

저분자량 디올이 체인 연장제로서 HTPB 우레탄 탄성 중합체의 기계적 성질에 미치는 영향

洪命杓 · 盧萬均 · 金容驥*

대전기계창

*고려대학교 공과대학 화공과

(1982. 4. 10 접수)

Effects of low molecular weight Diols as Chain Extender on the Mechanical Properties of HTPB Urethane Elastomers

Myong Pyo Hong, Man Gyoong No, and Yong Joon Kim*

Daejeon Kigjechang, Daejeon 300, Korea

*Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 132, Korea

(Received April 10, 1982)

요 약. 체인 연장제로서 저분자량 디올의 5종(에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올)과 경화제로서 TDI 및 IPDI를 사용하여 HTPB 우레탄 탄성 중합체를 제조하였다. 저분자량 디올의 농도, 저분자량 디올의 메틸렌기의 수, 벤젠고리를 소유한 TDI와 시클로헥산을 소유한 IPDI의 영향에 따른 기계적 성질(인장강도, 100 % 탄성계수, 경도)의 변화를 고찰한 결과 저분자량 디올의 농도가 증가할수록 우레탄 농도의 영향으로 기계적 성질이 예상한 바와 같이 증가하였다. 경화제로서 IPDI를 사용한 경우는 저분자량 디올의 메틸렌기의 수가 증가할수록 가교화밀도 및 우레탄 농도의 감소로 인해 기계적 성질이 저하되었다. TDI를 사용한 경우는 IPDI 와 달리 저분자량 디올의 메틸렌기의 수가 짹수인 경우와 홀수인 경우 그 기계적 성질이 서로 다르게 나타났으며 특히 수소결합의 영향으로 홀수인 경우는 메틸렌기의 수에 따른 지그재그 형상을 나타내었다.

ABSTRACT. The mechanical properties (tensile strength, 100 % modulus and hardness) of the urethane elastomers prepared from hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB), several low molecular weight diols (ethylene glycol, 1,3-propane diol, 1,4-butane diol, 1,5-pentane diol and 1,6-hexane diol) and two kinds of diisocyanates (TDI:toluene diisocyanate, IPDI:isophorone diisocyanate) were studied. As the concentrations of low molecular weight diols were increased, the mechanical properties were enhanced for the increases of the concentrations of the urethane group, as predicted. In case of TDI, when the mechanical properties of the elastomers were plotted against the number of methylene carbons of low molecular weight diol, the characteristic zigzag patterns were observed, which can be explained by hydrogen bondings depending on the number of the methylene carbons. But the mechanical properties of the elastomers derived from IPDI had decreasing curves against the number of methylene carbons in low molecular weight diols, without the characteristic zigzag patterns.

1. 서 론

우레탄의 제품으로서는 경질품, 연질품, 접착제, 페인트, 섬유, 봉합제(sealant), 탄성중합체(elastomer) 등 다양하다^{1~3}.

그 중 우레탄 탄성중합체로서는 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르, 폴리올 등에 디이소시아네이트를 반응시켜 상품화되어 왔다^{1~4}. Hydroxyl Terminated Poly Butadiene (HTPB) 우레탄 탄성중합체는 Yuji Minoura^{5~9}에 의하여 많은 연구들이 이루어졌으며, 그 인장강도, 신장율, 내마모성, 내유성, tear resistance 등의 기계적인 성질(mechanical property)이 우수하여^{4,6} 일반적인 우레탄 탄성중합체들보다도 층진제(filler)의 양을 크게 증가시켜 사용할 수 있다. 이러한 우수한 성질을 이용하여 1970년 초반부터는 이소포론디이소시아네이트(isophorone diisocyanate, IPDI)와 반응시켜 우수한 물성을 요구하는 로켓트 고체 연료로서의 사용 가능성도 검토되고 있다^{10~12}. 또한 HTPB는 점도가 낮은 액체 상태이므로 주조 제조 가능하므로 제조장치 및 공정이 간단한 장점을 지니고 있다^{4,5}.

HTPB 자체로서는 디이소시아네이트와 반응시켜 좋은 기계적 성질을 나타내지는 못하나 -NH₂, -SH, -COOH 등과 같은 활성수소(active hydrogen)를 포함한 화합물과 혼합반응시키면 다양한 기계적 성질을 나타나게 할 수 있다^{1,2}. HTPB에 디아민(diamine)과 디올(diol)을 혼합 사용하는 방법이 연구되고 있으나 그중 지방족 아민은 반응성이 너무 빠르므로^{2,13} 반응성이 훨씬 느린 3,3-디크로로-4,4-디아미노 디페닐메탄(MOCA)이 많이 채택되고 있다¹⁴. 또한 방향족디올(aromatic diol)인 하이드로퀴논, 대조시놀, 카텍올인 경우는 녹는점이 높으므로 제조공정에 곤란한 점이 있다⁶.

