

반경질 폴리우레탄 발포체의 물성에 대한 사슬 연장제와 무기 충전제의 영향

차국찬[†] · 송점식 · 이석민 · 문무성

재활공학연구소

(2009년 7월 7일 접수, 2009년 8월 20일 수정, 2009년 9월 22일 채택)

Effects of Chain Extender and Inorganic Filler on the Properties of Semi-Rigid Polyurethane Foams

Gook Chan Cha[†], Jeom Sik Song, Suk min Lee, and Mu Seong Mun

Korea Orthopedics & Rehabilitation Engineering Center(KOREC),

47-3, Kusan-dong, Bupyeong-ku, Incheon 403-120, Korea

(Received July 7, 2009; Revised August 20, 2009; Accepted September 22, 2009)

초록: 발포체의 물성은 발포체의 밀도, 사용된 폴리머의 기계적 물성과 열린 셀의 함량, 셀 크기, 셀 크기 분포, 셀 형태, 스킨층의 두께 등을 포함하는 셀 구조에 의존하며, 이러한 발포체의 밀도는 사용된 폴리머의 종류와 가교제의 농도 그리고 가공 기술 및 가공 조건과 같은 다양한 원료 물질과 가공 조건에 영향을 받는다. 본 연구에서는 폴리에스터 폴리올, MDI, 아민계 촉매, 틴계 촉매, 실리콘 유화제, 물을 기본 폴리우레탄 발포체의 조성으로 설정하였으며, 발포체에 있어서 stiff-chain 요소인 사슬 연장제의 첨가에 의하여 가교 밀도를 증가시켰다. 또한, 폴리우레탄 발포체의 기계적 물성을 높이기 위해 무기 충전제로 입자 크기와 SiO₂ 함량이 다른 실리카와 탈크 각각 2종류를 사용하였다. 발포체의 제조 시 사슬 연장제와 무기 충전제의 종류와 함량비를 달리하면서 모듈러스, 인장 강도, 압축 강도, 경도의 물성 변화를 알아보고, 전자현미경을 통해 셀의 크기 변화와 무기 충전제의 분포도를 관찰하였다.

Abstract: The physical properties of polymeric foams depend on the density of foams, physical properties of base polymers, the content of open cells, and cell structures including the size and its distribution, the shape of cell, and the thickness of skin layer. The foam density is affected by the chemistry of raw materials, the concentration of crosslinking agent and the blowing agent as well as the operating parameters during production process. In this study, the basic formulations of foams are composed of polyester polyol, MDI, amine catalyst, tin catalyst, silicone surfactant, and water. Cross-linking density of polyurethane was increased by using chain extenders. Also, the mechanical properties of polyurethane foam were improved by using the inorganic fillers (silica 1,2 and talc 1,2) having different SiO₂ contents and particle sizes. We investigated the properties of modulus, tensile strength, compressive strength and hardness of foams obtained by changing kind of inorganic filler and chain extender, and observed the distribution of inorganic filler as well as variation of cell size within the foams by electron microscopy.

Keywords: polyurethane, foam, chain extender, inorganic filler.

서 론

예로부터 널리 사용해진 목재, 가죽, 섬유 등은 대부분 고분자 물질임과 동시에 다공질 물질이었다. 인공적으로 만들어진 최초의 발포체는 독일의 Hans Pfleumer에 의한 천연고무인 라텍스 발포체였으며, 이후 합성고무 라텍스 등이 발포체의 원료로 응용되었다. 제2차 세계대전을 거치면서 PE, PP, PVC, PU 등 탄성이 있는 각종 플라스틱 발포체가 등장하여 최근에는 급격한 양적 성장과 함께 발포 기술도 크게 발전되어 왔다.^{1,2}

폴리우레탄 발포체의 경량성, 내화학성, 불활성, 부양성, 우수한 노화 특성, 충격 흡수성, 방열 및 방음 특성 같은 다양한 물성은 자동차, 포장, 건축, 해양, 의약, 스포츠, 레저 산업에 적용되는데 큰 역할을 해왔다.³ 또한, 경질, 연질, 반경질 등 적용 범위에 따라 다양하게 선택 가능하며 유연성, 충격 강도, 투명성, 가공성, 내오존성이 우수하여 자동차 산업 및 전기 전자 제품 등으로 광범위하게 사용되고 있다. 낮은 비중과 부드러운 느낌, 적절한 강도와 충격 특성으로 인해 신발 산업에서 쿠션 소재인 안창(insole), 중창(midsole)에 폭 넓게 적용되고 있다.^{4,5}

