

폴리우레탄 절연전선도로 제조시 TDI와 MDI의 Blocking 반응에 미치는 여러 가지 반응조건의 영향에 관한 연구

권 석 기* · 박 내 정 · 남 윤 기

*홍익대학교 공업화학과, 홍익대학교 화학공학과
(1997년 1월 8일 접수, 1997년 2월 26일 채택)

A Study on the Effects of Various Reaction Conditions on the Blocking Reactions of TDI and MDI in the Preparation of Polyurethane Varnishes

Suk-Ky Kwon*, Nae-Jung Park, and Yun-Ky Nam

*Dept. of Ind. Chem., Hongik Univ., Seoul 121-791, Korea
Dept. of Chem. Eng., Hongik Univ., Seoul 121-791, Korea
(Received January 8, 1997, Accepted February 26, 1997)

요 약 : 폴리우레탄 전선도로 제조시의 TDI와 MDI의 blocking 반응에 미치는 촉매와 blocking reagents(BR)의 영향에 대하여 조사하였다. 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane(DABCO)와 tetramethyl guanidine(TMГ)와 같은 촉매들은 NCO의 blocking 반응을 완결시키는데 필요한 것으로 나타났다. TMГ는 DABCO에 비해 매우 빠른 반응속도를 보였다. TMГ의 농도는 1%까지 반응도에 대하여 정량적으로 비례하였다. DABCO의 경우는 0.25%의 농도에서 가장 높은 반응도를 나타내었다. BR의 입체영향을 알아보기 위해 phenol, p-cresol, m-cresol, o-cresol, 2,4-xyleneol과 같은 BR 등을 사용하였다. 예측한대로 입체장애가 적은 BR이 높은 반응도를 보였다. 또한 이 반응 시스템에서는 온도와 BR의 농도가 증가할수록 반응도가 증가하였다.

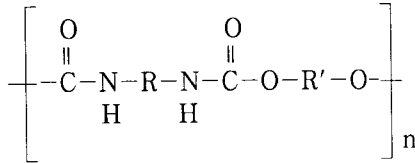
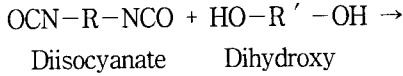
Abstract : The effects of catalyst and blocking reagents(BR) on the blocking reactions of TDI and MDI in the preparation of polyurethane varnishes have been studied. It was found that certain types of catalysts, such as 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane(DABCO) and tetramethyl guanidine(TMГ), were necessary to complete the NCO blocking reactions. Blocking rate of TMГ was shown much faster than that of DABCO. Reactivity increased with the increase of TMГ concentration, at least to the concentration of 1%. In case of DABCO, the 0.25% concentration of catalyst showed the highest reactivity. In order to study the steric effects of BR on the blocking reactions, phenol, p-cresol, m-cresol, o-cresol, 2,4-xyleneol were used as blocking reagents. As expected, BR which has less steric hindrance showed higher reactivity. The increase in BR concentration and reaction temperature increased the productivity of polyurethanes in this reaction system.

1. 서 론

에나멜선용 폴리우레탄 도료는 1950년 서독 Bayer 사에 의하여 실용화되었다. 우리 나라는 1957년 동신화학이 독일 Bayer 사와 기술제휴하여 우레탄 고분자를 처음 생산하게 된 후 우레탄 고분자는 우리 나라의 여러 산업분야 가운데 특히 도료용 재질로 많이 사용되어 왔

다. 전기절연 도료의 대표적 물질인 우레탄 고분자는 이소시아네이트 화합물과 히드록시 화합물의 결합을 통해 합성되는데 그 반응의 원동력은 이소시아네이트기의 반응도에 의존한다. 이소시아네이트기(N=C=O)는 반응성이 있는 활성 수소를 가지고 있는 화합물 (아민, 아미드, 알코올, 카르복시산 등)과 반응하여 NHC(=O)의 결합을 통해 특성화기를 형성한다. 알코올과 반응하면 NH(C=O)O

결합을 가지는 우레탄이 생성된다. 이 결합을 우레탄 결합이라 하며 우레탄 고분자는 다음 반응으로 생성된다.

