

무용제 반응에 의한 폴리에스테르계 폴리우레탄의 합성 및 특성

곽노석 · 양윤규 · 정부영 · 황택성[†]

충남대학교 공과대학 화학공학과

(2005년 2월 3일 접수, 2005년 7월 7일 채택)

Synthesis and Properties of Polyester System Polyurethane without Solvent

Noh-Seok Kwak, Yun-Kyu Yang, Boo-Young Jeong, and Taek-Sung Hwang[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received February 3, 2005; accepted July 7, 2005)

초록 : 분자량이 다른 여러 종류의 폴리카프로락톤 디올(polycaprolactone diol), 폴리카프로락톤 트리올(polycaprolactone triol), acetylbutyl citrate 가소제, isophorone diisocyanate 경화제를 이용하여 폴리우레탄을 합성하였다. 합성된 폴리우레탄의 구조를 FT-IR, NMR 스펙트럼 분석을 통하여 확인하였고 TGA와 UTM을 이용하여 열특성 및 인장강도 연신율을 측정하였다. Compressive modulus를 사용하여 측정된 결과, 합성된 폴리우레탄의 가교 평균 분자량은 8000~24000이었다. 분자 내 가교밀도 및 하드 세그먼트의 양이 증가할수록 인장강도가 증가하고 연신율이 감소하였으며, 폴리우레탄내의 가교밀도가 증가할수록 열 안정성이 향상되었다. 가교밀도는 NCO/OH의 비가 1.1에서 최대값을 나타내었고, 디올의 함량과 분자량이 클수록 증가하였다.

Abstract: Polyurethanes(PUs) were synthesized by reaction of isophorone diisocyanate, acetylbutyl citrate, and 3 types of polycaprolactone diol. Their structures were confirmed by FT-IR and NMR spectrometer. And, their thermal and mechanical properties were measured by TGA and UTM. The effective network chain lengths (\bar{M}_c), measured by compressive modulus apparatus, were about 8000~24000 g/mol. As crosslinking density and amount of hard segment increased, tensile strength increased and elongation decreased. As the crosslinking density of PUs increased, thermal property improved. When the ratio of NCO/OH is 1.1, maximum crosslinking density was achieved.

Keywords: polyurethane, polycaprolactone, polyester system, effective network chain lengths.

1. 서론

1849년 독일의 Wurtz 등에 의해 우레탄이 소개된 후, 1937년 독일의 I. G. Farben사와 O. Bayer 교수 등의 연구진에 의해 최초로 폴리우레탄이 합성되고 실용화되기 시작하였다.^{1,2} 폴리우레탄은 내구성, 내약품성, 내수성 및 건조성 등이 우수한 고분자로서 도료, 플라스틱, 고무, 접착제, 섬유 등의 여러 가지 형태로 합성될 수 있다는 장점으로 인해 공업적 뿐만 아니라 상업적으로도 관심이 집중되고 있다.^{3,4}

폴리우레탄은 유연한 분자 구조를 갖게 하는 소프트 세그먼트(soft segment, SS)와 강한 분자 구조를 갖게 하는 하드 세그먼트(hard segment, HS)로 이루어진 고분자이다.⁴ SS는 폴리우레탄의 저온특성을 나타내고, 함량과 구조에 따라 폴리우레탄의 물성을 제어할 수 있으며,⁵ HS는 수소결합에 의해 우레탄기가 강하게 결합되고 물리적 가교에 의해 분자사슬간의 미끄러짐을 방지하게 하는 특성을 갖는다. 따라서 SS와 HS의 구조, 종류, 분자량 등에 의해 다양한 폴리우레탄을 합성할 수 있다.

초기의 폴리우레탄 합성은 반응 중의 혼합의 불균일성 및 부반응을

억제하기 위하여 고비점의 극성 유기 용제를 증발시켜 경화하는 방법으로 이루어졌다.⁶ 그러나 휘발성 유기 용제를 사용할 때의 대기 오염으로 인하여 각종 유기 용제의 사용이 규제됨에 따라 유기 용제의 대체 혹은 무용제의 도입에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있는 실정이다.

