PUR/CuO 복합재료의 기계적 특성 연구 A Study on the Mechanical Properties of Composite Materials of Polyurethane Resin and CuO

김은봉*† · 구수진** · 정상구*** · 김석현** Eun-Bong Kim*, Su-Jin Koo**, Sang-Gu Jeong***, Seok-Hyeon Kim***

(접수일 : 2014년 7월 3일, 수정일 : 2014년 9월 5일, 채택확정 : 2014년 9월 10일)

Abstract: For the purpose of development of polyurethane sealing material, polyurethane resins reinforced with CuO were prepared from polyol and MOAC(4,4'-Methylenebis(2-chlorobenzeneamine)). And the effects of compositions on the mechanical properties of the reinforced polyurethane resin were experimentally examined. The polyurethane resin got to be thermally decomposed at 260°C and completely carbonized around 500°C. Tensile strength, elongation and hardness of the polyurethane resin increased with the content of MOCA. CuO was uniformly dispersed in the polyurethane resin by 1 minute's ultrasonic radiation. Tensile strength, elongation and hardness of the polyurethane resin reinforced with CuO increased with the content of CuO. Tensile strength and hardness of the reinforced polyurethane resin increased with particle size of the CuO, but elongation decreased. CuO showed higher tensile strength and hardness than any other additives, and lowest elongation.

Key Words: polyurethane resin, MOAC(4,4'-Methylenebis(2-chlorobenzeneamine)), CuO, Tensile Strength, Hardness

1. 서 론

산업 기술의 발달과 제품의 특화 추세로 인하여 특정 물성을 지닌 소재 개발에 관한 관심이 한층 고조되고 있다. 특히 최근에는 우리나라에서도 부 품소재에 관한 기술 개발의 필요성이 부각되면서, 소재 개발을 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 고분자 소재는 금속 소재에 비하여 가볍고, 가 격이 저렴할 뿐 아니라 그 종류가 다양하여 많은 관심이 집중되고 있다. 고분자 소재의 개발은 새 로운 고분자 물질을 합성하거나, 보편적으로 사용 되는 고분자 소재에 보강제 등의 첨가제를 혼합

** 김은봉(교신저자) : 부경대학교 제어기계공학과

E-mail : ebkim@korea.com, Tel : 010-3599-0585 **구수진 : 부경대학교 방위과학기술연구소

***정상구 : 부경대학교 화학공학과 ***김석현 : 부경대학교 화학공학과 *† Eun-Bong Kim(corresponding author): Department of Control & Mechanical Engineering, Pukyong National University.

E-mail: ebkim@korea.com, Tel: 010-3599-0585

**Su-Jin Koo: Institute of Defense Science & Technology, Pukyong National University.

***Sang-Gu Jeong : Department of Chemical Engineering, Pukyong National University.

***Seok-Hyeon Kim: Department of Chemical Engineering, Pukyong National University.

하여 물성을 개선하는 방법으로 주로 진행된다. 이 중 첨가제를 혼합하는 방법은 간단한 공정으로 고분자 소재의 물성을 조절할 수 있어 매우 유용한 방법으로 알려져 있다. 폴리우레탄의 합성에 사용되는 다가 알코올(polyhydric alcohol)은 밀도가 낮고 가수분해 안정성이 우수하며 전기적 특성이 우수한 에테르(polyether)계와, 밀도가 높고 내마모성이 우수하며 기름이나 용제의 흡수성이적은 에스테르(polyester)계로 구분할 수 있다^{1,2)}.

Lee 등은 폴리우레탄과 폴리스틸렌을 혼합한 후 동시중합 하여 조성과 중합속도가 소재의 미 세구조와 물성에 미치는 영향을 조사하여 보고한 바가 있다³⁾. Kim 등은 합성 원료를 조절하여 폴 리우레탄의 물성 변화를 조사한 연구 결과를 보 고한 바 있다^{4,5)}. 이들은 다가 알코올로 전분 (starch)을 사용하여 폴리우레탄 폼⁴⁾과 폴리우레탄 필름5)을 제조하고, 그 구조와 열적 및 기계적인 특성 변화를 조사하였다. Kwon 등은 가교제 hexakis (methoxymethy) melamine(HMMM)을 사용 하여 수용성 폴리우레탄 수지(PUR, Polyurethane resin)의 열적/기계적 특성과 접착력을 개선하는 연구를 수행하였다⁶. 그러나 폴리우레탄의 물성을 조절하기 위한 많은 연구가 첨가제를 사용하는 방식으로 진행되었으며, 그 결과 괄목할만한 결과 를 얻었다. 폴리우레탄에 사용된 첨가제는 주로 실리카, SiC, 난연제 등이었다.

