

자동차용 폴리우레탄 개발 동향

Development Trend of Polyurethane in Automotive

문준호¹ · 이상현² · 오정석¹ | Junho Moon¹ · Sang Hyun Lee² · Jeong Seok Oh¹

¹Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, 501 Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongsangnam-do 52828, Korea

²Mitsui Chemical & SKC Polyurethanes Inc., PU Tech. Center, Polyol Technology Development Team, 255, Yongjam-ro, Nam-gu, Ulsan 44782, Korea
E-mail: ohjs@gnu.ac.kr

1. 서론

지난 20세기에 우리 인류가 개발한 소재 중에서도 가장 안락하고 편안한 분위기를 제공하며 다양성을 지닌 소재는 폴리우레탄(polyurethane, PU)이라고 말할 수 있다. PU는 용도에 따라 폼(foam)과 CASE로 축약되는 코팅(coating), 접착(adhesive), 실란트(sealant), 엘라스토머(elastomer)로 구별된다.¹ 그 중에서도 가장 수요가 많은 PU 폼은 가교 정도에 따라 연질, 경질, 반경질 폼으로 다시 구분 지을 수 있다.¹ 외형이 비교적 딱딱한 경질 폼은 주로 건축용 단열재 및 충전재 등으로 이용되고 있다. 연질과 반경질 폼은 다양한 특성으로 인해 자동차 분야에 많이 적용이 되고 있다. PU 폼이 자동차에서 적용되고 있는 부분은 시트(seat), 크래쉬 패드(crash pad), 도어트림(door trim), 대시 아이소 패드(dash isolation pad) 등에 사용되어 왔다.

최근 환경에 대한 이슈가 커지면서 환경부하를 저감하기 위해 여러 규제가 시행되고 있다. 특히 EU는 각종 환경관련 규제들을 강화하여 친환경적인 제품생산을 적극적으로 유도하고 있다.² EU와 우리나라의 교역품 중 가장 큰 비중을 차지하고 있는 자동차에 대한 EU의 환경규제는 치명적이지 않을 수 없다. 이와 같이 전 세계적으로 더욱 강력해지는 환경 규제에 대응하기 위해 자동차 업계에서는 많은 노력을 기울이고 있는 실정이다. 환경 규제에 대한 대응으로 일부 내장재를 비롯한 자동차 부품에 바이오 기반 플라스틱의 적용이 확대되고 있다.³ 자동차 내장재의 중요한 소재 중 하나인 PU에 있어서 식물 유지와 같은 천연물 유래의 원료를 이용한 바이오 PU의 합성은 최근 연구 개발의 트렌드이다.

자동차 기술이 향상함에 따라 감성 품질은 운전자 및 탑승객에 있어 점점 더 중요한 요소로 자리잡고 있다. 이에 따라 차량을 상품으로써 경쟁력을 높이는 데에 감성 품질과 직결되는 차량의 안락성이 중요한 사안으로 급부상하였다.⁴ 차량의 시트 쿠션은 승객의 안락감에 영향을 미치는 중요한 요소 중 하나이다.⁵ 이와 관련하여, PU 폼은 우수한 쿠션감과 가격 및 가공에서의 이점으로 인해 시트 쿠션재로 주로 이용되고 있다.⁶ 소비자들의 구매

Author



문준호

2018 경상대학교 고분자공학과 (학사)
2018-현재 경상대학교 나노·신소재융합공학과 (석사과정)



이상현

1991 고려대학교 화학과 (학사)
1994 고려대학교 화학과 (석사)
2010 부산대학교 고분자공학과 (박사)
1994-현재 MCNS (SKC) PU기술연구소 연구위원



오정석

1996 한양대학교 공업화학과 (학사)
1998 한양대학교 공업화학과 (석사)
2003 The University of Akron, Dept. of Polymer Engineering (박사)
2004-2015 현대자동차 연구개발본부, 책임연구원
2015-현재 경상대학교 나노·신소재융합공학과 조교수

결정에 기여하는 또 한 가지 중요한 요소는 차량의 정숙성이다.⁷ PU 폼은 다공성의 구조로 인해 자동차의 소음 저감을 위한 흡음재로 사용된다.