유기 용제를 대체하기 위한 방법으로 수용성/수분산성 폴리우레탄의 합성 방법이 널리 이용되고 있다.¹ 수용성/수분산 폴리우레탄의 합성은 폴리올(polyol)과 isocyanate로 우레탄을 형성한 후, 친수성기로서 dimethylol propionic acid(DMPA) 등을 도입하여 예비중합체를 제조하고, triethylamine과 같은 중화제를 사용하여 최종 수용성/수분산성 폴리우레탄을 합성한다. 그러나 음이온성기 및 중화제를 용해시키기 위해 사용되는 *N*-methyl-2-pyrrolidone와 같은 용매가 최근 규제대상에 포함되고 용제 사용으로 인한 경제적인 문제 및 반응시간의 증가와 같은 단점 등으로 인하여 무용제에 의한 폴리우레탄의 합성에 대한 연구에 관심이 집중되는 추세이다.

따라서 본 연구에서는 용제를 사용하지 않고 폴리우레탄을 합성하여, 피부에 직접 닿는 섬유나 가죽의 코팅제로서 적합하고 유독가스를 차단하는 보호복 혹은 항공기의 도료로서 적합한 폴리우레탄을 합성하였다. 폴리우레탄의 합성은 디올과 트리올로서 분자량이 다른 네

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

가지 종류의 폴리카프로락톤을 사용하여, 사슬 연장제와 가교제 역할을 하게 하였고, 경화제로는 isophorone diisocyanate(IPDI), 가소제로는 acetyl tributyl citrate(ATBC)를 사용하였다. 또한 디올과 트리올의 비율 및 폴리올과 IPDI의 비율을 변화시켜 SS와 HS의 함량이 다른 폴리우레탄을 합성하고, 이들의 구조와 열적 특성 및 기계적 물성을 확인하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

본 연구에서 사용한 폴리카프로락톤은 한국 다우케미칼(주)에서 제공받아 사용하였다. 디올은 분자량이 각각 530, 1250, 2000 g/mol 인 폴리카프로락톤(이하 각각 Tone 0201, Tone 0230, Tone 0240이라 칭함)을 사용하였고, 트리올은 분자량 300 g/mol인 폴리카프로락톤(이하 Tone 0301이라 칭함)을 사용하였다. IPDI와 dibutyltin dilaurate, ATBC는 Aldrich사의 순도 98, 95, 98%의 특급 시약을 정제 없이 사용하였다.

2.2 폴리우레탄 합성

Figure 1과 같이 교반기, 냉각기, 진공 system 및 시료 주입구가 부착된 반응기를 이용하여 폴리올과 촉매, ATBC를 넣고 교반한 후, 45 °C에서 30분 동안 충분한 교반을 통하여 폴리올을 용해시키고 반응기

안의 시료가 완전히 혼합될 때까지 교반하였다. 교반후, 65 °C로 승온시켜 30분 동안 2차 반응시키고 반응온도를 40 °C로 내린 후, IPDI를 첨가하여 반응시키고 폴리우레탄을 합성하였다. 반응의 종말점은 DBA 역적정법을 사용하여 확인할 수 있었고, 반응 도중 일정 시간 간격으로 반응물 시료를 FT-IR 스펙트럼으로 분석하였다. 반응 생성물을 60 °C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 폴리우레탄을 합성하였다.

또한 원하는 물성의 폴리우레탄을 합성하기 위하여 NCO/OH의 비율 0.7~1.3으로 변화한 것과 NCO/OH를 일정하게 고정하고 폴리올의 비율을 변화시켜 반응하였고, 디올의 분자량을 달리하여 폴리우레탄을 합성하고 물성을 분석하였다. 합성한 폴리우레탄의 NCO/OH의 비는 다음의 식 (1)을 통하여 얻을 수 있었다.⁸

$$\frac{xg \times 8.97 \text{ meq/g}}{(y \times 10.0 \text{ meq/g}) + (z \times 3.774 \text{ meq/g})} \tag{1}$$

여기서, x, y, z는 각각 IPDI, Tone 0301, Tone 0201의 질량이고, 수치는 각각의 그램당량의 역수를 나타낸다. 디올로서 Tone 0230 및 Tone 0240을 사용한 경우, 그램당량의 역수를 각각 1.6 meq/g, 1.0 meq/g으로 하여 계산한다. 합성 조건은 Table 1에 나타내었다.

