

경질 폴리우레탄 폼 제조에 있어서 촉매와 이소시아네이트가 미치는 영향

김효주, 권순관, 최건형*, 이영범*, 김우년**, 김상범
경기대학교 화학공학과
한국가스공사 연구개발원*
고려대학교 화학공학과**

Effect of Catalysts and NCO index on Synthesis of Rigid Polyurethane Foam

H. J. Kim, S. K. Kwon, K. H. Choe*, Y. B. Lee*, W. N. Kim**, S. B. Kim
Department of Chemical Engineering, Kyonggi University
Korea Gas Corporation, R & D.Center*
Department of Chemical Engineering, Korea University**

1. 서론

1937년 Otto Bayer에 의해 폴리올과 두 개의 관능기를 가지고 있는 이소시아네이트의 반응으로 폴리우레탄을 상업적으로 개발한 이후로, 현재 폴리우레탄은 각종 산업 분야에서 광범위하게 사용되고 있다[1, 2].

그 중에서도 경질 폴리우레탄 폼은 현재 생산되는 단열재중 가장 우수한 소재로서 다른 합성수지에 비해 뛰어난 가공성을 가진다. 특히 열전도도가 극히 적기 때문에 제품 성형 시 단열재의 두께를 줄일 수 있어, 제품 가격 및 중량을 감소시킬 수 있다[3-6].

폴리우레탄 제품의 생산성은 공정시간에 따라 달라지므로 반응속도가 중요하게 된다. 폴리우레탄 폼의 합성에서는 수지화 반응을 촉진시키는 tin계 촉매와 수지화 반응과 포화반응을 동시에 촉진시키는 아민계열의 촉매를 사용하고 있다. 보편적으로 사용되고 있는 아민 계열의 촉매는 이소시아네이트와 활성 수소 화합물 두 가지 모두에서 촉매작용을 할 수 있다. 따라서 아민 계 촉매는 폼의 발열 반응을 더욱 활성화시킬 수 있고, 발포제에 의한 기체 발생을 촉진시키는 역할을 할 수가 있다. 발포 과정에서 이러한 기체 발생의 촉진은 폼에서 좀더 미세한 기공을 형성하는 역할을 할 수 있다. 현재 다양한 촉매로부터 폼의 물성을 최적화 하려는 연구는 많은 연구자들에 의해 진행이 되었지만, 촉매의 종류와 함유량을 변화시켜 발포 거동을 달리하면서 제조된 경질 폴리우레탄 폼의 물성을 체계적으로 고찰 한 연구는 보고된 바가 없다.

이소시아네이트는 반응성이 매우 크며 특히 활성수소를 가지고 있는 화합물들과 쉽게 반응하는 물질로서, 알코올 이외에 amine, amide, urea, urethane, water, carboxylic acid, epoxide등과 반응하게 된다. 또한 이소시아네이트는 우레탄 및 우레아와 반응하거나 과량의 이소시아네이트 사이의 반응으로 알로파네이트와 뷰렛, 이소시아누레이트를 형성하여 가교도의 상승과 기계적 강도를 증가시키는 역할을 한다. 이러한 가교도의 증가로 인하여 반응물의 점도가 상승되고 흐름성이 감소하며, 상대적인 hard segment의 증가로 인하여 폴리우레탄 폼의 friability가 증가하게 된다. 폴리우레탄 폼의 제조시 이소시아네이트의 양이 증가하면 발포된 폼에서 이소시아네이트와 같은 trimer의 함유량이 높아지게 된다. 그리하여 이소시아네이트의 첨가량은 폴리우레탄의 물성을 결정하는 중요한 인자가 된다.

본 연구에서는 아민계 촉매인 pentamethyl diethylene triamine(PC-5), 33% triethylenediamine + 67% dipropylene glycol(33LV), dimethylcyclohexylamine(PC-8)을 사용하여 폴리우레탄 폼의 제조시, 폼의 반응온도 profile과 반응속도 등을 조사하여 촉매의 양과 종류가 폼의 발포거동에 미치는 영향을 조사하였으며, 발포 거동에 따른 폼의 기공의 크기 변화를 관찰하여 폼의 기공 크기

와 기계적인 물성과의 관계를 고찰하였다. 또한 NCO index를 달리하고, 기존의 우레탄 형성을 촉진하는 촉매와 trimer의 함유량을 증가시키는 삼량화 촉진 촉매를 각각 사용하여 경질 폴리우레탄폼의 물성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 이론

2.1 반응 메카니즘

polyurethane 형성은 다음과 같은 일련의 반응을 수반한다. 그림 1(a)에 나타난 polyol과 isocyanate의 반응을 통하여 형성되는 폴리우레탄은 폼을 유연하게 하며, 그림 1(c)에 나타난 물과 isocyanate의 반응을 통하여 화학적 발포제인 CO₂가 발생하며, 이때 형성되는 폴리우레아는 폼의 강도를 부여하는 특징을 가진다. 그림 1(b)와 (d)에서와 같은 가교 반응역시 폼의 강도를 부여하는 역할을 한다. 그림 1(e)에 나타난것처럼 과량의 isocyanate가 반응하여 isocyanurate를 형성하여 폼의 강도를 부여하는 역할을 한다.

