

Castor Oil형 폴리우레탄-에폭시 IPNs에서 사슬연장제와 가교제의 영향에 의한 강인성

김 종 석[†] · 양 영 석*

익산대학 화학공학과, *우석대학교 화학환경화학부
(1998년 5월 11일 접수, 1999년 6월 23일 채택)

The Effects of a Chain Extending Agent and Crosslinking Agent on the Toughness of Castor Oil based Polyurethane-Epoxy IPNs

Jong-Seok Kim[†] and Yeong-Seok Yang*

Department of Chemical Engineering, Iksan National College, Iksan 570-752, Korea

*Department of Chemical Engineering, Woosuk University, Wanju 565-701, Korea

(Received May 11, 1998; accepted June 23, 1999)

요 약: 동시중합방법으로 에폭시수지와 castor oil형 폴리우레탄수지로 상호침투고분자(IPNs)를 형성하였다. 사슬연장제인 1,4-butanediol (BD)가 가교제인 BD/trimethylolpropane(TMP)에 따라 두 종류의 폴리우레탄(PU)을 제조했다. PU가 증가함에 따라, BD를 사슬연장제로 사용한 PU/epoxy가 BD/TMP를 가교제로 사용한 PU/epoxy SINs보다 damping피크의 이동이 컸다. BDPU/epoxy SINs는 BD/TMP-PU/epoxy SINs에 비해 상용성이 좋았다. 이러한 두 구조에서, 사슬연장제와 가교제에 따라 PU/epoxy SINs의 특이한 network 형성이 상혼합의 정도를 변화시켰음을 가정하였다. PU의 사슬연장제의 종류가 IPNs의 상혼합을 결정하는 중요한 인자였다. BD/TMP-PU의 반응이 에폭시수지의 가교반응보다 빠를 때, 가교구조의 entanglement가 감소하여 상혼합정도가 감소하였다. 두 PU/epoxy SINs는 굴곡특성과 파괴인성이 증가하였다. BDPU/epoxy SINs와 BD/TMP-PU/epoxy SINs의 파괴단면에서 PU의 공동화에 의한 응력백화현상과 전단변형을 보였다.

Abstract: Interpenetrating polymer networks(IPNs) composed of castor oil(CO) polyurethane(PU) and epoxy resin were prepared by the simultaneous polymerization technique. Two types of PU were prepared using 1,4-butanediol(BD) and BD/trimethylolpropane(TMP) as a chain extending agent and crosslinking agent. The PU/epoxy based on BD as a chain extending agent showed more shift in the damping peak than PU/epoxy based on BD/TMP as the PU content was increased. BDPU/epoxy simultaneous interpenetrating polymer networks(SINs) had a better compatibility than BD/TMP-PU/epoxy SINs. For both systems, it was postulated that unique network formation of PU/epoxy SINs as a chain extending agent and crosslinking agent had occurred to a significant extent of phase mixing. The types of chain extender in the PU were found to be an important factor in determining the phase mixing of the IPNs. When the BD/TMP-PU reaction was faster than epoxy network, the extent of phase mixing was retarded by decreasing entanglement of networks. It was found that both PU/epoxy SINs provided enhanced flexural properties and fracture toughness. Fracture surfaces of BDPU/epoxy and BD/TMP-PU/epoxy SINs showed the localized shear deformation and generation of stress whitening associated with the cavitation.

Keywords: Castor oil, Polyurethane, Epoxy, Toughness, Phase mixing

1. 서 론

에폭시 경화물은 고밀도의 가교로 인한 취성(brittleness)을 지니고 있다. 에폭시수지의 취성을 개선하기 위해서, core-shell형 고무상 및 열가소성수지 등을 도입하여 강인성(toughness)을 향상시키는 연구가 진행되었다[1-4]. 이러한 연구들은 에폭시 경화물의 인장강도 및 굴곡강도 등의 기계적 물성을 저하시키지 않고, 강인성을 향상시키는데 역점을 두었지만, core-shell형 고무상을 도입한 에폭시 경화물에서 에폭시 매트릭스의 가교밀도가 클 경우에는 강인성을 크게 향상시키지 못했다[5]. 열경화성 수지에 PU를 도입하여 IPNs를 형성한 후 IPNs의 기계적 물성과 가공특성 등에 관한