2.3 가교 평균 분자량 측정

직경과 높이가 각각 1 cm인 원기둥 모양의 시편을 제작하고 약 10일간 핵산으로 최대한 팽윤시킨 후, 다음의 식 (2)를 이용하여 합성된 폴리우레탄의 가교간 평균 분자량 (\bar{M}_c)을 구하였다.⁹

$$\bar{M}_c = \frac{-\rho V_1 \left\{ V_2^{1/3} (V_0^N)^{2/3} - \frac{2}{F} V_2 \right\}}{V_2 + \ln(1 - V_2) + \chi_1 V_2^2} \tag{2}$$

여기서, ρ는 시편의 밀도이며, V₁은 용매의 물부피, F는 관능기수를 의미한다. 젤중합체의 부피분율 (V₀^N) 및 팽윤된 젤중합체의 부피분율 (V₂), Flory-Huggins interaction parameter(χ₁)는 각각 아래의 식 (3)^{10,11} 및 식 (4),⁹ 식 (5)¹² 이용하여 구할 수 있다.

$$V_0^N = \frac{V^N}{V_0} \tag{3}$$

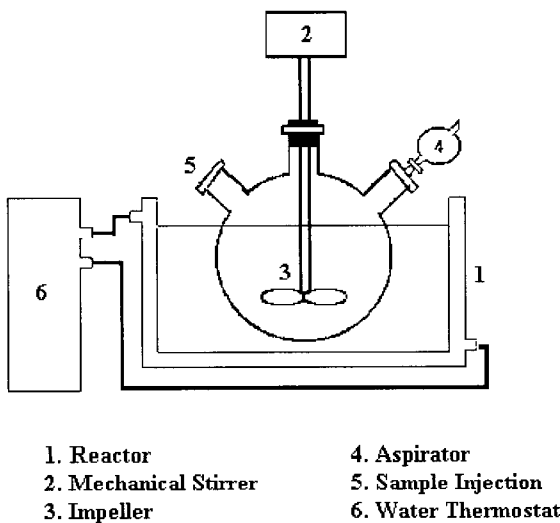


Figure 1. Schematic diagram of reactor for synthesis of PUs.

Table 1. Synthetic conditions of PUs as the ratio of NCO/OH

Product	NCO/OH	Diol mol(g)			Triol mol(g)	IPDI mol(g)
		Tone 0201	Tone 0230	Tone 0240	Tone 0301	
PU-1	0.7	0.075(39.8)	-	-	0.025(7.5)	0.075(16.9)
PU-2	0.9	0.075(39.8)	-	-	0.025(7.5)	0.100(22.4)
PU-3	1.0	0.075(39.8)	-	-	0.025(7.5)	0.113(25.0)
PU-4	1.1	0.075(39.8)	-	-	0.025(7.5)	0.125(27.7)
PU-5	1.3	0.075(39.8)	-	-	0.025(7.5)	0.150(33.1)
PU-6	1.0	0.045(23.6)	-	-	0.045(13.4)	0.113(25.0)
PU-7	1.0	0.064(33.9)	-	-	0.032(9.6)	0.113(25.0)
PU-8	1.0	0.081(43.0)	-	-	0.020(6.1)	0.113(25.0)
PU-9	1.0	-	0.075(93.8)	-	0.025(7.5)	0.113(25.0)
PU-10	1.0	-	-	0.075(150.0)	0.025(7.5)	0.113(25.0)

여기서, V_0 는 시편의 초기 부피, V^N 은 sol-extraction 후의 부피이다.

$$V_2 = \frac{S_g \frac{G_w}{I}}{S_g \frac{G_w}{I} + S_s \frac{S_w - G_w}{I}} \quad (4)$$

여기서, S_g : Specific volume of elastomer
 G_w : Deswollen weight
 I : Unswollen weight
 S_s : Specific volume of solvent
 S_w : Swollen weight

$$\chi_1 = \frac{V_1 V_c' \left\{ V_2^{1/3} (V_0^N)^{2/3} - \frac{2}{F} V_2 \right\} + V_2 + \ln(1 - V_2)}{V_2^2} \quad (5)$$

여기서, 젤중합체의 가교밀도 V_c' 는 다음의 식 (6)에서 구할 수 있다.^{10,11}

$$V_c' = 16.788 \times 10^{-9} \frac{S_0 \cdot L_0}{D^2 \cdot V_0^N} \quad (6)$$

여기서, L_0 및 D 는 시편의 높이와 직경이고 S_0 는 compression modulus 측정기기를 이용하여 분동의 무게와 deflection을 플롯하였을 때의 기울기 값이다.