Lee 등은 화학적으로 전처리한 실리카를 폴리우레탄에 혼합하여 폴리우레탄/실리카 복합체를 제조하면 인장강도가 개선된다는 연구 결과를 보고하였으며⁷⁾, Hong 등은 콜로이드 형태의 실리카를 이용하여 수용성의 폴리우레탄/실리카 나노 입자를 제조한 후 빛 산란법으로 입자 크기를 측정하여 이들 수용성 폴리우레탄 입자의 열적 안정성이 매우 우수하다는 연구 결과를 보고한 바 있다⁸⁾.

Kang 등은 경량 충진제(vermiculite, perlite)와 무기계 난연제(Al(OH)₃, Mg(OH)₂)를 첨가하여 폴리우레탄 복합 발포제를 제조하고, 제조된 폴리우레탄 수지의 난연성과 기계적 특성을 조사한 바 있다⁹⁾. 그리고 Kang 등은 여러 종류의 첨가제들을

폴리우레탄 수지에 혼합하여 경질 폴리우레탄을 제조하고, 첨가제들이 기계적 물성에 미치는 영향을 조사하여 보고하였다⁽⁰⁾.

본 연구에서는 해상 및 선박에 적용 가능한 폴리우레탄 실링(sealing) 소재를 개발할 목적으로, 폴리에스테르계 다가 알코올과 MOCA(4,4-methylene-bis-2-chloroaniline)를 사용하여 폴리우레탄을 합성하고 보강제로 해양생물 부착방지 기능이 있는 CuO를 첨가하여 조작변수들이 PUR/CuO 복합소재의 기계적 물성에 미치는 영향을 실험적으로 조사하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 PUR/CuO 복합재료의 제조원료

본 연구에서 폴리우레탄 수지 원료로는 시판되고 있는 PE-85E(폴리에스테르계, 강남화성)를 사용하고 경화제로는 MOCA(강남화성)를 사용하였다.

보강제로 사용한 CuO(Jensei Chem.)는 평균입자 크기가 47/4m, 순도 98% 이상인 분말을 사용하여 PUR/CuO 복합재료를 제조하였으며, PE-85E 및 MOCA의 주요특성은 Table 1,2,3과 같다.

Table 1 Properties of polyester polyol(PE-85E)

Description	unit	Polyester polyol(PE-85E)
Appearance(25℃)	-	Wax & Liquid
NH ₂ /NCO	eq.	0.85
NCO	eq.	640 ~ 670
Viscosity(75℃)	mPa.s	1000±500
Tensile Strength	kg/cm	420±50
Elongation	%	500±50

Table 2 Properties of curing agent(MOCA)

Description	unit	MOCA
Molecular formula	-	$C_{13}H_{12}C_{12}N_2$
Molecular weight	-	267.15
Density	g/cm ³	1.44
Refractive index	-	1.671
Boiling point	$^{\circ}$	202(0.3torr)
Melting point	${\mathcal C}$	107

Table 3 Properties of filler(CuO)

Description	unit	Copper(II) oxide
Molecular formula	-	CuO
Density	g/cm ³	6.315
Band gap	eV	1.20
Refractive index	-	2.63
Crystal structure	-	monoclinic