발포체의 물성은 발포체의 밀도, 기본 수지의 기계적 물성과 열린 셀(open cell) 함량, 셀의 크기, 셀의 크기 분포, 셀의 형태, 스킨층의 두께 등을 포함하는 셀 구조에 의존하며 이러한 발포체의 밀도는 기본 수

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: gccha@korec.re.kr

지의 종류와 가교제의 농도, 발포체의 농도 그리고 가공 기술 및 가공 조건같은 다양한 원료 물질과 공정변수에 영향을 받고 있으며, 이에 대한 많은 연구가 수행되고 있다.⁶⁻⁹

폴리우레탄 발포체의 발포제로 널리 사용되었던 염화불화탄소(CFC)류는 선진국에서는 이미 사용을 금지하고 있으며, 이러한 CFC를 대체할 수 있는 새로운 발포제를 개발하려는 노력이 이루어져 왔고 그 결과로 비교적 다양한 CFC 대체물질이 개발되었다.^{10,11} 이와 같은 규제를 벗어나기 위해 폴리우레탄 발포체 시장에서는 현재 제 2세대 발포제인 염화불화탄화수소(HCFC)류가 주로 사용되고 있다. 하지만, 선진국에서는 HCFC류 발포제에 대한 규제도 이미 시작된 상태에 있다. CFC와 HCFC를 대체하는 제 3세대 발포제를 이용한 폴리우레탄 발포체 관련 연구는 크게 미국과 유럽으로 나뉘어 연구되고 있다. 북미 지역에서는 대체 발포제로 Sovay와 Honeywell에서 개발한 불화탄화수소(HFC)류를 이용한 대체 발포제 시스템 개발 연구가 주로 진행중이며,^{12,13} 유럽에서는 주로 펜탄류나 물 등을 이용한 발포 시스템에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁴⁻¹⁶ 반면, 국내의 폴리우레탄 발포체의 대체 발포제에 대한 연구 및 개발 수준은 미미한 상태에 있고, 발포제로 물을 이용하여 제조한 폴리우레탄 발포체의 기초적인 특성에 대한 실험을 수행한 정도 수준이다.^{17,18}

폴리우레탄 발포체 중에서 반경질 폴리우레탄 발포체는 주로 자동차 내장용으로 많이 쓰이고 있으며, 반경질과 연질을 구분 짓는 경계는 명확하지는 않으나 반경질 발포체는 열린 셀 구조가 주류를 이루며 자체적으로 스킨층은 형성되지 않고, 다른 여러 물질의 표면과의 접착성이 뛰어나다. 고무는 반발 탄성을 갖지만, 반경질 폴리우레탄 발포체는 반발 탄성을 갖지 않고 에너지를 분산을 흡수시켜 서서히 원상태로 복원시키는 충격 흡수성이 뛰어나다.¹⁹

본 연구에서는 폴리올과 이소시아네이트, 발포제, 촉매, 유화제의 함량과 공정 및 실험 변수를 고정시켰으며, 반경질 폴리우레탄 발포체의 제조시 사슬 연장제와 무기 충전제의 종류와 함량비를 달리하면서 모듈러스, 인장 강도, 압축 강도, 경도의 물성 변화와 전자현미경을 통해

셀의 크기 변화와 무기 충전제의 분포도를 관찰하였다.

실 험

시약 및 재료. 폴리우레탄 발포체 제조에 사용된 폴리올은 Table 1에 표시한 동성화학 제품으로 AA+EG/DEG 구조로 되어 있으며, 작용기가 2개인 폴리에스터($M_w=1500\sim2000$) 타입을 정제하지 않고 90도 진공 오븐에서 24시간 동안 수분을 제거한 후 사용하였다. 디이소시아네이트는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(pure-MDI)로서 BASF의 Lupranate MS 제품을 사용하였고, NCO의 함량은 29.2%를 나타내었다. 계면활성제는 실리콘 공중합체인 Wittco사의 B612를 사용하였고, 촉매는 Air Product사의 아민계 촉매와 Aldrich사의 금속계 촉매를 사용하였고, 발포제로는 CFC나 HCFC 대신 물을 사용하였다. 사슬 연장제는 DEAJUNG사의 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 부탄디올 제품을 사용하였다. 무기 충전제인 실리카-1은 테구사($SiO_2=98\%$, particle size=12 nm), 실리카-2는 동양제철화학($SiO_2=98\%$, particle size=5 μm)를 사용하였고, 탈크-1($SiO_2=63.4\%$, particle size=6 μm)과 탈크-2($SiO_2=63.4\%$, particle size=12 μm)는 KOCH사의 제품을 사용하였다.

