



피마자유 기반 폴리올에 따른 폴리우레탄 폼의 물성 변화 연구

이성현 · 김광인* · 오정석 · 윤미정 · †김상범*

현대기아자동차 연구개발총괄본부, *경기대학교 화학공학과
(2012년 8월 8일 투고, 2012년 10월 26일 수정, 2012년 10월 26일 채택)

Study on the Physical Properties of Polyurethane Foam Synthesized by Castor Oil Based Polyol

Sunghyun Lee · Kwangin Kim* · Jeongseok Oh · Mijung Yun · †Sangbum Kim*

Hyundai-Kia Motors Co., Ltd., 772-1, jangduk-dong, Hwaseong-city, Gyeonggi 445-855, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

(Received August 8, 2012; Revised October 26, 2012; Accepted October 26, 2012)

요약

본 연구에서는 석유계 폴리올을 대체하기 위하여 식물성 천연유인 피마자유를 개질한 천연유 기반 폴리올 (Castor Oil based Polyol, COP)을 사용하여 폴리우레탄 폼을 합성하였다. 접촉각과 표면장력실험을 통해 계면활성제에 따른 석유계 폴리올과 COP와의 상용성을 측정하였다. 최적의 COP 함량과 계면활성제(surfactant)를 찾기 위해 COP 함량을 0 wt%에서 80 wt%까지 변화시키고, 계면활성제 L-580K, DC-5950, BF-2470를 사용하여 폴리우레탄 폼을 합성한 결과 COP의 함량이 30wt%이고 계면활성제로 BF-2470을 사용하였을 때 가장 우수한 기계적 물성을 나타내었다.

Abstract - Polyurethane foams were synthesized by substituting a portion of petroleum base polyether polyol with castor oil-derived polyol(COP). Contact angle tester and surface tensionmeter were used to examine the compatibility of petroleum base polyether polyol and COP. To investigate the optimum content of COP and surfactant, the content of COP has been changed from 0 wt% to 80 wt%. From the results of polyurethane foams synthesized by surfactant L-580K, DC-5950 and BF-2470, the best mechanical properties was observed when the content of COP was 30wt% and surfactant BF-2470.

Key words : polyurethane foam, castor oil polyol, property, compatibility

1. 서론

1894년 독일의 Wurtz와 Hoffman이 최초로 하이드록실기(hydroxyl group) 화합물과 이소시아네이트(isocyanate)와의 반응을 발표하면서 세상에 알려진 폴리우레탄은 1937년 Otto Bayer에 의하여 상업적인 용도로 개발되었다. 오늘날 폴리우레탄은 조선(ship-building), 건축, 자동차, 신발에 이르기까지 많은 산업

에서 중요한 역할을 한다. 경질 폴리우레탄 폼은 가정용 냉장고에서 LNG선박 및 저장탱크용 단열재에 이르기까지 다양하게 이용되고 있는 효과적인 단열재이다. 편안하고 튼튼한 매트리스와 자동차, 가정용 의자는 연질 폴리우레탄 폼으로부터 제조 된다. 또한 신발 밑창, 스포츠 장비, 자동차 범퍼들은 폴리우레탄 엘라스토머의 형태로 만들어진다[1].

폴리우레탄은 하이드록실기를 가지는 폴리올(polyol)과 폴리이소시아네이트(polyisocyanate)와의 발열 반응으로 만들어 지게 되는데 현재 이 두 물질들은

†교신저자:ksb@kgu.ac.kr

대부분 석유화학물질로부터 유래된다. 하지만 석유 자원의 고갈과 온실가스의 배출과 같은 문제로 인해, 많은 연구원들과 기업에서는 풍부하고 값싼 식물성 오일과 같은 재생자원을 이용한 연구가 진행되고 있다[2-7].

식물성 오일은 Fig. 1에 나타난 것처럼 글리세롤과 세 개의 지방산으로부터 유래된 에스터(ester)인 트리글리세라이드(triglyceride)로 이루어져 있다. 여기서 R은 최소 하나의 이중결합으로 이루어진 긴 지방산 사슬이다[8]. 식물성 오일 중 피마자유(castor oil)는 주로 12-hydroxy-9-octadecanoic acid인 지방산으로 이루어져 있고[9] 하이드록시기의 존재로 인해 이소시아네이트와 반응하여 폴리우레탄을 형성 할 수 있다[10].

식물성 오일은 화학산업과 특히 고분자 응용에 있어서 훌륭한 재생자원이다. 그러나 식물성 오일은 기존 석유계 폴리올보다 상대적으로 비활성이기 때문에 고분자의 구성요소로 사용되기 위해서는 작용기를 부여하고 활성화 시켜야 한다[11]. 식물성 오일을 폴리올

로 이용하기위해 개질하는 방법은 세 가지가 있다. 먼저, 지방산 내에 이중결합으로 된 탄소사슬에 하이드록실 기를 도입하여 Natural Oil based Polyol (NOP)를 얻는 방법[12,13,14], 식물성 오일의 하이드록시기를 에폭사이드(epoxide)와 반응시키는 알콕시화(alkoxylation)와[15] 에스테르 교환반응(transesterification)에 의한 방법[16,17]이다.