2.2 PUR/CuO 복합재료의 시편 제조

PUR/CuO 복합재료는 PE-85E 300g을 감압 하 (750mmHg)에서 80℃로 가열 교반하면서 1시간 동안 탈기시킨다. 탈기가 완료되면 CuO 1.5g ~ 5.0g을 첨가하고, 초음파 장치 속에서 1분간 초음 파를 조사하여 CuO를 완전히 분산시킨다. 분산이 완료되면 MOCA 27g ~ 36g을 첨가하여 1분간 감 압 교반한다. MOCA는 상온에서 고체 상태이므 로, 원활한 혼합을 위하여 사전에 125℃에서 용융 시켜 둔다. 이렇게 제조된 혼합액을 시편 제조용 틀에 부어 120℃에서 1시간 동안 성형시키고, 시 편의 형태가 갖추어지면 시편을 틀에서 분리한 후 다시 120℃에서 충분히 경화시켜 시편을 제조 한다. 시편 제조용 틀은 PTFE 판에 인장강도와 경도를 측정할 수 있는 ASTM 표준 규격의 시편 형상을 음각하여 제조하였다. 본 연구에서 제작 사용한 인장강도와 경도 측정용 시편 틀은 Fig. 1 (a)와 (b)에 각각 나타내었다.

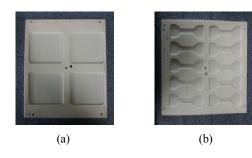


Fig. 1. Specimen molders for hardness(a) and tensile strength(b)

2.3 실험장치

실험장치는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 기밀장

치(mechanical seal)가 부착된 용량 1000ml pyrex glass 3-neck flask를 사용하였다. PE-85E를 녹이는 과정 및 MOCA와 혼합하는 과정에서 공기를 제거하기 위하여 진공펌프를 사용하여 탈기하였다. 또한 CuO를 골고루 분산시키기 위하여 초음파 장치(Branson, Model 1210)를 사용하여 47kHz-80W의 초음파를 조사하였다.

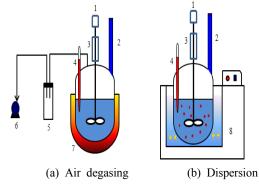


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus;1) stirrer, 2) condenser, 3) mechanical seal, 4) thermometer, 5) service tank, 6) vacuum pump, 7) heating mantel, 8) ultrasonic irrigator.

2.4 PUR/CuO 복합재료의 물성 평가

2.2에서와 같은 방법으로 제조된 PUR/CuO 복합소재의 인장강도, 연신율 및 경도 등의 기계적특성을 조사하였고, 내열성과 보강제의 분산 정도를 조사하기 위하여 열분석과 전자현미경 분석을시행하였다.

인장강도와 연신율은 만능재료시험기(Tinius Olsen사, Model H10K-T)를 사용하여 동일 조건에서 제조된 시편 10개를 반복 측정하여 그 평균값을 채택하였고, 경도는 D형 shore 경도계(Teclock 사, Model GS-702N)를 사용하여 각각 측정하였다. 경도 측정 시에는 측정의 정확성을 높이기 위해시편의 양 끝 쪽 모서리 4곳과 중간지점의 경도를 각각 측정하여 평균값을 채택 하였다.

시편의 열분석은 TGA(Perkin Elmer, Model TGA 7)를 사용하여 온도의 증가에 따른 시료의 무게 감량을 측정하여 분해온도를 측정하였으며, 보강제의 형상 및 분산 정도와 수지와의 결합 상

태는 주사전자현미경(SEM, Hitachi, Model S-2400) 으로 각각 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

폴리우레탄 실링(sealing) 소재 개발을 위한 기초 조사로 폴리우레탄 수지의 열적, 기계적 특성에 미치는 경화제 MOCA와 보강제 CuO의 영향을 조사하였다. 폴리우레탄 시편들의 인장강도와 연신율은 식 (1)과 (2)로 각각 계산하였으며, 열적특성은 TGA 곡선으로부터 구하였다.

$$\sigma_t = \frac{W_{\text{max}}}{A_0} \tag{1}$$

ot : 인장강도 or 극한강도 (kg/mm2)

A0 : 시험 전 시편의 단면적 (mm2)

Wmax : 시편이 파단할 때까지의 최대 인장 하 중 (kg)

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100 \tag{2}$$

α = 연신율 (%)