프리폴리머와 폴리올 프리믹스 제조. NCO 함량이 29.2%인 pure-MDI와 폴리에스터 타입의 폴리올($M_w=1500\sim2000$)을 이용하여 60~70도의 질소하에서 6시간 동안 반응시켜 NCO 함량이 15~20%인 프리폴리머를 합성하였다. 폴리올 프리믹스는 폴리올에 촉매, 유화제, 물을 첨가하여 교반기로 2000 rpm으로 10초간 교반시켜 제조하였으며, 배합비를 Table 1에 나타내었다.

사슬 연장제의 종류와 함량에 따른 시편 제작. 폴리올 프리믹스에 사슬 연장제인 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 부탄디올을 5, 7, 10 wt% 각각 첨가하여 교반기로 2000 rpm으로 10초간 교반시켜 준비하였다. 먼저 종이컵에 폴리올 프리믹스를 개량해서 넣은 다음, NCO 함량이 20%인 프리폴리머를 첨가하여 교반기로 6000 rpm으로

Table 1. Formulation for the Preparation of Polyurethane Foam

Prepolymer	Isocyanates		Polyester type		NCO%	Vis(cps/40 °C)
	Pure-MDI	AA+DEG or AA+EG/BG	$M_w:1500\sim2000$			
Polyol premix	Components		Type		Range (wt%)	
	Ester type polyols	AA+DEG or AA+EG/BG	$M_w:1500\sim2000$		90~95	
	Chain Extender		EG, DEG, BG		5~10	
	Catalysts		Amine		0.5~1.0	
	Surfactants		Metalic		0.05~0.2	
	Blowing agent		Silicone		0~0.3	
Mix ratio/Conditions			Polyols	Isocyanates	Hardness	Density
	Ratio		100 g	75~85		
	Comp. Temp.		35±5 °C			
	Mold Temp.		40±5 °C		65±5	700±50
	Cream Time		8~10 sec		Shore A	Kg/m ³
	Rising Time		65~75 sec			
Demold Time		6~8 min				

로 10초간 교반시킨 후에 시편 제작 몰드에 부어서 6~8분 동안 발포시켜 160×200×3 mm 크기의 시트를 제작하였다. 또한, 사슬 연장제를 첨가하지 않은 폴리를 프리믹스도 사슬 연장제에 의한 물성 변화를 비교 분석하기 위해 위와 같은 동일한 방법으로 같은 크기의 시트를 제작하였다.

무기 충전제의 종류와 함량에 따른 시편 제작. 폴리를 프리믹스에 사슬 연장제인 에틸렌 글리콜을 10 wt% 첨가한 후 무기 충전제인 실리카-1, 2와 탈크-1, 2를 0.5, 0.75, 1 wt%씩 각각 혼합하여 교반기로 2000 rpm으로 30초간 교반시켜 준비하였다. 먼저 종이컵에 폴리를 프리믹스를 개량해서 넣은 다음, NCO 함량이 20%인 프리폴리머를 첨가하여 교반기로 6000 rpm으로 10초간 교반시킨 후에 시편 제작 몰드에 부어서 6~8분 동안 발포시켜 160×200×3 mm 크기의 시트를 제작하였다. 또한, 무기 충전제를 첨가하지 않은 폴리를 프리믹스도 무기 충전제에 의한 물성 변화를 비교 분석하기 위해 위와 같은 동일한 방법으로 같은 크기의 시트를 제작하였다.

측정 및 분석 방법. 폴리를 프리믹스에 사슬 연장제와 무기 충전제를 첨가해 발포시켜 제조한 시편의 인장 강도를 측정하기 위해 먼저 KS M 6782의 표준 시편인 아령 5호형으로 제작한 인장 시편 절단기를 이용하여 시편을 채취하였다. 실험 조건은 작동 범위가 10 mm, 인장 속도는 500±50 mm/min로 시편이 끊어질 때까지의 최대 인장 강도 값을 측정하였다. 압축 강도 시험에 사용한 시편은 KS M ISO 844 규격의 표준 시편인 100×100×3 mm으로 채취하였고, 실험 조건은 하중 속도를 20±2 mm/min로 하여 50 kgf 가했을 때까지의 변화를 측정하였다. 두 가지 시험 모두 INSTRON사의 5565를 이용하여 측정하였다. 경도 변화는 shore A 타입의 ASKER (KOBUN SHI KEIKI Co., Ltd.) 경도계를 사용하여 측정하였으며, 사슬 연장제인 에틸렌 글리콜의 함량에 따라 제조한 시편과 무기 충전제 4가지에 따라 제조한 시편을 액체 질소를 이용하여 동결시킨 후 금으로 코팅하여 셀의 크기와 분포도 그리고 무기 충전제의 분산도를 FESEM I (JSM6700F, JEOL, Tokyo, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