2.4 구조 확인 및 특성 분석

폴리우레탄의 합성 여부를 확인하기 위해 Perkin-Elmer사의 FT-IR(FT-IR Series 2000)과 Bio-Rad사의 1H NMR(Unity Plus 300) 스펙트럼 분석을 사용하였다. 열분석은 Perkin-Elmer 사의 DSC (DSC Series 7)를 이용하여 -100~150 °C에서 10 °C/min으로 승온하여 분석하였다. 또한 열중량 분석기(TGA, NETZSCH)를 사용하여 시료의 중량 감소를 측정하였는데, N_2 기류하에서 20~600 °C에서 10 °C/min의 승온속도로 행하였다. 합성된 폴리우레탄의 기계적 물성은 Instron Co. 사의 만능 시험기(UTM, M-130)를 사용하여 cross-head speed를 500 mm/min(strain rate 000)으로 하고, 시료의 폭을 10 ± 1.0 mm, 두께를 1.0 ± 0.1 mm로 행하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 폴리우레탄의 구조 확인

경화제로서 IPDI를 사용하여 트리올과 탄성 증대를 위한 디올을 사용하여 폴리우레탄을 합성하고 이들의 구조를 확인하였는데 그 결과가 Figure 2에 나타나 있다. Figure 2에서 보는 바와 같이 IPDI와 디올 및 트리올의 가교 결합 구조는 디올 또는 트리올에 isocyanate인 IPDI의 특성이 결합하여 새로운 특성 피크가 생성되는 것으로부터 폴리우레탄의 구조를 확인할 수 있다. 또한 이러한 구조를 정성적으로 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였다.¹³

Figure 3은 합성된 폴리우레탄의 FT-IR 스펙트럼이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 반응 종료 후, 2250 cm^{-1} 부근의 N=C=O에 의한 피크

는 거의 나타나지 않거나, Figure 3의 (c)와 같이 NCO/OH가 1보다 큰 경우에만 약간 나타나며, 3400 cm^{-1} 부근에서의 N-H에 의한 피크와 1740 cm^{-1} 에서의 C=O 신축진동에 의한 피크가 새롭게 생성되었다. 이로써 반응 물질인 IPDI가 거의 사라지고 우레탄 결합이 생성된 것을 확인할 수 있었다.

한편, 합성된 폴리우레탄을 ^{13}C NMR과 1H NMR 스펙트럼 분석하였

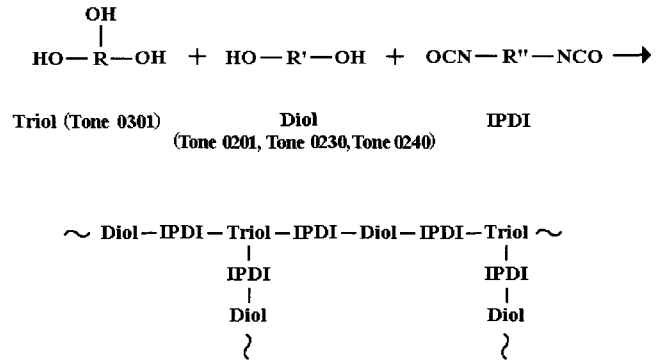


Figure 2. Network structure of Diol/Triol/IPDI system.

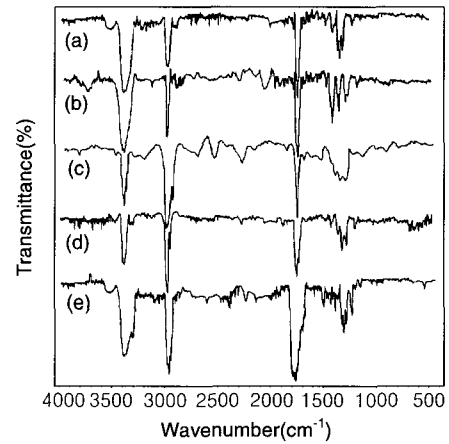


Figure 3. FT-IR spectra of (a) PU-1, (b) PU-3, (c) PU-5, (d) PU-7, and (e) PU-9.

