



Prepolymer와 Resin Premix로 부터 제조된 Polyurethane Foam의 기계적 성질

김태성* · 박찬영†

*태광산업(주) 중앙연구소, 부경대학교 고분자공학과
접수일(2013년 8월5일), 수정일(2013년 8월20일), 게재확정일(2013년 8월26일)

Mechanical Properties of Polyurethane Foam Prepared from Prepolymer with Resin Premix

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 August 5, 2013, Revised August 20, 2013, Accepted August 26, 2013)

요약 : polyester형 polyurethane foam은 낮은 내가수분해성을 가지므로 quasi prepolymer법에 의한 acrylic polyol을 사용함으로써 극복될 수 있다. acrylic polyol을 함유한 polyurethane foam은 acrylic polyol 함량이 증가함에 따라 인장강도와 경도가 증가하였다. 하지만 split 인열강도와 인열강도는 약간씩 변화되었다. polyurethane foam의 내가수분해성은 인장강도의 손실 백분율로 측정하였으며 acrylic polyol 함량이 25.5g에서 102g으로 증가함에 따라 향상되었다.

ABSTRACT : Polyester type polyurethane foam has low hydrolysis resistance. It was overcome with addition of acrylic polyol by quasi prepolymer method. Tensile strength and hardness of polyurethane foam contained acrylic polyol was increased with increasing of acrylic polyol contents. But split tear strength and tear strength was slightly changed. Hydrolysis resistance of polyurethane foam was measured by loss % of tensile strength. It was improved with increasing of acrylic polyol contents from 25.5g to 102g.

Keywords : polyurethane foam, hydrolysis resistance, acrylic polyol, prepolymer, tear strength

I. 서론

Polyurethane(PU)은 연질, 경질 foam, 엘라스토머, 접착제, Reaction Injection Molding(RIM), Reinforced Reaction Injection Molding(RRIM) 및 도료 등 다종 다양한 용도의 제품 제조에 이용되고 있다. 또한 탁월한 피막 형성 능력, 탄성 등의 우수한 물성으로 인하여 신제품의 개발이 계속 기대되는 물질이며 그 가운데 polyurethane foam은 가장 중요한 다공성 플라스틱의 부류 가운데 하나이다.¹⁻³ 그리고 PU foam은 저밀도와 관련하여 우수한 기계적 성질을 나타낼 뿐만 아니라 낮은 열전도도를 제공함으로써 단열재용으로 유용하게 사용될 수 있다. PU화학의 유용성은 출발물질에 따라 매우 부드럽고 유연한 foam으로부터 필름, 섬유, 성형품 등의 tough한 rigid foam에 이르는 광범위한 재료를 만들 수 있다. 그 응용으로는 가구의 쿠션재, 침구, 카페트 밑깔개, 자동차 및 포장재 등을 거론할

수 있다. PU foam은 액상단량체의 동시중합으로부터 얻어지며 가교고분자 망목체 및 기체팽창을 이끌어낸다.⁴⁻⁶ 기체발생은 저비점 액체 등의 발포제를 의도적으로 계에 가함으로써 얻어지거나 또는 반응물질에 의하여 생기는 CO₂ 등의 기체로부터 얻어진다.⁷⁻⁹ 반응 후 3차원연속 고분자상이 얻어지며 그것을 통하여 기체 셀이 분산된다. cell의 형태학적 특성 및 팽창수준은 반응매체의 구조와 기체 기포 핵생성 및 성장의 동력학 사이의 미세한 균형으로부터 생긴다.¹⁰⁻¹² foam의 최종 물성은 cell의 구조 및 matrix를 형성하는 고분자의 성질로부터 얻어진다.¹³⁻¹⁴ 실험실 규모의 PU foam을 제조하기 위한 전형적인 공정은 2단 연속단계를 포함한다. 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 가해진다. 그때에 중합반응이 일어나고 동시에 발포가 시작된다. 실제 산업현장에 있어서 모든 성분은 대개 한 단계로 함께 섞이므로 중합과 foam팽창이 즉각 시작된다.