본 특집에서는 바이오 PU와 PU를 이용한 안락감 및 흡·차음 개선 등 자동차에 적용되고 있는 PU의 최근 개발 동향에 대해 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 바이오PU

PU는 폴리올(polyol)과 이소시아네이트(isocyanate)를 원료로 합성이 되는 고분자이다. 종래의 PU 산업은 석유 기반의 원료에만 의존해왔다. 하지만 최근에는 석유 자원의 고갈과 유가 변동 및 환경에 대한 우려 등에 의해서 석유 자원을 대체할 수 있는 바이오 원료 개발에 대한 관심이 급격하게 증가하고 있다.⁸

식물 유지는 석유계 폴리올을 대체할 가능성을 갖고 있는 천연 자원 중 하나이다.⁹ Soybean oil, castor oil, palm oil, sunflower oil과 같은 식물 유지는 이미 PU 제조에 널리 이용이 되고 있다.¹⁰ 그 중 특히 soybean oil과 castor oil은 바이오폴리올 제품으로 많이 상용화 되기도 했다. Soybean oil과 castor oil의 구조는 그림 1과 같다. 바이오폴리올의 상용화된 제품 현황에 대해 표 1에 간단히 나타내었다. Cargill사의 BioOH[®]는 개질을 통하여 높은 반응성을 가져서 자동차의 연질 PU 폼을 생산하는데 사용된다.¹¹ Ford 자동차의 경우 2008년 soybean oil 기반 바이오폴리올을 이용하여 제조되는 PU 폼을 Mustang 자동차 시트에 5% 수준으로 적용시켰다.³ 하지만 soybean을 활용한 바이오폴리올의 제조는 식용 작물을 이용하는 점에서 논란의 여지가 있다. 이에 국내의 MCNS사에서는 비식용 작물인 castor oil을 이용한 바이오폴리올 제조에 집중하고 있다.

Castor oil은 사슬 중간에 이중결합을 가지며, 수산기를

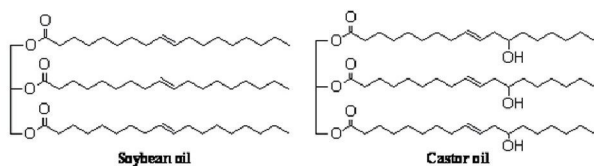


그림 1. Soybean oil과 castor oil의 구조 비교.¹⁰

표 1. 바이오폴리올의 제품 현황

	Urethane Soy System	Cargill	Dow	BASF	Oleon Avril
Brand	SoyOyl [®]	BioOH [®]	RENUVA [®]	Baydur [®]	Radia [®]
Oil type	Soybean	Soybean	Soybean	Castor / Soybean	Castor
용도	연질/경질 폼, CASE	연질 폼	연질/경질 폼, CASE	경질/연질 폼	연질/경질 폼

가지고 있다. PU 폼 제조에 사용되는 상업용 폴리올의 경우 3,000-6,000 정도의 분자량을 갖는데 반해 castor oil 자체로는 분자량이 1,000 이하이다.¹⁰ 또한 castor oil의 수산기는 2차 알코올로써 반응성이 낮아 PU 폼 제조에 바로 적용시키는 데에는 무리가 있다.¹² 이와 같은 이유로 castor oil 기반의 바이오폴리올을 제조하기 위해서는 그림 2와 같은 개질을 해주게 된다.¹³ 바이오폴리올로 제조되는 PU를 자동차에 적용시키기 위하여 바이오매스의 함량을 높이면서 자동차용 PU의 물성 및 제조성을 만족시키는 castor oil 기반의 바이오폴리올이 개발 중에 있다.