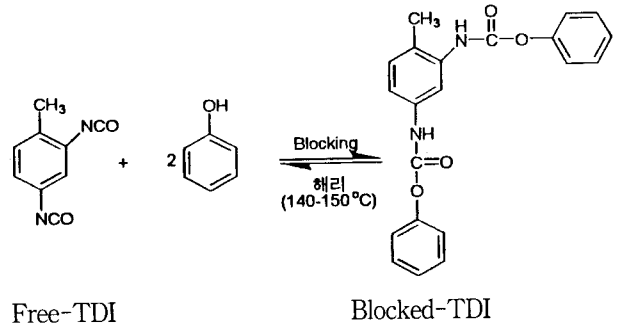


Urethane Polymer

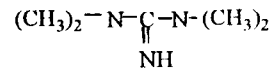
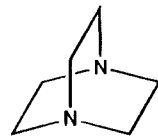
우레탄 고분자는 조성분의 종류 및 함량에 따라 강한 플라스틱으로부터 유연한 탄성체까지 매우 큰 특성변화를 나타낼 수 있으므로 발포체, 탄성체, 코팅, 접착제, 섬유, 인조피혁등 응용범위가 상당히 다양한 특성을 갖고 있다[1-5].

그중 전선 도료로 사용되는 폴리우레탄 도료를 구성하고 있는 재료는 크게 나누어 다음의 5가지 항목 (1) 이소시아네이트, (2) Polyol, (3) 개질용 수지, (4) 촉매, (5) 용제로 구분되며, 이 범위내의 재료종류를 선택하여 서로 혼합하여 도료를 합성하게 된다. 가장 많이 사용되는 이소시아네이트 화합물은 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI), 2,4-tolylene diisocyanate(TDI), hexamethylene diisocyanate(HDI) 등이 있으며, hydroxy 화합물로는 polyol로서 고분자에 hydroxy기가 도입된 분자량 400-6000정도의 polyester polyol, polyether polyol, polypropylene glycol(PPG)과 polytetramethylene ether glycol(PTMG), 또는 butanediol과 hexanediol과 같은 저분자량 디올이 사용된다.

특히 우레탄 고분자를 전선도료로 사용할 경우에는 먼저 이소시아네이트기를 phenol류 등과 같은 BR과 반응시켜 실온에서 안정하지만 고온(140℃부근)에서는 분해하여 반응성이 있는 화합물로 만들어 사용한다. 이를 안전형 이소시아네이트 혹은 blocked isocyanate라고 한다. 말단의 이소시아네이트를 blocking한 채로 도장하고, 도장 후 baking할 때 140℃정도까지 가열하면 block이 벗겨지고 free isocyanate가 나타나며 이때의 공존하는 다른 polyol과 반응이 이루어진다. BR로는 phenol, 약산, 아미드, lactam등이 있지만 가열되면 기체로 변해 쉽게 증발되는 것이 유리하다. 일반적으로 phenol, cresol, xylenol등이 사용되고 있으며 phenol을 이용한 TDI의 반응식은 다음과 같다[6-8].



Hydroxy 화합물에 이소시아네이트의 부가는 산성화합물로 인해서 저지되거나(예:p-toluenesulfonic acid), 반대로 pyridine과 같은 염기성화합물에 의해서 촉진되어 진다[9]. 그리고 그 중에서도 DABCO와 TMG 및 또한 Fe나 Zn-acetylacetonate와 같은 유기금속화합물로 인해 더욱 촉진되어 진다[9, 10]. 이 촉매들은 흔히 1%보다 훨씬 적은 양에서 효과가 있다[9, 11].



1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octane Tetramethylguanidine

본 연구는 우수한 우레탄 전선도료의 제조를 위해, blocking 과정에서 사용되는 diisocyanate화합물인 TDI와 MDI를 여러 종류의 hydroxy화합물(지방족 및 방향족 계열)과 blocking 시켜서 구조에 따른 TDI와 MDI의 반응도를 조사하고, 반응에 영향을 주는 주된 요인들을 밝혀내기 위하여, 촉매의 종류와 그 양을 변화시켰을 때의 영향, 온도의 영향, 반응시간의 영향 등을 비교 검토하여 조건에 따른 이소시아네이트 화합물의 특성을 알아내었다. 또한 입체장애정도가 다른 BR을 이용하여 blocking 반응에 미치는 BR의 입체장애 효과를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약

TDI, DABCO, TMG, 2,4-xylenol, trimethylol propane(TMP)은 Aldrich 로부터 구입하였으며 phenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol은 Jansei로부터, methanol, ethanol, isopropanol은 Oriental로부터 구입하였으며, tetrabutyl titanate(TBT)는 삼전 화학으로부터 구입해 정제 없이 사용하였다. MDI 그리고 다른 시약은 우레