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

다. 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 있다. 특히 계면활성제의 성질과 농도는 두가지 중요한 매개변수이다.¹⁵⁻¹⁸ 다른 수지와는 달리 foam제조에 사용하는 PU는 유동성이 큰 액상의 반응성 prepolymer 형태로서 반응시 가스 발생과 동시에 경화가 이루어져 foam을 형성하게 되며 다양한 PU제품 가운데 foam이 차지하는 비율은 약 85% 정도이다.¹⁹⁻²⁰ PU발포체는 일반적으로 시간 경과에 따라 성능 특성에 심각한 열화를 초래하는 노화 과정을 겪는다. 실질적인 노화는 예를 들어 가수분해, 광산화, 열 산화 등이고 이들은 중합체 사슬 내 결합을 절단시킨다. 특히 polyester polyol 발포체의 경우 수분 및 고온의 영향으로 urethane과 urea 결합의 가수분해성 절단을 초래하며 이러한 절단은 성능 특성에서의 현저한 열화에 대한 증거이다.²¹⁻²³

따라서 본 연구에서는 polyurethane foam을 중합하는 데 있어서 acrylic polyol을 사용하여 발포체를 제조한 후 acrylic polyol 첨가량에 따른 내수성, 즉 내가수분해성 및 기계적 물성에 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 125.125g/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 용융시킨 후 온도계와 진공 펌프를 연결하여 rota mantle에 내부온도 90℃를 유지하면서 magnetic bar로 교반해 degassing하여 사용하였다. 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 premix로 사용된 NEOPAN MR-5460은 담황색 투명한 액상으로 동성화학에서 구입하였다. MR-5460과 앞에 설명한 물질들을 Table 1~3에 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 quasi-prepolymer법을 이용하여 foam을 제조하였다. Prepolymer는 DT-2010에 UH-2032를 첨가하는 형태로 prepolymer내의 NCO 함량을 20%로 맞추기 위하여 polyol과 isocyanate를 조정하였으며 그 조성은 Table 4와 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

Table 1. Isocyanate(BASF)

품 명	화학명	분자량 (g/mol)	당 량 (g/mol)	NCO contents(%)
Lupranate MS	4,4-Diphenylmethane diisocyanate	250.25	125.125	33.6

Table 2. Polyol Used for Experiments

품 명	형 상	분자량 (g/mol)	OH value (mg/g)	제조사	비 고
DT-2010	고상	2000	56±3	대원 폴리머	Polyester polyol
UH-2032	액상	2000	110	Toagosei사	Acrylic polyol

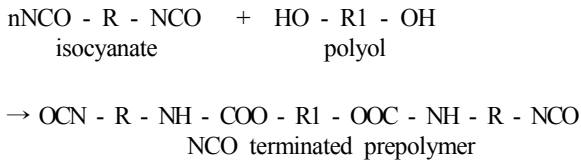
Table 3. MR-5460 (NEOPAN MR-5460)

품 명	NEOPAN MR-5460
성분	R액
외관	담황색 투명액
점도 (cps, 25℃)	1600±100
혼합비(중량비)	115
사용온도	43±3℃

Table 4. Formulation of prepolymer synthesis (acrylic polyol contents)

Prepolymer No.	당량 비율 (DT-2010:UH2032)	DT-2010 투입량(g)	UH-2032 투입량(g)	MDI 투입량(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

MDI의 순으로 weighing하고 전체 조성물의 양을 300g으로 식-1에 준하여 분자설계하고 NCO content 20%로 합성하였다. 온도계, 콘덴서, N₂ 가스튜브 및 mechanical stirrer를 설치한 1 l kettle을 80°C로 유지하여 100rpm으로 교반하였다.



합성한 prepolymer의 NCO content가 20%인지 확인하기 위하여 dibutyl amine back-titration method을 사용하였다. 1N HCl로 적정할 후 다음 (식-1)로 계산하여 NCO content를 확인하였다.²⁰

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

Sample은 1g을 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-2로 계산하였다.

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

Figure 1은 prepolymer의 NCO content 변화 그래프이다. 30분마다 NCO content를 측정하여 초기 NCO content의 값을 정하였다.

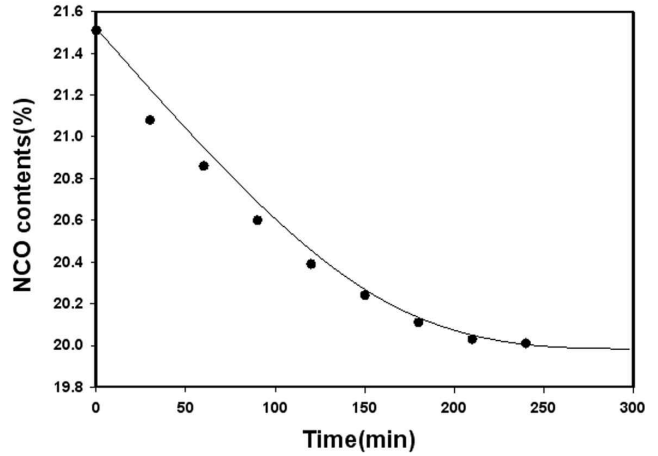


Figure 1. Change of NCO contents with time.