본 실험에서는 HTPB (R-45M)-IPDI, HTPB (R-45M)-TDI(Toluene Diisocyanate)계에 체인 연장제(chain extender)로서 저분자량 디올(aliphatic low molecular weight diol)인 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올 5종을 사용하여 HTPB 우

레탄 탄성 중합체의 제조를 처음으로 시도하였다. 이와같이 제조된 탄성중합체들에 대하여 메틸렌기 및 체인 연장제인 저분자량 디올의 농도 변화에 따른 인장강도, 100 % 탄성계수, 경도등의 기계적 성질들을 비교 연구하였다.

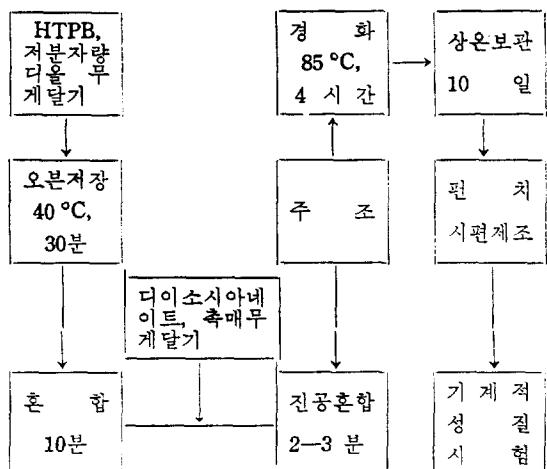
2. 실험

시약 및 분석. HTPB는 미국 ARCO 사에서 구입한 다음과 같은 구조식의 R-45M HTPB를 사용하였다.

Waters GPC 200에 의해 측정한 HTPB의 분자량(Mw)은 2,480(conc. : 0.5% in THF, STD.: Dodecane diol, temp. of oven: 50°C), Brookfield RVT로 측정한 절도는 65 poises (25 °C), -OH 기의 분석결과¹⁷는 0.74 eq/Kg 이었다. T60A Varian NMR 및 IR (Perkin Elmer 467)로 분석한 Vinyl-1,2의 함량은 20.2 %를 나타냈다^{18~20}. 저분자량 디올 5종은 Aldrich 사의 특급 시약을 각각의 녹는 점들을 측정 확인 후 사용하였다. 경화제로서 사용한 TDI 및 IPDI는 각각 Mobay 사 및 Thorson 사 공업용 제품들을 사용하였으며 IR 스펜트럼으로 확인한 -NCO 기의 stretching vibration은 TDI는 2265 cm⁻¹, IPDI는 2260 cm⁻¹에서 강하게 나타났다. TDI 및 IPDI의 -NCO기 분석결과¹⁷ TDI는 11.21 eq/Kg, IPDI는 8.90 eq/Kg 이었다. 반응촉매는 Ferrochemical 사의 특급시약 lead octoate를 벤젠에 회석한 용액(1 : 10, 무게비)을 사용하였고 이 용액의 lead 함량분석 결과²¹는 2.410 % 이었다.

실험방법. 다음의 그림은 원료의 무게를 달기 시작해서 우레탄 탄성중합체의 시편을 제조하여 기계적인 시험을 하기까지의 과정(Scheme 1)을 나타낸 것이다.

HTPB와 체인 연장제인 저분자량 디올을 비율에 따라 무게를 달은 후 40 °C 오븐에 30분간 저장하여 절도를 낮춘 후 진공혼합기에 가했다. 10분동안 혼합시킨 후 NCO/OH의 당량비가 1.0이 되도록 디이소시아네이트의 무게를 달고 소량의 촉매를 가하여 10 mmHg 이하로 진공혼합을 하였다.



Scheme 1.

혼합시간을 오래 지속시키면 반응이 빠른 관계로 점도가 크게 증가하게 되어 주형에 주조할 때 기포가 형성되므로 2-3 분 동안만 혼합하여 기포의 생성을 가능한 한 억제하였다.