연구에 의하면, 열경화성 수지와 폴리우레탄(PU)의 IPNs는 열경화성 매트릭스의 기계적 성질을 유지하면서 강인성이 증가하는 장점을 보였다[6,7]. IPNs는 두 종류의 고분자가 망상구조를 이룬 고분자블렌드로 가공성, 강인성, 접착성 등의 물성이 요구되는 구조재료에 사용되고 있다[8-10].

본 연구에서는 에폭시수지의 강인성을 증가시키는 방법으로 에폭시수지에 castor oil형 PU를 도입하여 PU/epoxy SINs를 제조하였다. PU의 폴리올(polyol)로 사용한 castor oil은 ricinoleic산을 90 퍼센트 함유하는 triglyceride oil이다. 세 개의 히드록시기의 구조는 PU의 가교구조를 형성하며, 지방산의 긴 사슬은 유연성과 내가수분해성을 증가시키고, 이중결합은 그래프트의 중심점으로 작용한다. 따라서 castor oil형 PU는 우수한 내마모성을 갖게된다[11-13]. 그러나 castor oil은 이차 히드록시기로 인해 PU의 가교반응속도가 느린 단점을 갖고 있다. 이러한 경향은 IPNs의 형성에서 에폭시수

† 주 저자 (e-mail: jjkim@mahan.iksan.ac.kr)

지의 경화속도와 castor oil형 PU의 반응속도가 PU/epoxy SINs의 상혼합정도를 결정하는 중요한 인자였다[14,15]. 따라서 castor oil형 PU 프리폴리머(prepolymer)의 사슬연장제를 분자량이 큰 castor oil 대신에 분자량이 작은 1,4-butanediol(BD)와 가교제인 BD/trimethylolpropane(TMP)를 사용하였으며, castor oil형 PU의 사슬연장제의 종류에 따라 PU의 반응속도가 달라지며, PU의 가교반응이 에폭시수지의 가교반응보다 빠를 때, 가교구조의 엄밀함이 감소하여 상혼합 정도가 감소할 것으로 판단하였다. 따라서 본 연구에서는 에폭시가교구조내의 PU의 network형성에 따른 기계적 특성과 모폴로지 및 강인성 등을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

에폭시수지로 Shell Chemical사의 에폭시당량이 189 g/eq인 DGEBA형의 Epon-828을, 촉매형 경화제로는 Polyscience사의 2, 4, 6,-tris(dimethylaminomethyl)phenol(DMP-30)을 사용하였다. 디이소시아네이트는 toluene diisocyanate(TDI)와 폴리올로는 히드록시기의 관능기가 평균 2.7이며 히드록시기의 당량이 336 g/eq인 Shinyo사의 CO를 사용하였다. PU의 사슬연장제와 가교제는 Junsei chemical Co.의 BD와 TMP를 사용하였다.

2.2. PU 프리폴리머

이소시아네이트 말단을 가진 PU 프리폴리머는 TDI와 castor oil을 사용하여 NCO/OH의 당량비가 2인 프리폴리머를 제조하였다. Castor oil은 80 °C에서 2 mmHg 진공하에 2시간 동안 감압건조하여 사용하였다. PU 프리폴리머는 80 °C에서 질소로 치환하면서 반응시켰으며, di-n-butylamine법에 의해 이소시아네이트의 양이 이론치에 도달했을 때 반응을 중지하였다.

