

열가소성 폴리우레탄 탄성체의 특성과 응용

이 대 수 · 김 병 철

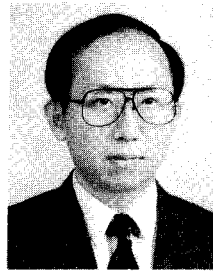
1. 서 론

폴리올과 이소시아네이트 화합물로부터 제조되는 폴리우레탄은 폼(foam), 접착제, 섬유, 코팅 재료, 열가소성 탄성체 등으로 널리 사용되고 있다. 폴리우레탄은 폴리올로 이루어진 soft segment와 이소시아네이트가 주를 이루는 hard segment가 교대로 연결된 일종의 블록 공중합체이다. 따라서 폴리우레탄의 성질은 상분리를 보이는 soft segment와 hard segment의 특성에 의하여 좌우된다. 그림 1에 나타난 바와 같이, 선형 폴리우레탄의 hard segment는 soft segment와의 상분리를 통하여 회합 영역을 형성하여 물리적 가교점 역할을 하지만 일정 온도 이상에서는 이들이 풀어짐으로써 열가소성 플라스틱과 같이 사출, 압출, 칼렌다링 등의 성형 방법으로 가공이 가능한 열가소성 폴리우레탄 탄성체(thermoplastic polyurethane : TPU)의 성질을 보이기도 한다. TPU는 가공의 용이성과 폴리우레탄의 양호한 물리적·화학적 성질때문에 다양한 용도 개발을 통하여 사용량이 지속적으로 증가를 보이고 있다. 본고에서는 이러한 TPU의 제조와 물성 및 응용을 고찰하였다.

2. TPU의 제조

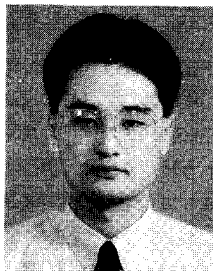
TPU는 디이소시아네이트, 분자량이 작은 글리콜 또는 디아민, 비교적 분자량이 큰 글리콜인 폴리올로부터 축합 반응을 통하여 얻어진다. TPU의 제조에 디이소시아네이트로는 4,4'-diphenyl methane diisocyanate (MDI)가 주로 쓰이고, toluene diisocyanate(TDI), *p*-phenylene diisocyanate(PPDI)가 쓰이기도 한다. 분자량이 작은 글리콜로는 1,4-butanediol 및 1,6-hexane-

diol, 폴리올로는 폴리에스테르계 글리콜과 폴리에테르계 글리콜이 주로 사용되고 폴리카프로락톤계 및 폴리부타디엔계 폴리올이 사용되기도 한다. 이들을 이용한 TPU 제조 공정은 one-shot법과 프리폴리머법으로 구분이 가능하다. One-shot법의 경우는 세가지 원료를 동시에 반응시켜 불규칙 공중합체를 얻게 되고, 프리폴리머법의 경우는 폴리올에 과량의 디이소시아네이트를 첨가하여 말단이 이소시아네이트로 이루어진 프리폴리머를 제조한 다음 분자량이 작은 글리콜 또는 디아민으로 사슬을 연장하여 TPU를 제조한다. Wilkes 및 Ahn 등의 연구 결과에 따르면,^{1,2} soft segment와 hard segment 사이에 상호 작용이 큰 경우 one-shot법으로 제조한 TPU의 기계



이대수

- 1977 서울대학교 화학교육과(이학사)
- 1983 미국 폴리테크닉대학교 고분자 공학과(공학석사)
- 1986 미국 폴리테크닉대학교 고분자 공학과(공학박사)
- 1985~1989 한남화학(주) 기술연구소 책임 연구원
- 1989~1997 전북대학교 공과대학 화학공학부 부교수



김병철

- 1992 전북대학교 공업화학과(공학사)
- 1995 전북대학교 대학원 공업화학과(공학석사)
- 1997~현재 전북대학교 대학원 화학공학부 박사과정

Properties and Application of Thermoplastic Polyurethane Elastomers

전북대학교 공과대학 화학공학부(Dai Soo Lee and Byeong Cheol Kim, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea)