진공 혼합시킨 후 테프론 주형에 주조하여 85

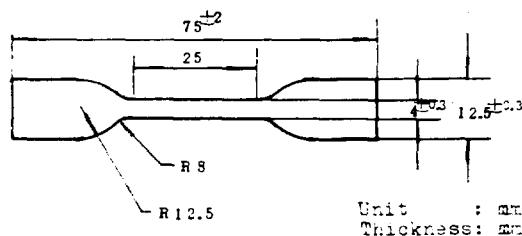


Fig. 1.

°C 오븐에서 4시간 동안 반응시킨 후 꺼내어 기계적 성질이 정상 상태에 도달할 때까지 10일간 상온에 방치하였다가 편치를 사용하여 Fig. 1. 와 같은 시편을 제조하여 인장시험기를 이용하여 crosshead 속도를 2 in/min, chart 속도를 2 in/min으로 우레탄 탄성증합체의 기계적 성질을 시험하였고 경도는 경도기(Durometer)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 각 반응시스템 변화에 따른 기계

Table 1. Mechanical properties of HTPB urethane elastomers prepared from HTPB, aliphatic low molecular weight diols and diisocyanates

System (HTPB/Diol)	Diisocya-nate	Mech. Properties					
		Tensile Strength (bar)		100 % Modulus (bar)		Hardness	
TDI	IPDI	TDI	IPDI	TDI	IPDI		
HTPB/Aliphatic Low Mw. Diol	2.0/0	6.5	5.0	4.0	3.2	22	15
HTPB/Ethylene Glycol	1.5/0.5	12.4	9.3	5.7	4.3	30	20
HTPB/Ethylene Glycol	1.0/1.0	17.8	22.6	8.3	7.0	38	35
HTPB/Ethylene Glycol	0.5/1.5	43.5	74.5	17.6	18.3	54	57
HTPB/1,3-Propane Diol	1.5/0.5	8.7	6.8	4.4	3.6	27	16
HTPB/1,3-Propane Diol	1.0/1.0	16.9	19.1	7.3	6.4	35	31
HTPB/1,3-Propane Diol	0.5/1.5	30.4	63.4	14.6	17.3	50	54
HTPB/1,4-Butane Diol	1.5/0.5	9.5	5.4	5.1	3.5	28	15
HTPB/1,4-Butane Diol	1.0/1.0	14.6	15.9	7.6	6.0	35	30
HTPB/1,4-Butane Diol	0.5/1.5	35.8	57.9	15.6	18.4	55	53
HTPB/1,5-Pentane Diol	1.5/0.5	9.2	5.0	4.9	3.6	27	16
HTPB/1,5-Pentane Diol	1.0/1.0	14.8	13.7	6.4	5.5	31	29
HTPB/1,5-Pentane Diol	0.5/1.5	30.3	54.6	12.7	15.8	47	53
HTPB/1,6-Hexane Diol	1.5/0.5	9.7	5.9	5.3	3.2	28	16
HTPB/1,6-Hexane Diol	1.0/1.0	16.6	11.9	6.4	5.8	35	30
HTPB/1,6-Hexane Diol	0.5/1.5	35.2	43.8	13.7	15.2	48	49

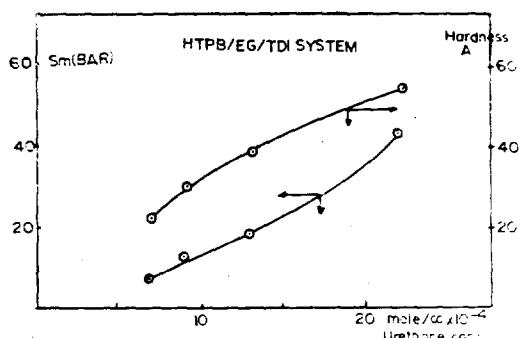


Fig. 2. Effect of urethane concentration on tensile strength and Hardness in HTPB/EG/TDI. (1) Hardness (2) Sm

적 성질의 변화는 Table 1과 같이 나타났다. 일반적으로 폴리머에 주어지는 기계적 성질은 분자량, 가교화 밀도 (crosslinking density), 분자간 인력 (intermolecular force), 결정도 및 체인 셰그먼트(chain segment)의 회전 등에 영향이 있다^{13,15}. 우레탄기와 같이 큰 응집력 (8.74 k cal/mole)^{5,13,15}을 가지는 기는 폴리머 분자에 강한 분자간 인력을 나타나게 하고 체인 셰그먼트의 회전을 제한시킨다^{5,16}. 그 결과 가요성 (flexibility)이 떨어지는 고무가 되어 인장강도, 100% 탄성계수 및 경도가 증가되고 신장율의 값은 감소되어 진다^{5,13,15}. Fig. 2, 3은 경화제로서 TDI를 사용하고 저분자량디올로서 에틸렌글리콜을 사용하였을 경우 우레탄 농도에 따른 인장강도, 경도의 변화, 100% 탄성계수를 그린 결과이다.