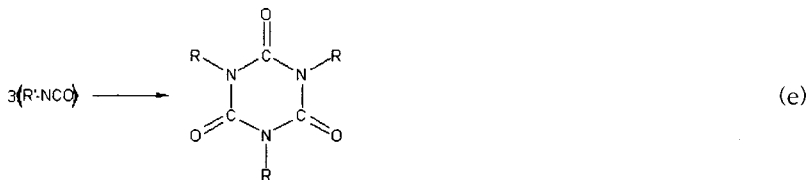
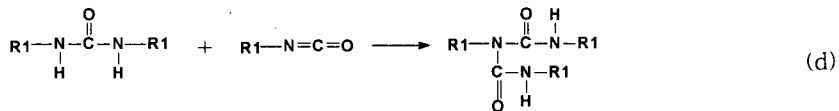
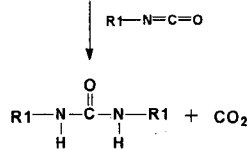
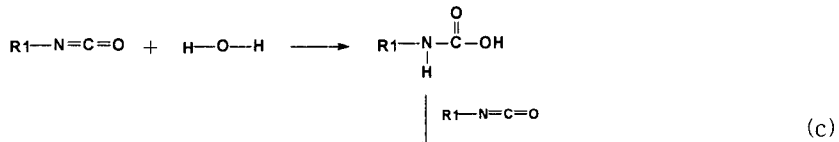
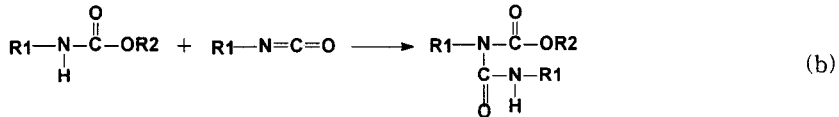
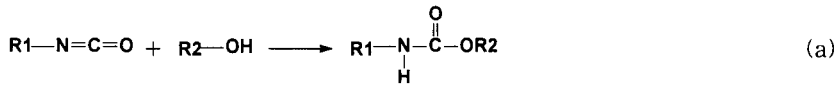


Figure 1. Synthesis of polyurethane

2.2 촉매

폴리우레탄에서 촉매의 반응은 이소시아네이트와 알콜, 아민, 물 등의 활성수소를 포함하고 있는 물질사이에서 일어나며, 사용되는 촉매는 크게 tin계 촉매와 3차 아민 계 촉매가 이용되고 있다. tin계 촉매는 주로 수지 화 반응을 하게 되어 겔 화 촉진 촉매로 이용되며, 과량 사용할 경우에는 발포체의 수축이 발생한다. 3차 아민 촉매는 수지 화 반응과 포화반응 모두를 촉진할 수 있다. 특히 아민계 촉매는 염기성을 증가시켜 반응을 활성화시킬 수 있고, 아민계 촉매가 가진 입체적인 장애도 촉매 작용 시 중요한 역할을 할 수가 있다[2]. 일반적인 아민계 촉매가 우레탄을 형성할 때의 반응 메카니즘을 그림 2에 나타내었다.

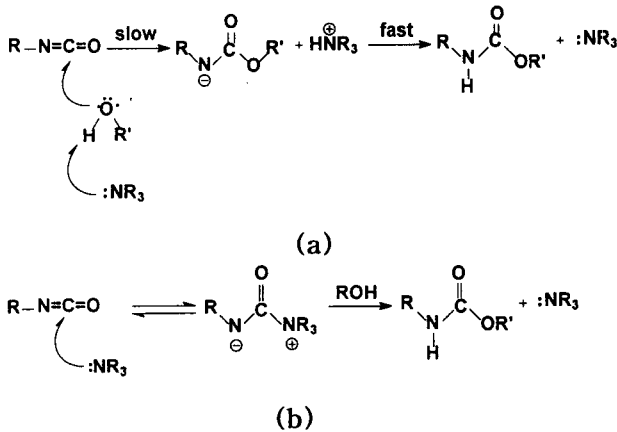


Figure 2. The mechanism of amine catalysis : (a)Activated alcohol mechanism,
(b)Activated isocyanate mechanism

