Acrylic Polyol 함량을 달리한 폴리우레탄 제품의 형태학적 열적 및 동적·기계적 성질

김태성* · 박찬영†

*태광산업(주) 중앙연구소, 부경대학교 고분자공학과
접수일(2013년 10월 11일), 수정일(2013년 10월 21일), 게재확정일(2013년 10월 31일)

Morphological, Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Polyurethane Product with Various Contents of Acrylic Polyol

Kim Tae Sung* and Chan Young Park†

*Taekwang Ind. Co., Ltd. Research Center, Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

(Received October 11, 2013, Revised October 21, 2013, Accepted October 31, 2013)

요약 : acrylic polyol로 개질한 polyester형 polyurethane foam을 quasi prepolymer법으로 제조하였다. 열적 및 동적·기계적 성질은 thermal gravimetric analysis 및 dynamic mechanical analysis에 의하여 분석하였다. 또한 유리전이온도는 differential scanning calorimeter로 측정하였다. Acrylic polyol 함량이 증가함에 따라 TGA에 의해 측정된 열적 안정성은 약간 감소하였다. 그리고 acrylic polyol 함량이 증가함에 따라 저장 탄성률은 증가한 반면에 tan delta 값은 감소하였다.

ABSTRACT : Polyester type polyurethane foam modified with acrylic polyol was prepared by quasi prepolymer method. Thermal and dynamic mechanical properties of polyurethane foam were analysed by thermal gravimetric analysis(TGA) and dynamic mechanical analysis(DMA). Also, glass transition temperature was measured by differential scanning calorimeter(DSC). As acrylic polyol contents were increased, thermal stability measured by TGA was slightly decreased. Storage modulus was increased and tan delta was decreased with increasing of acrylic polyol contents.

Keywords : polyurethane foam, acrylic polyol, differential scanning calorimeter, thermal gravimetric analysis, dynamic mechanical analysis

I. 서 론

polyurethane foam은 저밀도임에도 불구하고 우수한 기계적 성질 및 낮은 열전도도를 가지므로 유용한 단열재료로 사용되고 있다. 한편 polyurethane은 사용원료에 따라 매우 부드러운 유연한 foam으로부터 필름, 섬유, 성형품 등의 tough한 rigid foam 등의 광범위한 재료에 이른다. 액상단량체의 동시중합에 의한 기체팽창으로 얻어진 가교고분자 망목체를 PU foam으로 하여 가구의 쿠션재, 침구, 카페트 밑깔개, 자동차 및 포장재 등에 응용하고 있다.¹⁻³ 그밖에도 polyurethane은 탁월한 피막 형성능 및 탄성 등과 같은 우수한 물성으로 인하여 신제품 개발의 기대주로서 각광받고 있으며 elastomer, 접착제, reaction injection molding, reinforced reaction injection molding 및 도료 등의 다양한 용도에도 이용되고 있다. 특히 가장 중요한

다공성 플라스틱 중 하나로서 polyurethane foam이 주목을 받고 있다.⁴⁻⁶ 다양한 PU제품 가운데 foam이 차지하는 비율은 약 85% 정도인데 이 경우 foam제조에 사용하는 polyurethane은 반응시 가스 발생과 동시에 경화가 이루어져 foam을 형성하는 유동성이 큰 액상의 반응성 prepolymer 형태이다.^{7,8} 한편 PU발포체는 일반적으로 시간이 흐름에 따라 노화과정을 통하여 열화를 겪음으로써 성능 특성이 크게 저하하게 된다. 중합체 사슬내의 결합을 절단시키는 인자로서 가수분해, 광산화, 열 산화 등과 같은 실질적인 노화과정이 거론되고 있다. 특히 polyester polyol 발포체에 있어서 수분과 고온의 영향으로 urethane과 urea 결합의 가수분해성 절단이 일어나고 결과적으로 이러한 절단에 기인하여 현저한 물성저하가 일어난다.⁹⁻¹¹ 저비점 액체 등의 발포제를 의도적으로 계에 가하거나 또는 반응물질에 의하여 생기는 CO₂ 등의 발포에 필요한 기체가 발생하게 된다.¹²⁻¹⁴ 반응 후 3차원연속 고분자상이 얻어지며 그것을 통하여 기체 셀이 분산된다. 반응매체의 구조와 기체 기포