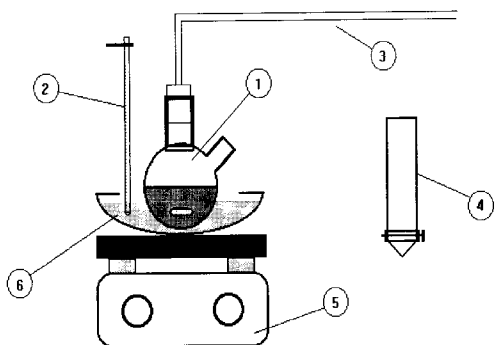


Fig. 1. Apparatus for blocking reaction (① reactor, ② thermometer, ③ nitrogen line, ④ addition funnel, ⑤ magnetic stirrer, ⑥ water bath).

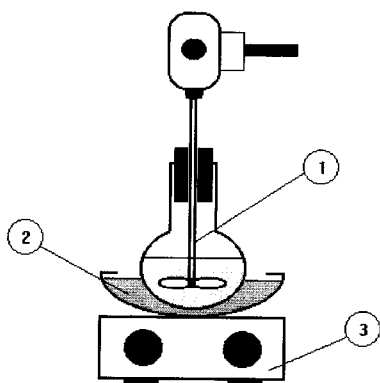


Fig. 2. Apparatus for blending process (① mechanical stirrer, ② oil bath, ③ heating mantle).

탄 도료 생산업체인 동형물산(주)에서 협조를 받아 사용하였다.

2.2. 반응장치

250ml 플라스크, 온도계, dean stark trap, condensor, heating mantle(Hana Co.), transformer(태광), 블레이드와 회전축을 장착한 mechanical stirrer(Top Co.), direct reading balance(Shimadzu, 용량:200g, 0.1 mg까지 측정) 등을 장치로 사용하였고, 공기중의 수분과 반응을 차단하기 위해 모든 시료는 anaerobic chamber를 통해 운반하였고 반응은 질소분위기하에 반응시켰다. Blocking과 blending 반응 장치는 간단히 Fig. 1과 Fig. 2에 간단히 나타내었다. 동선의 코팅은 동형물산(주)에서 사용하는 pilot coating machine(모델명 4334E-15/25SD-44)을 사용해 코팅하였다. 본 코팅장치는 우선 나선(코팅이 안된 동선)을 높은 온도에서 가열한 후 급속히 냉각시킴으로써 일종의 담금질효과와 동선에 묻어있는 불순물을 제거시키는 pre-annealer와 wind up machine, 코팅된 동

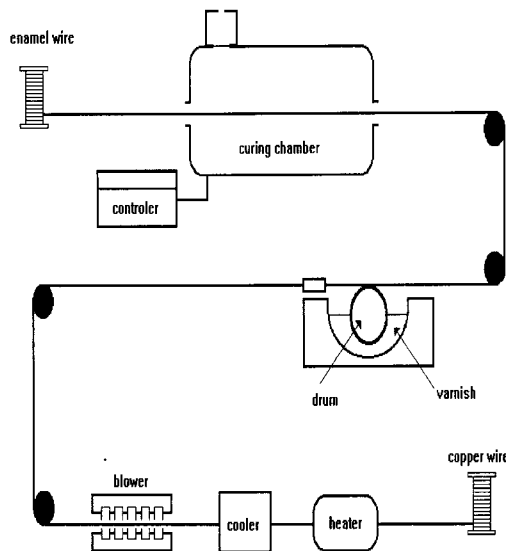


Fig. 3. Schematic of coating process.

선을 curing하는 enamelling oven과 enamelling machine으로 구분된다. 전체 코팅공정을 Fig. 3에 나타내었다.

2.3. 분석 장치

이소시아네이트기들이 알코올기들에 의해 blocking되었는지의 유무는 Bomem FT-IR 과 Shimadzu IR을 사용하여 IR spectrum의 wavenumber 2100-2400 cm^{-1} 에서 날카롭게 나타나는 NCO peak의 존재여부를 통하여 반응정도를 판단하였고, peak의 넓이를 통해 잔존량을 알아냈다. 코팅정도를 보기 위해 현미경을 이용하였다.