결과 및 토론

사슬 연장제의 종류와 함량에 따른 인장 강도 변화. Figure 1은 사슬 연장제의 종류와 함량에 따른 인장 강도 결과를 나타낸 것으로 디에틸렌 글리콜 10%를 제외하고는 에틸렌 글리콜과 부탄디올을 7%

이상 사용했을 때 인장 강도 값이 증가하는 것을 알 수 있다. 디에틸렌 글리콜은 구조상 중간의 산소의 영향으로 chain segment의 rotation이 용이해져 물성이 저하된 것으로 판단되며, 10% 사용시는 함량의 증가로 인해 가교 밀도가 높아져 사슬 연장제를 사용하지 않은 시편보다 조금 높게 나타났다.

에틸렌 글리콜의 함량에 따른 셀 구조 변화. 에틸렌 글리콜의 함량 증가에 의한 발포체의 구조 변화를 SEM으로 관찰하여 확인한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 에틸렌 글리콜의 함량이 증가함에 따라 초기 젤화속도가 빨라져 셀이 형성되기 전에 경화되어 셀의 크기가 작아진 것을 볼 수 있다. 초기에 용액 상태로 존재하는 반경질 폴리우레탄 폼 용액에 짧은 분자인 에틸렌 글리콜이 첨가됨으로 인하여 초기에 반응이 크게 일어나며, 가교도가 높아진 것이다. 따라서, 에틸렌 글리콜의 함량이 증가하면 가교 밀도가 높아지기 때문에 Figure 1에서 보듯이 인장 강도같은 기계적 성질은 증가하게 된다. 초기에 에틸렌 글리콜의 함량 증가에 의하여 점도는 시간에 따라서 높아지며, Figure 2(b),(c)와 같이 더 작은 셀을 형성한다.

무기 충전제의 종류와 함량에 따른 인장 강도 변화. 사슬 연장제 중에서 인장 강도 값이 가장 높게 나타난 에틸렌 글리콜 10%를 배합시스템에 도입하여 폴리를 프리믹스를 제조하고, 무기 충전제로 실리카계 2종류와 탈크계 2종류를 0.5, 0.75, 1 wt% 혼합하여 프리폴리머와 발포시켜 제조한 시편의 인장 강도 결과를 Figure 3에 나타내었다. 시료의 형태가 동일하게 주어지면 모듈러스가 클수록 같은

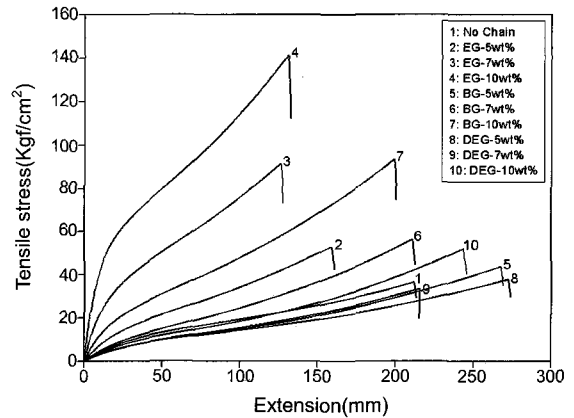


Figure 1. Change of tensile stress by chain extenders.