Y. H. Hu 등은 유채유를 개질한 폴리올을 이용하여 석유기반의 폴리올을 대체할 수 있는 경질 폴리우레탄 폼을 만들었으며[8] Guo 등은 대두유를 개질한 폴리올을 이용하여 경질 폴리우레탄 폼을 만들고 석유기반 폴리올을 보다 열 안정성과 산화안정성이 우수하다는 것을 발표하였다[18].

John 등은 대두유를 개질한 폴리올을 이용하여 연질 폴리우레탄 폼을 만들었으나 SEM(Scanning electron microscopy)측정 결과 석유계 폴리올로 합성한 폴리우레탄 폼에 비해 closed cell이 많아지는 것을 보여주었다[19]. 또한, Nozawa 등은 피마자유를 개질한 폴리올을 이용하여 연질 폴리우레탄 폼을

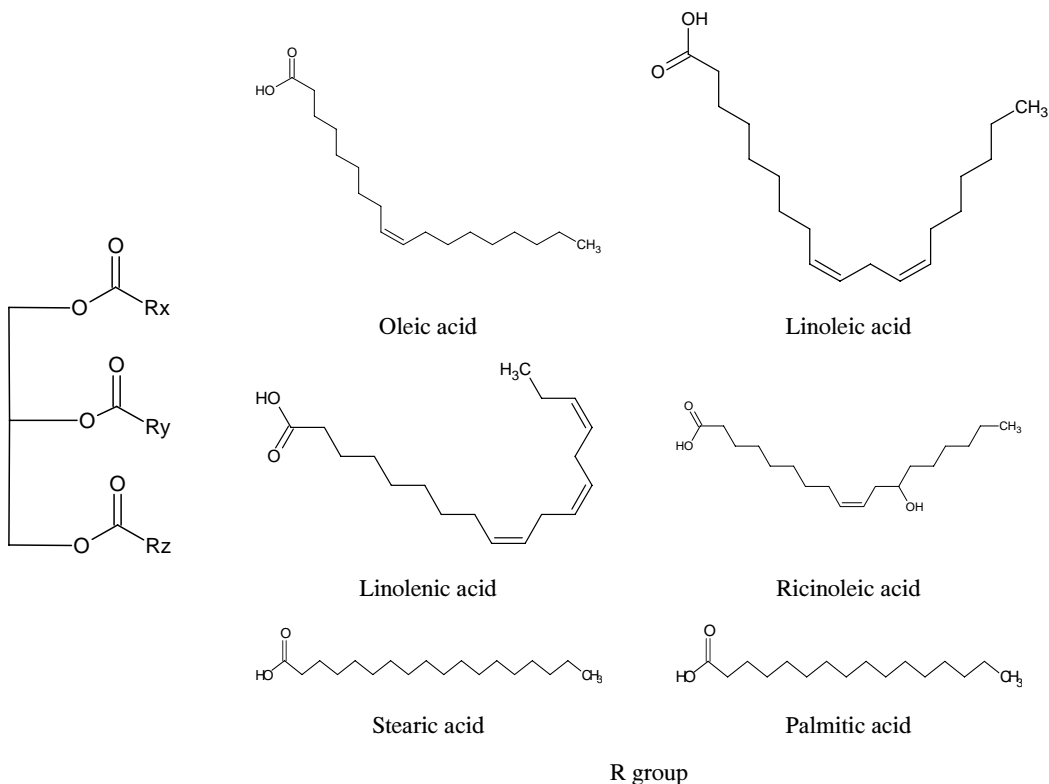
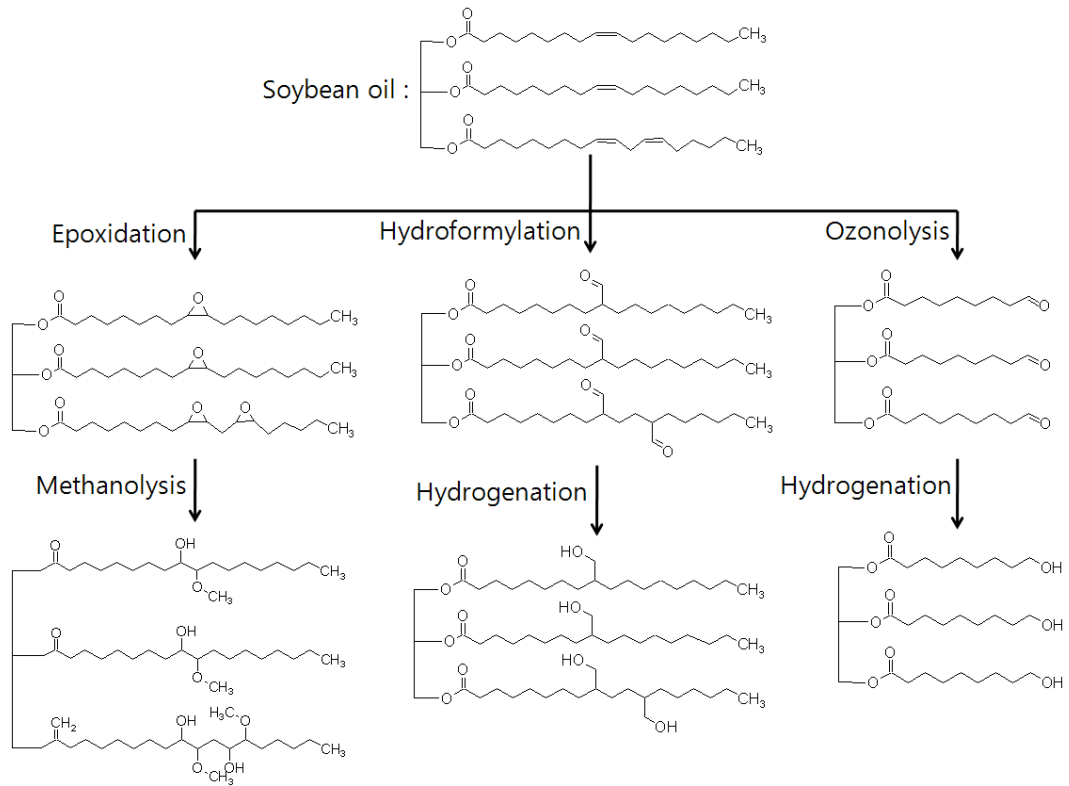
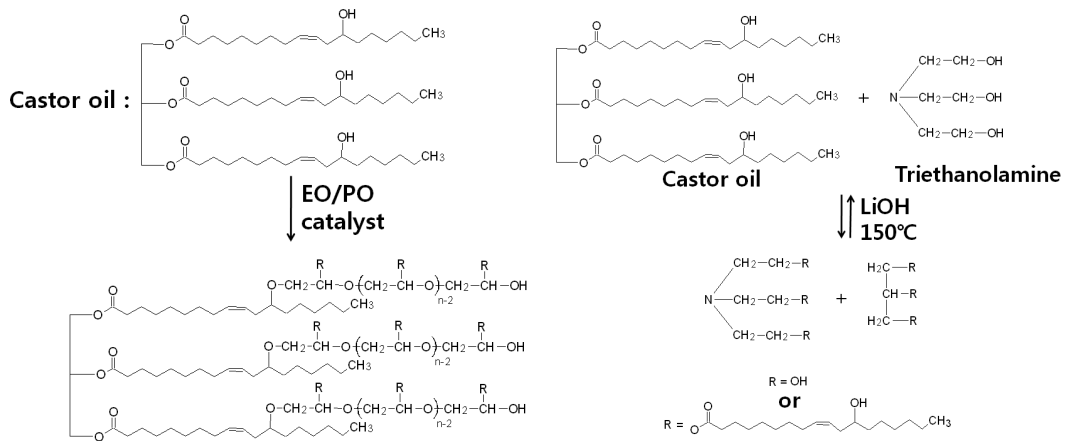