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.

기계적 특성은 200 × 100 × 10 (mm) mold에 발포체를 성형하여 skin층은 skiving하여 제거한 후 측정하였다. 하지만 두께 10mm를 사용해야 하는 split tear 강도와 compression set는 skiving하기 전에 미리 잘라 준비해 두었다. 인장강도, 인열강도 및 split tear강도는 대경Tech사의 universal testing machine(UTM;model 1435)을 사용하였고, UTM의 load cell은 500kgf, cross head speed(CHS)는 200mm/min로 측정하였다. Figure 2는 시편의 형태를 나타내는 그림으로 시편의 절단은 NAEF사의 압축 절단 방식 cutter를 사용하였다.

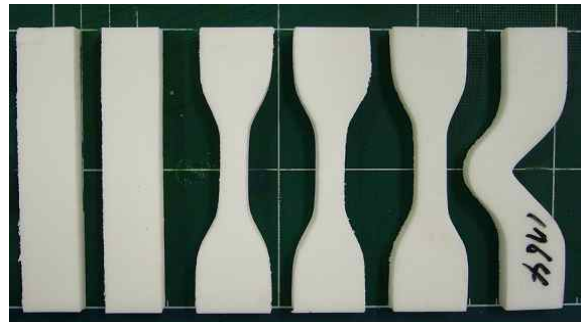


Figure 2. Schematic of specimen.

발포체의 기계적 특성을 시험하기 위해 가장 먼저 인장강도를 측정하였다. 인장강도는 기계적 특성 중 가장 기본적이고 중요한 요소로 KSM-6518에 준하여 측정하였다. 시편의 형태는 규격에 표기된 인장시편 2호형을 사용하였다. 인열강도 시험은 KSM-6518에 준하여 B형 타입을 사용하였다. Split tear 강도는 가운데 부분을 잘라 양쪽 ASTM D3574에 준하여 사용하였다. 경도는 Kobunshi keiki사의 Asker type C (shoreC) durometer를 사용하여 KSM 6518에 준하여 측정하였다. Shore C는 스프링 방식 측정 방법으로 시편은 두께 12mm 이상의 것을 사용하고, 12mm 미만인 것은 시편을 겹쳐서 12mm이상 되게 하여 측정한다. 시편은 평활해야하고 경도계를 눌러서 밀바닥이 시편에 밀착되었을 때 값을 읽고 빈도수가 가장 높은 것으로 한다. Compression set는 KSM 6518에 준하여 측정하였고 계산식은 다음과 같다.

$$\text{Compression set(\%)} = \frac{T_0 - T_1}{T_0 - T_2} \times 100$$

여기에서

T_0 : 시편의 원 두께(mm)

T_1 : 압축 장치에서 꺼낸 후 30분간 상온방치한 시편의 두께(mm)

T_2 : Spacer의 두께(mm)

PU foam의 가수분해란 수분의 존재에 기인하여 발포체 또는 성형물의 구조가 파괴되는 현상을 의미하는 것으로 내가수분해 특성은 온도 70℃, 습도 95%인 항온항습기에 인장시편을 넣어 1주일간 방치 후 인장강도를 측정하여 처리하지 않은 인장 강도와 비교하여 계산하였다.

III. 결과 및 고찰

실험에 사용된 acrylic polyol의 기본 구조는 Figure 3에 나타내었다. UH-2032의 구조를 분석하기 위해서 IR spectrum을 측정하였다. UH-2032의 IR spectrum은 Figure 4에 나타내었다. IR 측정 결과 UH-2032는 Poly(2-ethylhexyl acrylate)로 구성되어 있는 것으로 판단된다.