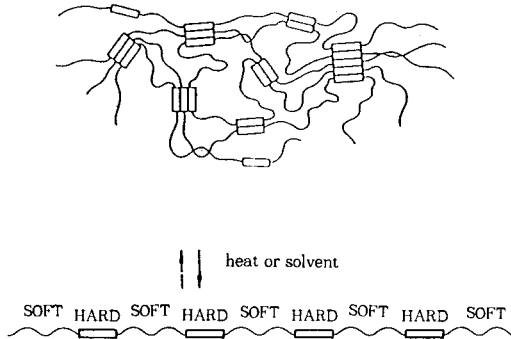


그림 1. Schematic description of soft segment and hard segment in thermoplastic polyurethane.

적 성질이 프리폴리머법으로 제조한 TPU의 기계적 성질에 비하여 낮은 경향을 보이나, soft segment와 hard segment 사이에 상호 작용이 작은 경우 one-shot법으로 제조한 TPU의 기계적 성질이 오히려 프리폴리머법으로 제조한 TPU의 기계적 성질에 비하여 우수한 경향을 보인다. 한편, 이러한 TPU의 제조는 콘베이어 벨트에 slab 형태로 반응물들을 경화시킨 후 분쇄 또는 압출하여 펠렛화하는 공정 또는 이축스크류압출기를 이용하는 바, 후자의 도입이 증가하고 있다.

TPU의 제조 반응은 이차반응으로 높은 점도의 증가를 수반한다. 그림 2에 나타난 바와 같은 TPU의 제조 반응이 수반하는 점도(η)의 증가는 전환율(α)의 증가는 물론 soft segment와 hard segment 사이의 상분리에도 기인하며, Makosco는 다음과 같은 실험식을 제안하였다.³

$$\eta = \eta_0(T) (\alpha_g/\alpha_g - \alpha)^{C1+C2\alpha} \quad (1)$$

식 (1)에서 $\eta_0(T)$ 는 Arrhenius식을 따르며, α_g 는 soft segment와 hard segment 사이의 상분리를 통한 물리적 젤화가 일어나는 전환율이다. 표 1에는 hard segment 함량에 따른 파라미터 값들의 예를 나타내었다. α_g 는 좁은 온도 범위에서는 일정한 경향을 보이지만 일반적으로 온도가 높아지면 증가한다. Park 등에 의하면⁴ 폴리우레탄 생성 반응은 압력이 증가하면 반응 속도와 상분리가 감소한다. Ando의 보고에 따르면,⁵ TPU의 제조 시 반응온도가 높을수록 중합 속도는 물론 해중합 속도도 빨라져 생성되는 TPU의 분자량이 낮은 경향을 보인다. 또한, Koberstein은 TPU를 order-disorder 전이온도 이상에서 열처리시키는 경우 분자량의 증가가 빠르게 일어남을 관찰하였으며, 이는 allophanate 형성에 기인하고 hard segment의 결정화를 저해하는 것으로 설명하였다.⁶ 따라서 TPU는 제조시 열이력에 따라 분자량이 변화하고 가공성과 성형 후 물성의 변화가 일어날 수 있음을 알 수 있다.

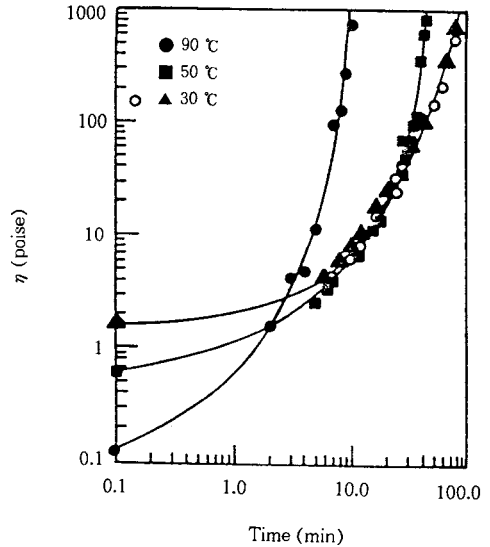


그림 2. Viscosity vs. time at several temperatures for uncatalyzed preparation of polyurethane from MDI-butane diol-poly(propylene oxide-ethylene oxide) polyol.³

표 1. Parameters Used in Viscosity Rise Expression for TPU^a, Equation (1)³

Hard Segment Content (%)	34	47	55.5	64
E_a (J/mol)	2237	2232	2220	2214
A_p (MPa s)	3.095	2.764	2.608	2.405
α_g	0.93	0.88	0.85	0.82
C1	3.5	3.5	3.5	3.5
C2	-2.0	-2.0	-2.0	-2.0

^a For MDI-butane diol-poly(propylene oxide-ethylene oxide) polyol.