Fig. 1. Structure of Vegetable Oil.



(a)



(b)

(c)

Fig. 2. Methods for converting natural oil to polyol; (a)epoxidation[12], hydroformylation[13], ozonolysis[14], (b)alkoxylation[15], (c)transesterfication[16,17]

만들었으나 복원력이 석유계 폴리올을 사용한 경우에 비해 낮다는 것을 발표하였다[20].

이처럼 NOP로 합성할 경우, 기존 석유계 폴리올로 합성된 폴리우레탄 폼에 비해 물성의 저하가 있게 되는데 이는 NOP와 석유계 폴리올의 상용성과 반응성의 차이 때문이다. 상용성 차이의 주요 원인은 NOP가 가지는 긴 탄화수소 사슬 때문이다. 이런 화학적 구조는 폴리올을 더 비극성으로 만든다[21]. NOP의 구조적인 차이로 인해 NOP를 석유계 폴리올로 대체하기에는 폴리우레탄 시스템에 대한 심도 있는 연구가 요구된다.

본 연구에서는 LNG선박 및 저장탱크의 보냉재로 사용되는 폴리우레탄 폼의 주원료인 석유계 폴리올을 NOP로 대체하기 위한 연구의 일환으로 식물성 천연유지인 피마자유를 이용하여 합성된 피마자유 기반 폴리올(Castor Oil based Polyol, COP)의 함량과 계면활성제의 종류를 변화시키면서 폴리우레탄 폼을 합성하였다. 피마자유 기반 폴리올의 함유량에 따른 물성 변화를 고찰하기 위해 인장강도, 신율, 영구 압축 줄임율, 경도를 측정하였으며 COP 함유량에 따른 물성 변화 원인에 대해 석유계 폴리올과

COP간의 상용성 측면에서 알아보았다.

II. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 사용한 디이소시아네이트는 2,4-toluene diisocyanate와 2,6-toluene diisocyanate가 8:2로 섞여 있는 OCI사의 T-80을 사용하였다. 석유계 폴리올은 작용기가 3이고 수산가가 각각 56, 53, 30이고 polyether polyol인 P-3022, FA-410, KE-878N을, COP는 피마자유를 기반으로 하고 EO와 PO를 부가하여 만든 작용기가 3, 수산가가 56인 폴리올을 KPX사로부터 제공받아 사용하였다. 계면활성제는 silicone계인 Witco사의 L-580K와 Air products사의 DC 5950, BF-2470을 사용하였고 촉매는 Momentive사의 아민계 촉매인 A-1, A-33과 주석계 촉매인 T-9을 사용하였다. 난연제는 DAIHACHI Chemical사의 CR-530을 사용하였다. 연구에 사용한 모든 재료들은 별도의 처리 없이 제공받은 그대로 사용하였고 각 재료의 상세 정보는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The Characteristics of the Raw Materials

Materials		Properties	Supplier
Polyol	Petroleum based polyol	P-3022	KPX
		FA-410	
		KE-878N	
	Castor oil based polyol (COP)	BI-3002	
Flame retardant	CR-530	phosphinyl alkyl phosphate ester (P:13%,Cl:29%)	DAIHACHI Chemical
Catalyst	A-1	Amine계	Momentive
	A-33	Amine계	
	T-9	Tin계	
Surfactant	BF-2470	Silicone copolymer	Air products
	DC-5950		Witco
	L-580K		
Blowing agent	H2O	Chemical blowing agent	
TDI	T-80	NCO%:48 ± 0.5	OCI

Table 2. Formulation of PUF

Materials		Contents (g)				
		sample 1	sample 2	sample 3	sample 4	sample 5
Polyol	BI-3002	0	10	30	50	80
	P-3022	40	36	28	20	8
	FA-410	20	18	14	10	4
	KE-878N	40	36	28	20	8
Flame retardant	CR-530	16				
Catalyst	A-1	0.07				
	A-33	0.05				
	T-9	0.2				
Blowing agent	H2O	3.6				
Surfactant	BF-2470	1				
Isocyanate	T-80	48.04	48.23	48.62	49.01	49.6

2.2. 폴리우레탄 폼 합성

PE 발포컵에 폴리올, 계면활성제, 촉매, 발포제, 난연제를 넣고 충분히 교반하여 B액을 만든 후 TDI를 첨가하고 2500rpm으로 10초간 교반하여 폴리우레탄 폼을 합성하였다.

2.3. 분석

유리전이온도(glass transition temperature, Tg)는 NETZSCH사의 DSC 200 F3을 이용하여 질소분위기에서 온도범위는 -70 ~ 30℃, 승온속도는 10℃/min으로 하여 구하였고 폴리올의 분자량 분포는 Agilent사의 1100s를 이용하여 구하였다. 점축각은 ASCO사의 점축각 시험기 SEO 300A를 이용하여 sample을 유리판에 한 방울 떨어뜨린 후 10초가 지난 후의 점축각을 10회 측정하여 평균을 내어 구했다. 표면장력은 Dataphysics사의 DCAT 11을 사용하여 20℃에서 구하였으며, 인장강도 및 신율은 (주)경성시험기의 UTM (Universal Testing Machine)을 이용하여 KS M 6518 방법으로 측정하였고 영구압축 줄음율은 KS M 6672 방법으로 측정하였다. 또한 경도는 cutting하지 않은 폴리우레탄 폼 상단 부분을 TECLOCK사의 GS-701N을 이용하여 20회 측정하여 평균값을 취하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. COP와 석유계 폴리올의 상용성

COP는 긴 탄소사슬로 인해 석유계 폴리올에 비

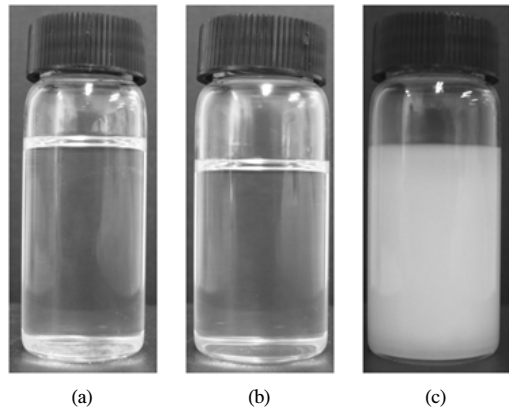


Fig. 3. Compatibility of COP with petroleum based polyol; (a) COP+PP-3022, (b) COP+FA-410, (c) COP+KE-878N

하여 비극성을 띄기 때문에 두 폴리올 간에 상용성이 문제가 있는지 확인하기 위하여 상용성 실험을 하였다. 상용성 실험은 COP와 석유계 폴리올을 중량비로 1:1 혼합한 후 상분리가 일어나는지 확인하였다.