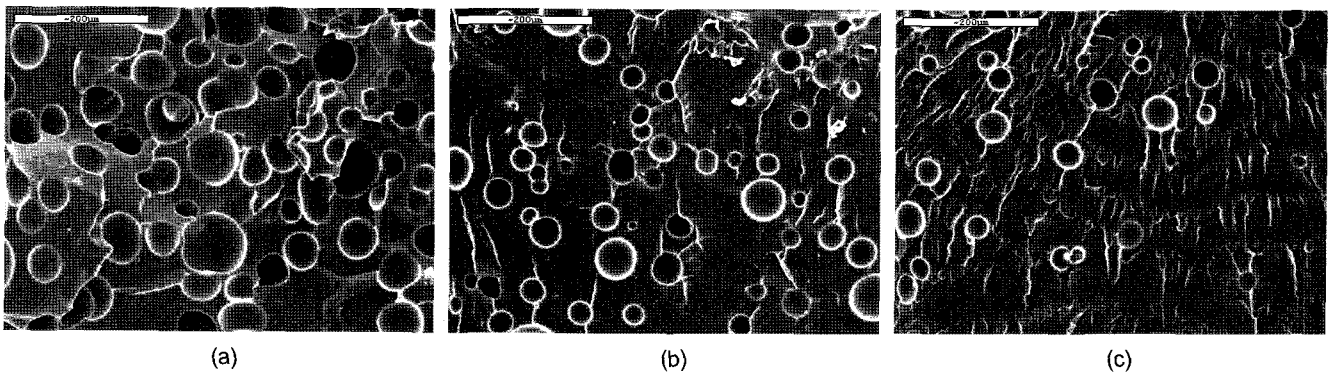


Figure 2. Change of cell structure by contents of ethylene glycol(EG): (a) EG=5 wt%; (b) EG=7 wt%; (c) EG=10 wt%.

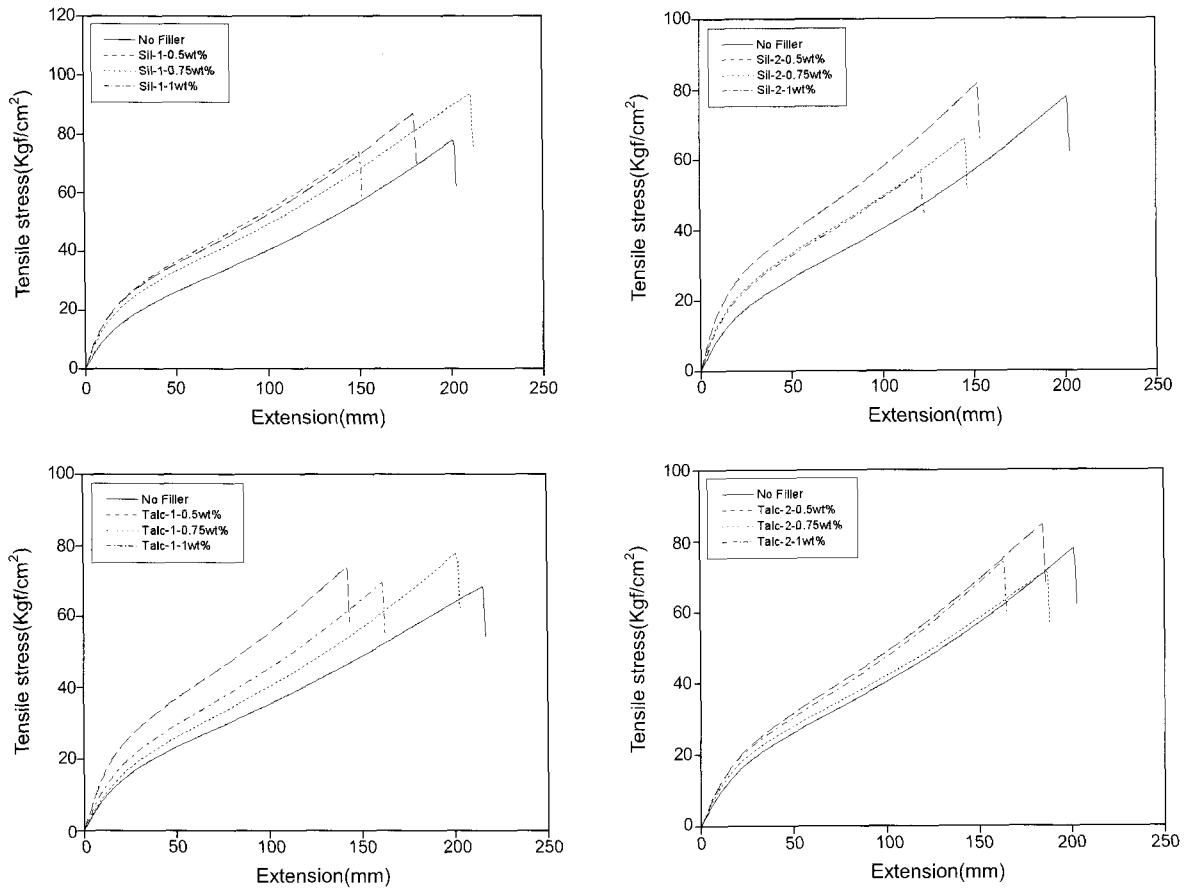


Figure 3. Change of tensile stress by kind and content of inorganic fillers.