그림 2 (a)는 아민이 알콜을 먼저 활성화시키는 반응으로 아민에 의해 활성화된 알콜이 이소시아네이트와 반응하여 우레탄을 형성하는 반응이다. 반대로 그림 2 (b)는 아민이 이소시아네이트의 극성 카르보닐기의 탄소를 먼저 공격한 후 알콜과 반응하여 우레탄을 형성하는 과정이다. 이와 같이 아민 계 촉매는 이소시아네이트와 활성수소 화합물 모두에서 촉매 반응을 할 수 있다. 폴리우레탄의 촉매 분야에서는 겔화 반응과 발포반응을 동시에 수행할 수 있는 촉매의 연구가 많이 진행되어 왔다[7]. 그림3(a)는 33LV로 겔화 촉매이며, (b)는 PC-8로 겔화와 발포를 동시에 촉진하는 촉매이고, (c)의 PC-5의 경우는 발포촉진 촉매이다.

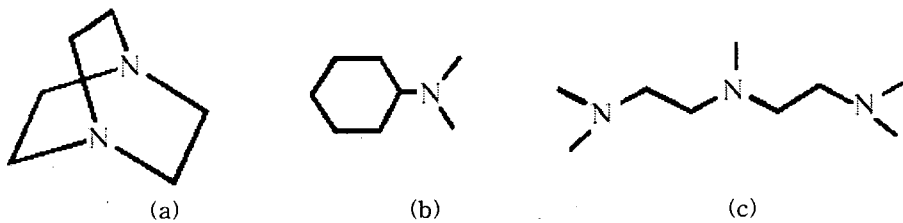


Figure 3. The structure of catalvsts : (a)33LV. (b)PC-8. (c)PC-5

2.3 이소시아네이트

이소시아네이트는 크게 TDI와 MDI로 나눌 수 있으며 각각의 특징은 아래와 같다. TDI계 이소시아네이트는 ① 저온에서도 결정이 석출되지 않으며 ② 반응원액의 유동성이 좋고 발포체의 압축강도가 크고 저밀도에 있어서 저온치수 안정성이 좋은 장점이 있다. MDI계 이소시아네이트는 ① 증기압이 낮고 ② 경화시간의 단축이 용이하며 ③ 난연화 경향이 있으며 ④ 표재와의 접착력이 증가하는 장점이 있다. TDI는 이소시아네이트기의 함량(48%)이 높고 발열이 많기 때문에 경질 발포체의 제조에 어려움이 많으므로 주로 MDI계통의 이소시아네이트를 사용하여 경질 발포체를 제조한다. MDI계통의 이소시아네이트에는 pure-MDI와 crude MDI(polymeric MDI, PMDI)(그림 4), 변성 MDI로 나눌수 있으며 PMDI는 벤젠고리의 갯수에 따라 3핵체, 4핵체 등으로 나눈다. PMDI는 벤젠기의 수에 따라 여러 종류가 있으며 벤젠의 수가 많을수록 점도와 강도가 증가하게 된다.

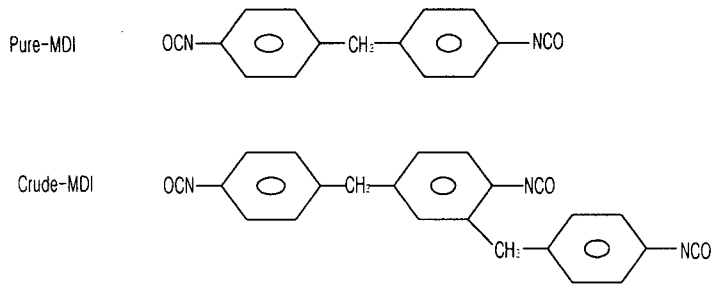


Figure 4. Chemical structure of pure-MDI and crude-MDI

3. 실험

3.1 시약

폴리우레탄 폼 합성에 사용한 폴리올은 작용기가 4이고 OH value가 400인 pentaerythritol을 기초로 한 폴리에테르 폴리올과 작용기가 4.5이고 OH value가 450인 폴리에테르 폴리올을 사용하였고, 이소시아네이트는 BASF사의 NCO%가 31±0.5%인 polymeric MDI를 사용하였다. 계면활성제는 실리콘계 계면활성제로서 Goldschmidt사의 B-8404를 사용하였으며 발포제로는 HCFC-141b와 HFC-365mfc를 사용하였다. 또한 촉매는 Air products사의 dimethylcyclohexylamine(PC-8), 33% triethylenediamine + 67% dipropylene glycol(33LV), pentamethyl diethylene triamine(PC-5), trimethylammonium in dipropylene glycol(Dabco TMR-2)을 각각 사용하였다.