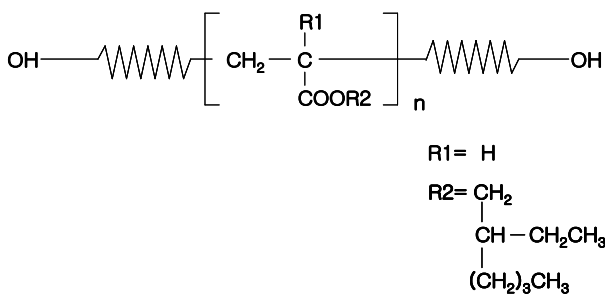


Figure 3. Structure of acrylic polyol.

Figure 5는 DT-2010의 IR spectrum이다. 합성 후 3시간 경과된 prepolymer의 IR spectrum은 Figure 6에 나타내었다. Prepolymer의 IR spectrum을 보면 3200~3600cm⁻¹에서 보이던 O-H peak가 거의 사라졌으며, 3050~3500cm⁻¹에서의 N-H peak가 생성된 것을 확인할 수 있었다. 또 2250 cm⁻¹ 근처에서 NCO peak가 강하게 나타나고 1475~1600cm⁻¹에서 방향족 C=C peak가 생성된 것으로 보아 NCO terminated PU prepolymer가 합성되었음을 확인하였다.

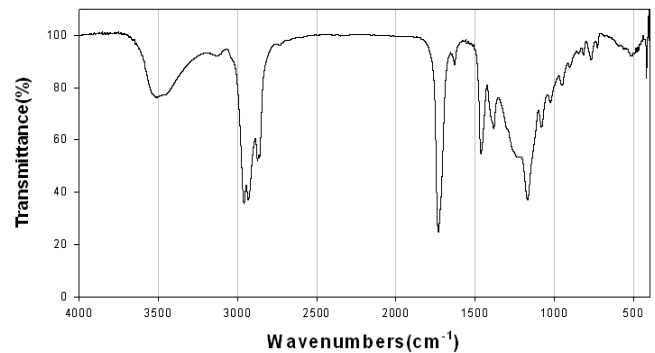


Figure 4. IR spectrum of UH-2032.

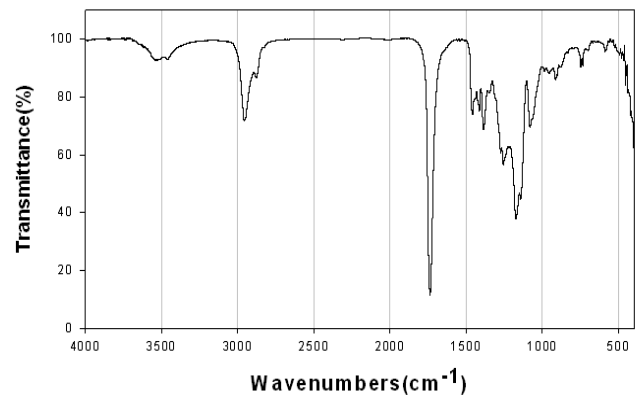


Figure 5. IR spectrum of DT-2010.

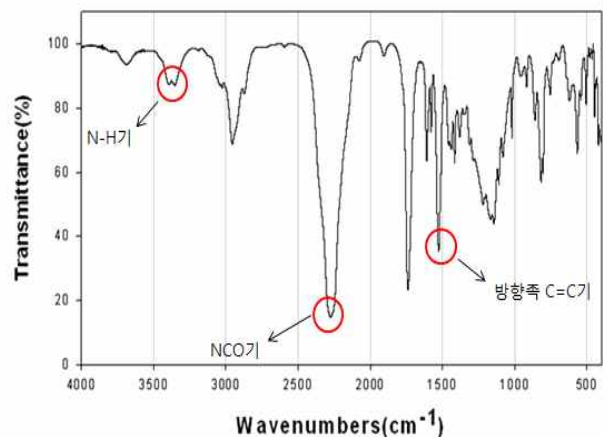


Figure 6. IR spectrum of prepolymer.

Acrylic polyol의 함량에 따른 발포체의 기계적 특성으로 인장강도를 먼저 측정 하였다. 부피 $200 \times 100 \times 10$ (mm) 몰드에 서 만들어진 발포체를 24시간 숙성시킨 후 skiving 하여 skin 층을 제거한 후 인장시편을 제조하였다. 두께에 대한 차이로 생기는 data의 편차를 최소화하기 위해 시편의 두께는 5mm로 고정하였고, 각 발포체당 5개의 시편을 측정하여 최고값 및 최저값을 제외하고 측정한 나머지 값의 평균값을 취하였다.

