Elastomer
Vol. 43, No. 1, pp 18~24 (2008)

올리고머형 디올로 개질된 상온주형용 PU 엘라스토머의 반응과 물성

안 원 술† · 김 훈 섭
계명대학교 공과대학 화학공학과
(2008년 1월 10일 접수, 2008년 3월 6일 수정 및 채택)

Reactions and Properties of a RT-Castable PU Elastomer Modified with Oligomeric Diol

WonSool Ahn† and HoonSeop Kim
Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Received January 10, 2008, Revised & Accepted March 6, 2008)

요 약 : 사슬연장제로 사용되는 디올형 올리고머를 상온주형용의 폴리우레탄(PU) 엘라스토머의 반응 및 물성조절제로 사용하였다. 기본 수지에 대해 one-shot 방식으로 혼합된 디올형 올리고머는 반응속도 지연효과를 나타내었으며 혼합 농도가 증가함에 따라 지수적으로 반응속도가 감소하는 현상을 나타내었다. Kissinger의 열분석에 관한 연구 결과는 본 연구에서의 해석에서도 $\ln(q/T_p^2)$ vs. ($1/T_p$) 플롯이 직선성을 보이고 계산된 활성화에너지 E_a값이 44.80 kJ/mol로서 일반적인 주형용 폴리우레탄 생성반응에서의 활성화에너지와 유사한 값을 보임으로서 매우 유효하게 적용될 수 있었다. 기계적인 성질에 있어서도 약 20 phr 정도에 이르기까지의 조절제 농도에서는 뚜렷한 강도의 저하가 이루어지고 그 이후에는 점차적으로 낮아지는 것으로 관찰되었으며, 조절제가 약 20 phr 이상 혼입되는 경우에는 항복점의 구분이 매우 약화되고 고무탄성체의 특징인 저강도 고신율의 거동을 보이는 특징적인 현상이 관찰되었다. 또한 파단강도의 경우 조절제의 함량이 증가할수록 지수적으로 강도가 감소하는 경향을 나타내어 조절제의 혼합 농도조건에 따라 강도변화가 매우 민감함을 보여 주었다.

ABSTRACT : An oligomeric diol was utilized as a modifier for the reaction rate and mechanical properties of a RT-castable polyurethane elastomer. Both the reaction rate and the tensile strength of the blend samples, in which the modifier and the base resins were mixed with one-shot method, showed an exponential decrease as the increase of modifier concentration. Thermal analysis method of Kissinger was also effectively applied in the present study, showing good linearity in the plot of $\ln(q/T_p^2)$ vs. ($1/T_p$) and activation energy E_a of 44.80 kJ/mol, which is similar to the general castable polyurethane. In the mechanical properties, remarkable decrease of strength was found by the addition of modifier concentration range up to about 20 phr, while characteristic elongation property of the elastomer, high elongation at lower strength, was observed over 20 phr of the modifier. Exponential decrease of the break strength of the blend sample exhibited that the mechanical properties of the blend might be considerably sensitive to the modifier concentration.

Keywords : RT-castable polyurethane, kinetics, modifier, oligomeric diol

† 대표저자(*e-mail : wahn@kmu.ac.kr*)

Ⅰ. 서 론

폴리우레탄(Polyurethane, PU)은 활용 분야에 따라 크게 나누어 연질용, 경질용, 및 CASE(Coating, Adhesive, Sealant, Elastomer)용 등의 3가지로 분류되고 있으며 대개의 경우 다양하게 변형된 폴리에테르(polyether) 또는 폴리에스터(polyester)형의 폴리올과 MDI (methylene diphenyl diisocyanate) 또는 TDI (toluene diisocyanate) 및 그 유도체인 디이소시아네이트 화합물과의 조합체를 근간으로 만들어진다.[1-5] 이 중 CASE용으로 분류되는 PU 엘라스토머는 prepolymer법이나 one-shot 방식으로부터 만들어지며 고탄성 모듈러스, 내마모성, 넓은 범위의 경도조절성, 내인열강도 등 기계적 특성이 특히 우수하여 다양한 산업분야에 사용되고 있다.