* Corresponding Author. E-mail: parkcy@pknu.ac.kr

핵생성 및 성장의 동력학 사이의 미세한 균형으로부터 cell의 형태학적 특성 및 팽창도가 얻어진다.¹⁵⁻¹⁷ 또한 cell의 구조 및 matrix를 형성하는 고분자의 성질로부터 foam의 최종물성이 얻어진다.^{18,19} 실험실 규모에서는 2단 연속단계에 의한 대표적인 공정으로 PU foam을 제조하고 있다. 즉 첫 번째 단계에서 단량체(polyol), 계면활성제, 발포제 등이 premix에서 함께 섞인다. premix 단독으로는 어떠한 화학반응도 일어나지 않으므로 장기간 저장될 수 있다. 두 번째 단계에서 가교제(diisocyanate)와 촉매가 premix에 가해지며 그때에 중합반응이 일어나고 동시에 발포가 시작된다. 실제 산업현장에 있어서 모든 성분은 대개 한 단계로 함께 섞이므로 중합과 foam팽창이 즉각 시작된다. Premix 배합과 최종 반응성 혼합체 배합이 foam 제조시 팽창속도, 절연성 및 기계적 강도 등과 같은 최종물성의 기술적 성능을 주로 결정한다. 조성을 약간만 바꾸어도 foam의 팽창속도에 영향을 미칠 수 있으며 특히 계면활성제의 성질과 농도가 두 가지 중요한 매개변수이다.²⁰⁻²²

따라서 본 연구에서는 polyester형 polyurethane foam의 내가수분해성 및 기계적 성질을 개선하기 위하여 당량체로 사용되는 polyol의 일부를 acrylic polyol로 대체하여 발포체를 제조하였으며 acrylic polyol 첨가량에 따른 형태학적, 열적 및 동적기계적 성질 등에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

II. 실험

실험에 사용된 isocyanate인 4,4-Diphenylmethane diisocyanate(MDI)는 고상의 제품으로 NCO content가 33.6%인 BASF사의 Lupranate MS를 사용하였다. MDI의 특성으로 분자량은 250.25 g/mol, 당량(equivalent weight)은 125.125 g/mol을 나타내었다. Polyester polyol인 DT-2010은 대원 폴리머에서, acrylic polyol인 UH-2032는 Toagosei사에서 구입하였다. Polyol은 1 l 3-neck round flask에 500g을 넣어 70℃에서 용융 시킨 후 온도계와 진공 펌프를 연결하여 rota mantle에 내부온도 90℃를 유지하면서 magnetic bar로 교반해 degassing하여 사용하였다. Figure 1은 degassing 장치를 나타낸 것이다. DT-2010은 분자량 2000g/mol이고 OH value는 56±3으로 백색 고상의 고분자이고, UH-2032는 분자량 2000g/mol이고 OH value는 110인 투명한 액상 고분자 물질이다. Resin premix는 polyol, catalyst, surfactant 및 blowing agent를 함께 혼합시켜 미리 만든 혼련물로서 구성요소 중 하나인 NEOPAN MR-5460은 담황색 투명한 액상으로 동성화학에서 구입하였으며 MR-5460의 물성을 Table 1에 정리하였다.

기존 발포체에서 사용되는 R액인 MR-5460에 직접 제조한 prepolymer를 사용하여 발포하였다. PU foam의 발포 process로는 one shot법, two component법 및 quasi-prepolymer법 등이 있으나 본 실험에서는 과량의 isocyanate가 catalyst, surfactant 및 blowing agent가 포함된 polyol의 나머지 부분과 반응하는

Figure 1. Apparatus for degassing of polyol.

Table 1. MR-5460(NEOPAN MR-5460)

product	NEOPAN MR-5460
composition	R part
appearance	transparent (pale)
viscosity(cps, 25℃)	1600±100
mixing ratio(wt. ratio)	115
service temp.	43±3℃

quasi-prepolymer법을 이용하여 foam을 제조하였다. Figure 2에 quasi-prepolymer법의 흐름도를 나타내었다. Prepolymer는 DT-2010에 UH-2032를 첨가하는 형태로 prepolymer내의 NCO 함량을 20%로 맞추기 위하여 polyol과 isocyanate를 조정하였으며 그 조성은 Table 2와 같다. Prepolymer는 합성과정에서 변색이나 침전물 등의 특별한 이상없이 합성되었다. 합성 시작 3시간 30분 후 NCO%가 거의 20이 된 것을 확인하여 prepolymer를 45℃까지 냉각한 후에 발포하였다.