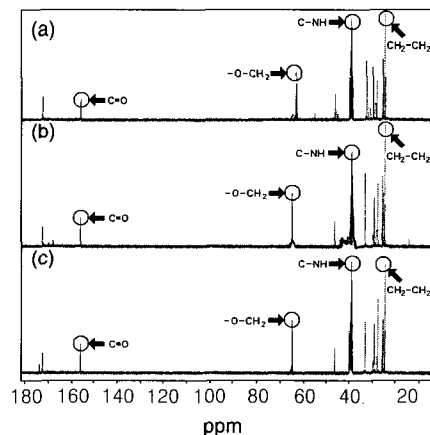


Figure 4. ^{13}C NMR spectra of (a) PU-2, (b) PU-4, and (c) PU-6.

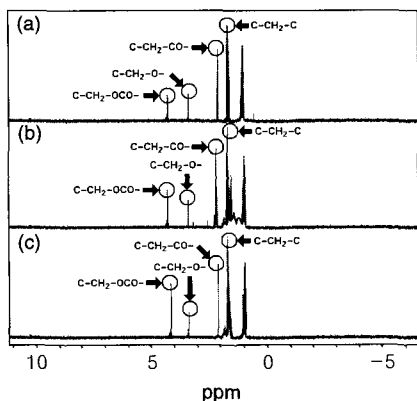


Figure 5. ¹H NMR spectra of (a) PU-2, (b) PU-4, and (c) PU-6.

Table 2. Values of effective network chain length (\bar{M}_c) and interaction parameter (χ_1)

Product	V_2	$V_2 \times 10^5$ (mol/cm ³)	χ_1	\bar{M}_c (g/mol)
PU-1	0.1129	5.05614	0.38	24000
PU-2	0.1157	5.05995	0.39	16000
PU-3	0.1420	5.06240	0.44	11000
PU-4	0.1500	5.07340	0.45	9800
PU-5	0.1190	5.03775	0.40	13000
PU-6	0.1700	5.09936	0.46	8300
PU-7	0.1540	5.07576	0.45	9600
PU-8	0.1310	5.04330	0.42	12000
PU-9	0.1200	5.05444	0.40	14000
PU-10	0.1268	5.04586	0.41	16000

는데, 그 결과가 Figure 4와 Figure 5에 나타나 있다.¹⁴ Figure 4에서 보는 바와 같이 $\delta=155$ ppm 및 $\delta=40$ ppm 부근에서 C=O 및 C-NH의 탄소에 의한 피크가 나타나고 IPDI의 -NC 피크가 $\delta=70$ ppm에서 나타나지 않고 $\delta=63$ ppm 및 $\delta=25$ ppm 부근에서 보이는 피크는 알킬기의 -O-CH₂와 CH₂-CH₂ 피크가 나타나는 것으로 보아 폴리우레탄이 합성되었음을 다시 한번 확인할 수 있었다.

한편, Figure 5는 폴리우레탄의 ¹H NMR 스펙트럼으로 Figure 5에서 보는 바와 같이 반응 종료 후, $\delta=4.3$ ppm 부근에서의 C-CH₂-OCO- 피크 및 $\delta=3.4$ ppm에서의 C-CH₂-O- 피크, $\delta=2.3$ ppm 부근에서의 C-CH₂-CO- 피크, $\delta=1.7$ ppm에서의 C-CH₂-C 피크가 나타나는 것으로 보아 폴리우레탄이 합성되었음을 다시 한 번 확인할 수 있었다.

3.2 가교 평균 분자량 측정

가교간 평균 분자량을 알아보기 위해 compression modulus 측정기를 이용하여 deflection 값과 무게를 plot하여 S_0 를 측정하였다. 또한 젤부피분율(V_0^N) 및 팽윤된 젤중합체의 부피분율(V_2), 폴리우레탄의 밀도를 각각 측정하고 식 (2)와 식 (5)를 이용하여 가교간의 평균 분자량(\bar{M}_c) 및 Flory-Huggins interaction parameter(χ_1)을 구하였다. 가교간 평균 분자량(\bar{M}_c)은 8000~25000이었고, Flory-Huggins interaction parameter(χ_1)는 0.42 ± 0.04 이었다. 측정 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 NCO/OH 비가 1.1에서 가교간 평균 분자량은 최소값을 보였는데, 이는 폴리올의 일부가 반응에 참여하지 않고 자체 반응하기 때문으로 보인다. 이때, 자체 반응한 폴리올은 용매로 팽윤시 배출된다. 또한, NCO/OH 비를 고정하여 합성한 폴리우레탄의 가교 평균 분자량은 디올의 함량이 커질수록 증가하는 경향

을 보였는데, 이는 디올의 함량이 많을수록 상대적으로 트리올의 함량이 감소하여 가교밀도가 감소하고, 가교간 평균 분자량이 증가하는 것으로 판단된다.