3.2 합성

3.2.1. 촉매의 종류와 양을 달리한 경질 폴리우레탄 폼의 합성

MDI를 제외한 폴리올과 각종 첨가제를 넣은 B액을 충분히 혼합하여 상온에서 보관하였다. 2L 컵에 제조된 B액을 투입한 후 이소시아네이트를 NCO index 110으로 계산하여 그 양만큼 투입하였고, 기계적 교반기로 30초 동안 교반 후 경질 폴리우레탄 폼을 제조하였다. B액 제조 시 각종 첨가제의 양은 폴리올 100part를 기준으로 증류수를 0.5pph(part per hundred of polyol in weight), 계면활성제를 1.5pph 투입하였으며 촉매의 양과 종류를 달리하여 B액을 제조하였다.

3.2.2. 이소시아네이트의 양을 달리한 경질 폴리우레탄 폼의 합성

MDI를 제외한 폴리올과 첨가제를 넣은 B액을 볼밀에서 섞어 상온에서 보관하고 2L 컵에 premixing한 B액을 투입한 후 NCO index를 100, 130, 150, 170으로 변화하여 이소시아네이트를 첨가하였다. 기계식 교반기를 이용하여 3000rpm으로 30초 동안 혼합한 후 반응속도를 측정하였다. B액 제조시 각종 첨가제의 양은 폴리올 100part를 기준으로 증류수를 0.5pph (part per hundred of polyol in weight), 계면활성제를 1.6pph 투입하였으며, NCO index에 따른 영향만을 연구하기 위하여 발포제의 양을 조절하여 경질 폴리우레탄 폼의 밀도를 93kg/m³으로 균일하게 하였으며, 촉매의 종류를 달리하여 B액을 제조하였다.

폼을 제조한 후 70℃ 오븐에서 24시간, 5일, 10일동안 보관하여 노화시간에 따른 각각의 경질 폴리우레탄 폼의 물성을 측정하였다.

Table 1. Formulation for HCFC-141b blown system

Formulation.(pph)	
Polyol	100
Blowing agent	3
Water	0.5
Surfactant	1.5
PMDI.	index = 110
Catalyst PC-5, 33LV, PC-8	0 / 0.5 / 1 / 1.5 / 2

Table 2. Formulation of various NCO index system

Formulation.(pph)	
Polyol (PUF 4~5-450)	100 g
Flame retardant (TCPP)	14 pph
Distilled water	0.5 pph
Surfactant (B-8404)	1.6 pph
Catalyst (PC-8, 33LV, TMR-2)	0.6 pph
Blowing agent (HFC-365mfc)	9.8, 10.6, 11.8, 13 pph
NCO Index (P-MDI, M-20R)	100, 130, 150, 170

Table 3. Reference Data of Raw Materials

Raw material	상품명	Sample code	Functionality	Viscosity (25°C, cPs)	OH-Value (KOHmg/g)	Maker
Pentaerythritol base polyether polyol	KFT-103	PUF 4-400	4	1,750	400	한국폴리올
Sucrose/glycerin base polyether polyol	RP-6455	PUF 4~5-450	8	5,000	420	한국폴리올
Silicone copolymer	B-8404					Goldschmidt, Hopewell, VA
pentamethyldiethylene triamine	PC-5					Air Products
33% triethylenediamine + 67% dipropylene glycol	33-LV					
Dimethylcyclohexylamine	PC-8					
Polymeric diphenylmethane diisocyanate	M20R		NCO% = 31%			금호미쓰이화학
Blowig agent			HCFC-141b			
			HFC-365mfc			Solvay

3.3 분석

합성한 폴리우레탄 폼은 Instron사의 Universal Testing Machine (UTM) SeriesVI 모델을 이용하여 압축 실험을 하였다. 시편의 크기는 50mm(L) × 50mm(W) × 50mm(T), crosshead movement는 5mm/min으로 하였다. 합성한 폴리우레탄 폼의 열적 성질을 측정하기 위해 TA instruments 사의 DSC(Differential Scanning Calorimeter) 2010을 사용하여 glass transition temperature(Tg)를 측정하였다. 또한 폴리우레탄 폼의 cell 구조를 관찰하기 위하여 Jeol사의 모

델 JSM-5200인 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscope ; SEM)을 사용하였으며, NCO 기의 잔류를 확인하기 위하여 Fourier transform infrared spectrometer (Jasco FT/IR-430)를 사용하였고, ASTM D-2126의 방법으로 노화가속화를 수행하였다.