 $l_0 = 초기 표점 거리$

 Δl = 시편이 파단할 때까지의 최대 표점 거리 변화량

3.1 경화제(MOCA)의 영향

경화제 MOCA의 양에 따라 생성되는 폴리우레 탄 수지의 분자 구조가 영향을 받게 된다. 생성되 는 폴리우레탄 수지의 열적 특성에 미치는 경화 제 MOCA 첨가량의 영향을 조사하기 위하여, 폴 리올 100g에 MOCA 첨가량을 달리하면서 제조한 폴리우레탄 수지의 열분해 특성을 TGA로 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3을 보면, 폴리 우레탄 수지의 열분해 특성은 전체적으로 본 실 험 범위에서는 경화제 MOCA 첨가량의 영향을 거의 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 폴리우레탄 수지의 무게는 온도가 260℃가 될 때까지는 거의 변화가 없는 것으로 나타나, 제조된 수지 내에는 수분이 거의 함유되어 있지 않다는 것을 알 수 있

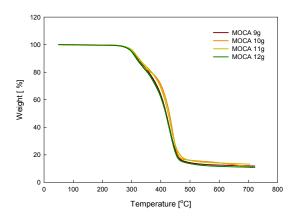


Fig. 3. TGA patterns of polyurethane resin prepared with different MOCA contents.

었다. 수지의 무게는 온도 300℃ 부근에서부터 급격히 감소하기 시작하여 450℃가 될 때까지 감소하다가, 500℃ 이상이 되면 거의 일정한 값을 갖는 것으로 나타났다. 이러한 열분석 실험 결과로부터 폴리우레탄 수지는 260℃에서 분해가 일어나기 시작하여 500℃ 부근에서 완전히 탄화된다는 결론을 얻을 수 있다.

MOCA의 함량에 따른 폴리우레탄 수지의 인장 강도와 연신율의 변화를 조사한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4를 보면, 인장강도와 연신율은 열분해 특성과는 달리 모두 MOCA 함량이 증가함에 따라 전반적으로 증가하는 것을 알 수 있다.

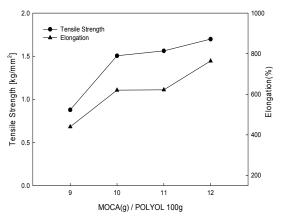


Fig. 4. The effect of MOCA content on the tensile strength and elongation of polyurethane resin.

인장강도의 경우, MOCA 함량 10wt%까지는 MOCA 함량에 따른 증가율이 커지만, 그 이상이 되면 증가율이 다소 감소하는 것으로 나타났다.

MOCA의 함량에 따른 폴리우레탄 수지의 경도 (Shore D) 변화를 조사한 결과는 Fig. 5에 나타 냈 다. Fig. 5를 보면, 폴리우레탄 수지의 경도도 MOCA의 첨가량이 증가하면 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 경도의 증가율도 인장강도의 경우와 유사하게 MOCA 첨가량 10wt%까지는 급격히 증 가하다가 그 이후에는 증가폭이 감소하는 것으로 나타났다. Fig. 4와 5에 나타난 결과들은 생성되는 폴리우레탄 수지들의 구조와 연관시켜 해석할 수 있다. 즉, 폴리우레탄 수지가 생성되는 과정에서 다가 알코올과 이소시아네이트의 양에 비하여 경 화제 MOCA 함량이 증가하면 중합반응 초기에 개시되는 단량체의 양이 증가하여 그물구조의 폴 리우레탄 수지가 생성되어 기계적인 물성을 증가 시키기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

3.2 보강제(CuO)의 영향

고분자 수지들은 그 제조과정에서 실리카 등 금속 산화물 입자들을 수지에 첨가하면 여러 가 지 기계적 특성들이 개선되는 것으로 알려져 있 다^{7,8)}. 3-1의 방법으로 제조된 폴리우레탄 수지의 기계적 물성을 개선하기 위하여 보강제 CuO를 첨

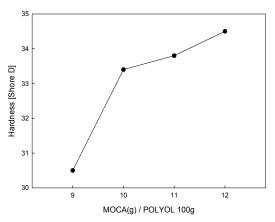


Fig. 5. The effect of MOCA content on the hardness(Shore D) of polyurethane resin.