일반적으로 폴리우레탄 탄성체는 주로 주형법(casting)이나 혼련법(milling)에 의해 성형 제조되는데 주형법은 값싸고 복잡한 형태의 제품도 성형이 용이하며 대형제품의 성형이 쉬운 장점이 있는 반면, 원료의 탈기포나 포트라이프(pot life)에 따른 작업순서의 능률화 등을 필요로 한다. 혼련법은 기존의 고무가공설비를 거의 그대로 이용 가능하지만 대형제품의 성형이 곤란하고 설비자금이 많이 드는 단점이 있다.[6,7] 특히 주형용의 폴리우레탄 원료들 중의 하나인 MOCA (3,3‘-dichloro 4,4'-diamino diphenylmethane)등의 사슬연장제나 가교제를 사용하는 일부 formulation에서는 예비혼합이나 성형에 상온 이상의 높은 온도를 필요로 하므로 원재료를 녹이거나 성형하기 위한 설비가 필요하거나 운전조건에 현실적인 많은 제약이 따르게 된다.[8-9] 이러한 제약조건을 해결하기 위하여 고온 주형용의 재료 물성을 그대로 유지하면서도 상온 반응이 가능한 주형용의 폴리우레탄 탄성체의 개발에 관한 연구가 진행되었는데 Muller에 의해 액상주형법이 개발되어 Bayer사의 Vulkollan으로 상업화된 이후에 더욱 많은 관심을 끌어왔다.[10] 그러나 폴리우레탄을 구성하는 수많은 원료화합물이나 조성 비율 등에 의한 반응기구와 물성의 변화에 관하여서는 현재까지도 완전히 알려지지 않고 있으며 개개의 formulation에 따른 반응속도나 물성에 대한 정보는 매우 한정적이다.

주형법에 의해 제조되는 폴리우레탄의 대표적인 기계적 성질 중의 하나는 훌륭한 내마모성인데 이러한 특성은 스포츠 분야의 인라인스케이트의 바퀴나 산업용 롤러 등에 이미 잘 활용되고 있다. 한편 이러한 내마모 특성은 폴리우레탄을 연마용 패드로 사용할 경우에도 특히 유용하게 활용될 수 있다. 다만 일반적인 산업 현장에서 사용되는 연마용 패드 재료는 내마모성 이외에도 탄성이나 기포특성, 평탄화 특성 등의 여러 가지 다른 성질을 함께 요구하고 있으므로 주형용의 폴리우레탄 재료를 이러한 분야에 단순히 직접 활용하기에는 무리가 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 주형법에 의해 제조되는 폴리우레탄 엘라스토머 재료 중에서 우수한 기계적 물성을 그대로 유지하면서도 상온 혼합 및 중합반응이 가능한 상업화된 주형용 폴리우레탄 재료를 기본수지 혼합물로 선택하고 이의 반응성 및 물성에 대한 첨가조절제의 영향을 관찰하는 데에 초점을 맞추었다. 이를 위하여 사슬연장제(chain extender)로 일반적으로 사용되는 올리고머형 디올을 첨가조절제로 사용하고 이의 혼합함량에 따른 중합반응 및 물성의 변화 특성을 연구하였다. 연구의 결과로서 올리고머형 디올의 첨가에 의하여 반응시스템의 반응속도와 기계적 강도 및 탄성의 조절 가능성을 확인하였으며 이러한 정보는 산업 현장에서 필요한 재료 특성의 개질을 위하여 유용하게 활용 될 수 있음을 보여주었다.

Ⅱ. 실 험

1. 실험재료

실험에 사용된 베이스 수지용의 이소시아네이트와 폴리올은 상온 주형용의 폴리우레탄 재료인 Industrial Polymer사의 HP6510A(이소시아네이트)와 HP6510B(폴리올)를 사용하였다. 또한 베이스 수지 혼합물의 반응속도 및 물성조절을 위하여 PPG (polypropylene glycol) 올리고머형 디올인 BASF사의 Lupranol D4000E를 사용하였다. Table 1에 실험에 사용된 폴리올과 이소시아네이트의 점도 및 -OH값과 -NCO값을 나타내었다.