Prepolymer를 합성하기위하여 ester polyol, acrylic polyol 및 MDI의 순으로 weighing하고 전체 조성물의 양을 300 g으로 (식-1)에 준하여 분자설계하고 NCO content 20%로 합성하였다. 온도계, 콘텐서, N₂ 가스튜브 및 mechanical stirrer를 설치한 1 l kettle을 80℃로 유지하여 100rpm으로 교반하였다. 합성장치는 Figure 3에 나타내었다.

Table 2. Formulation of Prepolymer Synthesis (acrylic polyol contents)

Prepolymer No.	equivalent ratio (DT-2010:UH2032)	DT-2010 content(g)	UH-2032 content(g)	MDI content(g)
Pre-1	1:0	1001.8	0	1786.6
Pre-2	0.95:0.05	951.7	25.5	1750.4
Pre-3	0.9:0.1	901.6	51	1716.5
Pre-4	0.85:0.15	851.5	76.5	1677.9
Pre-5	0.8:0.2	801.4	102	1643.8

Figure 2. Quasi-prepolymer method.

Figure 3. Apparatus for preparation of prepolymer.

합성한 prepolymer의 NCO content가 20%인지 확인하기 위하여 dibutyl amine back-titration method를 사용하였다. 1N HCl로 적정한 후 다음 식-2로 계산하여 NCO content를 확인하였다.⁷

$$\text{NCO content(\%)} = \frac{4.2 \times (\text{Blank HCl의 양} - \text{Sample의 HCl의 양})}{\text{Sample의 질량(g)}} \quad (\text{식-1})$$

Sample은 1 g을 채취하여 3회 측정 후 평균을 계산하여 값을 정하였다. 초기 NCO content 값은 isocyanate의 반응성이 매우 빨라 정확한 값을 실험을 통해 알 수 없으므로 이론적인 NCO content 값은 (식-2)로 계산하였다.

$$\frac{\text{MDI mole} \times 42 \times 2}{\text{polyol 무게} + \text{MDI 무게}} = \text{이론 NCO} \quad (\text{식-2})$$

합성된 prepolymer는 45°C oven에서 저장하였다. 45°C oven에 보관하는 것은 dimer의 생성 때문인데 dimer는 MDI가 적절한 조건에서 저장되지 않거나 취급되지 않으면 빠르게 변하는 경향을 나타내며 자기들끼리 반응을 일으켜 dimer(Uretdione)가 된다. Dimer의 형성은 녹는점 이상이나 0°C 이하의 온도에서 가장 느리게 진행되고 고체상태에서 MDI분자는 NCO 그룹이 정렬을 하면서 결정화되어 쉽게 dimer가 된다. Dimer가 형성되면 액상이 탁하게 변하고 침전물이 발생하게 된다. 이런 현상이 발생하면 기계의 라인, 펌프, 필터 등을 막히게 하여 문제가 발생하게 된다. Dimer형성을 막기 위한 적절한 온도는 20°C 이하, 40~50°C 사이이다. Figure 4에 dimer의 구조식을 나타내었다.

Foam의 morphology는 Video microscope와 SEM(Scanning Electron Microscope)를 사용하여 측정하였다. SEM은 JEOL JSM-6100 기기를 사용하여 100배의 배율로 측정하였다. 열적 특성을 측정하기 위하여 Differential Scanning Calorimeter (DSC)는 TA사의 Q100을 사용하여 약 10 mg의 시편을 -90°C에서 10 0°C까지 10°C/min의 승온 속도로 측정하였다. Thermogravimetric Analysis(TGA)는 TA사 Q-500을 사용하여 약 20 mg의 시편을 80°C에서 500°C까지 20°C/min의 승온 속도로 질소 분위기에서 측정하였다. Dynamic mechanical analysis(DMA) 측정은 TA사의 RSMIII를 사용하여 -80°C에서 100°C까지 5°C/min의 승온 속도로 질소분위기에서 측정하였다. 시편의 size는 18 mm × 3 mm × 2 mm로 하였고 사용된 진동수는 1 Hz로 고정시켰다. 시편은 tension 모드로 하고 strain amplitude는 30 μm으로 하여 측정하였다.

Figure 4. Structure of dimer.

Figure 5. SEM images of the PUF with acrylic polyol contents : (a) Acrylic polyol 0 g, (b) Acrylic polyol 51 g, (c) Acrylic polyol 102 g.