Fig. 3은 석유계 폴리올과 피마자유 기반 폴리올을 혼합한 후 5주가 경과된 시료의 상용성을 나타낸 것이다. 사진에서 보는 것과 같이 COP와 석유계 폴리올간에 상분리가 일어나지 않음을 확인하였다. (c)의 경우 석유계 폴리올인 KE-878N이 불투명한 흰색을

띄어서 COP와 혼합 후에도 불투명한 흰색을 띄게 되었지만 상분리로 인한 색상의 불균일함이 나타나지 않음으로서 상용성이 양호한 것으로 추론할 수 있다.

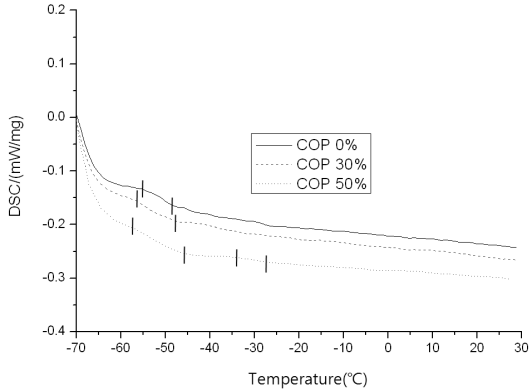


Fig. 4. The Effect of COP Contents on DSC in PUF.

3.2. 유리전이온도

DSC를 사용하여 COP 함량에 따른 폴리우레탄 폼의 미세 상분리 거동을 알아보았다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 COP의 함량이 0%와 30%일 때는 유리전이온도가 -52°C에서하나만 발견되었으나 COP 함량이 50%인 경우 -28°C에서 추가로 발견되는 것을 확인할 수 있다.

이것으로 COP가 첨가된 폼은 COP가 풍부한 domain과 석유계 폴리올이 풍부한 domain이 존재하는 것을 확인할 수 있고 폴리올 간의 상용성 실험에서 볼 수 없었던 상분리를 DSC를 통해 폼에서 미세 상분리가 일어나는 것을 확인할 수 있었다[22]. 또한 COP의 함량이 증가하면 유리전이온도 구간이 넓어지는 것을 알 수 있는데 이는 사용된 COP의 분자량 분포가 석유계 폴리올의 분자량분포보다 넓어 이로 인해 형성된 고분자의 분자량 분포가 넓어진 것으로 추정된다. GPC(gel permeation chromatography)를 이용하여 사용된 폴리올의 분자량 분포를 측정한 결과, 석유계 폴리올의 함량비(P-3022 : FA-410 : KE-878N = 4 : 2 : 4)에 의한 평균 분자량 분포가 1.51인 것에 비하여 COP는 1.54인 것을 알 수 있다.

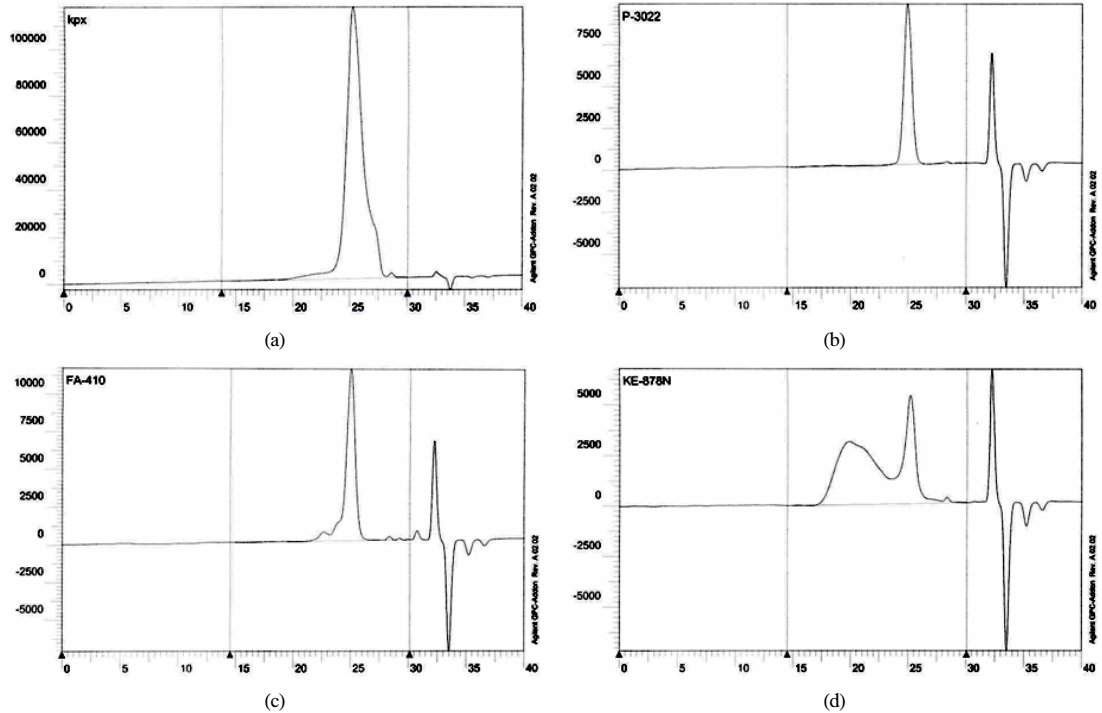


Fig. 5. Molecular weight distribution of polyol; (a) BI-3002(Mw/Mn=1.54), (b) P-3022(Mw/Mn=1.02), (c) FA-410(Mw/Mn=1.04), (d) KE-878N(Mw/Mn=2.23)