Table 1. Properties of Polyol and Isocyanate Used in the Present Study

	Isocyanate	Polyol	Oligomeric Diol
	HP6510A	HP6510B	D4000E
OH Value [mgKOH/g]	-	359.3	28.0
NCO content [wt%]	26.9	-	-
Viscosity [cps @25℃]	200.0	2000.0	820.0

2. Formulation 및 샘플 제조

PPG계열의 폴리올인 HP6510B에는 미리 촉매가 첨가되어 있어 폴리이소시아네이트인 HP6510A와 HP6510B를 당량비로 혼합할 경우 수 분 이내에 반응이 거의 완결될 정도로 반응속도가 빠르므로 실험실에서 인위적으로 반응속도를 조절하기가 힘들다. 그러나 상온 점도가 매우 높고 사슬연장제(chain extender)로 사용되는 Lupranol D4000E와 같은 올리고머형 디올을 반응속도 조절제로 사용할 경우, 반응속도를 임의로 조절할 수 있고 더불어 그에 따른 재료의 기계적 물성도 조절 가능하다. 샘플 제조를 위하여 전체 혼합물 량에 대하여 10, 20, 30, 40 및 50 phr이 되도록 D4000E를 당량비로 계산하여 HP6510B에 먼저 혼합하고 이 혼합물을 직경 110 mm되는 원형 반응장치에 넣고 소형 고속임펠러를 사용하여 3,000 rpm의 회전속도로 5분간 예비혼합을 한 뒤에 폴리이소시아네이트(HP6510A)를 투입하여 다시 1분간 교반하였다.

3. 반응온도 측정 및 강도시험

만들어진 샘플은 HP6510A가 혼합되는 순간부터 이미 중합반응을 시작하게 되므로 thermo couple을 반응조에 직접 설치하여 혼합물의 반응온도를 혼합 시부터 측정할 수 있도록 하였다. 중합반응이 끝난 각각의 샘플은 얻어진 각각의 온도측정 곡선으로부터 활성화에너지 값을 구하기 위하여 Kissinger Method[11]를 사용하였다. 기계적 성질은 D4000E의 함량에 따른 인장강도의 변화를 측정하기 위하여 ASTM D638의 규정에 따라 시편을 제작하여 KyungSung Testing Machine사의 KST-05S UTM (Universal Testing Machine)을 사용하여 10 mm/min의 변위증가속도로 각각의 샘플에 대하여 인장강도를 측정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 반응속도 및 열적성질에 미치는 영향

촉매가 혼합된 HP6510A/HP6510B의 당량비 혼합물은 실온에서 수 분 이내에 급격한 중합반응을 거쳐 1시간 이내에 반응이 완결된다. 중합반응은 발열반응이므로 반응이 진행됨에 따라 혼합물의 반응온도는 급격하게 상승하게 되고 일정한 시간이 지나면 최고 반응 속도점을 지나게 되고 반응물이 서서히 소멸됨에 따라 반응열도 감소하여 0으로 점근하게 된다. 한편 이 반응과정은 주어진 형상의 회분식 반응기 내에서 이루어지게 되므로 발열반응에 따른 생성열에 의한 반응물의 온도상승율은 반응기 외부로의 열전달에 따른 열손실 속도와 경쟁 관계에 의하여 일정시간 동안에는 급격히 상승하게 되지만, 반응 정도의 진척에 따라 반응 속도가 느려지고 따라서 반응물의 온도 역시 서서히 감소하게 되는 모양을 보이며 최종적으로는 다시 실온으로 점근하게 될 것으로 예상된다. 따라서 반응시간 동안의 온도변화를 실시간으로 측정하면 혼합물의 반응속도 변화 역시 정성적으로 알 수 있게 된다.

Figure 1에는 반응속도 및 물성 조절제로 사용된 D4000E의 몇 가지 서로 다른 함량에서의 혼합물의 반응시간에 따른 반응온도의 변화를 나타내었다. 그림에서 보아 알 수 있듯이 D4000E가 혼합되지 않은 HP6510A/HP6510B 혼합물의 반응온도는 실온에서 시작하여 거의 직선적으로 온도가 증가하며 3분 이내에 최고온도에 이르렀다가 서서히 감소해 나가는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 이 최고온도점에서는 혼합물의 반응속도 역시 최대가 되며. 이 최고반응속도가 일어나는 온도(T_p)와 거기까지 걸리는 시간(t_p)은 온도 곡선의 피크(peak)점에서 형성된다. 한편 D4000E가 혼합되기 시작하면 형태는 위와 비슷하지만 T_p에 이르는 시간이 점점 길어지고 그 값 역시 낮아지는 것이 관찰된

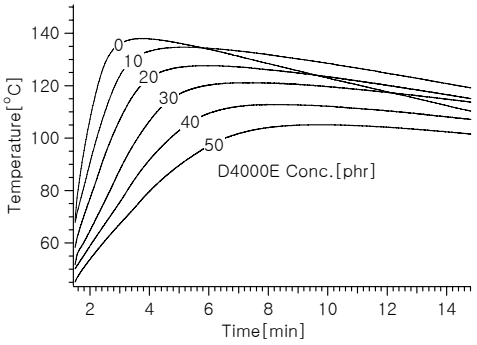

Figure 1. Reaction temperature as a function of time for various concentrations of oligomeric diol, D4000E, in HP6510A/HP6510B blend.

