



Thermal Decomposition Kinetics of Polyurethane Elastomers Prepared with Different Dianiline Chain Extenders

WonSool Ahn[†]

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 42601, Korea

(Received April 8, 2016, Revised June 7, 2016, Accepted June 8, 2016)

Abstract: Thermal decomposition kinetics for two different types of polyurethane elastomers prepared with 2,2'-dichloro-4,4'-methylenedianiline (MOCA) and 3,5-dimethyl-thiitoluenediamine (Ethacure-300), based on PTMG/TDI isocyanate prepolymer, were studied using non-isothermal thermogravimetric analysis (TGA). Thermograms were obtained and analyzed using Friedman (FR) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) methods for activation energy, E_a . The results obtained showed that decomposition reaction of both samples was observed similarly to occur through three different stages, *i.e.*, initial stage with vaporization of low molecular weight materials, second stage of urethane linkage decompositions, and later stage of polyol segment decompositions. However, activation energy values at each stage for the sample cured with Ethacure-300 was much lower than those for the sample with MOCA, exhibiting relatively lower thermal stability for the sample with Ethacure-300 than that with MOCA.

Keywords: polyurethane elastomer, MOCA, Ethacure-300, TGA, thermal decomposition

Introduction

폴리우레탄 탄성체는 화학구조가 서로 다른 소프트 세그먼트(soft segment, A)와 하드 세그먼트(hard segment, B)로 이루어지는 $-[AB]_n-$ 타입의 공중합체로 이루어진다. 소프트 세그먼트로서는 대개 분자량 400~5,000 정도의 PEA (Polyethylene adipate), PTMG (Polyoxytetra methylene glycol), 또는 PCL (Polycaprolactone) 등의 폴리올이 사용되며, 하드 세그먼트로서는 TDI (toluene diisocyanate)나 MDI (4,4'-diphenyl methane diisocyanate) 등의 이소시아네이트와 MOCA (2,2'-dichloro-4,4'-methylene dianiline) 또는 Ethacure-300 (3,5-dimethyl-thio toluenediamine)이나 BD (1,4-butane diol) 등의 쇄연장제(chain extender)의 조합으로 이루어진다.¹⁻³ 이렇게 만들어지는 폴리우레탄 탄성체는 하드 우레탄 세그먼트와 소프트 폴리올 세그먼트 간의 열역학적인 비상용성(immiscibility)이 유발되어, 물리적으로는 하드 세그먼트 도메인이 소프트 세그먼트 매트릭스에 분산되어 있는 2상(two-phase)구조를 형성하게 되므로 폴리우레탄 탄성체의 여러 가지 우수한 기계적, 열적 특성들이 나타나게 된다.

이러한 폴리우레탄 탄성체를 만들기 위해서는 대개의 경우, 폴리올과 이소시아네이트의 반응에 의한 이소시아네이트 프리폴리머를 먼저 만들고, 여기에 쇄연장제를 도입하는 2단

계 반응으로 제조되는 데, 이러한 방법은 간단한 원 샷 방법에 의한 제조법보다 화학 반응의 기구나 최종 제품의 구조나 열적 기계적 물성 등을 매우 미세하게 조정하는 것이 용이하기 때문에 수요자 맞춤형의 일반적 제품이나 고성능 코팅 및 페인트 등의 분야에서 일반적으로 많이 사용되는 기술이다.^{4,5}

폴리우레탄 탄성체의 열적, 기계적 특성은 여러 가지 영향 인자들 중에서도 사용되는 폴리올, 이소시아네이트, 및 쇄연장제의 종류 및 이들 간의 조합에 따라 크게 달라지게 된다. 특히 하드세그먼트 도메인은 이웃한 우레탄 그룹간의 강력한 수소결합에 의하여 이루어지므로 여기에 사용되는 쇄연장제의 종류와 화학구조에 따라 최종 제품의 물성이 큰 영향을 받게 된다.³