2.3. 에폭시수지와 PU/epoxy SINs의 제조

에폭시수지는 80 °C에서 2 mmHg 진공하에 2시간 동안 감압건조하여 사용하였다. DMP-30을 2 phr 균일하게 혼합한 다음, 감압하에 기포를 제거한 후 이형제를 도포한 유리 mold에 주입하여 80 °C에서 2시간 경화시킨 후, 120 °C에서 4시간 동안 후경화시켰다. BD/TMP-PU/epoxy SINs는 에폭시수지와 PU 프리폴리머를 균일하게 혼합한 다음, DMP-30을 2 phr, BD와 TMP의 당량비로 4로 혼합하여 사용하였으며, NCO/OH의 당량비가 1.05가 되도록 가교제인 BD/TMP를 첨가하였다. 이 혼합물을 1분간 고속으로 혼합한 다음 감압하에서 기포를 제거한 후 유리 mold에서 80 °C에서 경화시킨 다음, 120 °C에서 4시간 후경화시켰다. 사슬연장제로 BD를 사용한 BDPU/epoxy SINs를 제조하는 방법은 BD/TMP-PU/epoxy와 동일하였다.

2.4. 동역학적 거동

Gabo사의 Eplexor105N모델인 Qualimeter를 이용하여 전단 저장탄성율(storage modulus)과 손실탄성율(loss modulus), loss tangent를 측정하였다. 손실탄성율의 최대피크에서 나타난 온도에서 각 시편의 유리전이온도를 얻었다. 승온속도는 3 °C/min로 하였고, -100 °C에서 150 °C의 온도범위에서 frequency는 1 Hz로 하였다.

2.5. 팽윤도

에폭시경화물과 두 PU/epoxy SINs를 상온에서 일주일간 진공건조하여 시료의 무게를 측정하였다. 건조시킨 시료들을 상온에서 벤젠용액에 침지시킨 후, 더 이상 무게변화가 없는 평형상태에서 시료의 무게를 측정하였다. 팽윤후 시료의 무게를 초기진공건조후의

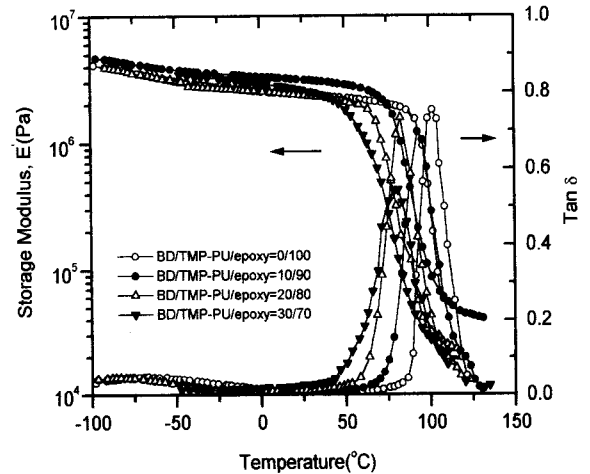


Figure 1. Storage modulus and $\tan \delta$ of BD/TMP-PU/epoxy SINs as a function of BD/TMP-PU content.

무게로 나누어 팽윤도를 얻었다.

2.6. 굴곡강도와 탄성률

Toyo Baldwin사의 universal test machine(UTM)을 이용하여 cross head speed는 2 mm/min에서 굴곡강도와 굴곡탄성율을 얻었으며, 시편은 ASTM D790-82의 규격에 따라 제작하였다.

2.7. 파괴인성

상온에서 Toyo Baldwin사의 UTM을 이용하여 single edge notch(SEN)-Three Point Bending법으로 cross head speed는 2 mm/min에서 응력집중인자인 파괴인성(K_{Ic})을 얻었다. 시편은 ASTM E399-90의 규격에 따라 제작하였다.

