

열처리에 따른 경질 폴리우레탄의 물성 변화 연구

강성중, 정현철, 김우년, 이영범*, 최건형*, 홍성호*, 김상범**

고려대학교 화학공학과
*한국가스공사 연구개발원
**경기대학교 화학공학과

(1998년 11월 23일 접수, 1998년 12월 8일 채택)

Studies of Annealing Effect on the Properties of the Rigid Polyurethane

S. J. Kang, H. C. Jung, W. N. Kim, Y. B. Lee*, K. H. Choe*, S. H. Hong*, S. B. Kim**

Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea
*Korea Gas Corporation, R & D Center, Ansan-city 425-150, Korea**
*Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-701, Korea***

(Received 23 November 1998; Accepted 8 December 1998)

요 약

작용기가 2.9인 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)와 polyester polyol 그리고 사슬 연장제로서 1,4-butane diol로부터 제조한 polyurethane을 시차 주사 열분석기(DSC), 동적 기계적 열분석기(DMTA), 그리고 퓨리에 변환 적외선 분광기(FT-IR)를 이용하여 물성을 연구하였다. 본 연구에서 제조한 polyurethane은 MDI의 높은 작용기로 인한 가교 때문에 균일한 망상구조를 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한 하드 세그먼트 함량이 증가할수록 T_g 는 증가함을 관찰할 수 있었다. 이러한 DSC 결과는 DMTA에서도 재확인할 수 있었다. 한편 polyurethane의 열처리 효과(annealing effect)를 관찰하기 위해 다양한 열처리 조건에 따라 polyurethane의 열분석을 하였다. 그 결과 열처리 온도가 증가될수록 폴리우레탄의 T_g 가 증가됨을 관찰할 수 있었다. 반면에 열처리 시간에는 크게 의존하지 않음을 관찰할 수 있었다. 이러한 T_g 의 증가는 팽윤(swelling) 실험으로부터 열처리에 따라 가교 밀도가 증가하며 이러한 가교 밀도의 증가가 polyurethane의 T_g 를 상승시키는 원인임을 확인 할 수 있었다. 반면에 FT-IR 연구로부터 열처리에 의한 polyurethane의 수소결합 정도의 변화는 관찰할 수 없었다.

Abstract - Polyurethane (PU) synthesized from 4,4'-diphenylmethane diisocyanate having high functionality ($f=2.9$) and polyester polyol have been investigated by differential scanning calorimeter (DSC), dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA), and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). From the DSC measurement of polyurethane, a single transition temperature (T_g) was observed. This result indicates that polyurethanes synthesized in this work have homogeneous network structure due to high functionality of diisocyanate. It was also found that the T_g of polyurethane was increased as hard segment content was increased. The results from DMTA measurement are consistent with DSC results. In order to investigate the effect of thermal annealing on the T_g of polyurethane, the samples were annealed at various annealing conditions. T_g s of

polyurethanes were found to increased with annealing temperature. From swelling experiment and FT-IR studies, it was found that the T_g was increased as crosslinking density of polyurethane was increased.

Key words : polyurethane, glass transition temperature, annealing, crosslinking density, hydrogen bonding