MOCA는 폴리우레탄 반응에서 쇄연장제 또는 경화제(curative)로 사용되어 강인한 기계적 물성을 가진 폴리우레탄 탄성체를 만드는데 사용되어 왔다. 이미 수 십 년에 걸쳐 사용되어 왔을 정도로 매우 다양하게 사용되어 왔기 때문에 많은 formulation과 가공 기술이 축적되어 있다. 그러나 상온 고체로서 사용 시에는 120 °C 이상에서 용융하여야 하는 문제가 있고, 특히 과열되어 200 °C 이상이면 분해되어 극히 유해한 포스겐과 HCl을 생성시킨다. 또한 자동화 성형공정에서는 분배 라인을 지속적으로 가열하여 고체화되는 것을 방지해야 하는 불편함이 있다.⁶

이러한 단점들로 인하여 MOCA를 대체할 수 있는 diamine

[†]Corresponding author E-mail: wahn@kmu.ac.kr

유도체에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다.^{7,8} 대표적인 예로서 Ethacure-300의 상품명으로 시판되고 있는 3,5-dimethylthio toluenediamine은 MOCA와 비슷한 반응속도를 지니면서도 제품의 기계적 물성이 거의 유사한 장점이 있고, 인체 유해성 물질이 생성되지 않으며, 상온에서 액체이기 때문에 사용상의 이점이 많은 것으로 알려져 있다.⁹

한편 폴리우레탄은 열분해가 일어나게 되면, 질소로부터 기인한 HCN 등의 유독물질을 발생시킬 수 있으므로 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.^{10,11} Wooley에 의해 제시된 2단계로 진행되는 폴리우레탄의 열분해반응 시에는 폴리올의 종류에 따라 다르지만, 200~300 °C에서의 질소를 포함하는 황색 스모크 발생 단계와 더 고온에서의 저분자량 화합물 및 HCN, 아세토니트릴(acetonitrile) 등의 질소화합물이 생성될 수 있다.¹²

따라서 상온에서 쉽게 사용할 수 있는 액상 아민류의 질소화합물을쇄연장제 또는 가교제로 사용하는 폴리우레탄 탄성체에서의 열분해에 대한 연구는 성형 공정의 용이성과 기계적인 물성 측면에서도 중요하지만 열적인 안정성 측면에서도 매우 중요한 과제라 할 수 있다. 이러한 관점에서 본 연구에서는 시판되는 PTMG/TDI 타입의 이소시아네이트 프리폴리머를 사용하여 여기에 서로 다른 아민화합물인 MOCA와 Ethacure-300을 가교제로 사용한 폴리우레탄 탄성체를 제조하고 이들의 열분해 반응에 대하여 연구하고자 하였다. 비등온 TGA법을 이용하여 서로 다른 승온 속도에 대하여 얻어진 열분석 곡선은 미분법을 이용한 Friedman (FR)의 해석법과 적분법을 이용한 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)의 해석법을 적용하여 해석하고, 이로부터 얻어진 활성화 에너지의 변화로부터 샘플의 열분해 반응기구 및 열적 안정성을 살펴보고자 하였다.

Experimental

1. 실험재료

실험에서 사슬연장제 및 경화제로 사용된 MOCA (2,2'-dichloro-4,4'-methylenedianiline)는 상온에서 연한 노란 색을 띠는 펠릿(pellet) 상의 고체이며, 또한 Ethacure-300 (3,5-dimethyl thiotoluene diamine)은 2,4- 및 2,6-isomer의 혼합체로서 상온에서 연황색의 맑은 액상 형태이다. Figure 1에 MOCA 및 Ethacure-300의 화학구조를 나타내었다.

이소시아네이트 프리폴리머는 (주)동성화학의 DSE-195P를 사용하였다. DSE-195P는 PTMG (Polytetramethylene glycol) 과 TDI (Toluene diisocyanate)의 반응에 의하여 만들어지는 NCO% 6.6 ± 1인 이소시아네이트 프리폴리머로서 주로 주형용 롤(Castable Roll)이나 부싱(Bushing) 등의 제품을 만드는 데 많이 사용된다.