3.3 열분석

Figure 6은 NCO/OH의 비를 0.7~1.3에서 변화시키면서 합성한 폴리우레탄의 열분석 결과를 나타낸 것이다. Figure 6에서 보는 바와 같이 NCO/OH의 비가 증가함에 따라 폴리우레탄의 초기 열분해 온도는 증가하는 경향을 보였으며, 최소 197 °C에서 최대 287 °C로 거의 선형적으로 증가하였다. 이렇게 초기 열분해 온도가 증가하는 것은 합성된 폴리우레탄의 가교밀도의 증가로 인하여 열안정성이 증가하는 것으로 사료된다.¹⁵

한편, Figure 7은 NCO/OH 비를 1.0으로 고정한 후, 디올과 트리올의 비를 변화시켜 가며 합성한 폴리우레탄의 TGA 분석 결과를 나타낸 것으로, Figure 7에서 보는 바와 같이 트리올의 함량이 증가할수록 초기 열안정성이 증가함을 확인할 수 있었다. Figure 7(a)의 경우, 5%의 중량 손실온도가 228 °C인데 비해 Figure 7(b) 및 (c), (d)는 각각 220, 214, 210 °C 임을 확인할 수 있었다. 또한 10%의 중량 손실 온도는 각각 252, 240, 232, 227 °C를 나타내었다. 트리올의 함량이 가장 높은 (a)의 중량 손실 온도가 가장 늦게 나타났는데, 이는 트리올이 증가할수록 가교밀도가 증가하여 열안정성이 향상되는 것으로 보인다.

Figure 8은 디올의 분자량을 달리하여 합성한 폴리우레탄의 TGA 분석 결과이다. Figure 8에서 보는 바와 같이 분자량이 큰 디올을 사용할수록 열안정성이 감소하는 것을 확인하였다. 이는 분자량이 큰 디올을 사용할수록 가교밀도가 감소하여 열안정성이 감소하는 것으

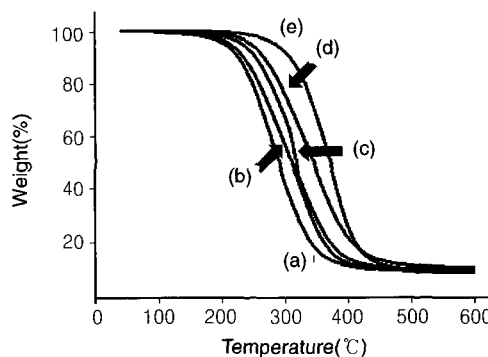


Figure 6. TGA thermograms of PUs as a function of NCO/OH ratio. (a) PU-1, (b) PU-2, (c) PU-3, (d) PU-4, and (e) PU-5.

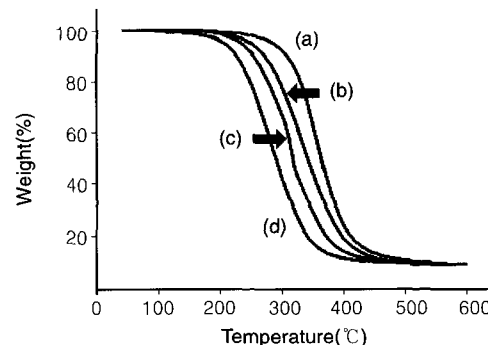


Figure 7. TGA thermograms of PUs as a function of Diol/Triol ratio. (a) PU-6, (b) PU-7, (c) PU-3, and (d) PU-8.