그림에서 보는 바와 같이 우레탄 농도가 증가함에 따라 인장강도, 100% 탄성계수, 경도치가 증가함을 알 수 있었다. 우레탄기의 농도는 다음과 같은 식⁵에 의하여 구하였다.

우레탄기의 농도(mole/cc)

$$= \frac{\text{디이소시아네이트 무게}}{\text{(HTPB+저분자량 디올+디이소시아네이트) 무게}} \times \text{밀도}$$

HTPB와 에틸렌글리콜의 계에서 IPDI, TDI를 경화제로 각각 사용하였을 경우 우레탄 농도의 값은 아래 (Table 2)와 같이 계산되었다.

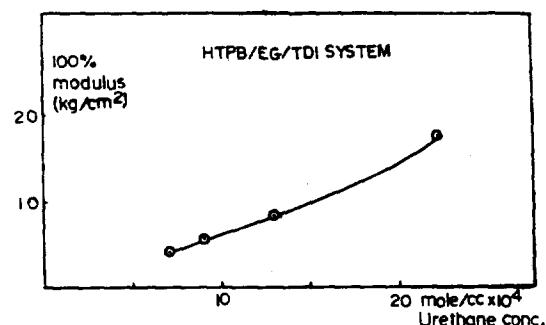


Fig. 3. Effect of urethane concentration on 100% modulus in HTPB/EG/TDI

Table 2. Relationship between urethane concentration and ethylene glycol content

HTPB	2.0	1.5	1.0	0.5	
Ethylene glycol	0	0.5	1.0	1.5	
Diisocyanate	2.0	2.0	2.0	2.0	
Urethane conc. (mole/cc) × 10 ⁴	TDI	6.45	8.51	12.24	22.09
	IPDI	6.34	7.97	11.78	20.95

Fig. 4~9에서 당량비 ($R = \text{저분자량 디올의 당량}/\text{HTPB의 당량}$)의 값에 따라 인장강도, 100% 탄성계수, 경도를 비교하여 보면 당량비, R 의 값이 0.5/1.5와 1.0/1.0의 차이 (A)보

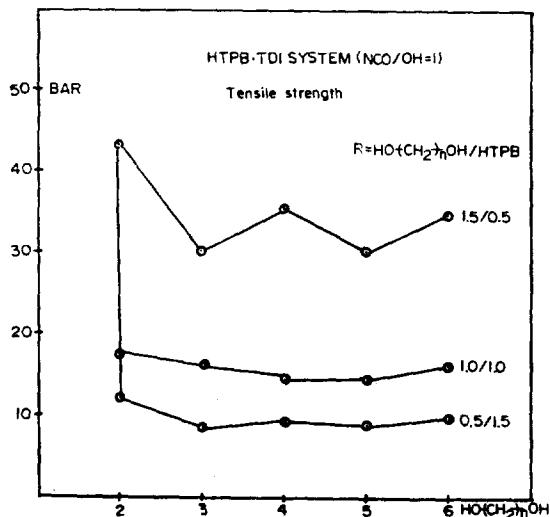


Fig. 4. Effect of low Mw. diol content and number of methylene carbon on tensile strength of polyurethane elastomers from HTPB, TDI and low Mw. diols. (Equivalent ratio, isocyanate [NCO]/hydroxyl [OH] = 1)

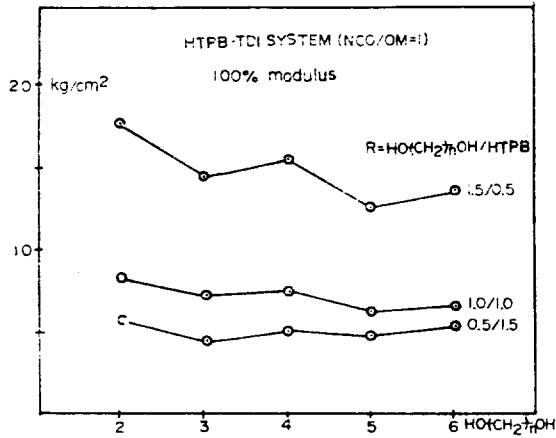


Fig. 5. Effect of low Mw. diol content and number of methylene carbon on 100% modulus of polyurethane elastomers from HTPB, TDI and low Mw. diols. (Equivalent ratio, isocyanate [NCO]/hydroxyl [OH] = 1)