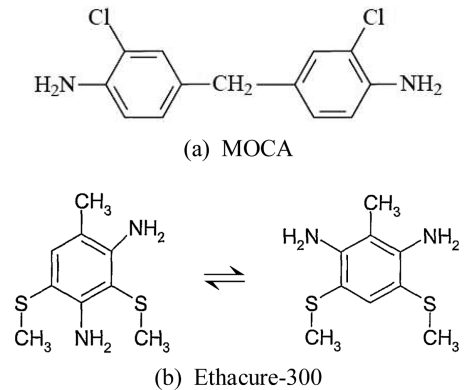


Figure 1. Chemical structures of (a) MOCA and (b) Ethacure-300.

2. 샘플제조

MOCA 및 Ethacure-300의 당량은 각각 133.6 및 107.0이므로 DSE-195P 100 part와 반응하기 위하여 필요한 MOCA의 량은 다음의 식에 의하여 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{MOCA 필요량} &= \frac{(\text{Prepolymer량})(\text{MOCA당량})}{4200/\text{NCO}\%} \\ &= \frac{(100)(133.6)}{4200/6.6} = 20.1 \end{aligned}$$

$$\text{Ethacure 300 필요량} = \frac{(100)(107)}{4200/6.6} = 16.9$$

계산에 의하여 정량된 MOCA는 120 °C에서 녹인 후에 DSE-195P에 투입하면서 빠르게 교반하면서 반응시키고, Ethacure-300은 상온에서 정량하여 그대로 반응에 사용하여 샘플을 제조하였다.

3. 실험방법

비등온 TGA에서의 승온율에 따른 열분석 곡선을 얻기 위하여 Shimadzu DTG-60을 사용하여 공기분위기 하에서 3, 5, 7 및 15 °C/min의 서로 다른 승온속도로 상온에서 600 °C까지 온도를 올리면서 온도변화에 따른 중량 변화 곡선을 얻었다. 샘플 무게 약 10 mg에 대하여 얻어진 중량 변화 곡선으로부터 임의 온도에서의 반응 전환율, $\alpha(T)$ 는 다음의 식 (1)에서와 같이 계산하였다.

$$\alpha(T) = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_f} \quad (1)$$

여기서 W_0 , W 및 W_f 는 각각 샘플의 초기 중량, 임의 온도에서의 중량 및 최종 중량을 나타낸다.

Results and Discussion

일반적인 화학반응에서의 반응속도식은 다음의 식 (2)에서와 같이 온도, T 및 전환율, α 의 두 개 독립변수로 이루어진 다음의 식으로 표시될 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}f(\alpha) \quad (2)$$

식 (2)로부터 도출되는 주요한 의미 중의 하나로서 전환율이 일정할 때의 반응속도는 단지 온도만의 함수가 된다는 것이며, 이러한 사실은 등전환율법(isoconversional analysis)을 적용하여 반응기구를 해석하기 위한 바탕이 된다.

Friedman (FR)의 해석방법은 반응 메커니즘과는 무관하게 모든 화학반응에 적용될 수 있는 장점이 있으므로, 반응속도 변수를 도출하기 위해 가장 보편적으로 적용되는 미분법 방법으로서 식 (2)의 양변에 로그를 취하면 식 (3)을 얻을 수 있다.¹⁴

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

여기서 $\beta = dT/dt$ 로서 승온율을 나타낸다. 식 (3)에서 전환율이 일정하면 반응속도는 온도만의 함수가 됨을 잘 알 수 있다. 따라서 서로 다른 승온속도에 대하여, 온도변화에 따른 열분석곡선을 얻은 후에 이로부터 일정전환율에 이르는 각각의 온도로부터 $\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)$ vs. $1/T$ 을 플롯하면, 기울기로부터 반응 활성화 에너지를 계산할 수 있게 된다.

Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)의 해석방법은 Kissinger 해석방법에 기반하여 도출된 적분법에 의한 해석방법으로서 반응속도 식 (2)로부터 여러 단계의 수학적 처리과정을 거쳐 최종적으로는 다음과 같이 표시될 수 있다.¹⁵

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

따라서 앞에서와 마찬가지로 하여 서로 다른 승온속도에 대한 열분석 곡선을 얻은 후, 이로부터 일정 전환율에 이르는 각각의 온도를 구하면 $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ vs. $1/T$ 플롯의 기울기로부터 반응 활성화 에너지를 계산할 수 있다. 이 해석법은 본래의 Kissinger 해석법이 반응 전반에 걸친 평균적인 활성화 에너지 값을 구할 수 있는데 비하여, 각각의 전환율에 따르는 활성화 에너지의 변화를 살펴 볼 수 있다는 데에 장점이 있다.

Figure 2에는 DSE-195P 프리폴리머에 MOCA를 사용한 폴리우레탄 엘라스토머 샘플에 대하여 여러 가지 서로 다른 승온속도에 대한 TGA 열분석 곡선을 나타낸다. 전환율은 식 (1)로부터 온도에 따른 중량변화%로 표준화하여 나타내었다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 승온속도에 따라 약간씩 차이가 나지만 MOCA를 사용하는 샘플의 열분해가 본격적으로

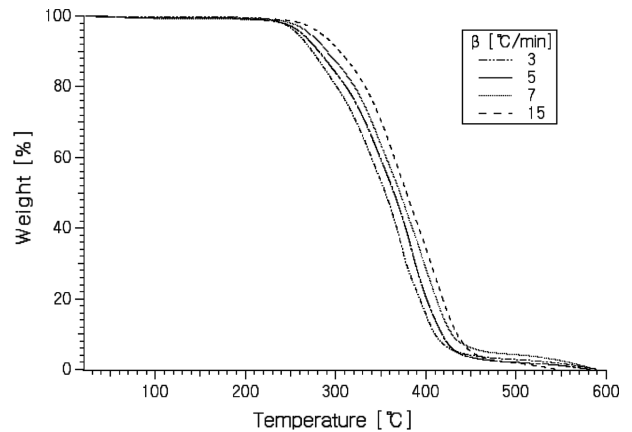


Figure 2. TGA thermograms of DSE-195P/MOCA samples with $\beta = 3, 5, 7,$ and 15 °C/min.

시작되는 온도는 대략 250 °C임을 알 수 있다.

한편, 식 (3)의 Friedman의 해석방법에 따라 약 40%에 이르기까지의 각각의 일정한 전환율에서의 $\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)$ vs. $1/T$ 플롯을 Figure 3에 나타내었다. 또한 기울기로부터 계산된 활성화 에너지 값의 변화를 Figure 4에 나타내었다. 그림으로부터 잘 알 수 있듯이 활성화 에너지의 변화는 크게 3단계 정도의

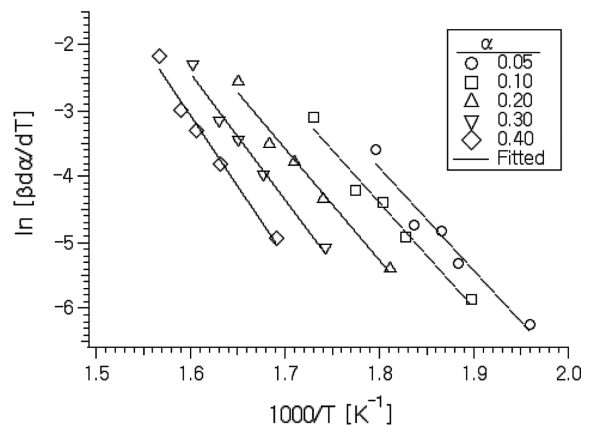


Figure 3. Friedman plot for DSE-195P/MOCA samples at polyurethane elastomer system.