3. TPU의 물성

3.1 Soft Segment의 영향

TPU의 soft segment를 형성하는 폴리올의 종류와 함량에 따라 열적, 기계적 성질의 변화를 보인다. TPU의 제조에 주로 사용되는 폴리에스테르계 폴리올과 폴리테트라에틸렌계 폴리올로 제조한 TPU의 특성들은 표 2와 같이 요약할 수 있다. 폴리카프로락톤계 폴리올을 이용한 TPU는 비교적 기계적 물성이 양호한 특징을 보이며, 폴리부타디엔계 폴리올을 이용한 TPU는 수분투과 특성이 낮아 접착제, 전기 절연체 등의 용도에 유리한 것으로 알려져 있다.⁷ 일반적으로 soft segment 폴리올의 분자량이 클수록 hard segment와의 상용성이 낮아 상분리가 잘 일어나고, 경도(hardness), 강성도(stiffness), 불투명도(opacity) 등은 증가한다.⁸ 또한 soft segment의 길이 분포가 좁을수록 유리전이 온도 이상에서 나타나는 고무상의 평탄 영역이 넓고 저장 탄성률도 높은 경향을 보인다.

표 2. Properties of TPU Depending on Polyol Type

Property	TPU Based on Polyester Polyol	TPU Based on Polyether Polyol
Hydrolytic Stability	Poor to fair	Good
Hydrocarbon Solvent Resistance	Good	Fair
Oxidative Stability	Good	Poor to fair
Fungus Resistance	Poor to fair	Excellent
Tensile Strength	Excellent	Fair
Abrasion Resistance	Excellent	Fair
Tear Strength	Excellent	Fair
Radiation Resistance	Good	Fair
Impact Resistance at Low Temperature	Fair	Fair to excellent

다.⁹ TPU의 상분리 특성은 soft segment의 유리전이 온도를 측정함으로써 판단이 가능하다. 상분리가 덜 이루어진 경우 soft segment 영역에 유리전이 온도가 높은 hard segment들이 녹아있는 상태로 존재하여 soft segment의 유리전이 온도가 증가하는 경향을 보이기 때문이다. 폴리올의 종류에 따라 차이를 보이지만, 대개의 TPU는 190 °C 이상에서는 상혼합을 보여 소위 order-disorder 전이 현상이 나타난다.

Chee 등의 보고에 의하면,¹⁰ TPU의 order-disorder 전이온도 이하에서 soft segment와 hard segment의 상분리 속도는 다음과 같은 일차식으로 나타낼 수 있다.

$$(\partial \varphi_{2i} / \partial t)_{T_a} = -\varphi_{2i} / \tau_i \quad (2)$$

식 (2)에서 φ_{2i} 는 soft segment와 hard segment의 상분리되기 전 혼합물중 i -번째 hard segment의 부피분율이고 τ_i 는 완화시간이다. 폴리에테르계 폴리올로 제조한 TPU가 폴리에스테르계 폴리올로 제조한 TPU보다 상분리가 빨리 일어나는 특징을 보인다.

일반적으로 폴리올의 분자량이 클수록 TPU의 hard segment들은 함량이 낮아져 고립된 회합영역을 가지는 모폴로지를 가지나, 분자량이 낮은 폴리올로 제조한 TPU의 경우는 hard segment들이 서로 연결된 회합영역을 가지는 특징적인 모폴로지를 가지게 된다.¹¹ Rodriguez에 의하면 후자의 경우 TPU의 내피로성은 우수한 경향을 보인다.¹² 또한 Harris 등의 보고에 따르면,¹³⁻¹⁵ 폴리올을 디이소시아네이트로 연결시켜 만든 높은 분자량의 폴리올을 사용한 TPU는 탄성을, 인장강도, 경도 등의 증가를 보이고 물론 열팽창계수의 감소를 보인다. 한편 Sung에 의하면¹⁶ 글리콜 대신 디아민을 사슬 연장제로 사용하는 경우, TPU의 hard domain의 회합력이 높아 응력에 의한 연화에 따른 히스테리시스가 감소한다.