4. 결론

4.1 촉매의 종류와 양에 따른 경질 폴리우레탄 폼의 물성 변화

4.1.1 촉매 양에 따른 반응속도, 밀도의 변화

표 4에서 보는바와 같이 PC-5를 촉매로 사용한 경우 G.T는 각각 222, 115, 78, 70초로 감소하였으며, 밀도는 104, 129, 158, 189kg/m³으로 증가하였다. 33LV의 경우도 PC-5와 마찬가지로 촉매의 양이 증가함에 따라 반응속도는 빨라지는 현상을 보였다. 그러나 밀도는 PC-8의 경우 촉매의 양이 0.5, 1.0, 1.5, 2.0pph일 때 125, 126, 126, 126kg/m³으로 촉매의 양에 따른 밀도의 변화는 거의 없는 것으로 나타났고, 33LV역시 촉매의 양이 변화함에 따라 밀도의 변화는 크게 나타나지 않았다. 촉매 함유량에 따른 밀도 변화에서 33LV나 PC-8과는 달리 PC-5의 경우 큰 밀도 변화를 보이고 있는데, 이는 PC-5의 경우, 초기 발열량과 반응온도가 다른 두 가지 촉매보다는 높아서 발포제로 사용한 HCFC-141b의 끓는점인 32℃보다 높기 때문이다. 따라서 높은 반응온도로 인해 발포제의 손실이 발생하였고, 발포제의 손실로 인해 충분한 발포가 일어나지 못하여 밀도가 많이 상승한 것으로 사료된다.

Table 4. Density and reactivity of polyurethane foam with different catalysts.

catalyst (pph)	PC-5			33LV			PC-8		
	밀도(kg/m ³)	C.T ^(a) (s)	G.T ^(b) (s)	밀도(kg/m ³)	C.T(s)	G.T(s)	밀도(kg/m ³)	C.T(s)	G.T(s)
0	119	300	1115	119	300	1115	119	300	1115
0.5	104	(c)	222	112	102	244	125	81	203
1.0	129	.	115	112	66	131	126	55	120
1.5	157	.	78	113	53	86	126	48	100
2.0	189	.	70	116	40	64	126	42	87

(a) : Cream time

(b) : Gel time

(c) : 반응속도가 빨라서 cream time 측정 안됨.

4.1.2 촉매 첨가량에 따른 반응온도 변화.

그림 5~7은 각각의 촉매의 양에 따른 반응온도를 나타낸 것이다. 세 가지 촉매 모두 촉매의 양이 증가함에 따라 반응온도는 상승함을 볼 수 있다.

PC-5의 경우 반응직후(60초 후)의 온도는 촉매의 양이 0.5, 1.0, 1.5, 2.0pph으로 증가함에 따라 36, 41, 48, 52℃, 33LV의 경우는 28, 34, 39, 41℃로 증가하였다. PC-5의 경우, 촉매의 양이 0.5pph인 경우를 제외하면 초기의 반응열이 HCFC-141b의 끓는점인 32℃보다 많이 높아 충분한 가교가 일어나기 전에 많은 발포제가 손실된 반면 33LV의 경우는 초기 반응열이 HCFC-141b의 끓는점과 유사하여 겔화 반응이 진행되는 동안 발포제가 손실되지 않았을 것으로 사료된다.

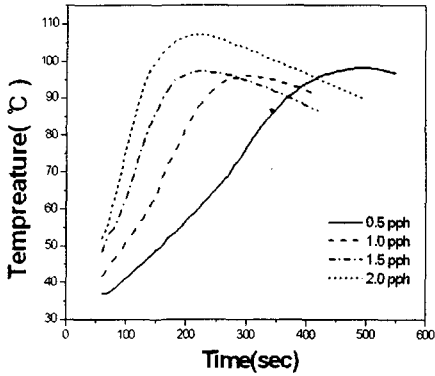


Fig 5. Temperature profile of PC-5 formulation

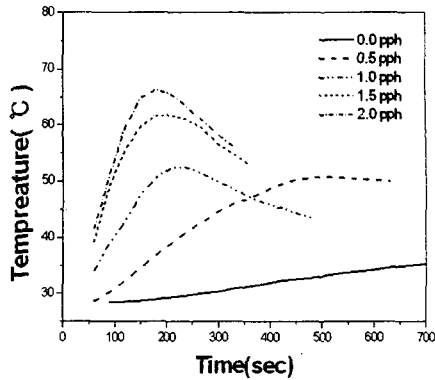


Fig 6. Temperature profile of 33LV formulation

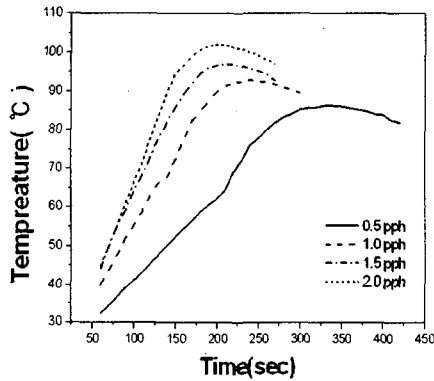


Fig 7. Temperature profile of PC-8 formulation

전체적인 반응온도의 크기는 33LV<PC-8<PC-5순으로 증가함을 알 수 있었다.