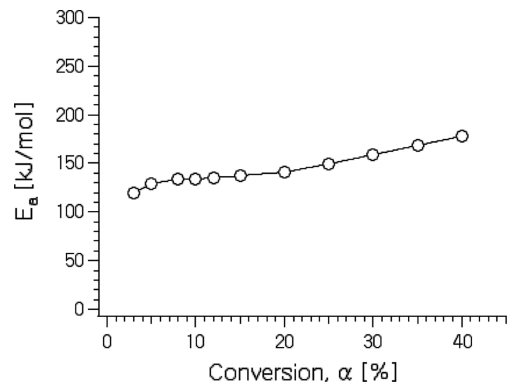


Figure 4. Activation energy calculated from Figure 3.

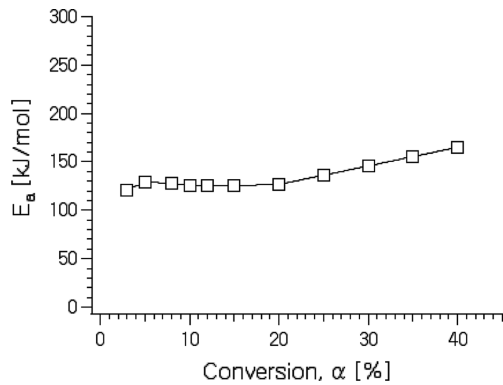


Figure 5. Activation energy calculated from KAS plot for DSE-195P/MOCA polyurethane elastomer system.

변화단계를 보인다. 즉, 열분해 반응이 진행됨에 따라 초기의 낮은 전환율에서는 약 125 ± 5 kJ/mol 정도의 값을 보이다가 10~20% 전환율에서는 135 ± 5 kJ/mol의 거의 일정한 값을 나타내고, 이후에는 전환율이 증가함에 따라 활성화 에너지도 점점 더 증가하는 모습을 보인다. 이러한 변화는 먼저 분해반응 초기에 나타나는 휘발점이 낮은 저분자 물질의 생성 및 휘발과, 250 °C 이상에서의 본격적인 우레탄 그룹의 분해반응, 및 더 높은 온도에서의 폴리올 주쇄의 분해반응에 따른 결과로서 해석될 수 있다.^{12,16}

같은 방법으로 식 (4)의 KAS의 해석방법에 따라 $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ vs. $1/T$ 플롯으로부터 각각의 전환율에서의 활성화 에너지를 구한 결과를 Figure 5에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 3 단계로 진행되는 활성화 에너지의 변화 모습을 좀 더 뚜렷이 확인할 수 있다. 각 단계에서의 활성화 에너지는 평균적으로 5% 이하 단계에서의 125 ± 5 kcal/mol, 5~20%의 전환율 영역에서의 135 ± 5 kcal/mol 및 20~40%의 전환율 영역에서의 150 ± 10 kcal/mol로 계산되었다.

한편 같은 DSE-195P 이소시아네이트 프리폴리머에 상온 액상인 Ethacure-300을 가교제로 사용한 경우의 TGA 열분석 곡선을 Figure 6에 나타내었다. 전반적인 분해 패턴은 Figure

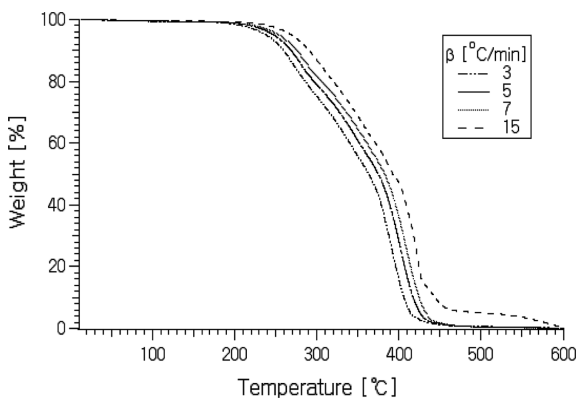


Figure 6. TGA thermograms for DSE-195P/Ethacure-300 samples with $\beta = 3, 5, 7,$ and 15 °C/min.