3.2 Hard Segment의 영향

TPU의 제조에 주로 MDI를 사용하지만 용도에 따라

표 3. Characteristics of Diisocyanates for TPU

Materials	Abbreviation	Chemical Formula	Molecular Weight
Trans 1,4'-cyclohexane diisocyanate	CHDI		166
<i>p</i> -phenylene diisocyanate	PPDI		160
4,4'-diphenylmethane diisocyanate	MDI		250
4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate	H ₁₂ MDI		262
Toluene diisocyanate (2,4 and 2,6 isomer)	TDI		174

서는 다른 디이소시아네이트를 사용하기도 한다. 표 3에는 디이소시아네이트들의 구조를 비교하여 나타내었다. 최근 MDI대신 PPDI를 사용하는 경우 TPU의 soft segment와 hard segment의 상분리가 잘 일어나고, 물성의 개선도 가능한 것으로 보고되고 있다.¹⁷ 한편, TPU의 단점인 비교적 약한 열안정성과 용융 가공후 결정성이 낮은 점 등을 보완하기 위하여 액정 성질을 보이는 hard segment로 이루어진 TPU를 제조하는 시도가 이루어지고 있다.^{18,19} 이러한 액정 TPU는 상분리가 빠르고 가공성과 기계적 성질의 개선도 가능한 것으로 기대되고 있다.

TPU의 hard segment 함량은 용도에 따라 20~80% 정도로 조절된다. Hard segment 함량이 증가하면 이들의 회합 영역이 그림 3에 나타낸 바와 같이 고립된 형태에서 서로 연결된 형태로 변화하게 된다. Yoo 등에 의하면 poly tetramethylene ether glycol (PTMEG)의 경우 이러한 모폴로지의 변화가 분자량 1500과 2000사이에서 일어나며 물성에 큰 영향을 미친다.¹¹ 일반적으로 hard segment 함량이 증가하면 회합 구조의 열안정성이 높아지고, 탄성을 및 기계적 강도는 증가하지만 신율은 감소한다.

TPU의 hard segment는 세가지 상태로 존재한다. 첫 번째는 soft segment에 녹아있는 것들이다. 폴리올의 분자량이 작을수록 TPU의 soft segment 유리전이 온도가 높게 나타나는 것은 soft segment에 녹아있는 hard segment 함량이 크기 때문이다. 두 번째로는 결정화되지 않은 hard segment들로 열처리를 통하여 결정화될 수 있는 것들이다. 이들은 hard segment 함량이 작은 경우 열분석을 통하여 확인하는 것이 용이하지는 않다. 세 번째로는 결정화한 hard segment들이다. 대부분 MDI와 BD로 이루어진 TPU의 hard segment는 결정화되지 않은 두번째 형태의 경우 70~90 °C 사이에서 유리전이 온도를 보이고, 결정화된 세번째 형태의 경우는 150 °C 부근에서 결정의 용융이 일어난다.²⁰⁻²² 한편, 이러한 TPU의

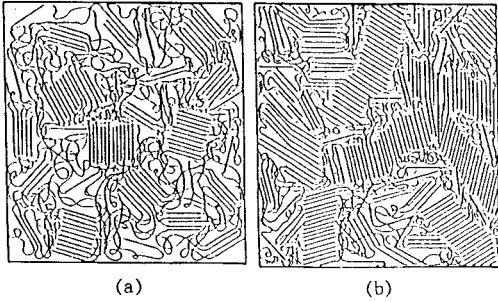


그림 3. Schematic hard domain structure of different hard segment contents and : (a) Isolated domain structure and (b) interconnected domain structure.

열적 전이 현상은 열이력에 크게 의존하는 것으로 보고 되고 있다. 예를 들면 열처리 온도와 시간에 따라 상분리 특성이 변화하고 물성의 변화를 가져올 수 있는 것이다.