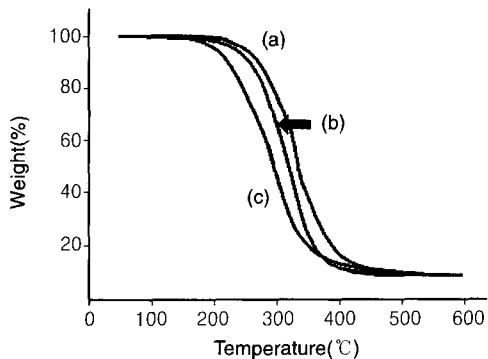


Figure 8. TGA thermograms of PUs as a function of molecular weight of diol. (a) PU-3, (b) PU-9, and (c) PU-10.

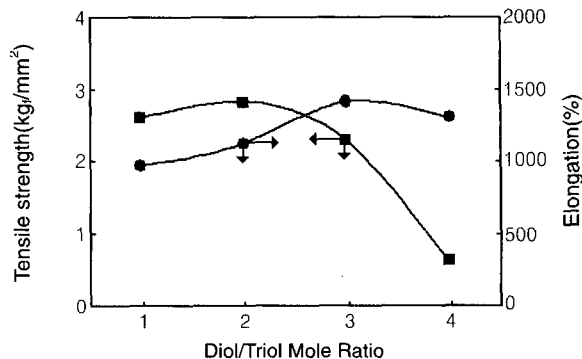


Figure 10. Mechanical properties of PUs as a function of Diol/Triol ratio.

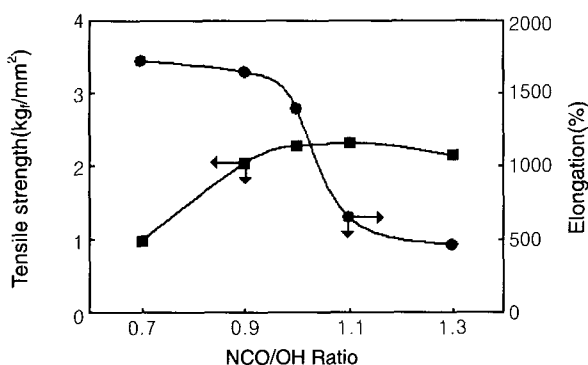


Figure 9. Mechanical properties of PUs as a function of NCO/OH ratio.

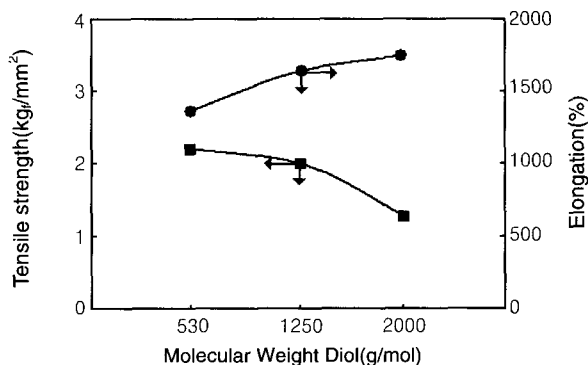


Figure 11. Mechanical properties of PUs as a function of molecular weight of diol.

로 사료된다.

3.4 기계적 물성 평가

Figure 9는 NCO/OH의 비를 0.7~1.3에서 변화시키면서 합성한 폴리우레탄의 인장강도 및 연신율을 나타낸 것이다. Figure 9에서 보는 바와 같이 폴리올의 양을 고정하고 IPDI 양을 증가시키기에 따라 인장강도는 증가하는 경향을 보였으며, 연신율은 NCO/OH 비율이 1까지는 거의 비슷하였으나 그 이후에서는 급격히 감소하는 경향을 보였다. 이렇게 인장강도와 연신율이 변하는 이유는 반응에 따라 폴리우레탄내의 HS의 함량이 증가하여 이로 인해 인장강도가 증가하고 연신율이 감소하는 것으로 판단된다. HS는 그 양이 증가할수록 분자의 유동성에 영향을 끼쳐 연신율을 감소시키는 것으로 알려져 있다.¹⁶ 또한, NCO/OH 비가 1.1일 때, 인장강도가 최대값을 나타내었는데, 이는 NCO/OH 비가 1:1에서 가교밀도가 최대가 되어 인장강도가 최대값을 나타내는 것으로 생각된다.