4.1.3 촉매의 첨가량에 따른 폼의 압축강도 및 cell morphology

그림 8~10은 각각의 촉매의 양에 따른 압축강도의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 압축강도는 밀도와 비례함을 볼 수 있다. 그림 8에서 PC-5의 첨가량이 증가함에 따라 밀도가 119-189kg/m³으로 증가하였는데 밀도 상승과 더불어 압축강도도 매우 많이 상승하였음을 알 수 있다. 즉, PC-5의 경우에는 촉매 양의 증가에 따른 초기 반응온도의 증가가 매우 빨라 발포제의 손실을 초래함으로써 밀도가 높아지게 되고, 따라서 압축강도도 밀도에 따라 증가한 것으로 볼 수 있다. 그러나 33LV와 PC-8은 그림 9, 10에서 보는 바와 같이 촉매 양이 증가함에 따라 밀도의 변화는 거의 없었음에도 불구하고 압축강도는 각각 23%, 7%정도 증가하였다. 이는 촉매의 양이 증가함에 따라 반응속도가 빨라져서 폼의 기공크기가 감소하였기 때문이다. 폼의 발포과정에서 반응열이 높아지고 반응속도가 빨라지게 되면 미세한 기포의 생성이 촉진된다. 폼에서 이러한 기공의 크기는 여러 가지 기계적 물성과 열적 성질에 영향을 줄 수 있다. 일반적으로 폴리우레탄 폼에서 기공

크기가 감소하면 폼의 열전도도는 낮아지게 된다[3]. 압축강도에 있어서도 이러한 작은 크기의 기공은 압축에 있어서 힘을 분산시키는 역할을 하게 된 것으로 판단되며, 따라서 폼의 압축 강도를 향상시킨 것으로 사료된다. 33LV나 PC-8의 경우, 밀도에 비해 압축강도가 미세하게 상승한 것은 이런 셀 크기의 감소로 인한 것으로 판단된다.

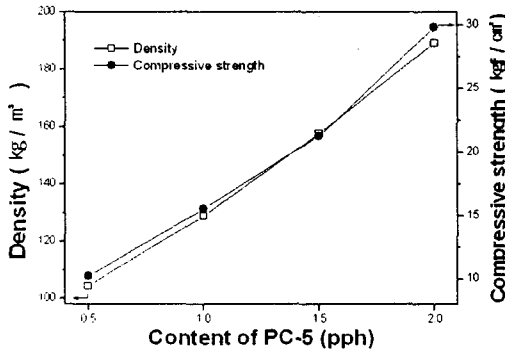


Figure 8. Foam density and compressive strength for PC-5 system.

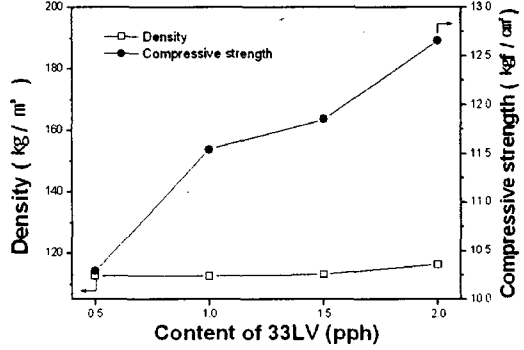


Figure 9. Foam density and compressive strength for 33LV system.

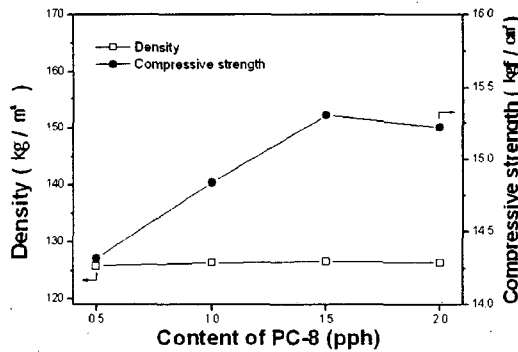


Figure 10. Foam density and compressive strength for PC-8 system.

이를 뒷받침하기 위해 폼의 기공 분포를 주사전자현미경을 통해 관찰하였고 이를 그림 11에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 촉매의 함유량이 증가하면 폼의 기공 크기는 감소함을 볼 수 있었다. 그림 11에서 33LV와 PC-8의 경우를 살펴보면, 촉매의 양이 0-2pph로 증가할수록 폼의 기공의 크기가 매우 작아지는 것을 볼 수 있었다. 따라서 PC-8과 33LV의 경우, 이러한 폼의 기공 크기의 감소로 인하여 압축강도가 밀도에 비해 증가 할 수 있었던 것으로 생각된다. PC-5의 경우도 촉매의 양이 첨가됨에 따라 폼의 기공 크기가 작아지고 있지만, 압축강도는 폼의 기공 크기보다는 밀도의 상승에 더욱 영향을 받은 것으로 사료된다.