식물유지 유래의 폴리올 이외에도 당의 발효를 통해 얻어지는 diol을 통해 polyether 폴리올이나 polyester 폴리올로 제조가 가능하다. 이러한 diol로는 DuPont사에서 bio 1,3-propanediol(bio-PDO)를 Genomatic사에서 bio 1,4-butanediol(bio-BDO)를 각각 상용화하였다.¹¹ 엔지니어링 플라스틱으로 유명한 Lubrizol사의 자회사인 스페인의 Merquinsa사는 DuPont사의 bio-PDO를 이용하여 PU를 제조했다. 또한 작물에서 쉽게 얻어지는 당인 D-glucose를 촉매하에 수소화시켜 만드는 sorbitol은 polyether 폴리올로 제조가 가능하다. 이러한 sorbitol을 이용한 폴리올은 Huntsman사와 Cargill사에서 제조하고 있다.¹¹ 이로부터 만든 polyether 폴리올을 이용한 PU는 단단한 폼이 된다.

목질계 바이오매스를 이용하여 바이오폴리올의 제조도 가능하다. Cellulose, hemicellulose, lignin으로 이루어진 목질계 바이오매스를 고온에서 산이나 염기 촉매를 이용한 액화공정을 통해 저분자 물질로 전환하여 제조가 된다.¹⁴ 목질계 biomass는 저렴하고 지속적인 공급이 가능하며, 액화

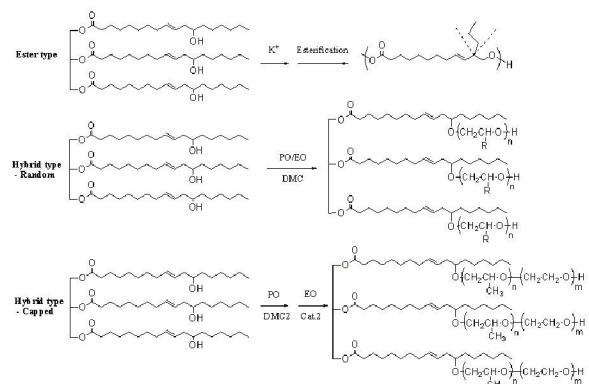


그림 2. Castor oil 기반의 바이오폴리올의 개질.¹³

공정으로 제조한 바이오폴리올을 사용하여 바이오우레탄을 제조하면 기존의 상업화된 폴리우레탄과 비슷한 특성을 얻을 수 있는 장점을 가진다.¹⁵ 일반적으로 목질계 바이오매스의 액화공정을 통해 제조되는 바이오폴리올은 경질이나 반경질의 PU 폼 제조에 적합하다.¹⁶

Mitsui Chemicals사의 최근 특허에 따르면 pentadamine이나 그 염을 생물학적으로 얻은 뒤에 phosgene과 반응하여 pentamethylene diisocyanate(PDI)를 합성하고 이를 통해 얻을 수 있는 PU에 대해서 기술하였다.¹⁷ 프랑스의 Vencorex사에서 volatile organic compound(VOC)를 저감하고자 바이오 기반의 solvent-free로 제조된 hexamethylene diisocyanate(HDI)를 상용화하였다. 바이오매스를 이용한 이소시아네이트의 제조는 폴리에틸렌에 비해 다양하지 않다. 대부분의 PU 합성은 방향족 이소시아네이트를 사용하여 제조된다. 하지만 방향족 이소시아네이트는 방향족 다이아민(diamine)과 phosgene과의 반응에 의해 생성이 되므로 연구에 한계가 있다.

독성 문제를 피하고자 PU 합성시 이소시아네이트-free 법이 고려되고 있다. Cornille과 연구진들은 최근의 이소시아네이트-free를 통한 다양한 PU 합성법들에 대해 검토했다.¹⁸ 그들에 따르면 여러 합성법 중에서도 cyclic carbonates와 아민과의 부가중합이 가장 큰 관심을 받고 있는 이소시아네이트-free법이라고 언급했다. Hybrid Coating Technologies 사에서는 근로 현장에서 천식을 일으키는 주요 원인인 이소시아네이트를 사용하지 않고 안전한 식물유래의 PU를 개발했다. 제품은 이미 상용화되었으며, VOC가 저감되었고 인체 및 환경에 보다 안전하다.