2.4. 실험과정

2.4.1. 반응온도

Blocking 반응시 온도의 영향을 알아보기 위해 모든 조건이 동일한 가운데 온도만 30℃에서 60℃로 바꾸면서 반응시켰다. 50 ml 플라스크에 TDI 1g(0.006mol)을 넣고 용매인 THF 10ml를 사용하여 완전히 녹인 후 m-cresol 6.49g(0.06mol)을 THF 10ml에 녹여 addition funnel에 넣고 30℃, 40℃, 50℃, 60℃로 유지한 water bath에서 용매에 녹인 TDI를 교반기를 이용하여 계속 교반시키면서, addition funnel에 들어있는 phenol을 천천히 적하 시켰다. MDI에 대해서도 위와 동일한 방법으로 실험하였다. IR 스펙트럼을 통해 온도에 따른 TDI와 MDI의 상대적 반응도를 조사하였다.

2.4.2. BR의 물농도비

BR의 농도에 따른 blocking 반응의 반응도를 알아보

기 위하여 촉매없이 THF용매하에서 MDI 1g(0.004mol)과 phenol 0.376g(0.004mol)의 60분 반응을 기본으로 하면서, BR의 양을 증가 시키면서 각각의 반응도를 IR 스펙트럼을 통해 분석하였다.

2.4.3. 촉매유무 및 종류

Blocking 반응에 미치는 기본적인 촉매의 영향을 알아보기 위하여 TDI와 phenol을 기본반응으로 하여, 촉매의 유무가 반응완결도에 미치는 영향을 조사하였다. 100 ml 플라스크에 TDI 1g(0.006mol)를 넣고 용매인 THF 10ml를 넣어 80℃로 유지한 oil bath에서 완전히 녹였다. TDI 1몰에 대해 10배 과량인 phenol 5.64g(0.06mol)을 THF 10ml에 녹인 후 addition funnel에 넣고, 용매에 녹인 TDI를 교반기로 계속 교반시키면서 addition funnel에 들어있는 phenol을 천천히 적하시켰다. 모든 반응은 질소 분위기하에서 이루어지며 다음 5가지의 실험을 행하였다.

실험 3-1 : 무촉매 blocking반응

실험 3-2 : 실험 3-1의 조건에 전체 고형분량의 0.25%에 해당하는 촉매 DABCO투입후 반응

실험 3-3 : 실험 3-1의 생성물에 촉매 DABCO 투입후 반응

실험 3-4 : 실험 3-2의 조건에 페놀대신 m-cresol을 10배 과량 투입후 반응

실험 3-5 : 실험 3-4의 조건에 촉매 DABCO대신 TMG 투입후 반응

모든 반응시간은 1시간으로 하였으며, IR 스펙트럼을 통하여 반응완결여부를 분석하였다.

2.4.4. 촉매 DABCO와 TMG의 농도에 따른 TDI와 MDI 반응도

Blocking 반응에 미치는 촉매농도의 영향을 알아보기 위하여, 아민계 촉매인 DABCO와 TMG가 여러 농도에서 반응에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다. TDI와 MDI에 대하여 BR은 m-cresol를 기본반응으로 하고, 두 고형분의 양을 100%로 할 때, 촉매의 양을 1%, 0.25%, 0.0625%, 0.015%로 1/4씩 줄여서 투입하여 각각의 촉매 농도에 따른 반응도를 비교하였다. 200ml 플라스크에 TDI 10g(0.057mol)/MDI 10g(0.04mol)을 넣고 용매인 dioxane 50ml를 넣어 30℃로 항온처리된 water bath에서 완전히 녹였다. 다음 TDI 1몰에 대하여 4배 과량으

로 계산된 m-cresol 24.6g(0.228mol)/17.3g(0.16mol)을 다른 비이커에서 dioxane 10ml에 완전히 녹였다. 이 시료를 addition funnel에 넣고, 위의 TDI용액을 통해 계속 교반하면서 addition funnel에 들어있는 m-cresol을 투입하였다. 5분후 반응액을 소량 채취하여 IR로 분석함과 동시에 준비된 각 촉매의 양에 해당하는 촉매를 투입하였다. 다음은 30분 간격으로 반응액을 소량 채취하여 IR을 통하여 시간에 따른 반응도를 확인하였다. 각 촉매%에 대하여 실험조건은 모두 동일하며, 단지 촉매가 DABCO와 TMG로 다를 뿐이다. 시간은 반응이 종결될 때까지 진행하며, IR 스펙트럼을 통하여 반응도를 비교 분석하였다.