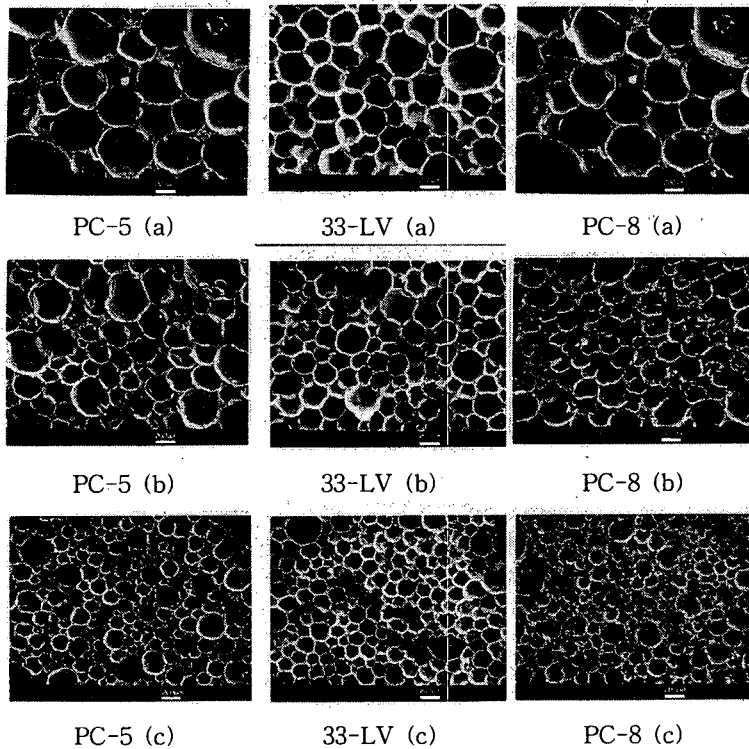


Fig 11. Scanning Electron Microscope(SEM) of polyurethane foams morphology at step-wise increasing value of catalysts : (a) 0 pph, (b) 1 pph, (c) 2 pph

4.2 NCO index에 따른 경질 폴리우레탄 폼의 물성 변화

NCO index를 100, 130, 150, 170으로 증가시키에 따라 촉매의 종류에 관계없이 모두 G.T가 늦어지는 현상이 발생하였다. 이것은 B액의 양은 일정하나 이소시아네이트의 양의 증가로 인하여 전체 양에 비하여 상대적으로 B액에 첨가된 촉매의 양이 0.26wt%~0.19wt%로 감소하였기 때문이다. 또한 동일도로 실험하기 위해 발포제의 양을 9.8, 10.6, 11.8, 13pph로 증가시켜, 폴리우레탄 폼의 중합시에 발생하는 발열량이 발포제가 가스로 전환되는데 필요한 기화열로 더 많이 사용되어 반응속도를 저하시켰기 때문이다.

Index 변화에 따른 압축강도를 측정한 결과 촉매 PC-8과 33LV를 사용하여 발포한 발포체의 경우는 index가 증가할수록 밀도가 증가했음에도 불구하고 압축강도는 증가하지 않았다(Table 5). NCO index가 증가함에 따라 뷰렛이나 알로파네이트등의 형성으로 가교도의 상승과 함께 물성이 향상될 것이라 예상했지만 실제로는 그렇지 못했다. DSC와 IR의 결과를 볼 때 NCO index가 증가하였으나 반응에는 전부 참여하지 않아서 압축강도가 증가하지 않은 것으로 나타났다.

Table 5. Physical properties of various NCO index system

Catalyst	Physical properties	NCO Index			
		100	130	150	170
PC-8	Gel time(s)	245	270	298	330
	Density (kg/m ³)	91	94	95	97
	Compressive strength (kgf/cm ²)	9.09	9.38	9.18	8.57
33LV	Gel time(s)	215	230	252	270
	Density (kg/m ³)	91	91	95	100
	Compressive strength (kgf/cm ²)	9.55	9.12	8.91	9.21
Dabco TMR-2	Gel time(s)	350	390	450	520
	Density (kg/m ³)	90	90	92	95
	Compressive strength (kgf/cm ²)	8.78	9.42	9.16	10.49

반면 TMR-2 촉매를 사용한 경우는 PC-8과 33LV의 경우와 달리 압축강도가 증가하였다 (Table 5). 이것은 다른 두 촉매와 달리 TMR-2 촉매는 삼량체화 촉매로서 발포과정에서 과량의 MDI의 삼량화를 촉진하여 발포체의 강도를 증가시켰기 때문이다. 압축강도의 증가가 크게 나타나지 않은 이유는 셀이 커져서 효과가 상쇄되기 때문이다.