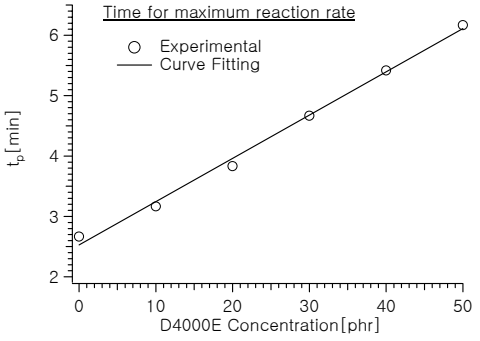

Figure 2. Reaction time for the maximum reaction rate of the sample as a function of D4000E concentration.

다. 이러한 사실은 D4000E가 반응속도 지연제 역할을 함으로서 생성반응열에 의한 온도상승율이 외부로의 열전달율에 의해 낮아지고 있음을 나타내는 것으로 해석할 수 있다. 또한 D4000E가 혼합됨으로서 생성물은 벌크밀도 등의 물리적인 상태도 달라지게 되는데 이로 인해 열 생성 및 전달율도 달라지게 된다. 이러한 사실은 D4000E가 혼합되지 않은 샘플의 최고반응속도점에서부터의 온도 감소속도가 다른 샘플에 비해 상대적으로 더 빠른 것으로부터 유추할 수 있다. 즉, 여기에 따로 나타내지는 않았지만 실제 샘플의 경도를 측정해 보면 D4000E가 혼합되지 않은 샘플의 경도는 다른 샘플에 비해 상대적으로 훨씬 커서 열전달율을 상대적으로 크게 하는 요인이 된다.

한편 Figure 2에는 위에서의 결과로부터 D4000E의 혼합 농도에 따른 최고 반응속도에 이르는 시간 t_p를 나타내었다. 이로 부터 D4000E의 반응속도에 대한 시간지연제 역할은 혼합 농도에 대해 거의 선형적인 것을 알 수 있다. 반면에 Figure 3에 보이는 최고반응속도점의 온도 T_p는 앞에서 기술한 바와 같이 D4000E가 혼합되지 않은 경우에는 직선성에서 약간 벗어나는 것을 알 수 있는데 이는 반응생성물의 물리적인 성질에 의한 열전달율에 기인한 것으로 생각된다.

한편 일반적으로 본 실험에서와 같은 반응혼합물에서 일정한 시간까지의 반응에 따른 생성반응엔탈피($\triangle H$)는 반응혼합물의 양(m), 비열(C_p) 및 온도변화($\triangle T$)에 의해 결정될 수 있다. 즉,

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_{T_0}^{T} mC_p\,dT = \int_0^t mC_p\left(\frac{dT}{dt}\right)dt \\ &= mC_p\int_0^t \frac{dT}{dt}\,dt \end{aligned} \tag{1}$$

이 되므로 전환율(α)은 총생성반응엔탈피($\triangle H_o$)에 대한 일정 시간에서의 $\triangle H$의 비, $\alpha = \triangle H/\triangle H_o$로 나타낼 수 있다. 따라서 반응속도 ($d\alpha/dt$)는

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\alpha &= \frac{d}{dt}\left(\frac{\Delta H}{\Delta H_o}\right) = \frac{d}{dt}\left(\left[mC_p\int_0^t \frac{dT}{dt}\,dt\right]/\Delta H_o\right) \\ &= \left(\frac{mC_p}{\Delta H_o}\right)\frac{dT}{dt} \end{aligned} \tag{2}$$

로 표시할 수 있게 되고 이에 따라 반응속도는 시간에 따른 반응물의 온도상승율(dT/dt)과 직접 비례한다고 볼 수 있다.