III. 결과 및 고찰

Figure 5는 acrylic polyol 함량이 각각 0 g, 51 g, 102 g의 SEM 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 acrylic polyol의 함량이 증가함에 따라 open cell이 줄어들고 cell의 크기가 작아지는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 open cell이 줄어들고 closed cell이 증가할수록 인장강도가 증가하게 되고 cell의 크기가 작아질수록 받는 힘의 분산이 용이해지는 등에 기인하여 선행 연구에서 보여지는 것처럼 acrylic polyol의 함량이 증가함에 따라 인장강도가 증가하는 경향을 보이게 된다.²³

우레탄 발포체의 Tg는 여러가지 요소에 의해 영향을 받는다. 사슬 연장제, 촉매 및 물 등의 첨가에 의해 Tg가 증가하기도 하고 surfactant 등의 첨가로 인해 Tg가 감소하기도 한다. 이러한 발포체의 Tg는 발포체의 사용온도 범위나 기계적 물성의 분석에 중요하게 사용되고 있다. 그러나 Acrylic polyol의 도입에 의한 발포체의 Tg는 인장강도의 증가에도 불구하고 조금이지만 감소하는 경향을 보인다. 또한 함량이 증가할수록 Tg가 감소하는 것으로 나타났다. Figure 6은 acrylic polyol의 함량에 따른 Tg의 변화량을 나타내는 그림이다. 그림에서 보이는 것처럼 acrylic polyol의 함량이 증가함에 따라 Tg는 근소하지만 조금씩 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 현상을 보이는 이유는 polyol의 상태 때문이라고 추측된다. Ester형 polyol인 DT-2010은 상온에서 고상에 가까운 wax상태이다. 그러나 acrylic polyol인 UH-2032는 상온에서 점도가 높은 액상의 형태를 보여준다. 그러므로 ester polyol보다 acrylic polyol의 Tg가 더 낮아지는 것으로 여겨진다. 따라서 이러한 이유 때문에 acrylic polyol의 함량이 증가할수록 Tg가 조금씩 감소하는 것이라고 생각할 수 있다. 그러나 acrylic polyol의 도입으로 인한 cell size의 감소, closed cell의 증가 및 hard segment의 상대적 증가 등의 원인으로 인해 Tg의 감소에도 불구하고 인장강도 및 경도 등의 기계적 물성은 증가하는 것으로 판단된

Figure 6. Effect of acrylic polyol contents on glass transition temperature.

다.²³ Tg의 감소로 인해 좀 더 낮은 온도에서도 발포체의 특성을 보여줄 수 있을 것이라고 생각된다.

우레탄 발포체는 신발, 자동차 등 여러 용도로 사용되고 특히 단열재로도 사용되기 때문에 열안정성은 발포체에 있어서 아주 중요한 요소 중의 하나이다. 또한 단열재로 사용되는 발포체는 ether polyol보다 ester polyol이 대부분을 차지하고 있기 때문에 ester polyol을 사용한 본 실험에서는 꼭 필요한 부분이라고 할 수 있다. Figure 7은 acrylic polyol 함량에 따른 발포체의 TGA 분석자료를 보여준다. 그림에서 보는 것처럼 분해되는 형태는 함량에 관계없이 비슷한 경향을 보이고 있다. 그러나 acrylic polyol 함량의 증가에 따라 분해 시작 온도가 조금씩 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉 열안정성이 조금씩 저하되는 것을 의미한다. 이것은 ester polyol보다 acrylic polyol의 열안정성이 떨어지기 때문이고 이러한 이유 때문에 함량이 증가할수록 분해 시작 온도도 감소하게 되는 것으로 여겨진다. 그러나

Figure 7. Effect of acrylic polyol contents on degradation temperature.

Figure 8. Variations of storage modulus with acrylic polyol contents.

분해 시작 온도가 감소하기는 하나 크게 감소하는 것이 아니기 때문에 발포체의 사용에 특별히 방해요소가 되지는 않을 것으로 판단된다.