최근 아이소소바이드(isosorbide)를 이용한 폴리우레탄의 제조가 주목받고 있다. 아이소소바이드는 전분을 효소로 당화 후 포도당을 거쳐 sorbitol의 탈수반응을 통해 만들어진 다.¹⁹ 아이소소바이드를 diol로 사용하여 제조되는 PU의 일반적인 구조는 그림 3과 같다.²⁰ 아이소소바이드는 Roquette 사에 의해 독점 공급 됐었으나 현재 국내에서 삼양사가 상업 생산에 성공하면서 자동차, 전자, 전기 등 광범위하게 사용될 것으로 기대하고 있다.

2.2 안락감

자동차의 시트는 초기 스프링 위에 직물이나 가죽을 씌워

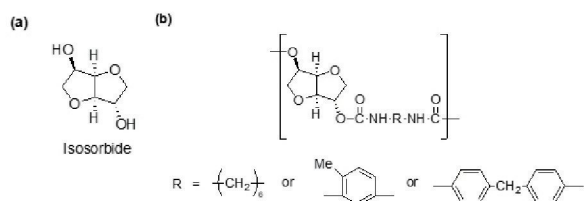


그림 3. (a) 아이소소바이드의 구조 (b) 아이소소바이드 diol로부터 합성되는 PU의 일반적인 구조.²⁰

서 사용하던 것부터 라텍스 폼 쿠션을 지나 1950년대 이후에는 PU 폼 쿠션으로 대중화되었다.²¹ 이러한 변화는 가격과 제조의 용이성, 내구성, 안전성, 안락감에 대한 소비자들의 요구를 전제로 발전되어 왔다.

자동차에서 운전자와 가장 밀접하게 맞닿아 있는 시트는 운전자에게 편안함을 제공해야 한다.²² 안락감은 “편히 있거나 편안한 상태(state of well-being or being at ease)” 또는 “불편함이 없는 상태(absence of discomfort)”로 정의된다.²³ 안락감은 감정에 기인한 평가 항목이기 때문에 제품 설계에 반영할 수 있는 절대적인 기준이 모호하며, 정량적으로 평가하는 것에 어려움이 있었다. 하지만 안락감 개선을 위해서 평가 방법이 보다 발전될 필요가 있었고, 지금까지 자동차용 시트의 안락감을 측정하기 위한 여러 방법들이 개발되어 왔다.²⁴ 자동차의 안락감은 크게 정적 안락감과 동적 안락감으로 구분되어 왔다. 정적 안락감은 폼의 치짐 특성이나 체압 분포와 관련을 갖는 반면 동적 안락감은 차량의 주행중 인체로 전달되는 진동의 유형과 크기에 의해 영향을 받는다.²⁵ 근래에 들어서는 이러한 안락감의 개념은 보다 다양해지고 세분화되었다.²⁶ 이에 따라 세분화 된 요소들을 고려한 시트의 설계가 적절히 이뤄지고 있다.