가하여 인장강도와 경도 등 수지의 기계적 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 보강제 CuO의 폴리우 레탄 수지 내부에서의 분산 정도를 확인하기 위해 서 전자현미경 분석을 시도하였다. 폴리올 PE-85E 100 g에 보강제 CuO를 2 g 첨가하여 초음파를 1분 간 가하여 분산시킨 후, MOCA 10 g을 사용하여 제조한 PUR/CuO 복합재료의 단면을 전자현미경 으로 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6을 보면, 검게 나타난 폴리우레탄 수지에 흰색의 반점 들이 매우 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있 다. 흰색 반점들의 조성을 조사하기 위해서 배율을 키운 전자현미경 사진에서 EDX 분석을 시행한 결 과 흰색 반점들은 구리인 것으로 나타났기 때문에 (Fig. 7), 본 연구에서 제조된 CuO를 첨가한 PUR/CuO 복합재료 시편에는 보강제 CuO가 균일 하게 분포되어 있다는 것을 알 수 있다.

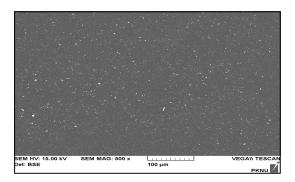


Fig. 6. The SEM analysis of polyurethane resin reinforced with CuO particles.

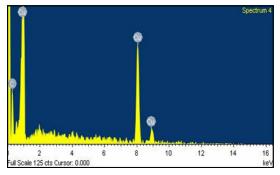


Fig. 7. The EDX analysis of polyurethane resin reinforced with CuO particles.

보강제 CuO의 첨가량이 PUR/CuO 복합재료의 인장강도와 연신율에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 Fig. 8에 수록하였다. Fig. 8을 보면, CuO 의 첨가량 증가에 의해 인장강도와 연신율은 전 반적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과 는 고분자 재료에 카본블랙과 같은 보강제를 첨 가하면 보강제가 고분자사슬 사이에 약한 공유결 합을 갖는 가교역할을 하여 인장강도 및 연신율 을 증가 시킨다는 결과와 일치 하였다.11)

인장강도의 경우, CuO의 함량이 2 wt%가 될 때까지는 CuO의 함량에 따라 급속히 증가하지만, 그 이상의 영역에서는 CuO의 첨가량이 증가하여 도 인장강도에는 거의 영향이 없는 것으로 나타

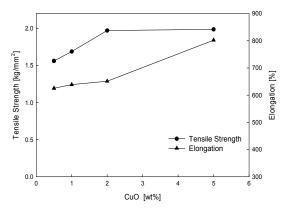


Fig. 8. The effect of CuO content on the tensile strength and elongation of UR/CuO.

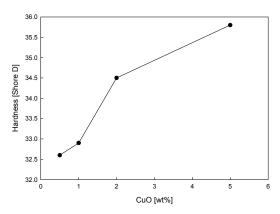


Fig. 9. The effect of CuO content on the hardness(Shore D) of PUR/CuO.

났다. 연신율의 경우에는, 본 연구의 실험 조건 범 위(~5 wt%) 내에서는 CuO의 첨가량이 증가함에 따라 지속적으로 증가하는 것을 알 수 있다.

보강제 CuO의 첨가량에 따라 제조되는 PUR/CuO 복합재료의 경도(Shore D) 변화를 조사 한 결과는 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9를 보면, PUR/CuO 복합재료의 경도는 보강제 CuO의 첨가 량이 증가함에 따라 지속적으로 증가하는 것을 알 수 있다.

3.3 보강제(CuO) 입자크기의 영향

폴리올 PE-85E 100 g, 경화제 MOCA 10 g 보강 제 CuO의 첨가량을 2 g으로 고정하고 입자크기를

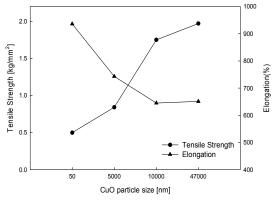


Fig. 10. The effect of CuO particle size on the tensile strength and elongation of PUR/CuO.

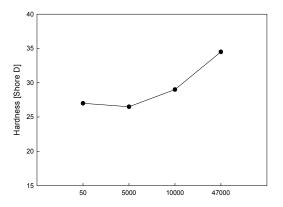


Fig. 11. The effect of CuO particle size on the hardness(Shore D) of PUR/CuO.

