로 2000 rpm에서는 6초 정도 걸린다. Cream time이란 재료들을 혼합하고 나서 혼합액이 cream상으로 되는 시간을 말하며 혼합액이 부풀어오르기 전까지의 시간을 말한다. Rise time이란 혼합액에서 발포가 일어나 최고의 높이까지 도달하는 시간을 말한다. Set time이란 rise가 완료된 폼의 표면이 완전히 경화하기까지의 시간을 말한다.

3.5. 계면활성제의 양에 따른 폼의 물성

MDI index를 105로 하고 polyol 100 pbw에 대하여, 발포제와 촉매는 각각 3 pbw로 일정하게 하여 계면활성제의 양에 따른 폼의 밀도 변화를 살펴보았다. 그 결과를 Figure 7에 나타내었다.

MDI index를 105로 하고 폴리올 100 pbw에 대하여, 발포제와 촉매는 각각 3 pbw로 일정하게 하여 계면활성제의 양에 따른 폼의 cell 구조의 변화를 살펴보았다. 그 결과를 Figure 8에 나타내었다.

Figures 7과 8의 결과를 보면 계면활성제의 양을 변화시키는 것이 밀도에는 거의 영향을 주지 않았으나, 폼의 형성과 cell의 크기 변화에 큰 영향을 미쳤다. 합성한 폴리올의 경우에 계면활성제

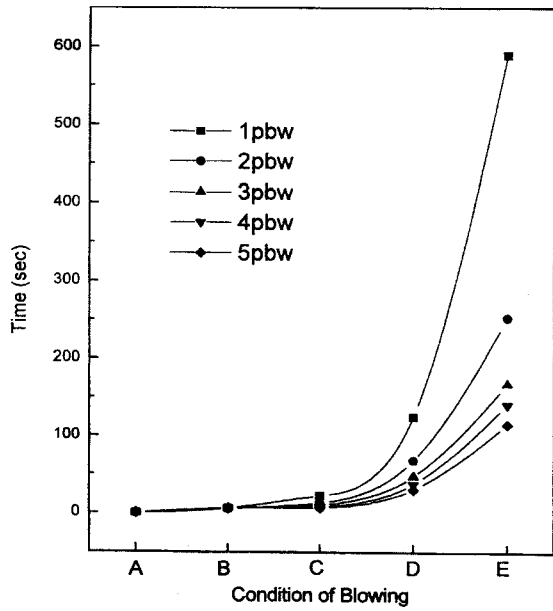


Figure 6. Effects of catalyst content on the foaming process in the formulation of polyurethane foam using synthetic polyol based on soybean oil: (B) mixing time, (C) cream time, (D) rise time, (E) set time.

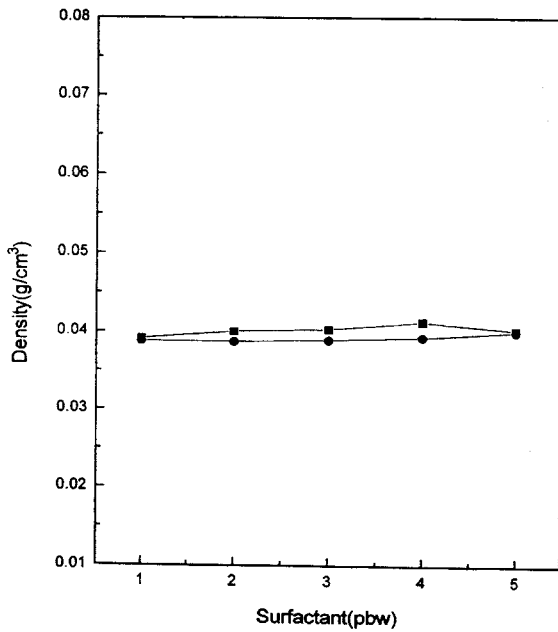


Figure 7. Effects of surfactant content in the formulation of polyurethane foams using different polyols; (—■—) HR-450P, (—●—) synthetic polyol based on soybean oil.

가 1 pbw일 때, HR-450P의 경우에는 계면활성제가 0.7 pbw일 때 폼이 형성되었다. 두 가지 경우 모두에서 계면활성제의 양이 증가할수록 cell의 크기는 감소하였으며, 합성한 폴리올의 경우는 2.8 pbw 이상에서, HR-450P의 경우에는 2 pbw 이상에서는 cell의 크기가 일정하게 유지되었다.

3.6. MDI index에 따른 폼의 물성

100 pbw polyol에 대하여, 촉매는 3 pbw로 발포제, 계면활성제

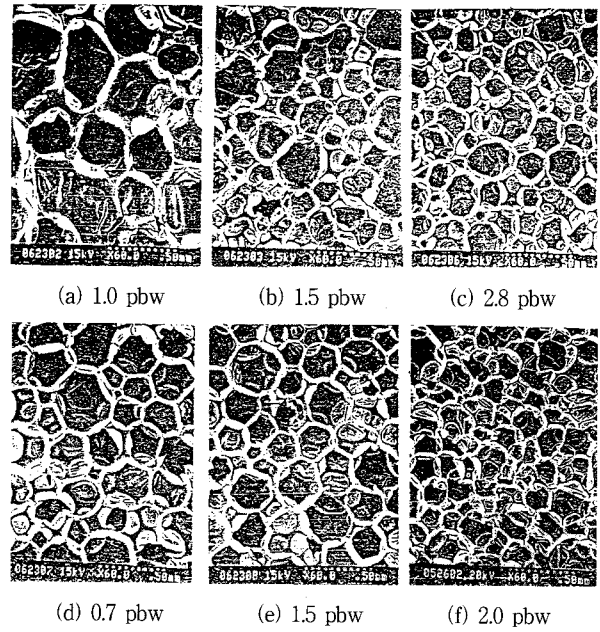


Figure 8. Scanning electron microscopy of cell structure varying the amount of surfactant in the formulation of polyurethane foam using synthetic polyol based on soybean oil (a-c) and HR-450P (d-f).