4. TPU의 응용

TPU의 용도는 표 4에 나타난 바와 같이 다양하다. 이들의 성형은 일반적인 열가소성 플라스틱과 같이 사출, 압출, 칼렌다링, 진공 성형 등을 이용할 수 있다. TPU의 장점을 살려 다른 열가소성 플라스틱의 물성을 개선하기 위한 블렌드들도 상품화되어 있고 많은 연구가 보고되었다.

4.1 아세탈/TPU 블렌드

충격특성이 보완된 일반 아세탈 수지의 전형적인 충격 강도는 약 2~5 ft·lb/in 정도였으나, 1983년에 DuPont에서 notched Izod 충격강도가 약 17 ft·lb/in인 아세탈/TPU 블렌드가 소개되면서 그 응용 분야가 넓어졌으며 이에 대한 연구 역시 활발히 진행되었다.²³ Chang과 Yang은²⁴ 아세탈 수지에 TPU를 혼합하여 아세탈의 내충격 특성과 신율이 향상됨을 보고하였다. 특히 TPU의 함량이 30 wt.%일 때 가장 양호한 균형적인 물성을 보이며 아세탈의 ether oxygen과 TPU의 우레탄 결합과의 수소결합에 의해 두 물질간의 상용성이 있음을 FT-IR을 통하여 확인하였다. 또한 Kumar와 공동연구자들²⁵ 역시 실험적으로 TPU에 의해 아세탈의 내충격 특성이 효과적으로 향상됨을 확인 하였다. 상업화된 아세탈/TPU 블렌드는 Delrin 100ST이라는 상품명으로 DuPont에서 생산하고 있다.²⁶ 이들은 주로 저온 유연성과 높은 충격강도가 요구되는 자동차 부품 중 connectors, clips, hinges 등에 사용되며 배관 설비, 전기 부품 등에도 이용된다.

4.2 PVC/TPU 블렌드

PVC에 첨가되는 가소제 대신 TPU를 혼합하면 내충

표 4. Application Areas for TPU

Automotive	gaskets, bushing and seals, steering gear parts, assembly-line equipment, shock-absorber bumper, fender extension, membranes of hydro-pneumatic suspension system, grill, hatchback strap, side shields, filler panel, fender and quarter panel extension, windshield and close-out lace, bumper filler, valance panel.
Hosing and Tubing	irrigation hose, garden hose, fire hose, hydraulic hose, sewer hose, fuel line tubing for snowmobiles and small gas engines, pneumatic tubing for robotics, surfboard leashes and cords, medical tubing.
Animal Tags	short-term tags, long-term tags.
Wire and Cable	seismographic cable, air gun control cable, audio wire, camera cable, computer cable, head-set wire, interbuling wire, marine cable, welder cable, military cable, towing leader, communication wire, cable jcketing, blowout preventer control bundles.
Wheel/Casters	shopping cart wheels/casters, food service cart wheels/casters, hospital cart wheels/casters.
Film and Sheet	elastic leg and waist bands for disposal diapers, equalization vests, life rafts, life jackets, football liners, seals, gaskets and diaphragms, balloons, air mattresses, air cushioning, water beds, rain wear, surgical drapes, wheel chain pads, conveyor belts, disposable gloves, adhesive film for foam and fabrics, airsole line, protective covers for industrial usage, foam-in-place cushion
Compounding	automotive parts, shoe soles and heels, belts, sheet, drive gears, wheels
General Purpose Molding Extrusion	reinforced and unreinforced drive belts, packaging seals and gaskets, asphalt paving equipment, soft face hammer, wear strips, ski masks, feet masks for windsurfing boards, ski pole gates, copper-mining screens, coal mining screen, phosphate-mining screens, toplifts, boots and soles