양을 변형하는데 보다 더 큰 힘이 필요하지만 충전제의 함량을 달리 한 시편들은 각기 다양한 경향을 나타내고 있다. 실리카-1($\text{SiO}_2=98\%$, particle size=12 nm)을 사용한 시편은 대체적으로 실리카-1을 사용하지 않은 시편에 비해 모듈러스 값이 높아 결과적으로 인장 강도가 높게 나타났다. 실리카-1의 함량에 따라 모듈러스 차이는 작지만 인장 강도는 각기 다른 경향을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 특히 중간값인 0.75 wt%를 사용했을 때 인장 강도 값이 가장 높게 나타났는데, 이는 0.5 wt% 시편이 0.75 wt% 시편보다 분산도는 좋으나 양이 적기 때문에 기계적 물성을 높이지 못해 인장 강도 값이 낮게 나온 것으로 생각되며, 1 wt%는 점도가 급격히 상승하면서 분산도가 낮아져 0.75 wt% 시편보다 인장 강도 값이 낮게 나타난 것으로 판단된다. 실리카-2($\text{SiO}_2=98\%$, particle size=5 μm)를 사용한 시편도 실리카-1을 사용한 시편과 마찬가지로 사용하지 않은 시편에 비해 모듈러스 값은 높게 나타났으며, 0.5 wt% 시편의 인장 강도 값이 가장 높게 나타났다. 그러나, 실리카-2의 0.75, 1 wt% 시편은 0.5 wt% 시편에 비해 첨가한 양이 증가하면서 혼합액의 점도가 증가하여 분산도가 낮아져 실리카-2를 사용하지 않은 시편보다 인장 강도 값이 낮게 나타났다. 또한, 실리카-2의 입자 크기가 실리카-1에 비해 크기 때문에 혼합시 분산도가 낮아져 전반적으로 인장 강도 값이 낮게 나타낸 것으로 판단된다. 탈크-1($\text{SiO}_2=63.4\%$, particle size=6 μm)을 사용한 시편의 경우도 사용하지 않은 시편에 비해 모듈러스와 인장 강도 값이 높게 나타났고, 특히 첨가된 양의 중간

값인 0.75 wt% 시편의 인장 강도 값이 가장 높았다. 탈크-2($\text{SiO}_2=63.4\%$, particle size=12 μm)를 사용한 시편은 입자 크기가 다른 충전제에 비해서 가장 크기 때문에 사용하지 않은 시편에 비해 모듈러스 값의 증가 폭이 작게 나타났고, 인장 강도 값의 차이도 크지 않다. 실리카-1,2와 탈크-1,2를 사용하였을 경우 각각의 시편마다 차이는 나타나지만 사용하지 않은 시편에 비해 전체적으로 물성을 높이는 효과를 나타내어 모듈러스와 인장 강도 값이 향상되는 것을 알 수 있다. 또한, 실리카와 탈크 시편의 결과값이 다르게 나타나는 이유는 입자 크기, SiO_2 함량, 그리고 분산도의 차이에서 생긴 것으로 판단된다. 무기 충전제의 종류에 따른 압축 강도 변화. Figure 4는 무기 충전제 4종류(0.75 wt%)와 충전제를 사용하지 않은 시편의 압축 강도 결과를 나타낸 것이다. 무기 충전제를 사용했을 경우 압축 강도와 압축 변위가 증가하는 것을 알 수 있으며, 특히 탈크-2 시편의 값이 가장 높게 나타났다. 금형 온도를 고정하더라도 발포시 금형 내부에서 발생하는 발열 반응의 온도가 다른 충전제를 사용한 시편에 비해 가장 낮아 스킨층이 두껍게 형성되어 초기에 압력이 느리게 걸리고 그로 인해 압력 변위도 커진 것으로 판단된다. 따라서, 무기 충전제를 사용하게 되면 발열 반응 온도를 낮추는 효과를 가져와 무기 충전제를 사용하지 않은 시편에 비해 스킨층 형성이 더 잘 되기 때문에 초기 압축 변위는 길어 지고 최대 압축 강도는 커지는 경향을 보인 것으로 생각된다. 무기 충전제의 종류와 함량에 따른 경도 변화. 무기 충전제 4종류의 함량비를 변화시킨 시편과 충전제를 사용하지 않은 시편의 경도 변화

를 Figure 5에 나타내었다. 무기 충전제 첨가시 사용하지 않은 시편에 비해 모든 시편의 경도가 증가하였고, 0.5, 0.75 wt% 사용시 각각의 충전제 종류에 따라 약간의 차이를 보이고 있지만 함량이 1 wt%로 증가하면서 충전제의 종류에 따라서는 차이가 거의 없는 것을 알 수 있다.