Table 2. Reaction Time of Polyurethane Foams

Time	Soybean oil	HR-450P
Cream time (sec)	7~10	16~20
Rise time (sec)	53~60	101~109
Set time (sec)	97~110	147~163

Table 3. Physical Properties of Polyurethane Foams

MDI Index	Density(g/cm³)		Compressive strength(MPa)		Compressive modulus(MPa)	
	Soybean oil	HR-450P	Soybean oil	HR-450P	Soybean oil	HR-450P
100	0.0315	0.0345	18.3	75.5	13.1	60.7
110	0.0331	0.0387	35.5	89.1	19.1	66.5
120	0.0345	0.0414	56.4	108	28.7	72.1
130	0.0363	0.0449	68.7	129	42.9	90.5
140	0.0376	0.0462	76.1	139	44.9	100

는 각각 3 pbw로 하고, MDI index를 100에서 140까지 변화시키며, 반응속도와 밀도 그리고 압축 물성을 측정하였다. 그 결과를 Table 2, Table 3에 각각 나타내었다.

Table 2의 결과를 보면, soybean oil을 사용했을 때가 HR-450P를 사용했을 때와 비교해서 cream time, rise time, set time 모두 빠른 결과를 보여 주었다. Table 3의 결과를 보면, 합성한 폴리올의 경우가 HR-450P의 경우와 비교했을 때 형성된 폼의 밀도는 작았으며 형성된 폼의 compressive strength와 compressive modulus도 낮게 나타났다. 그리고 MDI index가 증가함에 따라 밀도 및 압축 물성이 증가하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 식물성 천연 유지인 콩기름을 이용하여 폴리올을 합성하고, 이 폴리올을 사용하여 폴리우레탄 폼을 합성하였다. 이소시아네이트로는 polymeric MDI을, 계면활성제로는 silicon계 B-8409를, 발포제로는 증류수를, 촉매로는 DMCHA을 사용하였다. 이렇게 합성한 폴리우레탄 폼의 물성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 식물성 천연 유지인 콩기름을 이용하여 폴리올을 합성할 수 있었고, 이렇게 합성한 폴리올을 사용하여 폴리우레탄 폼을 제조할 수 있었다. 합성한 polyol의 OH-value는 약 186(mg KOH/g)이었고, 점도는 25 °C에서 4040 cps였다.

2) 발포제의 양이 증가하면 밀도는 감소하였으며, 발포제의 양을 변화시켜 다양한 밀도의 폴리우레탄 폼을 제조할 수 있었다.

3) 촉매 및 계면활성제는 폴리우레탄 폼의 밀도에 영향을 주지 않았으며 촉매는 반응속도에, 계면활성제는 cell의 크기에 영향을 주었다.

4) MDI index가 증가함에 따라 밀도 및 압축 물성이 증가하였다.

감사의 글

이 논문은 과학재단의 '기능성 고분자 신소재 연구센터'에 대한 연구비(98k3-0307-02-08-3) 지원에 의하여 연구된 결과입니다.

참 고 문 헌

- A. N. Gent and K. C. Rusch, *Rubber Chem. Technol.*, **39**, 389(1966).
- R. H. Harding, *J. Cellular Plastics*, **1**, 385(1965).
- A. N. Gent and K. C. Rusch, *J. Cellular Plastics*, **39**, 46(1966).
- J. H. Saunders, *Rubber Chem. Technol.*, **33**, 1293(1960).
- K. C. Rusch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2297(1969).
- L. D. Booth and W. M. Lee, *J. Cellular Plastics*, **21**, 26(1985).
- S. Y. Hobbs, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 854(1975).
- M. E. Wilson, M. Hu, M. J. Kurth, Y. L. Hsieth, and J. M. Krochta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1759(1996).
- G. Rossmly, H. J. Kollmeier, W. Lidy, H. Schator, and M. Wiemann, *J. Cellular Plastics*, **17**, 319(1981).
- A. N. Gent and A. G. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 107(1959).
- R. Chan and M. Nakamura, *J. Cellular Plastics*, **5**, 112(1969).
- G. Menges and F. Knipschild, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 623(1975).
- I. S. Bechara and R. L. Mascioli, *J. Cellular Plastics*, **15**, 321(1979).
- J. H. Saunders, *Rubber Chem. Technol.*, **32**, 337(1959).
- S. Haseebuddin, K. V. S. N. Raju, D. Krishna, P. J. Reddy, and M. Yaseen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 29(1996).
- F. E. Critchfield, J. V. Koleske, and D. C. Priest, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1467(1972).
- Y. Minoura, S. Yamashita, M. H. Okamoto, T. Matsuo, M. Izawa, and D. I. Kohmoto, *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 920(1979).
- I. Bechara, *J. Cellular Plastics*, **15**, 102(1979).
- D. A. Brandreth and H. G. Ingersoll, *J. Cellular Plastics*, **16**, 235(1980).
- F. J. Norton, *J. Cellular Plastics*, **18**, 300(1982).
- C. A. Brignoli, J. E. Kinsella, and J. L. Wehrauch, *J. Am. Dietetic A.*, **68**, 224(1976).
- F. D. Gunstone, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **70**, 1139(1993).
- I. Frischinger and S. Dirlikov, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **70**, 1(1993).