Figure 7은 인장강도의 측정값을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 인장 강도가 증가하는 것을 볼 수 있는데 acrylic polyol이 증가하면서 구조적인 영향에 의해 인장강도가 증가한 것으로 생각된다. PU 발포체는 기본적으로 hard segment와 soft segment로 구성되어 있다. Hard segment가 증가하면 기본적인 물성이 증가하고 soft segment가 증가하면 발포체가 soft하고 약해진다. Acrylic polyol은 ester polyol과는 다르게 같은 분자량이라도 주사슬의 길이가 짧고 곁가지의 길이가 긴 구조로 되어 있다 (Figure 3 참고). 그러한 구조로 인하여 acrylic polyol의 함량이 증가할수록 주사슬의 길이는 짧은 데 비하여 상대적으로 곁가지 성분이 많아져 free rotation 등의 분자운동이 방해받아 hard character에 기여함으로써 hard segment가 증가한 것과 같은 결과를 이끌게 되어 인장강도의 증가를 초래하는 것으로 사료된다.

Figure 8에는 acrylic polyol의 함량에 따른 과단신율의 변화를 나타내었다. 그림에서 처럼 acrylic polyol의 양이 증가할수록 과단신율은 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향을 보이는 이유는 acrylic polyol의 구조에 기인하여 상대적으로 곁가지 성분이 많아져 분자운동 등이 방해받아 hard character에 기여함으로써 경도 증가 및 인장강도의 증가와는 달리 과단신율은 감소하는 것으로 사료된다.

Split tear강도와 인열강도는 발포체의 찢어짐 강도이다. 이것은 내부 인력과 긴밀한 관계가 있으며 불순물이 첨가될 경우 그것이 기핵제 역할을 하여 폼의 안정화를 방해하기 때문에 강도가 약해질 수도 있다. 그리고 찢어짐이 한쪽으로 생길 경우 셀이 조밀하고 셀 벽이 두꺼운 skin 층에서 찢어져 정확한 값을 얻을 수가 없기 때문에 찢어짐이 일정하기 위해서는 셀의 올바른 불포와 균일한 셀 형성이 필요하다. Figure 9는 acrylic polyol의 함량에 따른 split tear 강도의 변화이다. Acrylic polyol의 함량이 증가함에도 불구하고 값이 거의 변동이 없는 것을 볼 수 있는데 이것은 acrylic polyol의 영향보다는 앞에서 설명했던 기핵제의 영향으로 약간씩 값의 변동이 있는 것이라고 생각된다. 또한 acrylic polyol의 곁사슬로 인해 가교 밀도에 minus요인으로 작용하여 찢어짐에 저항하는 가교점이 적어져서 인장강도의 증가에도 불구하고 split tear 강도는 변화폭이 작은 것으로 생각된다. acrylic polyol의 함량에 따른 인열강도의 변화를 Figure 10에 나타내었다. 인열강도도 또한 acrylic polyol이 첨가되어도 물성의 변화가 거의 없으며 split tear의 경우와 유사한 거동을 보이고 있다.

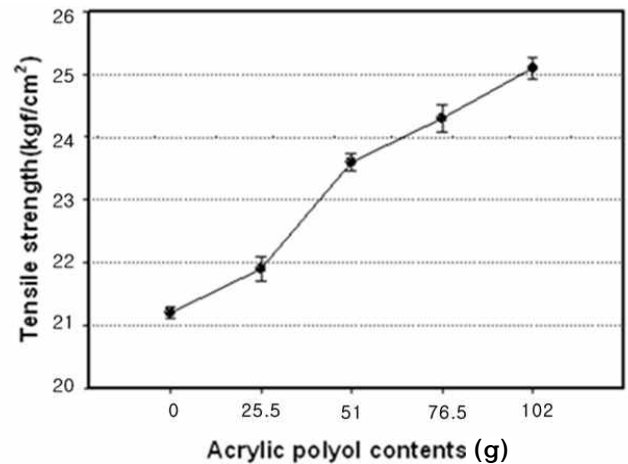


Figure 7. Effect of acrylic polyol on the tensile strength.