1. 서 론

일반적으로 polyurethane은 isocyanate기(-NCO)와 활성수소를 갖는 화합물(-OH, -NH 등)과의 반응을 통해 urethane기(-NH-COO-) 혹은 urea기(-NH-CO-NH-)를 형성하는 고분자를 통칭한다. 이 중 isocyanate는 저분자량의 diol 또는 diamine 등의 사슬 연장제(chain extender)와 함께 하드 세그먼트(hard segment)를, polyol이 소프트 세그먼트(soft segment)를 형성한다. 일반적으로 polyurethane은 원료물질의 화학구조, 조성, 합성방법 그리고 작용기(functionality)에 따라 유연한 탄성체로부터 아주 단단한 고분자 물질까지 제조할 수 있다[1,2]. 특히 chlorofluorocarbon (CFC)이나 H_2O 등으로 발포시킨 rigid polyurethane foam은 좋은 단열성 이외에 우수한 기계적 성질이나 접착력 등으로 인하여 액화천연가스(LNG) 저장탱크를 비롯하여 각종 산업용 단열재로서 많이 사용되어지고 있다[2]. 이러한 rigid polyurethane foam에서는 일반적으로 높은 작용기를 가지는 원료 물질을 사용하게 된다. 이 경우에 가교(crosslinking)는 polyurethane foam의 물성에 큰 영향을 미치게 된다. Polyurethane에서 가교를 시키는 방법은 [NCO]/[OH] ratio를 증가시켜 allophanate와 biuret의 생성으로부터 가교를 시키는 방법과 작용기가 2 이상인 물질을 사용하여 가교를 시키는 방법이 있다[1]. 높은 작용기를 갖는 원료로부터 합성한 폴리우레탄의 가교에 의한 영향 고찰은 해석하기가 매우 난해하기 때문에 현재 연구가 많이 진행되어지고 있지 않다. 최근에 Petrović 등[4]은 가교의 증가로 인하여 하드 세그먼트의 규칙성이 파괴되어 결정화도(crystallinity)가 감소되고 modulus와 경도, 그리고 밀도가 감소하게 되는 반면에 사슬의 이동성(mobility)이 제한되어 modulus와 밀도가 증가하는 상반된 영향을 미칠 수 있다고 보고하였다. 앞선 연구에서는 고작용기를 갖는 MDI로부터 rigid polyurethane을 제조하여 열적 성질을 고찰하였고 FT-IR을 이용한 미세 모폴로지 관찰에서 하드 세그먼트 함량이 증가함에 따라 수소 결합이 증가한다고 하였다[5].

본 연구에서는 average functionality가 2.9인 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)를 이용하여 제조한 rigid polyurethane을 시차 주사 열량계(DSC)와 동적 기계적 열분석기(DMTA)를 이용하여 열적 특성에 대하여 조사를 하고 열처리 조건에 따른 rigid polyurethane의 열적 거동의 변화에 대해 관찰하였다. 열처리에 의한 가교도(crosslinking density)의 변화를 측정하기 위해 팽윤(swelling) 실험을 하였고 한편 하드 세그먼트와 하드 세그먼트 사이 또는 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트 사이에서 발생되어질 수 있는 수소결합에 대해 FT-IR로 관찰하였다.

2. 실험

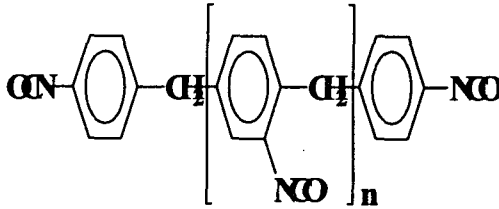
2.1. 시약

본 연구에서 사용된 polymeric MDI는 BASF사에서 제조한 Lupranat M50으로서 average functionality는 2.9이고 equivalent weight는 133.5g/eq. wt.이며, NCO 함유량은 31.5wt%이다. polyol은 STEFAN사에서 제조한 P-3150로서 phthalic acid based polyester polyol이다. polyol의 average functionality는 2.0이고 equivalent weight는 175.0g/eq. wt.이다. 사슬 연장제는 1,4-butanediol(BD)을 사용하였으며, 촉매는 triethylene diamine을 dipropylene glycol에 용해시킨 범용 촉매를 사용하였다. Fig. 1에는 본 연구에서 사용된 MDI와 폴리에스테르 폴리올의 구조식을 나타내었다.

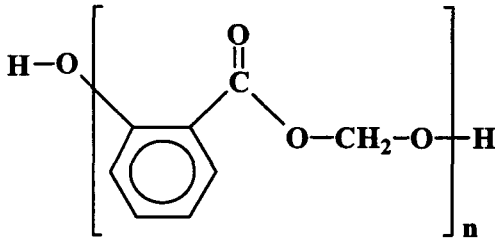
2.2. 폴리우레탄의 합성

Polyurethane은 MDI와 polyol과 BD를 3,000rpm의 속도로 상온에서 1분간 교반한 후, 촉매 600 μ l를 첨가한 후 30초 더 교반하여 합성하였다. Polyol의 양은 질량비로 100으로 고정하고 BD와 MDI의 양을 변화시켜가며 polyurethane의 하드 세그먼트 함량을 변화시켰다. 하드 세그먼트 함량은 하드 세그먼트를 구성하는 MDI와 BD의 무게의 합과 전체 시료의 무게로부터 계산되었다. Table 1.에는 본 연구에서 합성한 polyurethane의 조성을 나타내었다. 합성한 polyurethane 시료들은 PU-XX로 약칭

하였고 여기서 XX는 하드 세그먼트 함량을 나타낸다.