격 특성이 우수한 PVC를 얻을 수 있다. 이들 PVC/TPU 블렌드는 가소제 첨가시에 발생하는 문제점을 해결할 수 있는 장점이 있는 동시에 PVC의 저온 유연성, 내마모성, 내유성 등이 향상되는 잇점이 있고 PVC/TPU 블렌드의 혼합비 또는 혼합 형태를 다양하게 변화시킬 수 있기 때문에 사용자의 다양한 요구에 적합한 소재를 용이하게 제조할 수 있다는 장점이 있다. PVC/TPU 블렌드는 Alpha Chemical에서 Vythene이라는 상품명으로 생산하고 있으며 종류도 50~60가지로 다양하다.²⁶ 대부분의 의료용 분야에 이용되는데 예를 들어 보면 inhalation therapy devices, catheter hubs, biomedical device valves, biomedical tubes, hospital bed sheet coatings 등 다양하다. 물론 소량이지만 의료용 분야외에도 animal ear tags, window(door) gaskets, 부동액 검사

장치에 사용되는 squeeze bulbs 등에도 사용된다.

4.3 Polycarbonate(PC)/TPU 블렌드

PC/TPU 블렌드는 TPU의 우수한 유연성, 내마모성 그리고 도장성(paintability)과 PC의 우수한 기계적 성질 및 충격강도를 동시에 지닌 장점을 가지고 있다. 특히 TPU는 PC의 단점중 하나인 내약품성을 향상시킨다. 우수한 도장성 때문에 primer를 처리하는 공정이 필요하지 않아 경제적으로도 유리하다. 일반적으로 PC는 충격강도가 두께 의존성이 큰 편인 바²⁷ 이러한 단점도 TPU의 우수한 내충격 특성에 의해 보완할 수 있다. PC/TPU 블렌드는 Texin이라는 상품명으로 Bayer에서 생산하고 있으며 이들의 조성은 거의 50 : 50이며 side panel, flexible bumper fascias 등과 같은 자동차 분야에 주로 이용되고 있다.²⁶

4.4 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS)/TPU 블렌드

ABS/TPU 블렌드는 TPU의 우수한 내충격성, 신율, 저온특성, 내약품성, 내마모성 그리고 도장성과 ABS의 내열성, 높은 굴곡 탄성률 및 인장강도 등을 동시에 지닌 장점을 가지고 있다. ABS와 TPU는 거의 모든 조성에서 혼합할 수 있으며 ABS의 함량이 증가할수록 탄성률은 증가하나 내마모성이나 인열강도는 감소하고 경제적인 측면에서도 ABS가 많아질수록 가격도 떨어진다.²⁸ ABS/TPU 블렌드는 Dow에서 Prevail이라는 상품명으로 생산되고 있으며 자동차 분야에 응용되고 있다.²⁶ 하지만 아직까지는 그 사용량이 적으나 다양한 조성으로 혼합할 수 있는 장점 때문에 그 응용 분야가 확대될 가능성이 큰 것으로 예상되고 있다.

4.5 기타

TPU는 위에서 살펴본 대표적인 블렌드 외에도 다른 고분자 재료와 혼합이 가능하며 그에 대한 연구도 상당 부분 진행되고 있다. Sincock과 David는²⁹ 자동차에 사용하는 안전 유리에 접착제로 사용되는 poly(vinylbutyral)(PVB)에 TPU를 혼합함으로써 PVB의 내충격 특성과 저온 물성을 향상시켰으며, Zerjal과 공동 연구자들은³⁰ 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(SAN)의 강인성을 증가시키는데 TPU를 이용하였다. TPU는 일반적으로 비극성 고분자와는 상용성 없다고 알려져 있다. 하지만 이러한 비상용성 혼합계에서도 반응성 상용화제를 첨가하여 두 물질의 상용성을 증가시키는 연구 역시 시도되고 있다. Santra와 공동연구자들은^{31,32} 비상용성인 polydimethyl siloxane rubber(PDMS)/TPU에 에틸렌 메틸렌 아크릴레이트(EMA) 공중합체를 이용하여 상용성을 증가시켰고, Tang은³³ 폴리프로필렌(PP)/TPU 블렌드에 상용성을 부여시키기 위하여 상용화제로 maleated PP(PP-MA)에 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)가 그래프트된(PP-MA)-g-PEO를 합성하여 첨가함

으로써 상용성의 증가를 보여 주었다.