3.3. COP 함량 30wt%인 폴리올과 물, 계면활성제를 첨가한 시스템의 상용성

(1) 계면활성제에 따른 접촉각 변화

표면장력이 줄어들면 접촉각이 작아지게 되며 액체의 표면장력이 작다는 것은 구성 물질 간의 상용성이 향상됨을 의미 한다. 석유계 폴리올 중 FA-410과 COP를 중량비로 7:3으로 하고 물 3.6wt%, 계면활성제 1wt%를 첨가하여 혼합한 후 접촉각과 표면장력을 측정 하였다. Fig. 6에서 보는바와 같이 계면활성제를 첨가하면 모든 샘플의 접촉각과 표면장력이 감소한 것을 확인 할 수 있으며, 특히 BF-2470을 사용하였을 때 가장 낮은 접촉각을 가졌다. 이것으로 BF-2470을 계면활성제로 사용할 때 폴리올 시스템의 상용성이 가장 좋은 것으로 판단할 수 있다.

(2) 계면활성제 종류에 따른 PU foam의 물성 변화

폴리올 중 COP가 30wt% 함유 되었을 때와 함유되지 않았을 때 계면활성제의 종류에 따른 폴리우레

탄 폼의 물성 변화를 알아보았다. Table 3에서 보는 바와 같이 폴리우레탄 폼에 COP가 함유되면 반응 시간과 신율이 증가 하며 인장강도와 경도는 감소하게 된다. 반응시간 증가는 COP의 반응성이 석유계 폴리올 보다 낮기 때문이며, 신율의 증가는 DSC 결과에서 볼 수 있듯이 생성된 고분자의 분자량 분포가 넓기 때문인 것으로 사료된다.

세 가지 계면활성제 중 BF-2470의 경우 다른 두 종류의 계면활성제에 비해 COP가 함유된 폼에서 높은 인장강도와 신율을 갖는 것을 알 수 있었으며 영구 압축 줄음을 역시 좋은 결과를 나타냈다.

3.4. COP 함량에 따른 물성 변화

(1) 상용성 실험

FA-410과 COP의 중량비를 10:0, 9:1, 7:3, 5:5, 2:8로 변화시키면서, 물 3.6wt%와 계면활성제 1wt%를 첨가하여 혼합한 후 상분리를 확인하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 상분리가 일어나진 않았지만 COP

Table 3. Effect of Surfactant Type on Properties of Polyurethane Foam(sample 1, 3)

Surfactant	DC-5950		L-580K		BF-2470	
	0	30	0	30	0	30
COP contents(wt%)	0	30	0	30	0	30
Cream time(sec)	16	17	16	17	16	16
Rise time(sec)	147	220	155	230	187	219
Density(kg/m ³)	34	34	33	34	33	34
Tensile strength (kgf/cm ²)	1.8	1.6	1.9	1.7	2.0	1.7
Elongation(%)	184	205	193	202	198	248
Compression set(%) (70°C, 22h, 50% compression)	34.4	40.7	40.1	35.6	41.7	37.9
Compression set(%) (80°C, 22h, 75% compression)	70.5	72.6	66.8	68.0	71.0	70.6
Hardness(mN)	2338	2286	2280	2276	2347	2137
Contact angle(°)	-	32.51	-	32.38	-	29.27
Surface tension (mN/m)	-	23.0	-	21.3	-	21.4

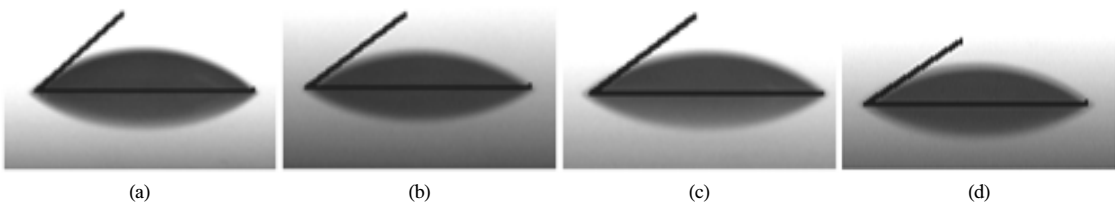


Fig. 6. Contact Angle and Surface Tension of Polyol System(sample 3); (a) without surfactant(40.9°, 32.8mN/m), (b) L-580K(32.38°, 21.3mN/m), (c) DC-5950(32.51°, 23.0mN/m), (d) BF-2470(29.27°, 21.4mN/m)