Acrylic polyol 함량이 발포체의 동적·기계적 특성에 미치는 영향에 있어서 DMA를 이용하여 측정한 동역학적 특성으로는 저장 탄성율(storage modulus)과 손실 탄성율(loss modulus) 그리고 저장되는 탄성계수에 대한 손실되는 탄성계수의 비인 $\tan \delta$ 가 있다. 저장 탄성율은 elastic한 부분의 탄성율을, 손실 탄성율은 viscous한 부분의 탄성율을 나타내주기 때문에 viscoelastic한 고분자 물질의 열거동에 중요한 정보가 된다. 또한 T_g 에 대한 정보도 알 수 있다. 그러나 DSC에서 얻어진 T_g 보다 더 큰 값이 나오는 것을 볼 수 있는데 이것은 DMA 측정에 적용된 진동수가 통상적으로 정적인 DSC 측정에 적용된 것보다 훨씬 높기 때문이며 $\tan \delta$ 피크의 온도를 더 높은 쪽으로 이동시킨다. 실험 분석 장치의 측정 조건에서의 차이 또한 T_g

Figure 9. Variations of $\tan \delta$ with acrylic polyol contents.

에 영향을 준다. DMA 방법이 DSC 방법보다 유리전이 거동과 밀접한 관계가 있는 큰 규모의 운동에 더 민감하다. Figure 8은 acrylic polyol의 함량에 따른 저장 탄성율의 변화를 보여주는 것으로 함량이 증가함에 따라 저장 탄성율의 값이 증가하는 것을 볼 수 있다. 저장 탄성율의 증가는 인장강도와 경도의 증가에 직접적인 영향을 준다. 즉 elastic한 부분의 증가로 인해 발포체가 좀 더 경화되었다는 것을 보여주는 것이다. 이는 acrylic polyol의 함량이 증가함에 따라 hard segment 등이 상대적으로 증가되고 cell size의 감소로 인하여 cell의 조밀한 분포에 영향을 미친다는 것을 보여준다.²³

Figure 9에 보이는 것처럼 acrylic polyol 함량이 증가함에 따라 $\tan \delta$ peak의 위치가 낮은 온도 쪽으로 이동함을 알 수 있으며 이러한 결과는 Figure 6과 일치함을 알 수 있다. 또한 Figure 9가 보여주는 $\tan \delta$ 결과를 보면 발포체의 에너지 손실 정도를 나타내는 damping 성질과 연관되는 $\tan \delta$ peak의 세기가 acrylic polyol 함량이 102 g일 때 눈에 띄게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 저장 탄성율이 상대적으로 높음에도 불구하고 손실 탄성율이 102 g일 때 감소폭이 크다는 것을 보여준다. 그리고 acrylic polyol 함량이 102 g일 때 발포체의 물성이 크게 증가함을 알 수 있다. 즉 acrylic polyol의 첨가량이 많아질수록 cell 크기가 작아지고 open cell 함량이 감소함으로써 인장강도 및 경도 등의 기계적 물성을 개선하는 요인이 되는 것으로 판단된다.

IV. 결 론

Polyester polyol을 사용한 PU 발포체의 단점인 내수성이 약하다는 점을 보완하기 위하여 acrylic polyol을 도입한 발포체를 quasi-prepolymer법을 사용해 제작하였다. 또한 제조된 발포체가 어떠한 특성을 보이는지 알아보기 위하여 열적 및 동적·기계적 특성을 측정하였다. 또한 발포체의 중요한 특성인

열적 및 동적·기계적 특성을 측정하기 위해 DSC, TGA 및 DMA 장비를 사용하여 분석하였다. DSC를 이용한 Tg의 측정 결과 예상과는 달리 Tg의 감소를 볼 수 있었다. 이러한 결과는 polyol의 상태 차이가 원인이고 Tg가 감소함에 따라 발포체의 특성인 elastic한 성질을 조금이나마 더 넓은 범위에서 가질 수 있다고 생각한다. Acrylic polyol 함량이 51 g, 102 g으로 증가함에 따라 TGA로 측정한 열 안정성은 감소하는 경향을 보였다. 그러나 이 감소폭도 매우 적어 발포체의 특성에 특별히 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. DMA로 동적·기계적 특성을 측정한 결과 acrylic polyol 함량이 증가할수록 $\tan \delta$ 는 감소하는 한편 저장 탄성율은 증가하는 경향을 보이는 데 이것은 acrylic polyol 함량이 증가함에 따라 cell 크기가 작아지고 open cell 함량이 감소한 데 기인하는 것으로 판단된다. 마찬가지로 acrylic polyol의 첨가량이 많아질수록 cell 크기가 작아지고 open cell 함량이 감소함으로써 인장강도 및 경도 등의 기계적 물성을 향상시키는 데 기여하는 것으로 판단된다.²³