(a)



(b)

Fig. 1. Structure of chemicals used in this study:

- (a) polymeric diphenylmethane diisocyanate (MDI);
- (b) polyester polyol

2.3. 분석

합성한 polyurethane을 Perkin-Elmer사의 DSC-7 모델을 사용하여 열분석을 하였다. 질소 분위기에서 20K/min의 승온 속도로 -70℃에서 200℃까지 승온시키며 실험하였다. 또한 Rheometric사의 advanced rheometric expansion system (ARES)를 이용하여 DMTA를 행하였다. 0.5%의 변형(strain)을 6.28rad/sec의 속도로 가하여 -120℃에서 200℃까지 5K/min의 승온 속도로 실험하였다. polyurethane의 열처리에 따른 가교도의 변화를 관찰하기 위해 열처리를 한 polyurethane 시료를 N,N'-dimethylformamide (DMF)에 3일 동안 상온에서 충분히 팽윤시킨 후 이로부터 겔(gel)에서의 고분자의 부피분율을 측정하여 가교 밀도의 정도를 구하였다. 한편 polyurethane의 열처리에 따른 수소결합의 정도를 관찰하기 위해 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)를 사용하였다. 열처리를 한 polyurethane을 분말 형태로 만들어서 KBr과 함께 디스크로 만든 다음 2cm⁻¹의 분해능으로

측정을 32번 시행하여 평균값을 취하였다. 본 연구에서 사용된 FT-IR은 BIO-RAD사의 FTS-60 모델이었다.

Table 1. Chemical composition and hard segment content for the polyurethanes synthesized from polyester polyol (ES), 1,4-butane diol (BD), and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI).

Sample code ^a	Weight ratio	Hard segment content ^b (wt%)
ES : BD : MDI		
PU-44	100 : 0 : 80	44
PU-55	100 : 10 : 111	55
PU-62	100 : 20 : 142	62
PU-67	100 : 30 : 173	67
PU-71	100 : 40 : 205	71
PU-74	100 : 50 : 236	74
PU-80	100 : 75 : 314	80
PU-83	100 : 100 : 391	83
PU-100	0 : 23 : 70	100

^athe number in the sample code denotes the hard segment content (%) of the polymer.

^bcalculated as weight percentage of MDI and BD per total polymer weight.

3. 결과 및 고찰

3. 1. DSC를 이용한 polyurethane의 열분석

DSC를 이용하여 polyurethane을 열분석하여 유리전이온도(T_g)를 관찰하였다. Fig. 2에 본 연구에서 제조한 polyurethane의 하드 세그먼트 함량에 따른 T_g를 나타내었다. 전 조성에 대해 54 ~ 150℃에서 한 개의 T_g를 관찰할 수 있는데 이는 소프트 도메인(soft domain)과 하드 도메인(hard domain)으로 상분리가 일어나고 각각 영역에서 T_g를 가지는 일반적인 polyurethane elastomer와는 달리 본 연구에서 제조한 polyurethane은 원료 물질의 높은 작용기로 인하여 가교가 일어나고 하나의 균일한 상으로 존재한다는 것을 알 수 있다[5]. 또한 하드 세그먼트 함량이 증가함에 따라 T_g가 증가함을 관찰할 수 있었다. 한편 1st scan에서 관찰된 T_g 보다는 2nd scan에서 관찰된 T_g가 약 5~16℃ 증가하였는데 이는 1st scan을 하는 동안에 열처리(annealing) 효과가 발생하여

polyurethane의 구조에 변화가 일어났기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 열처리에 의한 polyurethane의 물성 변화를 예측할 수 있으며 이를 확인하기 위하여 본 연구에서 제조한 polyurethane 시료에 열처리를 가하였다.