50 nm에서 47,000 nm(47μm)로 변화시켜 PUR/CuO 복합재료의 인장강도와 연신율에 미치는 영향을 조사한 결과 CuO의 입자크기가 증가 할수록 인장 강도는 증가하나 연신율은 감소하였다(Fig. 10). 이러한 결과는 입자크기가 증가 할수록 고분자사 슬사이에서 가교결합이 잘 형성되기 때문인 것으 로 판단된다. 경도의 경우는 CuO의 입자크기가 증가할수록 지속적으로 증가 하였다(Fig. 11).

3.4 보강제(CuO) 종류에 따른 영향

보강제 종류가 인장강도와 연신율에 미치는 영 향을 조사하기 위하여, 3-1의 방법으로 제조된 폴 리우레탄 수지에 보강제로 SiO2, CaO 및 CuO를 각각 2 g을 첨가하여 복합재료를 제조하였고 제 조한 복합재료의 인장강도 및 연신율 결과를 Fig. 12에 수록하였다. Fig. 12를 보면, 인장강도는 CuO가 가장 높았고 SiO2 및 CaO는 비슷한 강도 를 나타내었으며, 연신율은 반대로 SiO2 가 가장 높았고, CaO가 가장 낮은 결과를 보였다. 이러한 결과는 고분자 사슬사이에서 형성되는 가교결합 이 첨가된 보강제의 입자모양 에 영향을 받은 것 으로 추측 된다.

경도의 경우는 보강제로 CuO를 사용한 경우가 가장 높게 나타났다(Fig. 13).

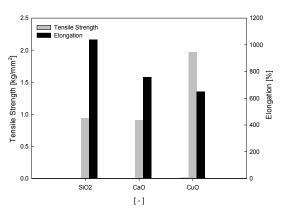


Fig. 12. The effect of filler types on the tensile strength and elongation of polyurethane resin.

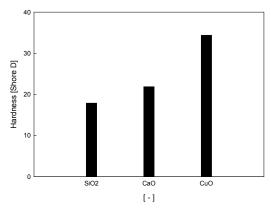


Fig. 13. The effect of filler types on the hardness(Shore D) of PUR/CuO.

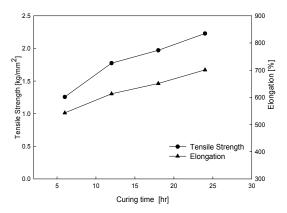


Fig. 14. The effect of curing times on the tensile strength and elongation of PUR/CuO.

3.5 경화시간의 영향

경화시간에 따른 인장강도와 연신율 및 경도의 영향을 조사하기 위하여, 3-1의 방법으로 제조된 폴리우레탄 수지에 보강제 CuO 2 g을 첨가하고 경화시간을 6시간에서 36시간으로 변화시킨 결과 를 Fig. 14에 수록하였다. Fig. 14를 보면, 인장강 도 및 연신율은 경화시간이 증가할수록 증가하였 다. 이러한 결과는 경화시간이 증가 할수록 고분 자 사슬사이의 가교결합이 증가하는 것에 의한 것으로 판단된다. 경도의 경우는 경화시간이 증가 할수록 증가하지만 18시간 이후에는 거의 영향이 없는 것으로 나타났다(Fig. 15).

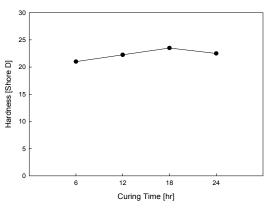


Fig. 15. The effect of Curing times on the hardness(Shore D) of PUR/CuO.

4. 결 론

폴리우레탄 실링 소재를 개발할 목적으로, 폴리에스테르계 다가 알코올과 MOCA를 사용하여 폴리우레탄을 합성하고 보강제로 CuO를 첨가하여조작변수들이 PUR/CuO 복합소재의 기계적 물성에 미치는 영향을 조사한 연구에서 얻은 결론은다음과 같이 요약 할 수 있었다.