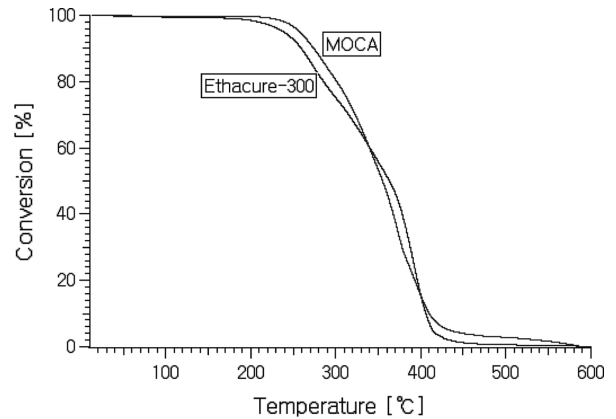


Figure 7. TGA thermograms for polyurethane elastomer samples of DSE-195P with MOCA and Ethacure-300 at $\beta = 3$ °C/min.

2의 경우와 유사한 것으로 보이지만 온도 구간에 따른 분해 패턴의 변화가 좀 더 명확하게 구분되는 현상과 MOCA를 사용한 경우 보다 상대적으로 낮은 온도에서 열분해가 시작되는 것이 관찰된다.

이러한 열적 특성의 변화에 대하여, Figure 2에서의 MOCA를 사용한 경우와 좀 더 잘 비교하기 위하여 $\beta = 3$ °C의 경우를 예로 들어 Figure 7에 따로 나타내었다. 그림에서 잘 보듯이 같은 승온율 조건이면 Ethacure-300을 사용한 경우의 샘플이 MOCA를 사용한 경우의 250 °C에서 보다 약 50 °C 정도 더 낮은 200 °C에서 열분해가 시작되는 것을 명확하게 알 수 있다. 이러한 결과는 MOCA를 사용하는 경우의 열분해 안정성이 Ethacure-300을 사용하는 샘플 쪽 보다 상대적으로 더 안정하다는 것을 나타낸다고 할 수 있다.

한편 Figure 8 및 9에서는 Ethacure-300을 가교제로 사용한 경우에 대하여, Figure 6으로부터 FR 및 KAS법에 의하여 일정 전환율에서의 활성화 에너지를 계산하고, 이를 MOCA에 대하여 계산한 앞의 결과와 함께 나타내었다.

Figure 8 및 9에서 보아 잘 알 수 있는 것은 먼저 전환율에 따르는 활성화 에너지의 변화는 MOCA 및 Ethacure-300을 사

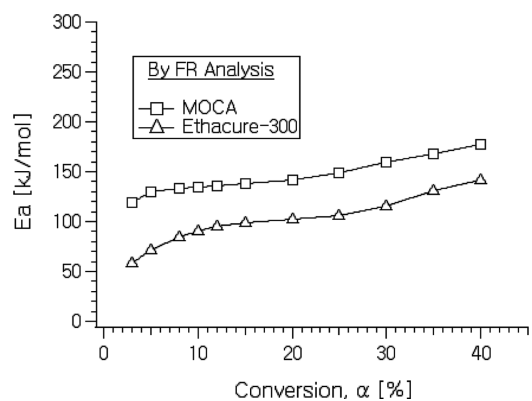


Figure 8. Activation energy calculated from FR analysis for DSE-195P with MOCA and Ethacure-300.