2.4.5. 방향족 및 지방족 계열 알코올의 MDI에 대한 blocking 정도

지방족 및 방향족 계열 알코올의 반응도를 검토하기 위하여, MDI 1 mol에 대해 정량적으로 BR 2 mol을 넣어 주었는데 여기에서 방향족 계열 BR로는 phenol, cresol, xylenol을 그리고 지방족 계열 BR로는 methanol, ethanol, isopropanol을 사용하였다. 100 ml 플라스크에 MDI 1mol을 넣고 용매인 THF 20ml를 사용하여 완전히 녹였다. 다른 플라스크에서 2mol의 phenol, cresol, xylenol, methanol, ethanol, isopropanol을 THF에 녹여 준비하였다. 각각의 BR을 MDI에 투여하고 모두 촉매 없이 1시간 동안 반응시켰다. 반응후 각각의 반응액을 소량 채취하여 IR 분석을 통해 해당되는 BR에 대한 반응도를 검토하였다.

2.4.6. TDI와 MDI의 blocking 반응에 미치는 BR의 입체장애

Blocking 반응시 BR에 따른 입체장애 효과를 알아보기 위하여, 입체장애를 증가시킨 BR을 사용하였다. BR로는 phenol에서 methyl기가 하나 증가된 cresol을, cresol에서 또 methyl기가 하나 증가된 xylenol을 사용하였다. 각각의 BR에 따른 반응의 촉매로서 고형분량의 0.25%에 해당하는 TMG를 사용하였다. TDI와MDI에 대하여 방향족 계열의 BR(phenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 2,4-xylenol)을 사용하여 각각의 BR에 대한 반응도를 조사함으로써 입체장애의 영향을 살펴보았다. TDI 1몰에 대하여 4몰의 BR을 투여하였으며, 용매로는 dioxane을 그리고 촉매로는 0.25%의 TMG를 사용하였다. IR 스펙트럼을 통해 분석하여 시간에 따른 반응도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 온도의 영향

예측한대로 Blocking 반응시 온도의 영향은 온도가 높아짐에 따라 반응도가 증가하였다. 반응온도가 높아지면 반응의 활성도가 증가하므로 우레탄 형성 반응이 빨라지는 것으로 알려져 있다[9]. 30°C에서 60°C까지 반응온도를 변화시킨 blocking 반응에서 반응도와 TDI와 MDI에 대한 상대적 반응도를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보이는 것처럼 TDI와 MDI를 사용하였을 경우, 모두 같이 온도에 따라 반응도가 증가하였다.

3.2. BR의 농도비에 따른 영향

Blocking 반응을 완결하기 위한 정량적인 다이이소시아네이트와 BR과의 몰비는 1:2이다. 이소시아네이트에 대하여 BR의 농도를 증가시킨 경우, BR의 농도비가 클수록 반응도는 높아졌다. BR의 농도에 따른 상대적 반응도는 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 나타난 것처럼 MDI의 농도가 1몰에서 4몰까지 증가함에 따라 남아있는 NCO의 함량이 87%에서 25%까지 감소함을 알 수 있었다.

3.3. 촉매의 영향

IR data 분석결과 촉매는 blocking 반응에 있어서, 반응의 완결여부에 중요한 역할을 한다. 지방족계열 BR의 경우는 촉매 없이도 반응의 90% 이상이 종결되었지만, 방향족 계열 BR의 경우는 촉매 없이는 반응이 완결되지 않았다. 촉매 없이 TDI와 phenol을 반응시킨 경우는 IR 상에 NCO peak가 존재하였고, 따라서 phenol이 NCO기

에 blocking되지 않았음을 알 수 있다. 또한 반응이 된 약간의 NCO는 ortho 위치에 비하여 상대적으로 더 큰 반응성을 가지고 있는 para 위치의 NCO로 추정된다. 한편 촉매 DABCO를 넣고 반응시킨 실험은 반응이 100% 완결되었다. 반응시킨 실험 3-1의 생성물에 다시 촉매 DABCO를 넣고 반응시켰다. 반응시킨 결과 실험 3-1에는 NCO peak가 남아 있었고, 실험 3-2, 3-3은 모두 NCO peak가 사라졌다. 따라서 실험 3-2, 3-3과 같이 촉매를 넣어주었을 경우 반응이 100% 진행되었음을 알 수 있다. 즉 촉매의 유무에 따라 blocking 반응의 반응도는 확실한 차이가 있음을 알 수 있었다. 또한 phenol에 비해 입체장애가 있는 cresol을(실험 3-4, 3-5) 사용해도 촉매가 존재하는 경우에는 TDI의 모든 NCO기가 완전히 blocking되었다.