무기 충전제의 종류에 따른 분산도 관찰. 무기 충전제의 종류에 의한 발포체의 구조 변화와 분산도를 SEM으로 관찰한 결과를 Figure 6에 나타내었다. 무기 충전제의 입자 크기가 아주 작기 때문에 SEM 시편을 상온에서 채취하게 되면 관찰하기가 어렵다. 따라서, 액체 질소를 이용하여 동결시킨 시편을 금으로 코팅하여 절단시킨 후, 무기 충전제의 분산도를 관찰하였다. 무기 충전제의 종류에 따라

셀 구조의 크기는 거의 변화가 없고, 발포체 내부의 무기 충전제의 분산도는 탈크-2에 비해 입자 크기가 작은 실리카-1,2와 탈크-1이 높은 것을 알 수 있다.

결론

반경질 폴리우레탄 발포체의 물성에 대한 시슬 연장제와 무기 충전제의 영향에 관한 연구 수행으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 폴리우레탄 발포체는 에틸렌 글리콜과 부탄디올을 각각 5, 7, 10 wt% 첨가하면 함량비에 따라 가교 밀도가 높아져 인장 강도가 증가하고, 디에틸렌 글리콜은 구조내의 산소 영향으로 가교 밀도가 낮아져 인장 강도가 낮아진다.

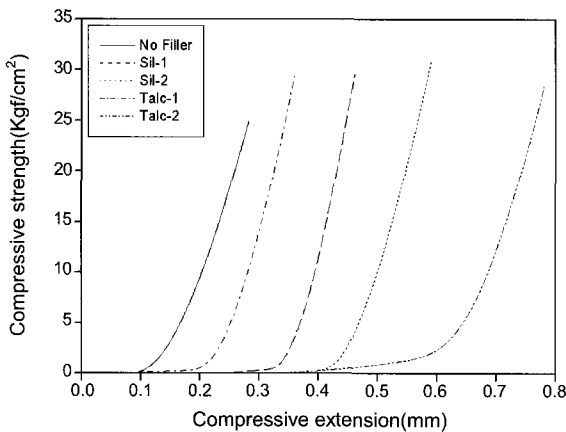


Figure 4. Change of compression strength by kind of inorganic fillers.

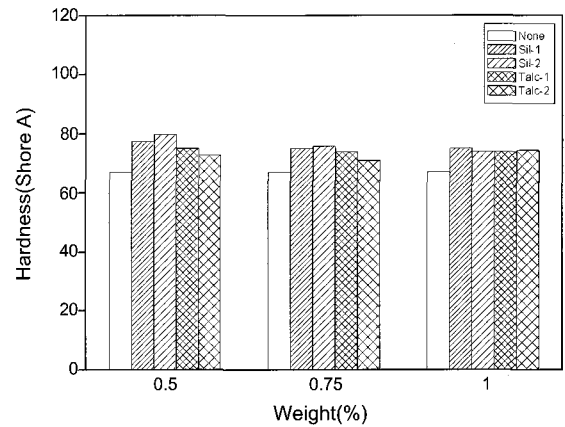


Figure 5. Change of hardness by kind and content of inorganic fillers.