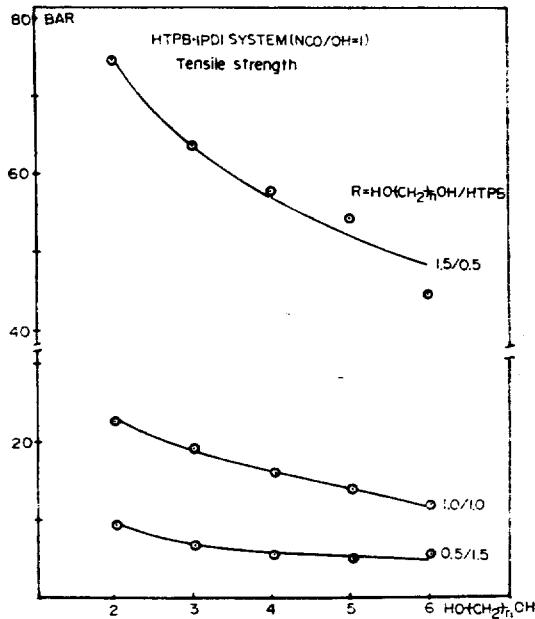


Fig. 7. Effect of low Mw. diol content and number of methylene carbon on tensile strength of polyurethane elastomers from HTPB, IPDI and low Mw. diols. (Equivalent ratio, isocyanate [NCO]/hydroxyl [OH] = 1)

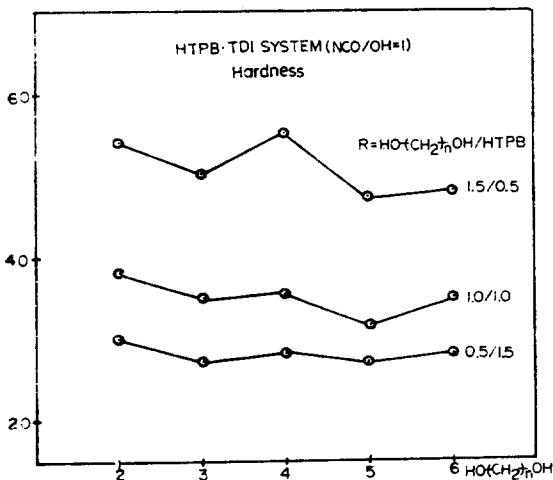


Fig. 6. Effect of low Mw. diol content and number of methylene carbon on hardness of polyurethane elastomers from HTPB, TDI and low Mw. diols. (Equivalent ratio, isocyanate [NCO]/hydroxyl [OH] = 1)

다 1.0/1.0와 1.5/0.5의 차이 (B)가 훨씬 크게 나타나는 현상을 볼 수 있었다.

여기서 (A)와 (B)의 표시는 Fig. 4에서 표시한 바와 같이 (A)는 당량비, R이 1.0/1.0일 때와 0.5/1.5일 때의 인장강도, 100% 탄성계수, 경도의 값 차이고 (B)는 1.5/0.5일 때와 1.0/1.0일 때의 인장강도, 100% 탄성계수, 경도의 값

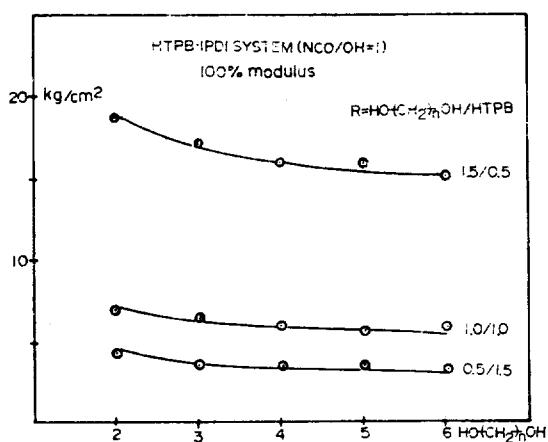


Fig. 8. Effect of low Mw. diol content and number of methylene carbon on 100 % modulus of polyurethane elastomers from HTPB, IPDI and low Mw. diols. (Equivalent ratio, isocyanate [NCO]/hydroxyl [OH] = 1)

차이를 나타낸 것이다. 이러한 현상은 Table 1 표에서 보는 바와 같이 우레탄 농도로서 설명되어질 수 있다.