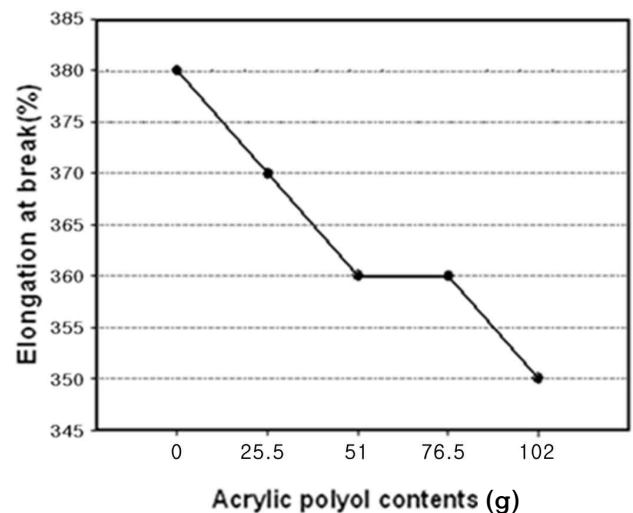


Figure 8. Effect of acrylic polyol on the elongation at break.

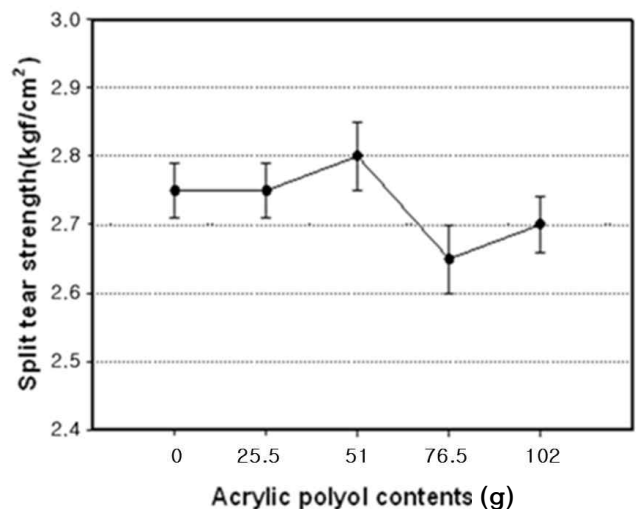


Figure 9. Effect of acrylic polyol on the split tear strength.

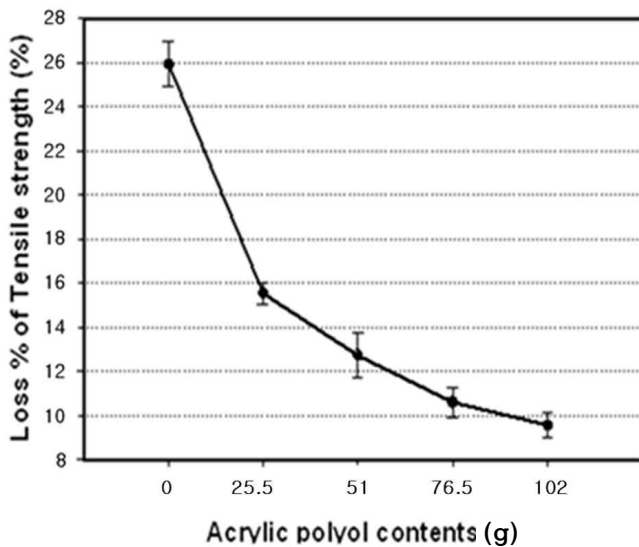


Figure 14. Effect of acrylic polyol on the loss % of tensile strength.

polyol은 구조적 특징으로 인하여 acrylic polyol의 함량이 증가할수록 결가지 성분이 많아져 hard하고 soft하지 않아 복원력이 감소함으로써 compression set값이 증가하는 경향을 보이는 것으로 사료된다.

PU foam의 가수분해란 수분의 존재에 기인하여 발포체 또는 성형물의 구조가 파괴되는 현상을 의미하는 것으로 이런 현상은 Figure 13에 보여지는 것처럼 카르복실기가 있는 곳에서 발생하며 발포체가 가루가 될 때까지 지속된다. 한편 온도 70°C, 습도 95%인 항온항습기에 인장시편을 넣어 1주일간 방치 후 인장강도를 측정하여 처리하지 않은 인장 강도와 비교하여 내가수분해 특성을 검토하였다. Acrylic polyol의 함량에 따른 인장강도 손실율의 변화를 Figure 14에 나타내었다. 여기서 인장강도 손실율의 변화값은 내가수분해성의 간접적인 지표로서 인장강도의 손실이 적을수록 내가수분해성이 크다는 것을 의미한다. 그림에서 알 수 있듯이 acrylic polyol의 함량이 증가할수록 내가수분해성이 증가하는 것을 볼 수 있다. 25.5g만 첨가한 경우에도 내가수분해성은 크게 증가하였고 첨가량이 증가할수록 증가폭은 둔화하지만 지속적으로 내가수분해성이 개선됨을 보여주고 있다. 내가수분해성이 증가한 주된 이유는 ester사슬만 있을 경우 주사슬에 친수성기인 카르복실기가 많이 있게 된다. 하지만 acrylic polyol의 도입으로 인해 주사슬에 소수성기가 포함되므로 발포체에 소수성을 부여해 친수성기인 카르복실기에 수분이 접촉하는 것을 막아주는 역할을 한다.