2.8. 전자주사현미경 사진 관찰

전자주사현미경은 모델명 HITACHI X-650을 이용하여, 파괴인성시험에서 파단된 시편을 진공하에서 gold coating하여 크랙선단의 파괴단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 동력학적 거동

Figure 1에는 BD/TMP-PU/epoxy SINs에서 PU의 조성에 따른 storage modulus와 $\tan \delta$ 를 나타내었다. PU의 함량이 증가함에 따라 storage modulus의 전이영역이 저온영역으로 이동하였다. PU의 양이 20 wt %까지는 $\tan \delta$ 피크가 크게 이동하였으나, PU가 30 wt %는 20 wt %와 거의 같은 피크의 이동을 나타냈으며, PU의 함량이 증가함에 따라 damping영역이 넓어짐을 보였다. 따라서 IPNs의 형성에서 PU의 조성이 증가할수록 에폭시 매트릭스와 PU의 가교구조간에 entanglement가 감소함을 알 수 있다. BDPU/epoxy SINs의 storage modulus와 $\tan \delta$ 를 Figure 2에 나타내었다. PU의 함량이 증가함에 따라 BD/TMP-PU/epoxy SINs에 비해 $\tan \delta$ 피크가 크게 이동하였으나, damping영역은 거의 일정하였다. 이러한 결과는 BD/TMP-PU/epoxy SINs에 비해 BDPU/epoxy SINs가 PU와 에폭시수지간의 상혼합정도가 우수함을 알 수 있다.

Table 1은 BD/TMP-PU/epoxy SINs와 BDPU/epoxy SINs에서 PU의 함량에 따른 유리전이온도와 damping피크의 중간영역에서 간격을 나타내었다. BD/TMP-PU/epoxy SINs에서 PU의 함량이 20 wt %까지는 유리전이온도가 크게 감소하였으나, 30 wt %에서

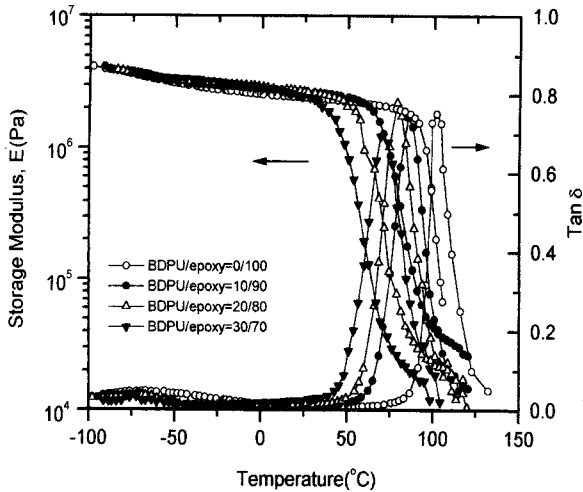


Figure 2. Storage modulus and $\tan \delta$ of BDPU/epoxy SINs as a function of BDPU content.

Table 1. Glass Transition Temperatures(T_g) Determined from the $\tan \delta$ -Temperature Curves of the BD/TMP-PU/epoxy and BDPU/ epoxy SINs

Sample	Compositions	T_g (°C)	Shift in epoxy resin T_g (°C)	Half-peak width (°C)
BD/TMP-PU/epoxy	0/100	104		
	10/90	93	11	21
	20/80	82	22	24
	30/70	81	20	28
BDPU/epoxy	10/90	85	19	22
	20/80	81	23	23
	30/70	69	35	25

는 더 이상 유리전이온도가 감소하지 않았다. BDPU/epoxy SINs는 PU의 함량이 증가할수록 유리전이온도가 감소함을 보였다. 고분자블렌드의 상분리 정도는 고분자들간의 상용성에 의존하며, PU/epoxy IPNs에서 나타난 유리전이온도는 고무상과 에폭시 매트릭스의 상용성이 증가할수록 에폭시 매트릭스의 유리전이온도보다 감소되었다[9]. 이러한 결과에서 BDPU/epoxy SINs가 BD/TMP-PU/epoxy SINs보다 상용성이 좋은 것으로 판단된다. PU의 가교반응속도와 에폭시수지의 가교반응속도에 따라, 두 수지간의 상호침투정도가 달라진다[15]. PU의 프리폴리머에서 가교제로 사용한 BD/TMP는 사슬연장제로 사용한 BD에 비하여 가교반응시간이 빠르게 나타났다. 따라서 PU가 증가함에 따라, BD/TMP-PU와 에폭시수지간의 가교반응시간의 차이가 증가하였으므로 entanglement의 감소에 의하여 상호침투정도가 감소한 것으로 생각된다. $\tan \delta$ 영역에서 나타난 결과에서 PU의 함량이 증가함에 따라 BDPU/epoxy SINs보다 BD/TMP-PU/epoxy SINs가 damping의 간격이 증가함을 나타냈다. 이러한 결과에서 BD/TMP-PU/epoxy SINs가 BDPU/epoxy SINs보다 에폭시 매트릭스에서 PU의 상분리정도가 클 것으로 판단된다.