- 1) 열분석 실험 결과 폴리우레탄 수지는 260℃에서 분해가 일어나기 시작하여 500℃ 부근에서 완전히 탄화되었다.
- 2) 폴리우레탄 수지의 인장강도와 연신율은 모두 경화제 MOCA 함량 증가에 따라 전반적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 폴리우레탄 수지의 경도도 MOCA의 첨가량이 증가하면 크게 증가하 는 것으로 나타났다
- 3) 폴리올 100 g에 강화제 CuO를 2 g 첨가하여 음파를 1분간 가하여 분산시킨 후, MOCA 0 g을 사용하여 폴리우레탄 수지를 제조하면보강제 CuO 가 수지 내부에 균일하게 분포되는것을 알 수 있 었다.
- 4) 강화제 CuO의 첨가량이 증가하면 인장강도, 연신율, 경도 모두 증가하는 것으로 나타났다. 인 장강도의 경우 CuO의 함량이 2 wt%가 될 까지는 CuO의 함량에 따라 급속히 증가하지만, 그 이상 의 영역에서는 거의 영향이 없는것으로 나타났다.
 - 5) 보강제 CuO의 입자크기가 증가할수록 인장

강도 및 경도는 증가하였으나, 연신율은 감소 하였다.

- 6) 인장강도와 경도는 CuO를 보강제로 사용한 경우 가장 높았고, SiO2와 CaO는 서로 비슷하였 다. 연신율은 SiO2의 경우가 가장 높았고 CuO는 가장 낮게 나타났다.
- 7) 경화시간이 증가할수록 인장강도, 연신율은 증가하였으며, 경도는 18시간 이후에는 거의 변 화가 없었다.

Reference

- H. J. Jeon, K. S. Kim, B. N. Seong, B. H. Jo, 1986, "The Physical and Chemical Dictionary", Beop-Gyong Co, pp. 1317.
- Kirk Othmer, 1984, "Encyclopedia of Chemical Technology", Wiley Interscience, Vol. 11, pp. 98.
- J. D. Lee & H. T. Cho, 1992, "Effect of Composition and Polymerization Rate on the Structure and Properties Polyurethane/Polystyrene IPN(I)", J. Kor. Fiber Soc., 29(8), pp. 79.
- D. H. Kim, O. J. Kwon, S. R. Yang, J. S. Park & B. C. Chun, 2007, "Structure, Thermal, and Mechanical Properties of Polyurethane Foams Prepared with Starch as the main Component of Polyol", Fibers and Polymers, 8(2), pp. 155.
- D. H. Kim, O. J. Kwon, S. R. Yang & J. S. Park, 2007, "Preparation of Starch-based Polyurethane Films and Their Mechanical Properties", Fibers and Polymers, 8(3), pp. 249.
- J. Y. Kwon, M. M. Rahman & H. D. Kim,
 2006, "Preparation and Properties of Crosslinkable Waterborne Polyurethanes Containing Aminoplast - Effect of Curing Condition-", Fibers ad Polymers, 7(2), pp. 95.
- S. I. Lee, D. B. Kim, J. H. Sin, Y. S. Lee & C. W. Nah, 2007, "Polyurethane/silica Composites, Prepared Via in-situ Polymerization in the Presence of Chemically Modified Silicas",

- J. Ind. Eng. Chem., 13(5), pp. 786.
- M. G. Hong, Y. T. Shin, J. J. Choi, W. K. Lee, G. B. Lee, B. W. Yoo, M. G. Lee & K. C. Song, 2010, "Preparation of Silylated Waterborne Polyurethane/Silica Nanocomposites Using Colloidal Silica", Kor. Chem. Eng. Res., 48(5), pp. 561.
- 9. D. R. Kang, 2012, "Preparation Characterization of Lightweight Fillers and Inorganic Flame Retardants are Added Foam", J. Polyurethane Composite Kor. Academia-Industrial Cooperation Soc., 13(3), pp. 955.
- M. J. Kang, M. S. Han, Y. H. Kim and W. Y. Kim, 2009, The Poly. Soc. of Kor. research paper abs., 209, pp. 41.
- Harry R. Allcock and James E. Mark, 2004, "Contemporary Polymer Chemical", SciTech, pp. 681.