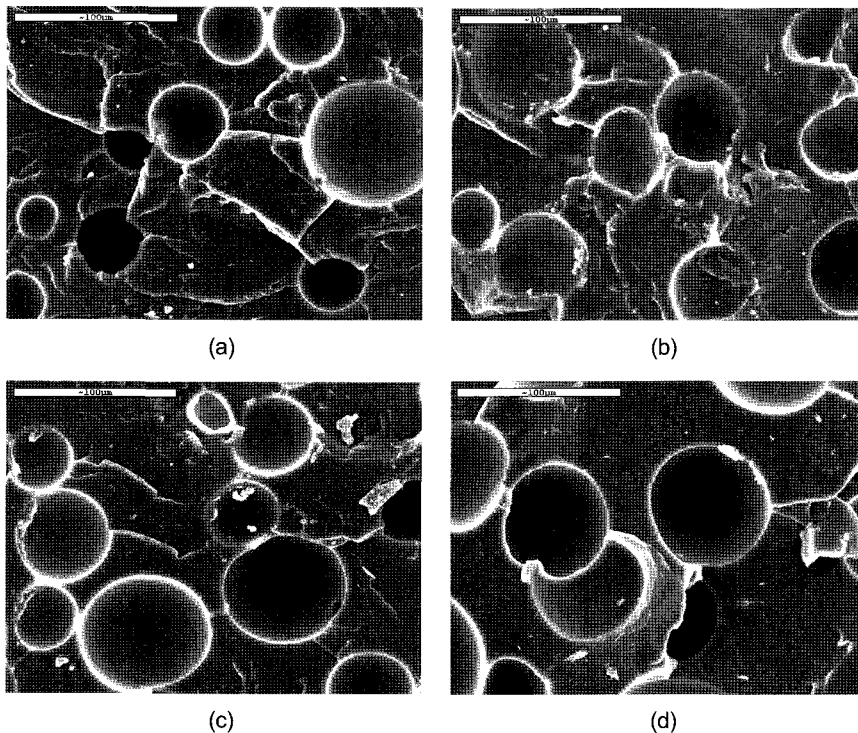


Figure 6. Change of distribution by kind of inorganic fillers: (a) Silica-1; (b) Silica-2; (c) Talc-1; (d) Talc-2.

- 2) 에틸렌 글리콜의 함량이 증가함에 따라 빠른 반응성을 나타내어 셀이 형성되기 전에 경화되어 셀의 크기가 작아지는 것을 알 수 있다.
- 3) 무기 충전제의 첨가시 폴리우레탄 발포체의 모듈러스, 인장 강도, 압축 강도가 증가하는 것을 알 수 있으며, 발포체의 경도는 종류와 함량에 따라 다른 경향을 나타냈다.
- 4) 무기 충전제의 종류에 따른 발포체 내부의 SEM 측정시 셀 구조의 크기는 거의 변화가 없고, 탈크-2에 비해 입자 크기가 작은 실리카-1,2와 탈크-1의 분산도가 높은 것을 알 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 보건복지가족부 보건의료기술연구개발사업 (과제 번호 : A084243)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 표합니다.

참 고 문 헌

1. K. M. Jung, *Lucky Polym. Technol.*, **23**, 10 (1992).
2. D. Klemper and K. C. Frisch, *Handbook of Polymeric Foams and Foam*, New York, p.253 (1991).
3. M. A. Rodriguez-Perez, O. Alonso, A. Duijsens, and J. A. De Saja, *J. Polym. Sci. Part B*, **36**, 2587 (1998).
4. B. M. Walker, *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, Marcel Dekker Inc., New York, 1982.
5. S. Youn, *Poly. Technology Industry*, **4**, 23 (1996).
6. L. J. Gibson and M. F. Ashby, *Cellular Solids*, Pergamon Press, Oxford, 1998.
7. G. L. A. Sims and W. Khunniteekool, *Cell. Polym.*, **15**, 1 (1996).
8. G. L. A. Sims and W. Khunniteekool, *Cell. Polym.*, **15**, 14 (1996).
9. G. L. A. Sims and W. Sirithongtaworn, *Cellular Polymer III*, RAPRA Coventry, Paper 23, April (1995).
10. S. A. Baser and D. V. Khakhar, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 642 (1994).
11. M. Ravey and Eli M. Pearce, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 47 (1997).
12. J. Sharpe, D. MacArthur, M. Liu, T. Kollie, R. Graves, and R. Handriks, *J. Cell. Plast.*, **31**, 313 (1995).
13. T. L. Fishback and C. J. Reichel, *J. Cell. Plast.*, **30**, 84 (1994).
14. O. Volkert, *Adv. Urethane Sci. Tech.*, **13**, 53 (1996).
15. J. A. Creazzo, H. S. Hammel, K. J. Cicalo, and P. Schindler, *J. Cell. Plast.*, **31**, 154 (1995).
16. O. Volkert, *J. Cell. Plast.*, **31**, 210 (1995).
17. W. J. Seo, H. C. Jung, Y. H. Kim, W. N. Kim, K. H. Choe, Y. B. Lee, and S. H. Choi, *Polymer(Korea)*, **26**, 185 (2002).
18. W. S. Baek and K. Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **25**, 528 (2001).
19. <http://www.kmci.co.kr/UploadFile/Ts/ts3.pdf>.