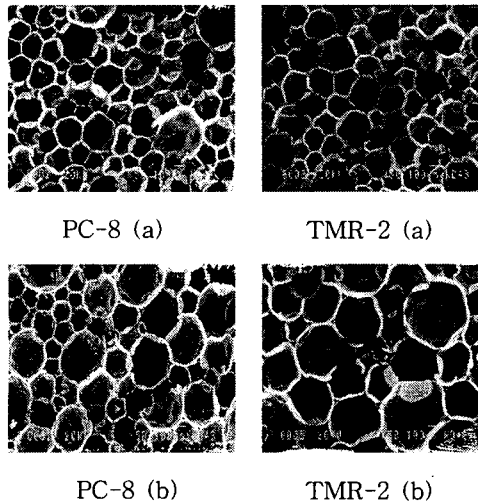


Figure 12. Scanning Electron Microscope(SEM) of polyurethane foams morphology at step-wise increasing value of the NCO index : (a) 100 index, (b) 170 index

노화 가속화 실험을 ASTM D-2126의 방법으로 수행하여 물성에 미치는 영향을 살펴보았다. 노화를 진행시킨 결과 PC-8과 33LV를 사용하여 발포한 발포체의 경우 압축강도가 증가하는 것으로 나타났다. 특히 170 index의 경우 PC-8을 사용한 경우는 8.57kgf/cm²에서 9.59 kgf/cm²까지 압축강도가 증가하였고, 33LV를 사용한 경우도 9.46kgf/cm²에서 10.15kgf/cm²까지 압축강도가

증가하였다(Table 6). 반면 TMR-2를 사용한 경우는 압축강도의 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 이것은 TMR-2 촉매가 삼량화를 촉진하는 촉매로 초기에 삼량체화가 되었기 때문에 노화에 따른 효과가 거의 없는 것으로 사료된다.

Table 6. Physical properties of different NCO index and aging

Aging time (day)	Physical properties	PC-8				33-LV				TMR-2			
		NCO index				NCO index				NCO index			
		100	130	150	170	100	130	150	170	100	130	150	170
0	Density (kg/m ³)	91.18	93.58	94.65	97.08	91	91	95	100	90	90	92	95
	Compressive strength(kg/cm ²)	9.09	9.38	9.18	8.57	9.55	9.12	8.91	9.21	8.62	9.53	9.16	10.3
	Tg(°C)	147	145	147	141	142	144	137	136	142.5	153	152	149.5
1	Density (kg/m ³)	91.36	92.98	94.89	98.25	92	91	95	99	88	90	92	94
	Compressive strength(kg/cm ²)	9.28	9.38	9.53	8.26	9.90	9.46	9.14	9.47	8.45	9.39	9.24	9.73
	Tg(°C)	151	160	170	167	139	158	162	168.5	137.5	152.5	150	152.5
5	Density (kg/m ³)	91.18	93.01	94.65	96.56	92	92	94	100	89	90	92	93
	Compressive strength(kg/cm ²)	9.54	9.68	9.27	9.33	9.86	9.55	9.13	10.20	8.85	9.59	9.05	9.88
	Tg(°C)	148	164	171.5	169	146	156	160.5	169	136	152	158	155
10	Density (kg/m ³)	90.80	93.27	94.85	97.52	91	91	95	100	87	91	92	93
	Compressive strength(kg/cm ²)	9.37	9.69	9.41	9.59	9.72	9.53	9.33	10.15	8.37	9.78	9.21	9.62
	Tg(°C)	153	167.5	173	172	142.5	156.5	160	169	137	156.5	155	156

Tg를 살펴보면 PC-8과 33LV를 사용한 두 가지 경우에는 Table 6에 나타낸 것과 같이 100 index를 제외한 130, 150, 170 index의 경우 노화가 진행됨에 따라 상승하는 것으로 측정되었다. 반면 TMR-2를 사용한 경우는 130, 150, 170 index에서도 압축강도의 결과와 같이 Tg의 상승이 일어나지 않았다.

참고문헌

[1] K. N. Edwards(ed.), *Urethane Chemistry and Application*, ACS symp. Ser. vol. 172, ACS, Washington D.C. 1981
 [2] George Wood, "*The ICI Polyurethane book*", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1990)
 [3] Aleksander Prociak, Jan Pielichowski, Tomasz Sterzynski, *Polymer Testing*, 19, 705 (2000)
 [4] Son, Y. J., Kwon, S. K., Koh, S. H., Kim, S. B(Ed.), *Proceedings of '01 KIGAS Autumn Conference.*, 10, 77 (2001)
 [5] Fleurent H, Thijs S, *Journal of Cellular Plastics*, 31, 580 (1995)
 [6] Glicksman LR, Torpey M, Marge A, *Journal of Cellular Plastics*, 28, 571 (1992)
 [7] S. Arai, Y. Tsutsumi, *Journal of Cellular Plastics*, 22, 314 (1986)