최근의 자동차 시트는 PU 폼을 이용하여 인체공학적인 설계를 통해 소비자의 체형별 체압 분포(그림 4)²⁷를 측정 및 분

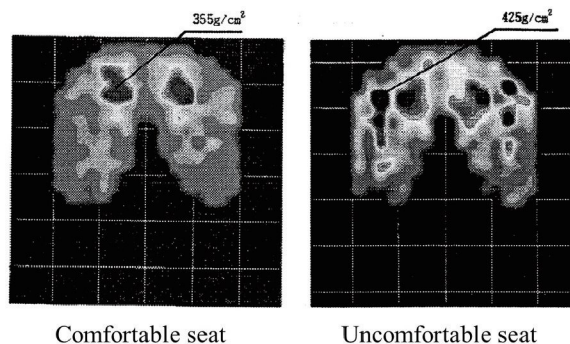


그림 4. 편안함과 불편함을 느끼는 시트의 압력 분포 패턴.²⁷

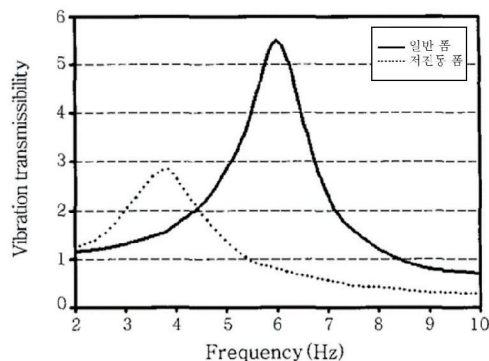


그림 5. PU 폼의 진동 전달 곡선.³⁰

석 하여 보다 안락한 시트를 설계하고 있다.²⁸ 일반적으로 주행 안락감과 관련하여 5-7 Hz의 공진을 유발하는 진동에 대해 인체가 불편함을 느끼는 것으로 알려져 있다.²⁹ 이러한 공진 주파수 근방의 진동 전달률을 낮추기 위해 일반적으로 고탄성 PU 폼을 적용하여 해결하고 있다(그림 5).³⁰ 또한 실내 공간 확보를 위한 시트의 슬립화에 따라 내구성과 안락성을 증대하고자 고탄성 PU 폼의 사용이 증가했고, 코너링 시 좌우 쏠림을 방지해주기 위해 이 정도의 PU 폼이 개발되었다.²⁸ 장시간 운전시 시트 폼 패드는 응력완화 현상에 의해 지지성이 떨어져서 불편함을 유발하였다. 최근에는 이러한 PU 폼의 응력완화 현상을 개선함으로써 안락감을 향상시켰다.³¹

2.3 흡 · 차음

자동차에서 발생하는 여러가지 소음 중 대표적인 소음원으로는 엔진소음, 바람소리(wind noise), 로드 노이즈(road noise), harshness noise가 있다.³² 자동차의 이러한 소음을 제거하고자 많은 흡·차음재가 개발되고 있다. 유럽 위원회에서는 2050년 도로 교통의 CO₂ 배출량을 현재 수준과 비교하여 약 70% 줄이는 것을 목표로 하고 있다.³³ 이러한 배경으로 최근에는 흡·차음용 내장부품 소재에 대해서도 경량화가 강력하게 요구되면서 중량이 낮음과 동시에 효과적으로 소음을 차단할 수 있는 소재의 요구가 높아지고 있다.³⁴

대시 아이소 패드는 차량의 엔진룸과 실내 사이에 위치하여 실내로 유입되는 엔진 소음을 저감시켜주는 부품이다(그림 6). 대시 아이소 패드용 흡음재는 소음을 효과적으로 흡수하고 소재의 통기성과 표면적을 넓힐 수 있는 PU 폼이 주로 사용되고 있다.³⁴

Insulation hood는 엔진룸의 hood panel에 장착되어 엔진룸에서 발생하는 소음이 차외로 전달되는 것을 감소 시키



그림 6. Dash isolation pad.³



그림 7. Insulation hood.³⁴

는 부품이다(그림 7). Insulation hood는 흡음성능 향상뿐만 아니라 난연성도 함께 요구된다. 최근에는 강력한 경량화 요구에 따라 18 kg/m² 이하의 저밀도 PU 폼이 개발되었다.³² 저밀도 PU 폼은 기존 소재 대비 매우 가볍고 흡음 성능 또한 우수하여 insulation hood에는 대부분 저밀도 PU 폼이 적용되고 있다.³⁴

한편, 경량화뿐만 아니라 주행 성능 및 연비 향상을 위한 고출력의 엔진기술들이 도입되면서 강력한 NVH(noise vibration harshness) 성능이 요구되고있다. 이에 따라 차음층에 고비중 차음시트와 흡음용 felt를 복합으로 적용한 multilayer 구조로 개발되고 있다.³⁴ NVH 부품 기업인 Autoneum에서는 저밀도 PU 폼과 felt와의 조합을 통해 multilayer인 경량의 고성능 흡음재를 개발했다.³⁵

2.4 기타

최근 자동차 업계에서는 내장재 부품에서의 VOC 저감에 주목하고 있다. 이에 내장 부품에 많이 이용되는 PU 폼에 대한 검토가 이루어졌다. Dow Chemical사에서는 촉매 활성 폴리올을 개발하여 PU 폼 발포 공정 및 자동차에 적용시 VOC 배출을 저감시켰다.³⁶ 이밖에도 앞서 소개한 바와 같이 친환경적인 원료를 통해 PU 제품의 VOC 저감에도 많은 노력을 가하고 있다.