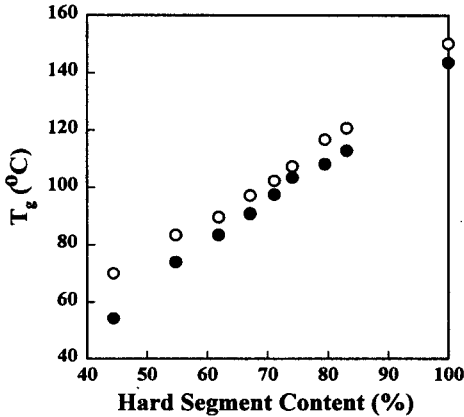


Fig. 2. Glass transition temperature of the polyurethane with composition: (●) 1st scan; (○) 2nd scan.

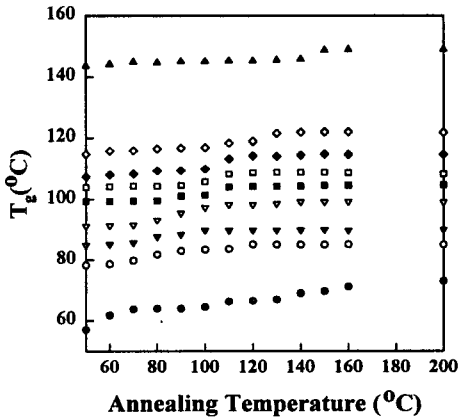


Fig. 3. Effect of annealing temperature on the glass transition temperature of the polyurethanes: (●) PU-44; (○) PU-55; (▼) PU-62; (▽) PU-67; (■) PU-71; (□) PU-74; (◆) PU-80; (◇) PU-83; (▲) PU-100.

우선 열처리 온도에 따른 영향을 고찰하기 위해 T_g 를 측정하였는데 50°C부터 160°C까지 10°C

간격으로, 그리고 200°C에서 5분간 열처리를 하였으며, 열처리 후 T_g 를 관찰하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 PU-44의 경우 열처리 온도에 따라 T_g 가 상승함을 관찰할 수 있었다. 반면에 이외의 시료들의 경우 Fig. 2의 2nd scan에서 관찰된 T_g 이하의 온도에서 열처리를 한 후 관찰된 T_g 는 열처리 온도에 따라 상승함을 관찰할 수 있었다. 그러나 그 이상의 온도에서 열처리를 하였을 경우 더 이상 열처리 온도에 따른 T_g 의 변화를 관찰할 수 없었다. 이러한 열처리에 의한 T_g 의 상승은 열처리를 하는 동안에 가교 밀도의 증가나 또는 수소결합(hydrogen bonding) 정도의 증가로 인한 것으로 사료되어진다.

한편 PU-83에 대해 시간에 따라 열처리를 한 후 관찰된 T_g 를 측정하였다. 열처리 온도는 Fig. 2의 2nd scan에서 관찰된 T_g 와 T_g 이하의 온도, 그리고 T_g 이상의 온도로 설정하였다. PU-83은 Fig. 4와 같이 열처리 시간에 따라 T_g 의 변화를 보이지 않았다.

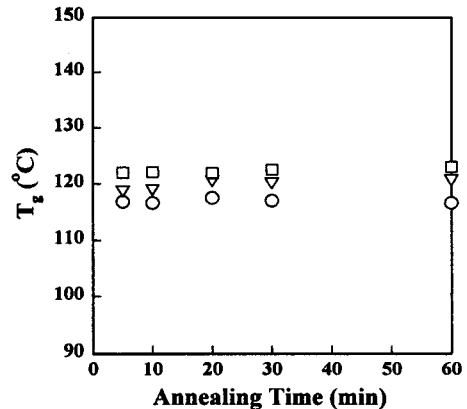


Fig. 4. Effect of annealing time on the glass transition temperature of PU-83: (○) annealed at 90°C; (▽) at 120°C; (□) at 150°C.

3.2. DMTA를 이용한 열적 특성 연구

Polyurethane의 동적 기계적 성질 및 T_g 확인을 위해 동적 기계적 열분석(DMTA)을 사용하였다. Fig. 5에는 PU-44, PU-62, PU-71, PU-80, PU-100에 대해서 $\tan \delta$ 를 나타내었다. 하드 세그먼트 함량에 따라 $\tan \delta$ 피크(peak)는 하나임을 관찰할 수 있었고 이로부터 본 연구에서 제조한 polyurethane은 균일한 상을 가지고 있다는 것을 재확인 할 수 있었다.