3.4. 촉매 DABCO와 TMG의 농도에 따른 TDI와 MDI의 반응도 변화

DABCO의 경우 촉매의 양이 증가할수록 반응도는 높아질 것으로 예상하였으나, 가장 높은 반응성을 가지는 적정촉매량이 존재하였다. TDI와 m-Cresol에 대하여, DABCO농도가 0.25%일 때가 가장 높은 반응도를 나타내었다. 얻어진 결과를 검토하면, 너무 많은 양의 촉매가 존재하면 오히려 이소시아네이트기의 전자결핍탄소에 촉매인 DABCO가 밀집하여 촉매 자체의 입체장애로 인하여 BR이 반응을 일으키는데 장애가 일어나 반응이 저지되는 것으로 알려져 있다[12]. 그리고 0.015%의 촉매를 투입하였을 경우에는 20시간이 지난 후에도 반응은 종결되지 못하였다. 한편 TMG의 경우는 DABCO에 비하여 월등한 반응도를 보였으며, 모든 조건에 대하여 2

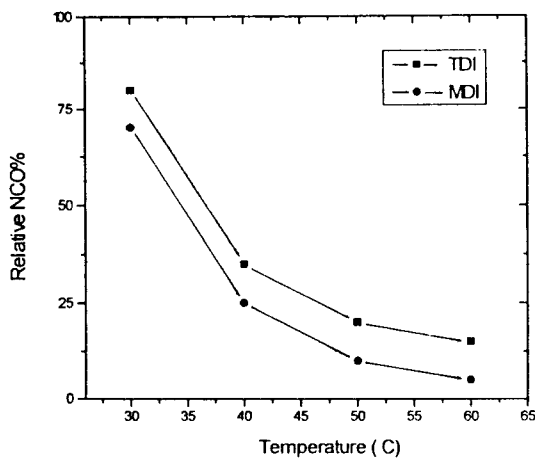


Fig. 4. Relative reactivity with temperature (m-Cresol, 0.25% DABCO, 60min).

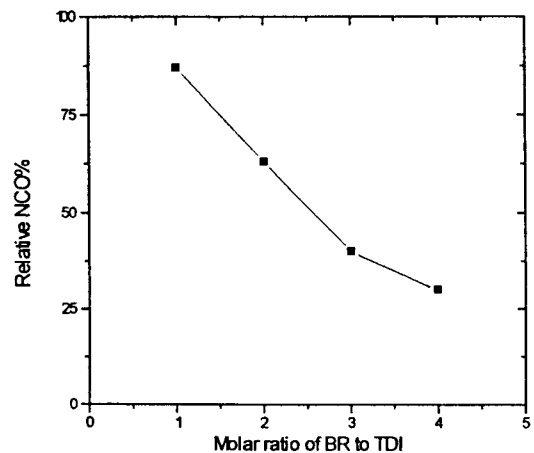


Fig. 5. Relative reactivity with molar ratio of BR to MDI (MDI+Phenol, No Catalyst in THF).

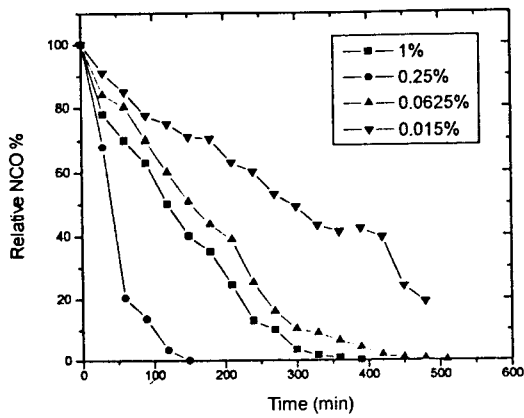


Fig. 6. Effect of various DABCO concentrations on TDI blocking reaction (TDI/m-Cresol=1/4).

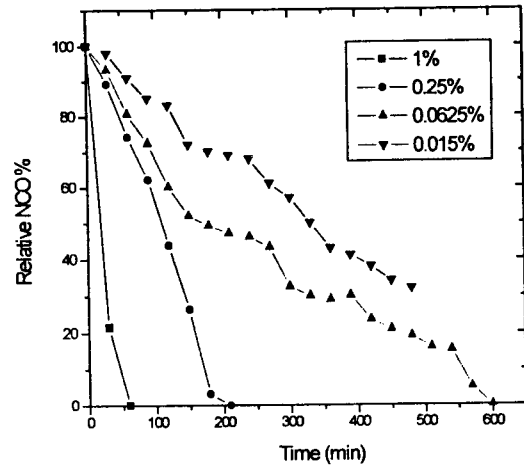


Fig. 8. Effect of various DABCO concentrations on MDI blocking reaction (MDI/m-Cresol=1/4).