이와 같은 생각에 의하여 Figure 1로부터 D4000E의 함량에 따라 반응온도가 직선적으로 상승하는 구간에서의 온도 상승속도를 구하여 이를 dT/dt로 하여 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 반응 속도는 D4000E의 함량이 증가함에 따라 비선형적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 한편 실험에 의한 데이터는 지수함수에 의한 curve fitting으로 잘 맞출 수 있다는 것을 알 수 있는데 이러한 결과로부터 혼합물의 반응속도는 D4000E의 함량이 증가함에 따라 지수적으로 감소하게 되는 것이라고 말 할 수 있다.

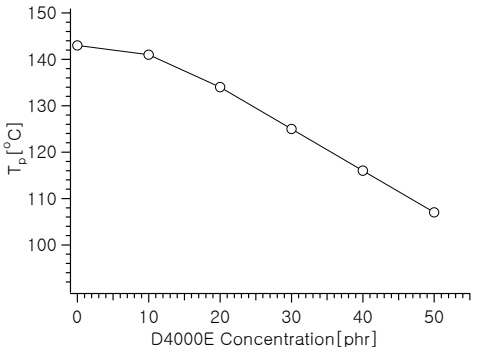

Figure 3. Reaction temperature at the maximum reaction rate of the sample as a function of D4000E concentration.

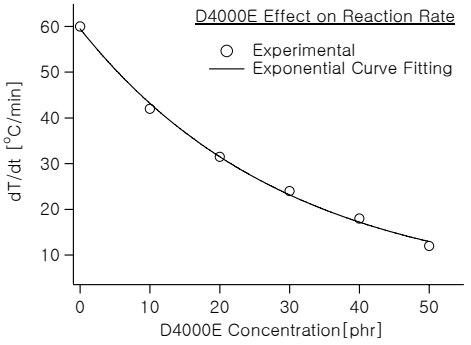

Figure 4. D4000E concentration effect on reaction rate of the sample. O: experimental data, —: curve fitted using exponential function as $y = y_0 + A\exp[-invtau*x]$, where $y_0 = 2.256$, $A = 57.232$, $invtau = 0.034$.

한편 Kissinger의 열분석에 관한 연구 결과에 의하면 반응물의 온도가 상승함에 따라 반응속도는 최대반응속도에 이르기 까지 계속 증가하다가 반응물의 소진에 의하여 0으로 점근하게 되며 따라서 최대반응속도에서는 $\frac{d}{dt}(\frac{d}{dt}\alpha)=0$이 된다. 이를 정리하면 대개의 반응식에서 활성화 에너지(E_a)는 반응차수에 관계없이

$$d[\ln(q/T_p^2)]/d[1/T_p] = -E_a/R \quad (3)$$

로 표시될 수 있고 이로부터 E_a는 $\ln(q/T_p^2)$ vs. $(1/T_p)$ 플롯에서의 기울기로부터 구할 수 있으며 상대적으로 매우 신빙성이 높다는 것이 잘 알려져

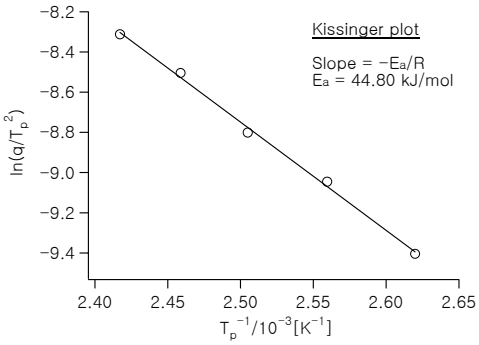

Figure 5. Kissinger plot of the sample based on the reaction temperature measurement

있다.[11] 이와 같은 Kissinger의 열분석에 관한 이론은 본 실험에서의 반응온도 측정방법에 의한 온도상승율을 q로 두면 그대로 적용이 가능할 것으로 생각된다. 각 혼합물에 대하여 최고반응속도점에서의 온도 T_p와 온도상승율($q=dT/dt$)로부터 $\ln(q/T_p^2)$ *vs.* $(1/T_p)$를 플롯하고 이로부터 계산한 활성화 에너지 값을 Figure 5에 나타내었다. 데이터 값들이 직선성을 보이고 있으며 계산된 E_a 값이 44.80 kJ/mol로서 일반적인 주형용 폴리우레탄 생성반응에서의 활성화 에너지 값과 유사한 값을 보이는 것으로 보아 Kissinger의 열분석법이 본 실험의 해석에도 그대로 적용될 수 있음을 확인할 수 있다.[12]