References

1. C. Ligourea, M. Cloitrea, C. Chateliera, F. Montia, "Making polyurethane foams from microemulsions", *Polymer*, **46**, 6402 (2005).
2. M. Saha, M. Kabir, S. Jeelani, "Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles", *Mat. Sci. Eng. A*, **479**, 213 (2008).
3. L. Artavia, C. Macosko., Low density cellular plastics, physical basis of behavior. In: Hilyard NC, Cunningham A, editors. London: Chapman and Hall [Chapter 2].
4. M. Modesti, A. Lorenzetti, "An experimental method for evaluating isocyanate conversion and trimer formation in polyisocyanate-polyurethane foams", *Eur. Polym. J.*, **37**, 949 (2001).
5. G. Wood, "The ICI Polyurethanes book", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1990).
6. G. Oertel, Polyurethane foams. Munich: Hanser Publishing; (1993).
7. M. Sonnenschein, R. Prange and, A. Schrock, "Mechanism for compression set of TDI polyurethane foams", *Polymer*, **48**, 616 (2001).
8. X. Caoa, L. Leea, T. Widyab, C. Macoskob, "Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties", *Polymer*, **46**, 775 (2005).
9. X. Gao, B. Zhou, Y. Guo, Y. Zhu, X. Chen, Y. Zheng, W. Gao, X. Ma and Z. Wang, "Synthesis and characterization of well-dispersed polyurethane/CaCO₃ nanocomposites", *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **371**, 1 (2010).
10. Q. Zhanga, Y. Shib, X. Zhana and F. Chena, "In situ mini-emulsion polymerization for waterborne polyurethanes: Kinetics and modeling of interfacial hydrolysis of isocyanate", *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **393**, 17 (2012).
11. Y. Qian, W. Liu, Y. T. Park and C. Lindsay, "Modification with tertiary amine catalysts improves vermiculite dispersion in polyurethane via in situ intercalative polymerization", *Polymer*, **53**, 5060 (2012).
12. S. N. Singh, Blowing agents for polyurethane foams. Shropshire, Midlands, UK: Rapra Technology; (2002).
13. F. Michel, L. Chazeau, J. Cavaille, E. Chabert, "Mechanical properties of high density polyurethane foams: I. Effect of the density", *Comp. Sci. Technol.*, **66**, 2700 (2006).
14. E. Pellizzi, A. Derieux, J. Lacaille, B. Lavédrine, H. Cheradame, "Reinforcement properties of 3-aminopropylmethyldiethoxysilane and N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane on polyurethane ester foam", *Polym. Degrad. Stab.*, **97**, 2340 (2012).
15. R. M. Herrington, Turner RB. In: Frisch KC, Klemptner D, editors. Advances in urethane science and technology, vol. 12. Lancaster, PA: Technomic Pub; (1992).
16. M. Corcuera, L. Rueda, B. d'Arlas, A. Arbelaiz, C. Marieta, I. Mondragon, and A. Eceiza, "Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil", *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 2175 (2010).
17. Lovering E. G. and Laidler K. J. "Thermochemical Studies of Some Alcohol-Isocyanate Reaction", *Can. J. Chem*, **40**, 26 (1962).
18. L. J. Gibson, Ashby MF. Cellular solids: structure and properties. Cambridge: Cambridge University Press; (1999).
19. M. Elwell and A. Ryan, "An FTIR study of reaction kinetics and structure development in model flexible polyurethane foam systems", *Polymer*, **37**(8), 1353 (1996).
20. B. D. Kaushiva, S. R. McCartney, G. R. Rossmly and G. L. Wilkes, "Surfactant level influences on structure and properties of flexible slabstock polyurethane foams", *Polymer*, **41**, 285 (2000).
21. ZX. D. Zhang, C. W. Macosko, H. T. Davis, A. D. Nikolov and D. T. Wasan, "Role of Silicone Surfactant in Flexible Polyurethane Foam", *J. Colloid Interf. Sci.*, **215**, 270 (1999).
22. M. J. Krupers, C. F. Bartelink, H. Grünhauer and M. Moller, "Formation of rigid polyurethane foams with semi-fluorinated diblock copolymeric surfactants", *Polymer*, **39**, 2049 (1998).
23. T. S. Kim, C. Y. Park, "Mechanical properties of polyurethane foam prepared from prepolymer with resin premix", *Elast. Compos.*, **48**(3), 241 (2013).