IV. 결 론

Polyester polyol을 사용한 PU 발포체의 제조에 있어서 acrylic polyol을 도입한 발포체를 quasi-prepolymer법을 사용해 제

작하여 기계적 특성 등을 측정하였다. Acrylic polyol의 도입으로 인한 발포체의 인장강도와 경도는 함량이 증가함에 따라 증가되는 것을 확인하였다. 그러나 split tear strength와 인열강도로 알 수 있는 찢어짐 강도는 거의 변동이 없는 것을 알 수 있으며 compression set는 증가하였다. 그러나 그 증가 범위는 발포체의 사용에는 지장이 없는 범위였다. 제조된 발포체의 내가수분해성을 알아보기 위해 특정 조건에서의 인장강도 감소율을 알아본 결과 acrylic polyol의 함량이 25.5g ~ 102g으로 증가함에 따라 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과로부터 ester type의 PU 발포체가 기계적 강도의 손실이 거의 없이 내수성이 증가할 수 있다고 결론지을 수 있다.

감사의 글

“이 논문은 2010학년도 부경대학교 연구년교수지원사업에 의하여 연구되었으며 (PS-2010-020)” 이에 감사드립니다.

Reference

1. G. Oertel Polyurethane foams. Munich: Hanser Publishing; (1993).
2. G. Wood, "The ICI Polyurethanes book", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1990).
3. M. Modesti, A. Lorenzetti, "An experimental method for evaluating isocyanate conversion and trimer formation in polyisocyanate-polyurethane foams", *Eur. Poly. J.*, **37**, 949 (2001).
4. L. Artavia, C. Macosko., Low density cellular plastics, physical basis of behavior. In: N. C. Hilyard, A. Cunningham, editors. London: Chapman and Hall [Chapter 2].
5. C. Ligourea, M. Cloitre, C. Chateliera, F. Montia, "Making polyurethane foams from microemulsions", *Polymer*, **46**, 6402 (2005).
6. M. Saha, M. Kabir, S. Jeelani, "Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles", *Mater. Sci. Eng. A*, **479**, 213 (2008).
7. S. N. Singh, Blowing agents for polyurethane foams. Shropshire, Midlands, UK: Rapra Technology; (2002).
8. 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).
9. E. Pellizzi, A. Derieux, J. Lacaillerie, 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).
10. R. M. Herrington, R.B. Turner In: K.C., Frisch D, Klemper editors. Advances in urethane science and technology, vol. 12. Lancaster, PA: Technomic Pub; (1992).
11. M. Corcuera, L. Rueda, B. d'Arlas, A. Arbeláiz, C. Marieta,

- I. Mondragon, and A. Eceiza, "Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil", *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 2175 (2010).
12. Lovering E. G. and Laidler K. J. "Thermochemical Studies of Some Alcohol-Isocyanate Reaction, *Can. J. Chem.*, **40**, 26 (1962).
13. L. J. Gibson, Ashby MF. Cellular solids: structure and properties. Cambridge: Cambridge University Press; (1999).
14. 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).
15. G. Biesmans, L. Colman, and R. Vandesande, "The Use of Principal Component Analysis to Classify PDMS Surfactants Used to Make Rigid Polyurethane Foams Based on Their Dynamic Surface Tension Characteristics", *J. Colloid Interf. Sci.*, **199**, 140 (1998).
16. 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).
17. 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).
18. 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).
19. X. Caoa, L. Leea, T. Widyab, C. Macoskob, "Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties", *Polymer*, **46**, 775 (2005).
20. M. Sonnenschein, R. Prange and, A. Schrock, "Mechanism for compression set of TDI polyurethane foams", *Polymer*, **48**, 616 (2001).
21. 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).
22. 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).
23. 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).