또한 하드 세그먼트 함량이 증가할수록 $\tan \delta$ 피크 온도는 증가함을 알 수 있었으며 이는 polyurethane의 DSC 결과와 일치하였다.

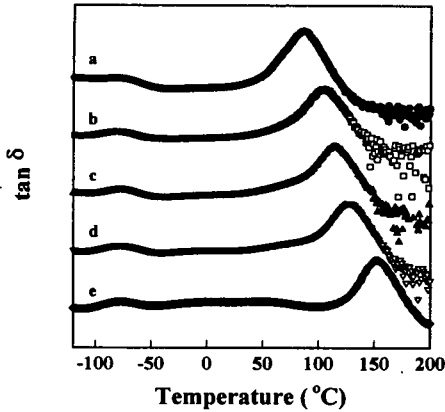


Fig. 5. Tan δ of polyurethanes with composition: (a) PU-44; (b) PU-62; (c) PU-71; (d) PU-80; (e) PU-100.

3.3. 열처리에 따른 가교밀도의 변화

팽윤 실험으로부터 열처리 조건에 따른 가교 밀도의 정도 변화를 관찰하였다. Flory[6]는 고분자가 용매에서 팽윤될 때 자유 에너지 변화 (free energy change)는 다음과 같다고 하였다.

$$\Delta F = \Delta F_M + \Delta F_{el} \quad (1)$$

여기서 ΔF 는 자유 에너지 변화, ΔF_M 는 일반 자유 에너지 변화(ordinary free energy change), 그리고 ΔF_{el} 는 탄성 자유 에너지 변화(elastic free energy change)이다. 일반 자유 에너지 변화는 다음과 같은 고분자와 용매와의 자유 에너지 변화에서 구할 수 있다.

$$\Delta F_M = kT(n_1 \ln v_1 + \chi_1 n_1 v_2) \quad (2)$$

여기서 n_1 는 용매의 몰 수, v_1 는 용매의 부피 분율, v_2 는 고분자의 부피 분율, 그리고 χ_1 은 고분자-용매간 상호작용 계수를 나타낸다.

한편 탄성 자유 에너지는 망상구조(network)에서의 내부 에너지의 변화는 거의 없다고 가정하면 다음과 같이 된다.

$$\Delta F_{el} = -T\Delta S_{el} = -kT \ln \Omega_{el} \quad (3)$$

여기서 S_{el} 은 망상구조의 배열(configuration)과 관련된 엔트로피의 변화이고 Ω_{el} 은 변형되어지는 망상구조의 형성에 적합한 배열에서 일어날 수 있는 확률이다. Ω_{el} 은 적당한 사슬 벡터 분배가 있어야 하고 충분한 병렬구조(juxtaposition)가 생성되어야 한다. 이것들을 고려하면

$$\Delta F_{el} = (kT\nu_e/2)(3\alpha_s^2 - 3 - \ln \alpha_s^3) \quad (4)$$

여기서 ν_e 는 망상구조에서 실제 변형에 작용되어지는 사슬의 수이고, α_s 는 선형 변형 인자이다.

화학 포텐셜(chemical potential)은 자유 에너지 변화를 용매의 몰수로 미분을 하여 구하고, 평형일 때 조건으로부터 다음과 같은 식으로 유도되어진다.

$$\frac{1}{M_c} - \frac{2}{M} = -\frac{\ln(1-v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2}{\rho_2 V_1 (v_2^{1/3} - v_2/2)} \quad (5)$$

여기서 M_c 는 가교 단위당 분자량, M 은 선형 고분자의 분자량, ρ_2 는 망상구조를 가지는 고분자의 밀도, 그리고 V_1 은 용매의 단위 부피(specific volume)이다. 일반적으로 가교도가 증가하면 M_c 는 감소하므로 이로부터 가교의 정도를 알 수 있다[7].