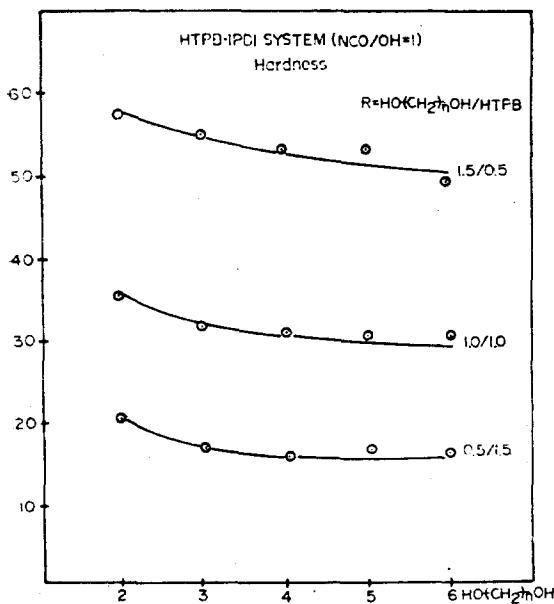


Fig. 9. Effect of low Mw. diol content and number of methylene carbon on hardness of polyurethane elastomers from HTPB, IPDI and low Mw. diols. (Equivalent ratio, isocyanate [NCO]/hydroxyl [OH] = 1)

TDI의 경우 에틸렌글리콜을 사용하였을 시 당량비, R이 0.5/1.5와 1.0/1.0의 차이 (A)일 때 우레탄 농도의 차이는 3.73×10^{-4} mole/cc 이고 1.0/1.0와 1.5/0.5의 차이 (B)일 때는 우레탄 농도의 차이가 9.85×10^{-4} mole/cc로 크게 증가될 것을 알 수 있었다. 또한 저분자량 디올의 메틸렌기의 수에 따른 인장강도, 100 % 탄성계수, 경도의 영향을 고찰하여 보면 Fig. 4~9에서 경화제를 TDI로 사용하였을 경우와 IPDI를 사용하였을 경우 곡선의 현상이 다르게 나타났다.

TDI의 경우 Fig. 4~6는 저분자량 디올의 메틸렌기의 수가 짹수를 사용하였을 경우 즉 에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올일 때는 인장강도, 100 % 탄성계수, 경도의 값이 커지고 저분자량 디올의 메틸렌기의 수가 홀수인 1,3-프로판디올, 1,5-펜탄디올을 사용하였을 경우 인장강도, 100 % 탄성계수, 경도의 값이 작아져 전체적인 그림의 형상은 지그재그(zigzag)의 형태를 가지면서 메틸렌기의 수가 커질수록 인장강도 100 % 탄성계수 경도의 값이 감소되어

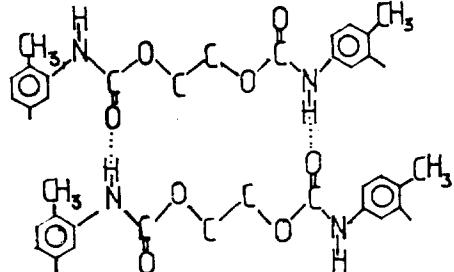


Fig. 10. Number of methylene carbon is even. (hydrogen bonding)

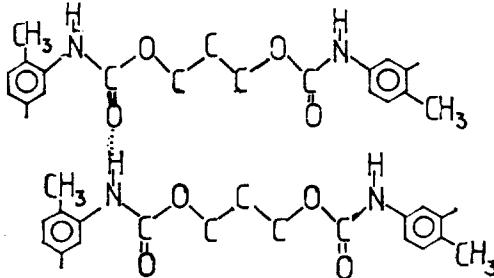


Fig. 11. Number of methylene carbon is odd. (hydrogen bonding)

지고 또한 당량비, R이 0.5/1.5, 1.0/1.0인 경우 보다도 1.5/0.5인 경우에 지그재그의 폭이 큼을 알 수 있었다.

저분자량 디올의 메틸렌기의 수에 따라 인장강도, 100 % 탄성계수, 경도값이 지그재그로 나타나는 이유로서는 메틸렌기의 수가 짹수일 경우 Fig. 10과 같이⁵ 수소결합이 형성되고 메틸렌기의 수가 홀수인 경우는 Fig. 11과 같이 수소결합 수가 짹수일 경우보다도 덜 이루어지기 때문인 것으로 보인다.