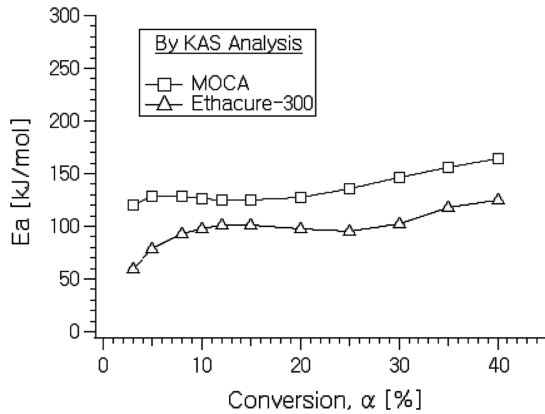


Figure 9. Activation energy calculated from KAS analysis for DSE-195P with MOCA and Ethacure-300.

용하는 두 가지 경우에 대하여 모두 유사한 경향을 나타낸다. 이는 앞에서도 기술한 바와 같이 두 경우 모두 3단계의 열분해 단계를 거친다는 것을 나타낸다. 그러나 일정 전환율에서의 상대적인 활성화 에너지 값은 Ethacure-300을 사용하는 경우가 훨씬 작은 값을 나타낸다. 각 영역에서의 계산된 평균적인 활성화 에너지 값은 10% 이하 단계에서 80 ± 10 kcal/mol, 10~25%의 전환율 영역에서 95 ± 5 kcal/mol, 및 25~40%의 전환율 영역에서의 110 ± 10 kcal/mol로 계산되었다. 이러한 사실은 Ethacure-300을 사용하는 샘플의 열분해 안정성이 MOCA를 사용하는 경우에 비하여 상대적으로 부족하다는 앞에서의 기술을 뒷받침하는 결과라 할 수 있다.

Conclusion

주어진 PTMG/TDI 이소시아네이트 프리폴리머와 상온고체인 MOCA 및 액상인 Ethacure-300을 사용하여 만들어진 폴리우레탄 탄성체의 열적 안정성에 대하여 비등온 TGA법을 사용하여 연구하였다. 서로 다른 승온 속도에 대한 열분해곡선을 얻고 이로부터 FR법과 KAS법을 적용하여 일정전환율에 따른 활성화 에너지의 변화를 계산하였다. 연구를 통하여 다음의 결과를 얻을 수 있었다.

1) Ethacure-300을 사용한 경우의 샘플이 MOCA를 사용한 경우보다 약 50 °C 정도 더 낮은 200 °C에서 열분해가 시작되는 것으로 나타났다. 이로부터 같은 온도 환경 조건에서는 MOCA를 사용하는 샘플의 열분해 안정성이 Ethacure-300을 사용하는 쪽 보다 상대적으로 좀 더 안정하다는 것을 알 수 있었다.

2) 전환율에 따른 활성화 에너지 값의 변화로부터 폴리우레탄 탄성체는 사용된 아민의 종류와 관계없이 크게 3단계의 열분해 단계를 보이는 것으로 나타났다. 즉, 분해반응 초기에 나타나는 휘발점이 낮은 저분자 물질의 생성 및 휘발단계, 250 °C 이상에서의 본격적인 우레탄 그룹의 분해반응 단계 및 더

높은 온도에서의 폴리올 주쇄의 분해반응의 단계로 해석되었다.

3) MOCA를 사용한 샘플의 각 단계에서의 활성화 에너지는 평균적으로 5% 이하의 단계에서는 125 ± 5 kcal/mol, 5~20%의 전환율 영역에서는 135 ± 5 kcal/mol, 및 20~40%의 전환율 영역에서는 150 ± 10 kcal/mol로 계산되었다.

4) Ethacure-300을 사용한 샘플의 각 단계에서의 활성화 에너지는 평균적으로 10% 이하 단계에서 80 ± 10 kcal/mol, 10~25%의 전환율 영역에서 95 ± 5 kcal/mol, 및 25~40%의 전환율 영역에서의 110 ± 10 kcal/mol로서 MOCA를 사용한 경우에서 보다 상대적으로 적은 값으로 나타났다.