자동차에서 시트의 커버로 주로 사용되고 있는 인조피혁은 섬유를 사용한 직물, 편물 또는 부직포에 PU, PVC등의 resin을 이용해 가공하여 천연피혁과 유사한 외관 및 특성을 갖는 제품을 말한다. 인조피혁에 사용되는 resin은 PVC와 PU가 주로 사용이 됐지만 PVC는 포르말린이라는 유해성분이 지속적으로 배출되어 인체에 해롭다. 따라서 해당 품목에 대한 규제의 강화로 인해 근래에는 PU 합성피혁으로 많은 대체가 이루어지고 있다.³⁷

EU의 폐차 처리 지침(end-of-life vehicle directive, ELV)에 따라 생산되는 차량에 있어 재활용에 대한 부담이 커졌다. PU의 경우 대부분이 매립되는 방법으로 처리되고 있었으나, 최근 환경에 대한 우려에 따라 재활용을 통한 효과적인 처리 방법이 요구된다. 일반적으로 PU 스크랩의 재활용은 크게 물리적인 방법과 화학적인 방법 두 가지로 이뤄지고 있다. 물리적인 방법은 주로 PU 폼을 기계적으로 분쇄하여 filler로 사용하거나 입자를 rebonding 및 hot compression molding

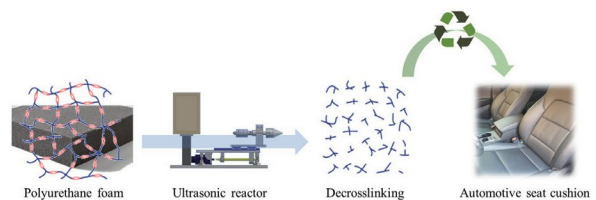


그림 8. 초음파를 이용한 PU의 재활용.

공법에 이용하는 것 등이 있다.³⁸ 화학적인 방법에는 hydrolysis, glycolysis, aminolysis, alcoholysis 등이 있지만 glycolysis가 가장 널리 이용되고 있다.³⁹ Glycolysis는 glycol을 이용한 PU를 해중합시키는 방법이다. 최근에는 물리적인 방법 중에서도 초음파를 사용한 재활용이 주목을 받고 있다(그림 8). 이는 화학 원료를 사용하지 않고 초음파를 통해 PU를 효과적으로 분해시켜 사용하므로 좀 더 친환경적으로 재활용이 가능하다.

3. 결론

본 특집에서는 환경에 대한 우려에 따라 최근 급증하고 있는 바이오PU의 개발과 PU를 이용한 안락감 향상 및 흡·차음 개선에 대한 동향을 살펴 보았다.

향후 PU의 개발 방향은 전 세계적으로 더욱 강력해지는 환경 규제에 대한 대응하기 위해 위와 같은 감성품질 개선을 천연의 원료를 통한 기술 개발로 이어질 것으로 예상된다. 또한 해외시장 경쟁력 확보를 위하여 VOC 및 냄새저감에 대한 기술개발이 증가될 것으로 기대된다.

PU 폐기물은 아직까지 대부분 매립되거나 소각되어 대기 오염을 유발하는 등 환경에 유해한 영향을 미치고 있다. 친환경적인 제품 생산과 공정의 개선도 중요하지만 좀 더 효과적인 PU 최종제품의 재활용 기술이 보다 발전될 필요가 있다.