5. 맺음말

TPU는 구조와 물성을 비교적 용이하게 조절할 수 있는 폴리우레탄의 장점과 열가소성 수지와 같은 용이한 성형 가공성에 힘입어 다양한 용도 전개가 예상되고 있다. 향후 TPU와 관련된 연구 개발은 열안정성의 개선, soft segment와 hard segment 상분리의 보다 효과적인 조절, 다양한 기능적인 용도 개발 등에 모아질 것으로 보인다.

참 고 문 헌

1. S. Abouzahr and G. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2695 (1984).
2. T. O. Ahn, I. S. Choi, H. M. Jeong, and K. Cho, *Polym. Int.*, **31**, 329 (1993).
3. J. M. Castro, S. J. Ferry, and C. W. Macosko, *Polym. Comm.*, **25**, 82 (1984).
4. K. C. Park and S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 639 (1990).
5. T. Ando, *Polym. J.*, **11**, 1207 (1993).
6. W. Hu and J. T. Koberstein, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys.*, **32**, 437 (1994).
7. C. Arnold, Jr., *J. Elastomers Plastics*, **6**, 238 (1974).
8. D. J. Martin, G. F. Meijs, G. M. Renwick, S. J. McCarthy, and P. A. Gunatillake, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1377 (1996).
9. J. A. Miller, S. B. Lin, K. K. S. Hwang, K. S. Wu, P. E. Gibson, and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **18**, 32 (1985).
10. K. K. Chee and R. J. Farris, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2529 (1984).
11. S. R. Yoo, H. S. Lee, and S. W. Seo, *Polymer(Korea)*, **21**, 467 (1997).
12. E. L. Rodriguez, R. Basar, E. G. Kolycheck, and H. S. Tseng, *J. Reinforced Plastics and Composites*, **13**, 2 (1994).
13. R. F. Harris, M. D. Joseph, C. Davidson, C. D. Deporter, and V. A. Dais, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 487 (1990).
14. R. F. Harris, M. D. Joseph, C. Davidson, C. D. Deporter, and V. A. Dais, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 509 (1990).
15. R. F. Harris, M. D. Joseph, C. Davidson, and C. D. Deporter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 3241 (1991).
16. C. S. Paik Sung, T. W. Smith, C. B. Hu, and N. H. Sung, *Macromolecules*, **12**, 538 (1979).
17. R. Moore, W. C. Whelchel, and D. D. Russell, *Proceedings of the Polyurethanes World Congress*, Nice, France, 863 (1991).
18. W. Tang, R. J. Farris, W. J. MacKnight, and C. D. Eisenbach, *Macromolecules*, **27**, 2814 (1994).
19. W. Tang, W. J. MacKnight, and S. Hsu, *Macromolecules*, **28**, 4284 (1995).
20. L. M. Leung and J. T. Koberstein, *Macromolecules*, **19**, 706 (1986).

21. J. T. Koberstein and T. P. Russel, *Macromolecules*, **19**, 714 (1986).
22. J. T. Koberstein and A. F. Galambos, *Macromolecules*, **25**, 5618 (1992).
23. U. S. Patent 4,582,869 (1986).
24. F. C. Chang and M. Y. Yang, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 543 (1990).
25. G. Kumar, L. Mahesh, N. R. Neelakanton, and N. Subramaian, *Polym. Intern.*, **31**, 283 (1993).
26. B. Michael and I. Ash, "Handbook of Plastic Compounds, Elastomers, and Resins", Wiley, New York, 1991.
27. J. A. Brydson, "Plastics Materials", 5th ed., Butterworths, London, 1989.
28. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomer", 2nd ed., chap. 9, Elsevier Science Publishers, 1992.
29. T. F. Sincock and D. J. David, *Polymer*, **33**, 4515 (1992).
30. B. Zerjal, V. Musil, Z. Jelcic, I. Smith, and T. Malavsic, *Intern. Polym. Proce.*, **7**, 123 (1992).
31. R. N. Santra, T. K. Chaki, S. Roy, and G. B. Nando, *Angew. Makromol. Chem.*, **213** (1993).
32. R. N. Santra, S. Roy, V. K. Tikku, and G. B. Nando, *Adv. Polym. Tech.*, **14**, 59 (1995).
33. T. Tang, X. Jing, and B. Huang, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B33**(3 & 4), 287 (1994).