우선 PU-44를 열처리 이전의 것과 각각 50°C, 70°C, 100°C, 그리고 150°C에서 5분간 열처리 한 것에 대해 실험을 행하였다. 가교밀도의 정도는 식 (5)에서 구할 수 있다. 이 식에서 고분자-용매간 상호작용계수 χ_1 은 합성된 polyurethane의 구조식으로부터 group contribution에 의해 용해도 인자(solubility parameter)를 추산한 후 다음과 식으로부터 계산할 수 있다[8].

$$\chi_1 \approx 0.34 + \frac{V_2}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (6)$$

여기서 δ_1 는 고분자의 용해도 인자, δ_2 는 용매의 용해도 인자, 그리고 V_2 는 용매의 단위 부피(specific volume)이다. 이로부터 추산한 PU-44의 χ_1 은 0.352였다. 또한 팽윤 실험으로부터 겔(gel)에서의 v_2 를 구하면 가교 밀도의 정도를 구할 수 있었다. Fig. 6에 PU-44에 대해 열처리 온도에 따라 가교밀도의 정도를 나타내었다. 이 실험으로부터 열처리 온도가 증가함에 따라 가교 밀도의 정도가 증가함을 관찰할 수 있었다.

열처리에 따라 가교 밀도가 증가하여 이러한 가교밀도의 증가가 T_g 를 상승시키는 것을 확인할 수 있었다.

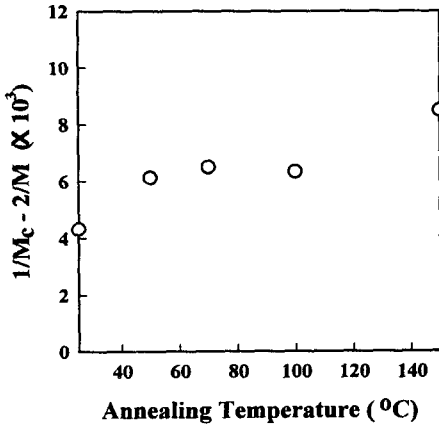


Fig. 6. Effect of annealing temperature on the crosslink density of polyurethane.

3.4. 열처리에 따른 수소결합의 변화

열처리에 의한 가교 밀도의 변화 이외에 polyurethane의 T_g 에 영향을 미칠 수 있는 인자는 수소결합으로서 수소결합의 정도를 관찰하기 위해 FT-IR을 이용하였다. Polyurethane에서 polyester polyol을 사용하였을 경우 urethane-urethane, urethane-urea, 그리고 urethane-ester 간의 수소결합을 형성할 수 있다 [9]. 이러한 수소결합의 정도는 FT-IR을 이용하여 N-H 결합의 피이크나 C=O 결합의 피이크의 면적의 변화로부터 측정할 수 있는 방법 [10]과 N-H 결합의 피이크나 C=O 결합의 피이크가 나타나는 진동수(frequency)의 이동(shift)로부터 측정할 수 있는 방법이 있다 [11]. 본 연구에서는 다음과 같은 피이크의 이동으로부터 수소결합의 정도를 관찰하였다.

$$\Delta\nu = \nu_f - \nu_b \quad (7)$$

여기서 ν_f 는 수소결합되지 않았을 때의 N-H 결합의 최대 흡수가 일어나는 진동수이고, ν_b 는 수소결합된 N-H 결합의 최대 흡수가 일어나는 진동수이다. 이러한 진동수의 차이, 즉 $\Delta\nu$ 로부터 수소결합의 세기를 측정할 수 있는 척도가 되어질 수 있다.

Fig. 7에 PU-44에 대해 각각 50°C, 70°C, 그리고 100°C에서 5분간 열처리를 한 후 FT-IR

spectra를 나타낸 것이다. 3360cm⁻¹ 부근에서의 N-H 결합의 피이크 변화가 거의 없음을 관찰할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 제조된 polyurethane은 열처리에 의한 수소결합의 정도의 변화를 관찰할 수 있었고, 이로부터 열처리에 의한 T_g 상승에 수소결합은 기여를 하지 않는다는 것을 알 수 있었다.