3.2. 팽윤도

Figure 3은 PU/epoxy SINs에서 PU의 함량에 따른 팽윤도의 변화를 나타내었다. BDPU/epoxy와 BD/TMP-PU/epoxy SINs의 팽윤도는 에폭시 매트릭스와 PU간의 팽윤도의 산술평균에서 얻은

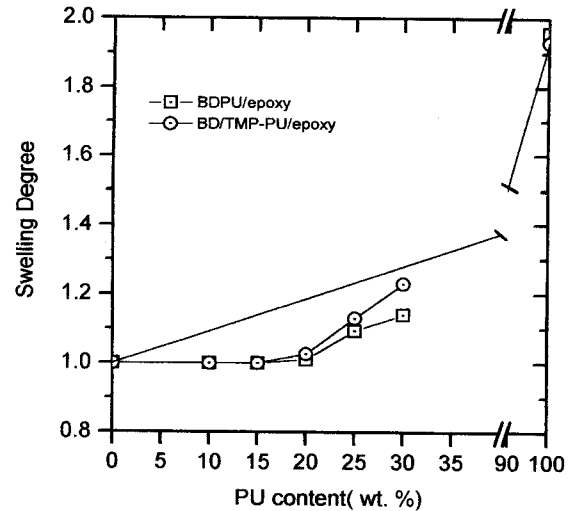


Figure 3. Swelling degree of BD/TMP-PU/epoxy SINs and BDPU/epoxy SINs as a function of PU content; the solid line was obtained from arithmetic mean.

팽윤도보다 작은 값을 보이고 있다. 이와 같이 팽윤도가 산술평균 값보다 작은 이유는 에폭시가교구조가 PU의 팽윤을 제한하였기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 결과는 에폭시수지와 PU가 상호 침투구조를 이루고 있고, 두 고분자간의 상호침투가 증가함으로써 팽윤도가 산술평균값 보다 작은 값을 보이고 있음을 알 수 있다. 따라서 BD/TMP와 BD를 사슬연장제로 사용한 PU와 에폭시수지간의 상호침투정도를 결정하는 SIN의 형성과정에서 PU의 hard segment를 구성하는 가교구조보다는 PU를 형성하는 반응속도와 에폭시수지의 경화과정에서 겔화시간 등이 더 중요하였다[16]. BD/TMP-PU/epoxy SINs와 BDPU/epoxy SINs에서 PU의 조성이 20 wt %까지는 에폭시 매트릭스의 팽윤도와 거의 일치하였음을 관찰하였다. 이러한 결과에서 에폭시가교구조가 PU의 팽윤을 제한하였기 때문임을 알 수 있다. 그러나 PU의 함량이 25 wt %부터는 PU/epoxy IPNs의 팽윤도가 증가함을 보였다. 두 PU/epoxy SINs는 PU가 25 wt %와 30 wt %에서, BD/TMP-PU/epoxy SINs가 BDPU/epoxy SINs보다 팽윤도가 증가함을 보였다. 이러한 결과는 동력학적 거동에서 나타난 유리전이온도의 변화폭과 damping 영역의 결과와 일치하였다. 따라서 BDPU/epoxy SINs가 BD/TMP-PU/epoxy SINs보다 에폭시 매트릭스와 PU간에 연속상을 이루고 있으며, 계면결합이 큰 것으로 판단된다. 이러한 경향에서 BDPU/epoxy SINs가 BD/TMP-PU/epoxy SINs보다 에폭시수지와 PU간의 상호침투정도가 증가하였음을 알 수 있다.