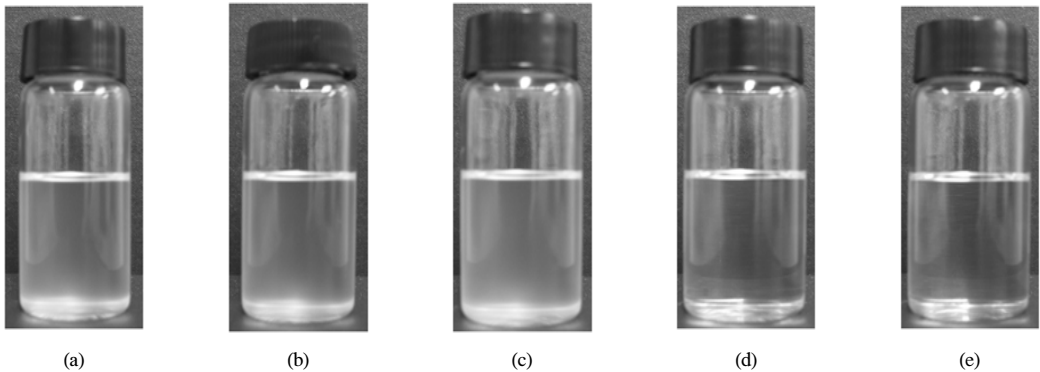


Fig. 7. Compatibility of Polyol System with COP ; (a) 0wt%, (b) 10wt%, (c) 30wt%, (d) 50wt%, (e) 80wt%

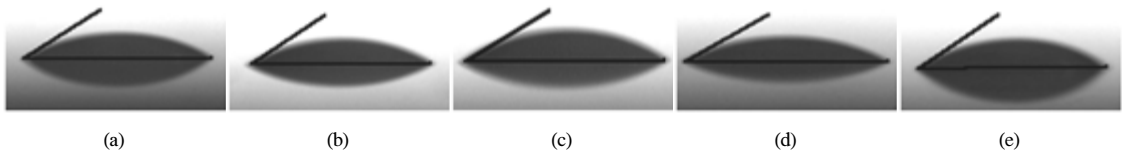


Fig. 8. Contact Angle and Surface Tension of Polyol system with COP ; (a) 0wt%(33.63°, 21.8mN/m), (b) 10wt%(32.35°, 21.7mN/m), (c) 30wt%(29.27°, 21.4mN/m), (d) 50wt%(32.55°, 21.5mN/m), (e) 80wt%(38.21°, 21.6mN/m)

함량이 증가할수록 혼합액의 색이 더 투명해지는 것을 볼 수 있다. 이것으로 COP가 석유계 폴리올인 FA-410보다 많은 양의 물을 용해 할 수 있는 것을 알 수 있다. 이는 피마자유로부터 합성한 폴리올인 COP의 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 함량이 높기 때문에 사료된다.

(2) 접촉각 및 표면장력 측정

(1)의 시료와 같은 조성으로 제조된 샘플의 접촉각과 표면장력을 측정하였다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 COP 함량이 30wt%일 때 가장 낮은 접촉각을 나타내었으며 COP 함량이 30wt% 보다 증가하게 되면 접촉각도 커지는 것을 확인 할 수 있다. 이런 결과로부터 COP가 첨가되었을 때 상용성이 최적인 액비가 존재한다는 것을 알 수 있다.

(3) COP 함량에 따른 PU foam의 물성 변화

COP 함량 증가에 따른 폴리우레탄 폼의 물성변화를 알아보았다. Table 4에서 보는 바와 같이 COP 함량이 0에서 10%, 30%, 50%, 80%로 증가함에 따라 rise time도 각각 187초, 206초, 219초, 227초, 250초로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 3.3.3.에서와 같은 이유로

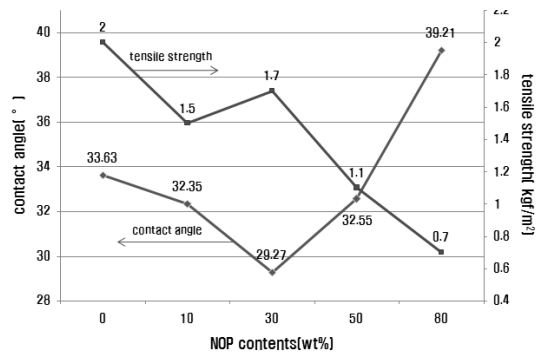


Fig. 9. Effect of COP Contents on Contact Angle and Tensile Strength

COP의 반응성이 석유계 폴리올보다 낮기 때문이다. 인장강도는 COP가 첨가되지 않은 폼이 가장 높은 값을 가지나 COP를 함유한 폼 중에서는 COP를 30wt% 함유한 폼이 가장 높은 값을 가졌다. 또한 신율과 영구 압축 줄음을 역시 COP 30wt%일 때 가장 우수한 성질을 나타내었다. 이런 결과로부터 COP를 함유한 폼에서 가장 우수한 물성을 가지는 최적의 액비가 존