5) 전환율에 따른 활성화 에너지의 변화단계는 미분법인 FR법에 해석보다는 적분법인 KAS법에 의한 해석법의 경우에 더 뚜렷한 변화 모습을 나타내었다. 이는 두 해석방법의 수학적 처리 과정에서 비롯된 것으로 생각되었다.

References

1. M. Barikani, N. Fazeli, and M. Barikani, "Study on thermal properties of polyurethane-urea elastomers prepared with different dianiline chain extenders", *J. Polym. Eng.*, **33**(1), 87 (2013).
2. K. Gisselält and B. Helgee, "Effect of Soft Segment Length and Chain Extender Structure on Phase Separation and Morphology in Poly (urethane-urea)", *Macromol. Mater. Eng.*, **288**(3), 265 (2003).
3. X.-D. Chen, N.-Q. Zhou, and H. Zhang, "Preparation and properties of cast polyurethane elastomers with molecularly uniform hard segments based on 2,4-toluene diisocyanate and 3,5-dimethyl-thioltoluene diamine", *J. Biomed. Sci. Eng.*, **2**, 245 (2009).
4. T. O. Ahn, I. S. Choi, H. M. Jeong, and K. Cho, "Thermal and mechanical properties of thermo-plastic polyurethane elastomers from different polymerization methods", *Polym. Int.*, **31**, 329 (1993).
5. S. Yamasaki, D. Nishiguchi, K. Kojio, and M. Furukawa, "Effects of polymerization method on structure and properties of thermoplastic polyurethanes", *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics*, **45**, 800 (2007).
6. C. Demarest, "Life Beyond MOCA", *PU Manufacturers Association Annual Meeting, Phoenix, Az May*, 1 (2014).
7. X.-M. Qin, J.-W. Xiong, X.-H. Yang, X.-L. Wang, and Z. Zheng, "Preparation, Morphology, and Properties of cast Polyurethane-Urea Elastomers derived from Sulphone-Containing Aromatic Diamine", *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3554 (2007).
8. R. A. Beck and R. W. Truss, "The Effect of Curatives on the Fracture Toughness of PTMG/TDI Polyurethane Elastomers",

- Polymer*, **36**(4), 767 (1995).
9. J. A. F. F. Rocco, J. E. S. Lima, V. L. Lourenço, N. L. Batista, E. C. Botelho, and K. Iha, "Dynamic Mechanical Properties for Polyurethane Elastomers Applied in Elastomeric Mortar", *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, 1461 (2012).
 10. S. V. Levchik and E. D. Weil, "Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes—a review of the recent literature", *Polym. Int.*, **53**, 1585 (2004).
 11. Y. Zhang, Z. Xia, H. Huang, and H. Chen, "Thermal degradation of polyurethane based on IPDI", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **84**, 89 (2009).
 12. W. D. Woolley, "Nitrogen-Containing Products from the Thermal Decomposition of Flexible Polyurethane Foams", *Br. Polym. J.*, **4**, 27 (1972).
 13. M. Paabo and B. C. Levin, "A Literature Review of the Chemical Nature and Toxicity of the Decomposition Products of Polyethylenes", *Fire and Materials*, **11**(2), 55 (1987).
 14. H. L. Friedman, "Kinetics of Thermal Degradation of Char-forming Plastics from Thermogravimetry: Application to a Phenolic Plastic", *J. Polym. Sci. Part C: Polymer Symposia.*, **6**(1), 183 (1964).
 15. M. J. Starink, "The determination of activation energy from linear heating rate experiments: A comparison of the accuracy of isoconversion methods", *Thermochimica Acta.*, **404**(1-2), 163 (2003).
 16. A. K. Barick and D. K. Tripathy, "Effect of organoclay on the morphology, mechanical, thermal, and rheological properties of organophilic montmorillonite nanoclay based thermoplastic polyurethane nanocomposites prepared by melt blending", *Polym. Eng. Sci.*, **50**(3), 484 (2010).