저분자량 디올의 메틸렌기의 수가 증가할 수록 인장강도, 100 % 탄성계수, 경도가 감소되어지는 이유로서는 메틸렌기의 수가 증가할수록 가교(crosslink) 사이의 분자량이 증가되어 가교화 밀도가 감소되고 우레탄 농도도 감소되어지기 때문으로 보여진다.

또한 당량비, R이 0.5/1.5, 1.0/1.0 보다도 1.5/0.5의 지그재그 폭이 큰 이유로서는 당량비, R이 증가할수록 우레탄 농도도 증가하게 되어 분자간 인력인 수소결합이 일어날 수 있는 확률이 더욱더 커지게 되어 지그재그의 폭이 커지게

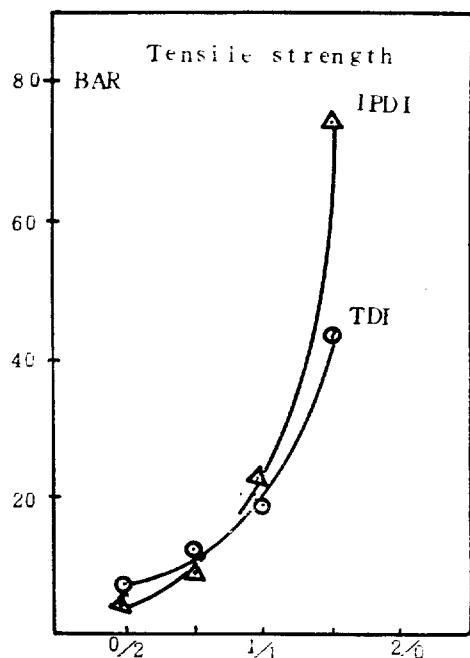


Fig. 12. Tensile strength vs. R-Value
(HTPB-EG-TDI, IPDI, $\frac{[NCO]}{[OH]} = 1$)

된다.

당량비, R이 0.5/1.5, 1.0/1.0인 경우는 우레탄 농도가 작아지므로 수소 결합이 일어나는 확률이 작아지므로 지그재그의 폭이 작다. IPDI의 경우는 Fig. 7~9에서와 같이 나타나 있고 이것의 이유는 TDI와 마찬가지로 설명되어질 수 있으나 단지 TDI의 경우와는 달리 지그재그의 형태로 나타나지는 않고 저분자량 디올의 메틸렌기수의 증가에 따라 인장강도, 100 % 탄성계수 경도의 값이 점점 감소되는 현상을 보였다. 이러한 현상은 수소결합이 생기기는 하나 TDI의 경우와 같이 메틸렌기의 수가 짹수인 경우에만 수소결합수가 많고 훌수인 경우에는 수소결합수가 적은것이 아니라 IPDI는 메틸렌기수의 홀수, 짹수 상관없이 수소결합의 수는 우레탄 농도에 주로 영향을 받는다고 볼 수 있다. 또 HTPB-에틸렌글리콜계에서 당량비, R를 0/2, 0.5/1.5, 1.0/1.0, 1.5/0.5로 변화시키면서 IPDI와 TDI를 사용하였을 경우 인장강도를 IPDI와 TDI를 Fig. 12과 같이 함께 그려 비

교한 결과는 다음과 같다.

당량비, R의 값이 작은 경우는 IPDI의 인장강도, 100 % 탄성계수, 경도의 값이 TDI에서의 값보다 작았고 당량비 R이 커질수록 IPDI의 값이 TDI의 값보다 증가하는 현상을 나타냈다.

위의 현상은 TDI의 경우 구조적으로 평면적인 반응을 하므로 당량비, R의 값이 작다고 하더라도 수소결합이 생길 수 있으나 IPDI의 경우 당량비 R의 값이 작으면 IPDI의 시클로헥산형태(conformation)의 영향으로 TDI의 경우보다도 수소결합이 일어나기 힘들게 된다. 그러므로 당량비, R의 값이 작으면 IPDI의 경우보다 TDI의 경우가 인장강도, 100 % 탄성계수, 경도값이 증가하게 된다.