Figure 10은 NCO/OH의 비를 1.0으로 고정하고 디올/트리올의 몰비를 1~4로 변화시키면서 인장강도와 연신율을 측정된 것이다. Figure 10에서 보는 바와 같이 인장강도는 디올/트리올=2까지는 거의 동일하였으며 디올의 양이 증가할수록 감소하였고 연신율의 경우 디올/트리올=3까지 증가한 후 감소하는 경향을 보였다. 이는 디올이 증가하고 트리올이 감소함에 따라 가교밀도가 감소하여 인장강도 또한 감소하고, 연신율은 증가하는 것으로 보인다. 그러나 디올 함량의 과도한 증가는 오히려 연신율의 감소를 가져오는데, 이는 많아진 디올이 반응의 균일성에 영향을 끼친 것으로 보인다.¹⁷

Figure 11은 NCO/OH의 비 및 디올/트리올의 몰비를 모두 고정하

고 디올로서 Tone 0201, Tone 0230, Tone 0240를 사용하여 디올의 분자량을 달리하여 측정된 결과이다. Figure 11에서 보는 바와 같이 분자량이 큰 디올일수록 연신율은 증가하고 인장강도는 감소하는 것을 볼 수 있었으며, 이는 분자량이 큰 디올을 사용할수록 가교밀도가 감소하여 인장강도가 감소하고 연신율이 증가하는 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구는 분자량이 다른 여러 종류의 디올을 이용하여 폴리우레탄을 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 합성된 폴리우레탄의 용매(헥산)와 고분자 실험 결과, Flory-Huggins interaction parameter(χ_1)는 0.42 ± 0.04 의 값을 나타내었고, 가교간 평균 분자량(\bar{M}_c)은 8000~25000이었다.
- 2) 합성된 폴리우레탄의 NCO/OH 비가 증가할수록 초기 열분해 온도는 증가하였고, 트리올의 함량이 증가할수록 가교결합 증가로 인하여 열안정성이 향상되었다. 또한 디올의 분자량 증가에 따라 초기 열분해 온도는 감소하였다.
- 3) NCO/OH 비가 증가할수록 HS의 함량이 증가하고, 이에 따라 분자의 유동성이 감소되어 인장강도는 증가하고 연신율은 감소하였다. 또한 NCO/OH 비가 일정하고, 디올/트리올이 비가 증가하면 SS는 증가하고 HS는 감소하여 인장강도는 감소하고 연신율은 증가하는 것으로 나타났다.

감사의 글 : 본 연구는 2004년 한국 산업기술재단 “지역 전략 사업 석·박사 연구 인력 양성 사업”의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Z. Wirpsza, *Polyurethanes Chemistry, Technology and Applications*, Ellis Horwood, New York, 1993.
2. Günter Oertel, *Polyurethane Handbook*, Hanser, Cincinnati, 1994.
3. J. Y. Ko, K. J. Seo, S. Y. Kwon, J. P. Wu, and H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **22**, 756 (1998).
4. C. Hepburn, *Polyurethane Handbook*, Elsevier Science Publishing Co., New York, 1992.
5. J. B. Ahn, H. K. Cho, C. N. Jeong, and S. T. Noh, *J. of Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 230 (1989).
6. S. G. Kang, B. G. Song, J. H. Lee, C. J. Park, and H. Ryu, *J. of Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 325 (2003).
7. D. J. Davis and H. B. Staley, *Analytical Chemistry of Polyurethane*, Wiley-Interscience, New York, 1969.
8. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*, Applied Science Publishers, New York, 1982.
9. B. Y. Park, K. S. Maeng, J. W. Lee, and J. K. Yeo, *Polymer(Korea)*, **9**, 59 (1985).
10. E. F. Cluff, E. K. Gladding, and R. Pariser, *J. Polym. Sci.*, **45**, 341 (1960).
11. D. M. French, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 665 (1980).
12. K. W. Bills, Jr., and F. S. Salcedo, *J. Appl. Phys.*, **32**, 2364 (1962).
13. C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, 1975.
14. W. Fresenius J. F. K. Huber, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon, and Th. S. West, *Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
15. T. K. Kwei, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2891 (1982).
16. A. W. McLennaghan and R. A. Petherick, *Eur. Polym. J.*, **24**, 1063 (1988).
17. J. Xiao, H. X. Xiao, K. C. Frisch, and N. Malwitz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1643 (1994).