2. 기계적 성질에 미치는 영향

앞에서 살펴본 열적 성질의 변화는 D4000E가 혼입됨에 따라 반응속도가 지수적으로 감소하는 경향을 보였는데 이러한 결과는 반응생성물의 기계적인 성질에 있어서도 매우 큰 변화를 가져올 수 있음을 간접적으로 알 수 있게 한다. D4000E의 혼합이 기본수지의 기계적 성질에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 D4000E의 혼합 조성비가 다른 몇 가지 샘플을 만들고 이들의 반응생성물에 대하여 UTM 인장시험을 행하였다. Figure 6에 D4000E의 혼합 조성비에 따른 인장강도 시험그래프를 나타내었다. 그림에서 보이듯이 D4000E의 함량이 많아질수록 신율은 크게 증가하고 파단강도는 비교적 크게 저하됨을 알 수 있다. 특히 약 20 phr 정도에

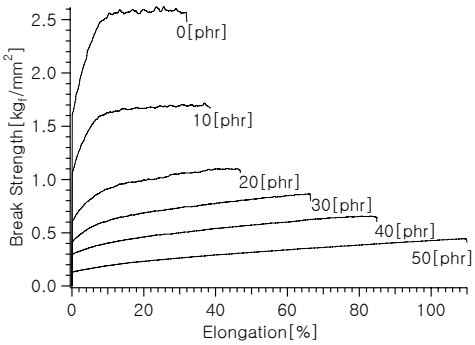

Figure 6. Stress-Strain curves for the samples with several different D4000E concentrations.

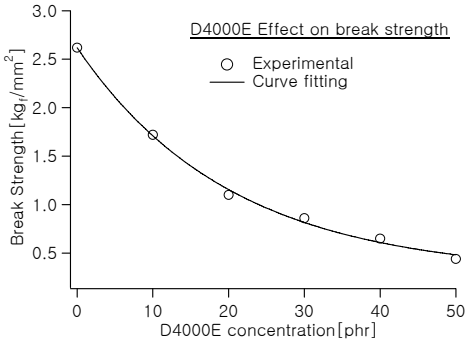

Figure 7. D4000E concentration effect on tensile strength at break point. o: experimental data, —: curve fitted using exponential function as $y = y_0 + A\exp[-invtau*x]$, where $y_0 = 0.283$, $A = 2.334$, $invtau = 0.049$.

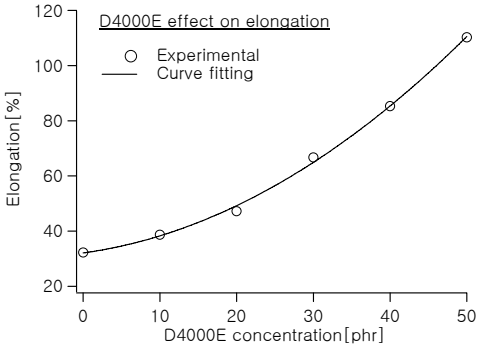

Figure 8. D4000E concentration effect on elongation at break point. o: experimental data, —: curve fitted using polynomial function as $y = k_0 + k_2*x + k_3*x^2$, where $k_0 = 32.075$, $k_2 = 0.383$, $k_3 = 0.024$.

이르기까지의 D4000E 농도에서는 뚜렷한 강도의 저하가 이루어지고 그 이후에는 점차적으로 낮아지는 것으로 관찰된다. 또 다른 특징적인 거동으로서는 D4000E가 약 20 phr 이상 혼입되는 경우에는 항복점의 구분이 매우 약화되고 고무 탄성체의 특징인 저강도 고신율의 거동을 보인다는 것이다. 이러한 관찰로부터 D4000E의 농도에 따른 파단강도와 파단점에서의 신율을 구해보면 Figure 7과 8에 보이는 바와 같다. 그림에서 open circle은 원래의 stress-strain 곡선으로부터 추출하여 낸 실험데이터이고 실선은 curve fitting에 의한 그림을 나타낸다. 파단강도의 경우 D4000E의 함량이 증가할수록 지수적으로 강도가 감소하는 경향을 보이는 반면, 신율은 2차함수적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 특히 파단강도의 경우에는 D4000E의 혼합 조건에 따라 강도변화가 매우 민감하므로 현장에서의 물성 조절을 위한 조절제의 혼입 농도 조건은 매우 까다로울 것으로 예상할 수 있다. 본 연구에서의 경우 대개 20 phr 내외의 D4000E를 기본 수지에 혼합하는 경우에 목표로 하는 기계적 물성치에 가까운 값을 가지는 예가 있으므로 필요에 따라 기계적 물성을 조절하기 위해서는 주어진 수지의 성질과 조절제의 혼합에 따른 이러한 강도 및 신율에 대한 실험적 데이터를 축적해 두는 것이 품질관리의 측면에서 매우 중요한 수단이 된다.