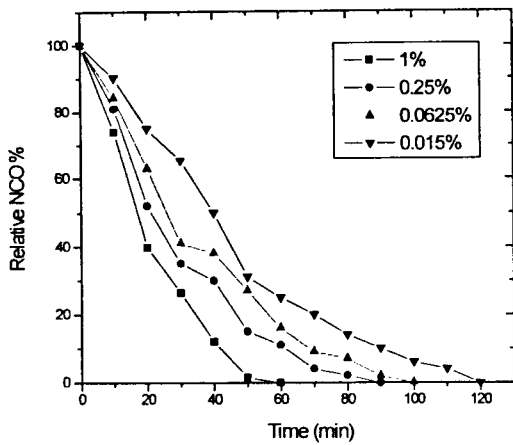


Fig. 7. Effect of various TMG concentrations on TDI blocking reaction (TDI/m-Cresol=1/4).

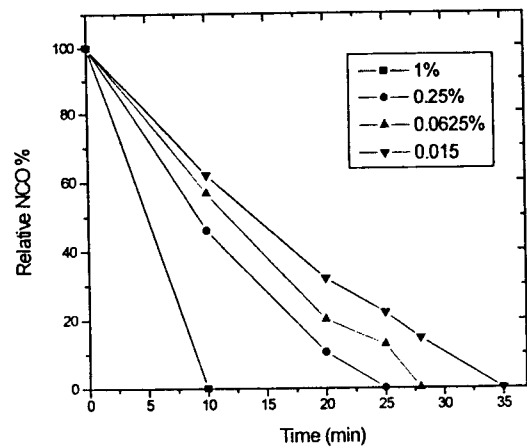


Fig. 9. Effect of various TMG concentrations on MDI blocking reaction (MDI/m-Cresol=1/4).

시간 이내로 반응이 종결됨을 알 수 있었다. TMG의 경우 농도 1%까지는 농도가 커짐에 따라 반응도가 높아짐을 알 수 있었다. 각각의 농도에 따른 TDI의 상대적 반응도와 반응시간을 Fig. 6와 7에 나타내었다. TDI와 달리 MDI의 경우는 촉매의 농도가 증가함에 따라 촉매농도 1%까지는 반응도가 증가함을 알 수 있었다. 이는 MDI의 경우는 TDI와 달리 이소시아네이트기의 인접 위치에 methyl기가 없으므로 TDI에 비해 입체장애를 덜 받는 것으로 생각된다. 전체적으로 MDI는 TDI에 비해 반응도가 좋았으며, TMG의 경우는 DABCO에 비하여 월등한 반응도를 나타내었으며, 모든 조건에 대하여 2시간 이내로 반응이 종결되었다. 각 촉매의 농도에 따른 MDI의 상대적 반응도와 반응시간을 Fig. 8과 9에 나타내었다.

3.5. TDI와 MDI의 blocking 반응에 미치는 BR의 입체 장애 효과

TDI는 MDI에 비하여 더 높은 입체장애 효과를 나타내었다. 예상대로 작용기 사이에 methyl기가 위치함에 따라 반응도는 감소하였고, TDI는 MDI와 달리 이소시아네이트기 바로 옆에 methyl기로 인하여 반응도의 차이가 더 두드러졌다. 촉매로 TMG를 사용하면 빠른 반응성을 보였고, TDI의 경우는 phenol, p-cresol, xylenol, o-cresol의 순서로 나타났다. phenol과 p-cresol은 미세한 차이를 보였지만, xylenol과 o-cresol에 대해서는 많은 차이를 나타내었다. 시간에 따른 TDI의 상대적 반응도를 Fig. 10에 나타내었다. MDI의 경우는 p-cresol, phenol, xylenol, o-cresol순서로 나타났으며 반응 시간대별 MDI의 상대적 반응도는 Fig. 11에 나타내었다.

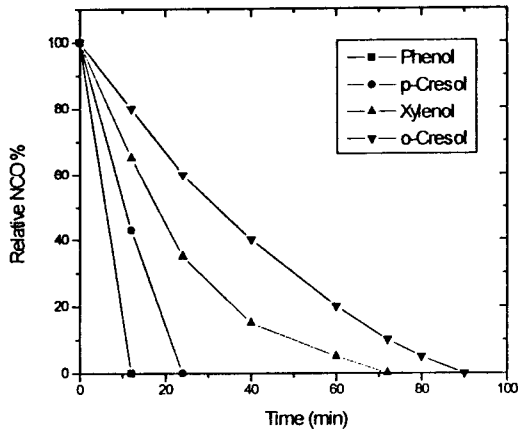


Fig. 10. Effect of various BR's on TDI blocking reaction (TMG=0.25%, molar ratio of TDI/BR=1/4).