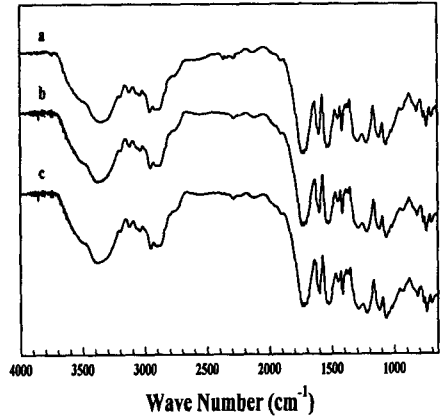


Fig. 7. FT-IR spectra of PU-44 annealed for 5 minutes: (a) annealed at 70°C; (b) at 100°C; (c) at 130°C

4. 결 론

시차 주사 열분석기(DSC)를 이용하여 polyurethane을 열분석하여 T_g 를 관찰한 결과 전 조성에 대해 한 개의 T_g 를 관찰할 수 있었는데 이는 하나의 균일한 상으로 존재한다는 것을 알 수 있다. 또한 하드 세그먼트 함량이 증가함에 따라 T_g 가 증가하였다. 하드 세그먼트 함량이 증가할수록 T_g 는 증가함을 알 수 있었다. 이는 동적 기계적 열분석(DMTA)의 결과와도 일치한다.

시차 주사 열분석기로 1st scan에서 관찰된 유리전이온도 보다는 2nd scan에서 관찰된 유리전이온도가 약 5~16K 증가하였다. 이로부터 열처리 조건에 따른 T_g 를 관찰하였다. 우선 모든 조성에 대해 열처리 온도에 따른 T_g 를 측정하였는데 열처리 온도에 따라 T_g 가 상승함을 관찰할 수 있었다. 또한 시간에 따라 열처리를 한 후 관찰된 T_g 를 측정하였다. PU-83의 경우 열처리 시간에 따라 T_g 의 변화를 보이지 않았다.

팽윤 실험으로부터 열처리에 의해 T_g 가 상승되어지는 것은 열처리를 하는 동안에 가교도의

증가에 기인한다는 것을 알 수 있었고, 반면에 FT-IR 관찰로부터 열처리에 의한 수소결합 정도의 변화는 관찰할 수 없었고 이로부터 열처리에 의한 T_g 의 상승에 수소결합은 기여를 하지 않는다는 것을 알 수 있다.

Nomenclatures

- ΔF : Free energy change
- ΔF_M : Free energy change on mixing.
- ΔF_{el} : Free energy change for elastic deformation.
- M : Primary number average molecular weight.
- M_c : Molecular weight per cross-linked unit.
- ΔS_{el} : Entropy change for elastic deformation.
- α_s : Factor expressing the linear deformation of a network structure by isotropic swelling.
- ν_e : Effective number of crosslinked unit.
- $\Delta\nu$: Frequency shift.
- ν_f : Frequency of maximum absorption for the free N-H groups.
- ν_b : Frequency of maximum absorption for the bonded N-H groups
- δ_1 : Solubility parameter of solvent.
- δ_2 : Solubility parameter of polymer.
- ρ_2 : Density of polymer in solution.
- χ_1 : Polymer-solvent interaction parameter.

6. 참고문헌

1. Wood, G., "The ICI Polyurethane Book", 2nd ed., Chapter 1-3, John Wiley & Sons, New York, NY (1990).
2. Oerterl, G., "Polyurethane Hand Book", 2nd ed., Chapter 1,2, Hanser Publisher, New York, NY (1990).
3. Ester, G.M., Cooper, S.L. and Tobosky, A.V., *Macromol. Sci. Rec. Macromol. Chem.*, **C4**, 313 (1970).
4. Petrović, Z.S., Javni, I. and Divjaković, V., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **36**,

- 221 (1998).
5. Jung, H.C., Kang, S.J., Kim, W.N., Kim S.B., Lee, Y.B. and Hong, S.H., *J. Korean Inst. GAS*, **2**, 59 (1998).
6. Flory, P.J., "Principle of Polymer Chemistry", 1st ed., Chapter 4, 6, 8, Cornell Univ. Press, Ithaca, NY (1953).
7. Flory, P.J. and Rehner, J., *J. Chem. Phys.*, **11**, 521 (1943).
8. Van Krevelen, D.W., "Properties of Polymer", 3rd ed., Chapter 7, Elsevier Science Publisher, Amsterdam, Netherland (1990).
9. Xiu, Y., Zhang, Z., Wang, D., Ying, S. and Li, J., *Polymer*, **33**, 1335 (1992).
10. Wang, F.C., Feve, M, Lam, T.H. and Pascault J.P., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **32**, 1305 (1994).
11. Kontou, E., Spathis, G., Niaounakis, M. and Kefalas, V., *Colloid Polym. Sci.*, **268**, 638 (1990).