참고문헌

1. M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC press, New York, 1999.
2. S. W. Lee and D. O. Choi, *Journal of Korea Research Association of International Commerce*, **15**, 439 (2015).
3. J. S. Oh and S. B. Kwak, *Rubber Technology*, **16**, 75 (2015).
4. M. Nagamachi, *Int. J. Ind. Eronom.*, **15**, 3 (1995).
5. D. Y. Kim, J. H. Bang, C. A. Lee, H. Y. Kim, K. Y. Choi, and B. G. Lim, *Int. J. Ind. Eronom.*, **64**, 178 (2018).
6. W. Patten, S. Sha, and C. Mo, *J. Sound Vib.*, **217**, 145 (1998).
7. M. S. Qatu, M. K. Abdelhamid, J. Pang, and G. Sheng, *Int. J. Veh. Noise Vib.*, **5**, 1 (2009).
8. C. Zhang and M. R. Kessler, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **3**, 743 (2015).
9. Y. Xia and R. C. Larock, *Green Chem.*, **12**, 1893 (2010).
10. S. Madbouly, C. Zhang, and M. R. Kessler, *Bio-Based Plant Oil Polymers and Composites*, William Andrew, New York, 2015.
11. *Trends in White Biotech*, Korea Biosafety Clearing House, **70** (2015).
12. Z. S. Petrović, *Polym. Rev.*, **48**, 109 (2008).
13. S. H. Lee, C. H. Park, and S. Bang, KR20170132039A (2016).
14. M. Niu, G. J. Zhao, and M. H. Alma, *For. Stud. China*, **13**, 71 (2011).
15. Y. J. Jo, S. H. Choi, and E. Y. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 579 (2013).
16. S. Hu, X. Luo, and Y. Li, *ChemSusChem*, **7**, 66 (2014).
17. T. Nakagawa, H. Takeuchi, K. Sato, and S. Yamasaki, U.S. Patent 9,376,404 (2016).
18. A. Cornille, R. Auvergne, O. Figovsky, B. Boutevin, and S. Caillol, *Eur. Polym. J.*, **87**, 535 (2017).
19. C. H. Lee, H. Takagi, H. Okamoto, M. Kato, and A. Usuki, *J. Polym. Sci. A*, **47**, 6025 (2009).
20. F. Fenouillot, A. Rousseau, G. Colomines, R. Saint-Loup, and J. P. Pascault, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 578 (2010).
21. G. R. Blair, J. I. Reynolds, and M. D. Weierstall, <http://www.moldedfoam-IP.org>, 2008.
22. M. P. Reed, M. Saito, Y. Kakishima, N. S. Lee, and L. W. Schneider, *SAE Transactions*, 130 (1991).
23. D. Obokn and M. Clarke, *Ergonomics*, **16**, 855 (1973).
24. Y. Cho, S. Park, and Y. Yoon, *Transactions of KSAE*, **7**, 285 (1999).
25. H. Jang, *Journal of KSAE*, **23**, 48 (2001).
26. W. Shen and A. M. Vértiz, *SAE Technical Paper*, 970597 (1997). <http://doi.org/10.4271/970597>.
27. S. J. Park and C. B. Kim, *SAE Technical Paper*, 970595 (1997). <http://doi.org/10.4271/970595>.
28. S. N. Park, *KSAE*, **31**, (2009).
29. B. D. Van Deusen, *SAE Transactions*, 328 (1968).
30. C. H. Hong, H. S. Back, K. M. Kim, S. Y. Kim, S. M. Choi, and T. W. Hwang, *Polymer(Korea)*, **31**, 47 (2007).
31. S. H. Kim, J. S. Oh, H. W. Jeon, and S. H. Seo, U.S. Patent 8,906,976 (2014).
32. K. Yang, *Prospectives of Industrial Chemistry*, **16**, 1 (2013).
33. I. Arsie, A. Cricchio, C. Pianese, V. Ricciardi, and M. De Cesare, *Energy Procedia*, **82**, 81 (2015).
34. J. H. Ryu, B. C. Jo, and W. K. Lee, *KIC News*, **16**, 21 (2013).
35. T. Bürgin, C. Bertolini, D. Caprioli, and C. Müller, *ATZ Worldwide*, **116**, 16 (2014).
36. J. Sonney, F. Casati, R. Dawe, K. Khameneh, T. Jones, J. Olari, and P. Fielding, *In Proceedings of the Polyurethanes Conference*, 206 (2002).
37. J. Kim, C. Lee, A. Kim, and C. Lee, *Sci. Emot. Sensib.*, **12**, 77 (2009).
38. M. Modesti, *Adv. Urethane Sci. Techno.*, **13**, 237 (1996).
39. K. M. Zia, H. N. Bhatti, and I. A. Bhatti, *React. Funct. Polym.*, **67**, 675 (2007).