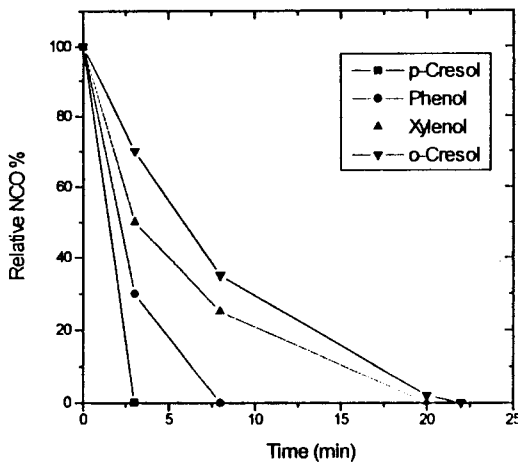


Fig. 11. Effect of various BR's on MDI blocking reaction (TMG=0.25%, molar ratio of MDI/BR=1/4).

4. 결 론

이 논문은 TDI와 MDI를 Blocking 반응시키는데 있어서, 온도, BR의 농도에 따른 반응도를 조사하였고, 아민계 촉매인 DABCO와 TMG의 농도에 따른 영향과 촉매의 유무와 BR에 따른 입체장애 영향 등을 조사하였다.

1) 온도의 영향

다이이소시아네이트와 BR의 양을 고정하고 DABCO를 촉매로 하였을 때 반응온도가 증가함에 따라 반응도가 높아짐을 알 수 있었다.

2) BR의 농도에 따른 반응도의 영향

촉매를 사용하지 않고 BR의 종류를 고정시킨후 다이이소시아네이트의 농도에 대한 BR의 농도를 증가시켰을 때 반응도가 증가함을 알 수 있었다.

3) Blocking 반응시 나타나는 촉매의 영향

방향족 계열의 BR의 경우 촉매 없이는 반응이 완결되지 않았고, TMG는 DABCO에 비해 빠른 반응도를 보였다. TMG의 경우 농도를 1%에서 0.015%까지 감소시키면 TDI와 MDI의 반응 모두에서 반응도가 감소함을 알 수 있었다. DABCO의 경우 TDI의 반응에서 0.25%의 농도를 사용하였을 경우 가장 반응도가 높았다.

4) Blocking 반응시 나타나는 BR의 입체장애의 영향

TDI의 경우 입체장애가 적은 phenol은 높은 반응도를 보였고 입체장애가 큰 BR 즉 cresol과 xylenol을 사용할수록 반응도가 낮아짐을 알 수 있었다.

감 사

본 논문은 1996년도 홍익대학교 교내 학술연구 조성비에 의해 수행되었으며, 연구조성비를 지급하여 주심에 감사드립니다. 또한 여러 가지 기자재와 시약을 협조해 주신 동형물산(주)에게도 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. D. Braun, H. Cherdron and W. Kern, "Techniques of Polymer Synthesis and Characterization", John Wiley and Sons, New York(1972).
2. E. A. Collins, J. Bares, and F. W. Billmeyer, Jr., "Experiments in Polymer Science", John Wiley and Sons, New York(1973).
3. 김강재, 폴리 우레탄 수지, 대림서원(1976).
4. D. J. David and H. B. Staley. "Analytical Chemistry of the Polyurethanes", John Wiley and Sons, New York(1969).
5. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", 2nd ed., Applied Science Publishers(1992).
6. E. H. Doyle, "The Development and Use of Polyurethane Products", McGraw-Hill(1974).
7. O. Bayer, "Bayer Products for Wire Enamels and Impregnating Varnishes", ResisIherm, Bayer(1980).
8. 애경유지, "우레탄 도료용수지, 도료와 도장"(1993).
9. J. E. Kresta and K. C. Frisch, "Advance in Urethane Science and Technology", Technomic(1979).
10. G. Odian, "Principles of Polymerization", John & wiley(1991).
11. H. R. Allcock and F. W. Lampe, "Contemporary Polymer Chemistry", Prentice-Hall, (1989).
12. Polyurethane Division, "Polyurethane 89", Technomic Publishing Co.(1989).