당량비, R의 값이 증가하면 우레탄 농도가 크게 증가되어 수소결합이 일어나는데 TDI경우는 평면적으로 반응이 되어가므로 수소결합이 규칙적으로 형성되나 IPDI의 경우는 반응이 진행되어 분자량이 증가될 때 입체적으로 반응되어지기 때문에 수소결합이 규칙적으로 일어나지 않고 불규칙적으로 일어나 수소결합의 수가 TDI인 경우보다도 훨씬 증가하므로 당량비 R의 값이 증가하면 IPDI의 인장강도, 100 %탄성계수, 경도의 값이 TDI의 값보다 크다.

4. 결 론

HTPB-TDI, HTPB-IPDI 계에서 체인 연장제인 저분자량 디올의 농도 변화와 저분자량 디올의 메틸렌기의 수에 따른 기계적 성질의 변화를 고찰하기 위한 실험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. HTPB-TDI, HTPB-IPDI 계에서 체인 연장제인 저분자량 디올의 농도가 증가할수록 우레탄의 농도가 증가하게 된다. 이때 우레탄기와 같이 큰 응집력을 가지는 기들은 폴리머 분자와 분자간에 수소결합에 의한 인력을 나타나게 하고 체인 세그먼트의 회전을 억제시켜 가요성이 줄어들어 인장강도, 100 % 탄성계수, 경도가 증가한다. 반대로 저분자량 디올의 메틸렌기수가 증가함에 따라 인장강도, 100 % 탄성계수, 경도가 감소한다.

- 또한 이 세가지 값들은 당량비, R이 0.5/1.5와 1.0/1.0의 차이 때 보다도 1.0/1.0과 1.5/0.5 때가 훨씬 크게 나타났다.
2. HTPB-TDI 계에서 저분자량 디올의 메틸렌기의 수가 짹수일 경우가 홀수인 경우 보다도 인장강도, 100 % 탄성계수, 경도가 우수하므로 메틸렌기의 수에 따라 기계적 성질은 지그재그의 형태를 이루고 있고 당량비, R이 0.5/1.5, 1.0/1.0 보다도 1.5/0.5에서의 지그재그의 폭이 크다. 그리고 HTPB-IPDI 계에서는 메틸렌기수의 홀수, 짹수 상관없이 메틸렌수의 증가에 따라 인장강도, 100 % 탄성계수, 경도가 감소한다.
3. 당량비, R이 큰 경우는 IPDI를 사용하여 제조한 것의 인장강도, 100 % 탄성계수, 경도가 TDI를 사용하여 제조한 것보다 크고 당량비 R이 작은 경우는 반대로 TDI를 사용하여 제조한 것이 IPDI를 사용하여 제조한 것보다 크다.

인용 문헌

1. J. H. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethane Chemistry and Technology", Part II, Interscience Publishers, N. Y., 1964.
2. E. N. Doyle, "The Development and Use of Polyurethane Products", McGraw-Hill Book Company, N. Y., 1971.
3. K. J. Saunders, "Organic Polymer Chemistry", Chapter 14, Chapman and Hall, London, 1973.
4. J. A. Verdol, *Rubber Age*, 98(7), 57 (1966).
5. Y. Minoura, *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 1817 (1978).
6. Y. Minoura, *ibid.*, 22, 3101 (1978).
7. Y. Minoura, *ibid.*, 23, 1137 (1979).
8. A. E. Oberth, *AIAA Journal*, 16(9), 919 (1978).
9. K. Ono, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 3223 (1977).
10. R. Y. Yee and A. Adicoff, *ibid.*, 20, 1177 (1978).
11. L. McGee, et al., AIAA Paper, 78-173 (1978).
12. P. L. Smith, *ibid.*, 71-708 (1971).
13. J. H. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethane Chemistry and Technology", Part I, Interscience Publishers, N. Y., 1962.
14. J. A. Verdol, *Rubber Age*, 98(8), 62 (1966).
15. J. H. Saunders, *Rubber Chem. Technol.*, 33, 1259 (1980).
16. J. P. Consaga, *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 2941 (1971).
17. S. Siggia, "Quantitative Organic Analysis via Functional Groups", 3rd. Ed., pp. 12-14, 559-562, John Wiley and Sons, INC., N. Y., (1963).
18. R. S. Silas, J. Yates, and V. Thornton, *Anal. Chem.*, 31, 529 (1959).
19. G. Kraus, J. N. Short, and V. Thornton, *Rubber Plastics Age*, 38, 880 (1957).
20. Soc. Nat. Pou. Exp. (Fr.), K40221 (1975).
21. Soc. Nat Pou. Exp. (Fr.), K34830 (1976).