3.3. 굴곡강도와 탄성율

Figure 4와 5는 PU/epoxy SINs에서 PU의 변화량에 따른 굴곡강도와 굴곡탄성율을 나타내었다. BDPU/epoxy SINs는 PU가 20 wt %까지 약간 증가하는 경향을 나타냈으며, 20 wt %에서 굴곡강도가 최대값을 보였다. BD/TMP-PU/epoxy SINs의 굴곡강도는 PU가 15 wt %까지는 일정한 값을 보이고 있으나, 그 이상의 PU 조성에서는 굴곡강도가 감소함을 나타내었다. PU가 15 wt % 이상에서는, PU의 함량이 증가할수록 BDPU/epoxy SINs가 BD/TMP-PU/epoxy SINs보다 굴곡강도가 크게 나타났다. PU의 조성에 따른 두 PU/epoxy SINs의 굴곡탄성율은 굴곡강도와 유사한 경향을 나타내었다. Kim 등에 의해 보고된 PU/epoxy IPNs에서 액상고무를 도입한 에폭시경화물의 굴곡탄성율에 비해 현저하게 큰 값을 나타냈다[6]. 이러한 결과는, PU와 에폭시수지간의 상호침투

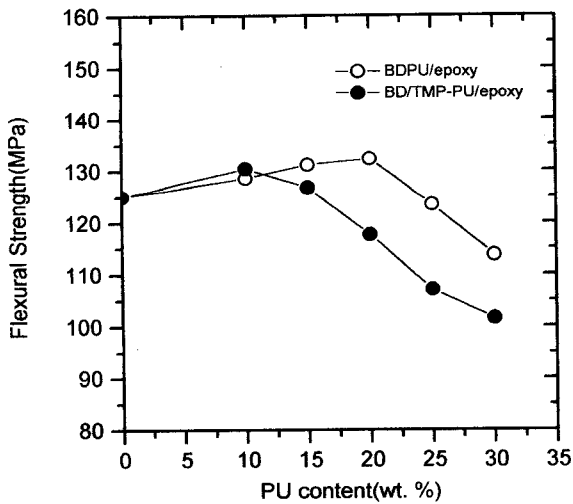


Figure 4. Flexural strength of BD/TMP-PU/epoxy SINs and BDPU/epoxy SINs as a function of PU content.

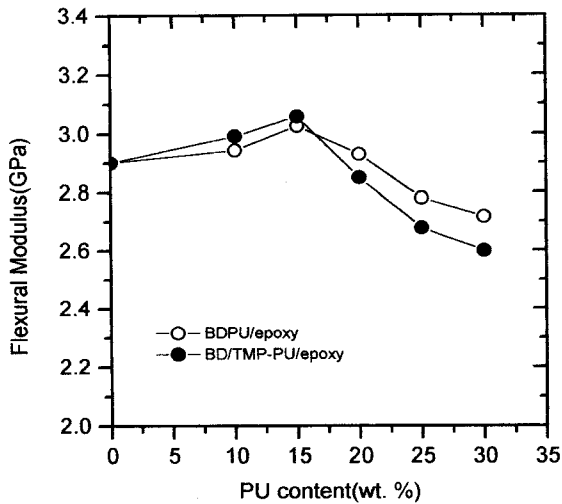


Figure 5. Flexural modulus of BD/TMP-PU/epoxy SINs and BDPU/epoxy SINs as a function of PU content.

정도가 증가하여 BDPU/epoxy SINs의 가교밀도가 증가하였다[17]. 따라서 BDPU/epoxy SINs가 BD/TMP-PU/epoxy SINs보다 굴곡강도와 탄성율이 증가한 것으로 판단된다. PU의 가교반응이 에폭시수지의 가교반응보다 빠른 경우 상호침투정도와 상혼합 정도가 감소하게 되어 굴곡강도와 탄성율이 감소한 것으로 생각된다.