Table 4. Effect of COP Contents on Properties of Polyurethane Foam

sample no.	sample 1	sample 2	sample 3	sample 4	sample 5
COP contents(%)	0	10	30	50	80
Cream time(sec)	16	18	16	18	18
Rise time(sec)	187	206	219	227	250
Density(kg/m ³)	33	32	34	34	33
Tensile strength (kgf/cm ²)	2.0	1.5	1.7	1.1	0.7
Elongation(%)	198	185	248	225	208
Compression set(%) (70°C, 22h, 50% compression)	41.7	47.0	37.9	45.5	46.3
Compression set(%) (80°C, 22h, 75% compression)	71.0	73.8	70.6	73.5	74.4
Hardness(mN)	2162	1844	1762	1374	1292
Contact angle(°)	33.63	32.35	29.27	32.55	39.21
Surface tension (mN/m)	21.8	21.7	21.4	21.5	21.6

제한다는 것을 알 수 있다. 또한 접촉각과 인장강도의 관계를 나타낸 Fig. 9를 보면 COP가 첨가되었을 경우 접촉각이 작을수록 높은 인장강도를 나타내었으며 이는 상용성 증가로 인해 폼의 물성이 향상되었기 때문이다. 다만 COP를 함유하지 않은 폼에서 접촉각이 커도 인장강도가 가장 높은 값을 나타내었는데 이는 석유계 폴리올만을 사용하였기 때문에 COP와 석유계 폴리올 간의 상용성 문제가 아닌 석유계 폴리올 자체의 인장강도가 크기 때문으로 사료된다.

IV. 결론

피마자유를 기반으로 하는 바이오폴리올(COP)을 함유하는 폴리우레탄 폼을 합성하였으며 COP의 함량과 계면활성제의 종류를 변화시켜 연구한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다. (1) 본 연구에 사용된 COP는 육안으로는 석유계 폴리올과 상분리가 일어나지 않았으나, 폼 제조 후 DSC로 확인결과 COP와 석유계 폴리올과의 미세 상분리가 일어나는 것을 확인하였다. (2) COP의 함량과 계면활성제의 종류에 따라 접촉각이 다르게 나타났으며 실리콘계 계면활성제인 BF-2470을 사용한 경우가 가장 작은 접촉각을 나타내었다. (3) COP 함량의 증가는 반응시간을 증가시키며 COP 함량이 30%일 때 접촉각이 가장 낮고 인장강도와 신율, 영구압축줄임률등의 물성이 가장 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 2012학년도 경기대학교 대학원 연구원 장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

- [1] G. Woods, The ICI polyurethane book 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1990).
- [2] T. H. Khoe, F. H. Otey, E. N. Frankel, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **49**, 615 (1972).
- [3] C. K. Lyon, V. H. Garrett, E. N. Frankel, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **51**, 331 (1974).
- [4] A. Guo, Y. J. Cho, Z. S. Petrovic, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **38**, 3900 (2000).
- [5] A. Guo, D. Demydov, W. Zhang, Z. S. Petrovic, *J. Polym. Environ.*, **10**, 49 (2002).
- [6] Y. H. Hu, Y. Gao, D. N. Wang, C. P. Hu, S. Zu, L. Vanoverloop, D. Randall *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 591 (2002).
- [7] J. P. Latere Dwan'Isa, A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal and M.Kazemizadeh, *J. Polym. Environ.*, **11**, 161 (2003).
- [8] Y. H. Hu, Y. Gao, D. N. Wang, C. P. Hu, S. Zu, L. Vanoverloop, D. Randall, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 591 (2002).
- [9] D. S. Ogunniyi, *Bioresource Technology*, **97**, 1086 (2006).

- [10] D. S. Ogunniyi, W. R. O. Fakayejo, A. Ola, *Iranian Polym. J.*, **5**, 56 (1996).
- [11] A. Zlatanovic, C. Lava, W. Zhang, Z. S. Petrovic, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, 809 (2004).
- [12] A. Guo, W. Zhang, Z. S. Petrovic, *J. Mater. Sci.*, **41**, 4914 (2006).
- [13] A. Guo, D. Demidov, W. Zhang, Z. S. Petrovic, *J. Polym. Environ.*, **10**, 49 (2002).
- [14] Z. S. Petrovic, W. Zhang, I. Javni, *Biomacromolecules*, **6**, 713 (2005).
- [15] US 0229375 A1 (2006).
- [16] V. B. Veronese, R. K. Menger, M. M. de C. Forte, C. L. Petzhold, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 530 (2011).
- [17] M. A. Mosiewicki, G. A. Dell'arciprete, M. I. Aranguren, N. E. Marcovich, *J. Compos. Mater.*, **43**, 3057 (2009).
- [18] A. Guo, I. Javni, Z. S. Petrovic, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 467 (2000).
- [19] J. John, M. Bhattacharya, R. B. Turner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 3097 (2002).
- [20] K. Nozawa, M. Sasaki, K. Okubo, Proceedings of polyurethane technical conference and trade fair. Houston, 50 (2005).
- [21] A. Terheiden, R. Hubel, *PU Magazine International*, **5**, 279 (2010).
- [22] L. Zhang, H. K. Jeon, J. Malsam, R. Herrington, C. W. Macosko, *Polymer*, **48**, 6656 (2007).