Ⅳ. 결 론

D4000E 올리고머형 디올을 물성조절제로 사용하여 상온경화 주형용으로 사용되는 상업적 폴리우레탄 수지의 반응 특성 및 기계적 물성의 변화 특성을 반응온도의 직접적인 측정과 UTM 인장시험을 통하여 연구하였다.

연구의 결과로서 디올이 혼합되지 않은 기본 수지는 실온에서 수 분 이내에 급격한 중합반응을 거쳐 1시간 이내에 반응이 완결되는 반면 디올이 혼합되면 반응속도가 지수적으로 감소하는 경향을 보이는 것을 알 수 있었다. 또한 Kissinger의 열분석에 관한 연구 결과는 본 연구에서의 해석에도 유효하게 적용될 수 있었으며 계산된 활성화 에너

지 E_a 값이 44.80 kJ/mol로서 일반적인 주형용 폴리우레탄 생성반응에서의 활성화 에너지와 유사한 값을 보였다.

물성조절제 D4000E의 혼합 농도에 따라 반응생성물의 기계적인 성질에 있어서도 매우 큰 변화가 있음을 알 수 있었다. 특히 약 20 phr 정도에 이르기까지의 D4000E 농도에서는 뚜렷한 강도의 저하가 이루어지고 그 이후에는 점차적으로 낮아지는 것으로 관찰되었으며, D4000E가 약 20 phr 이상 혼입되는 경우에는 항복점의 구분이 매우 약화되고 고무 탄성체의 특징인 저강도 고신율의 거동을 보이는 특징적인 현상이 관찰되었다. 또한 파단강도의 경우 D4000E의 함량이 증가할수록 지수적으로 강도가 감소하는 경향을 나타내어 D4000E의 혼합 농도조건에 따라 강도변화가 매우 민감함을 보여 주었다.

따라서 필요에 따라 반응속도 및 기계적 물성을 유효하게 조절하기 위해서는 본 연구에서와 같이 주어진 수지의 성질과 조절제의 혼합에 따른 반응특성 및 기계적 성질에 관한 실험적 데이터를 축적해 두는 것이 품질관리의 측면에서 특히 중요한 수단이 될 수 있을 것으로 생각되었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부-한국산업기술평가원 지정 계명대학교 저공해자동차부품기술개발센터의 지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

1. M. Szycher, “Szycher's Handbook of Polyurethanes”, CRC Press, NY., Ch.4, 1-37 (1999).
2. S.H. Choi, “Polyol for Polyurethane and Foam”, *Polymer Science and Technology*, **10**, 621 (1999).
3. S. Lee, ed., “Polyurethane Technology & Applications”, Huntsman International, Belgium, 9-22 (2002).
4. J.B. Kim, “Polyurethane”, *Polymer Science and Technology*, **10**, 577 (1999).
5. H.J. Kim, “폴리우레탄樹脂”, 大光書林, 45-55 (1972).
6. A.K. Bhowmick and H.L. Stephens ed., “Handbook of Elastomers”, Marcel Dekker Inc., NY., 375-409 (1988).
7. U. Henri, “Chemistry and Technology of Isocyanate”, John Wiley & Sons, NY., 315-456 (1996).
8. L. Mihail, “Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes”, Rapra Technology, 13-27 (2005).
9. T. Hetekyama and F.X. Quin, “Handbook of Thermal Analysis”, John Willey & Sons, NY., 42-65 (1988).
10. E. Muller, “Aufbau von urethanelastomeren hoher hydrolysebeständigkeit”, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **14**(1), 75 (1970).
11. H.E. Kissinger, “Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis”, *Analytical Chemistry*, **29**(11), 1702 (1957).
12. W. Ahn and S. Yoon, “A Study on Formation and Thermal Decomposition Kinetics of PU Elastomers by Dynamic DSC and TGA Analysis”, *Elastomer*, **42**(1), 47 (2007).