3.4. 전자주사현미경 사진 관찰

Figure 6은 BD/TMP-PU/epoxy SINs에서 PU의 조성이 20 wt %와 30 wt %에서 파괴단면의 전자주사현미경 사진이다. PU가 20 wt %에서 크랙선단의 파괴단면은 거친 파단면과 연성파괴기구인 dimple형태를 나타내었다. 크랙방향을 따라 응력백화과 dimple부근에서 부분적으로 PU가 변형되어 떨어져나간 core를 나타내었다. PU가 30 wt %에서는 dimple과 PU의 tearing이 관찰되었다. BD/TMP-PU/epoxy SINs의 파괴단면은 에폭시 경화물에 분산된 PU가 에폭시 매트릭스의 전단변형을 증가 시켰음을 알 수 있다. Figure 7은 BDPU/epoxy SINs에서 PU의 조성이 15 wt %와 30 wt %에서 파괴단면의 전자주사현미경 사진이다. PU가 15 wt %인 경우는 크랙의 진행방향이 가지모양으로 전파된 곳에서 응력백

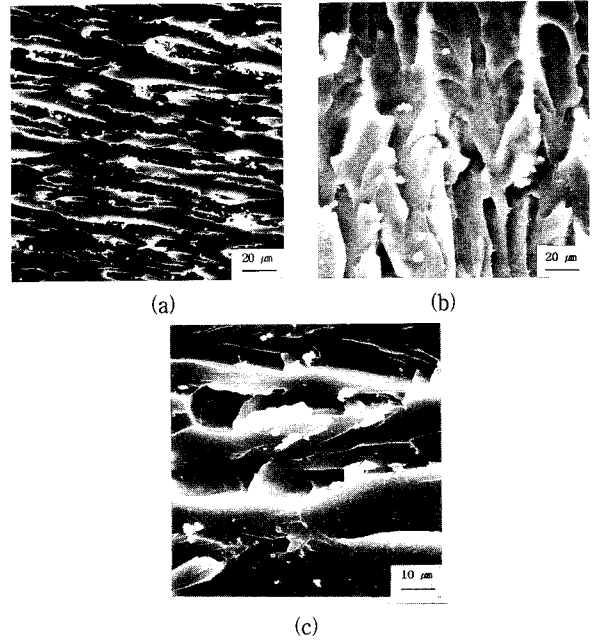


Figure 6. SEM micrographs for fractured surfaces of BD/TMP-PU/epoxy SINs as a function of PU/epoxy ratios: (a) 0/100; (b) 20/80; (c) 30/70.

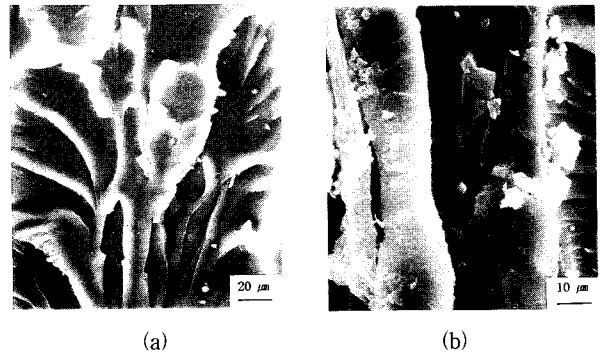


Figure 7. SEM micrographs for fractured surfaces of BD/epoxy SINs as a function of PU/epoxy ratios: (a) 15/85; (b) 30/70.

화현상이 나타났다. PU의 함량이 30 wt %에서는 finger와 dimple 형태가 혼합된 모양을 나타내었으나, 에폭시 매트릭스가 파단된 모양을 관찰하였다. Sultan 등은 0.5 μm 이상의 큰 입자크기를 갖는 고무입자들은 고무입자주변에서 공동화를 일으키고, 0.01~0.03 μm 정도의 작은 입자크기를 갖는 고무입자들은 매트릭스의 소성변형을 증가시키는 경향을 보인다고 보고하였다[18]. 에폭시 매트릭스와 PU의 상용성에 의한 가교밀도의 증가는 PU의 상분리가 억제되어 에폭시 매트릭스의 소성변형만을 증가시킨 것으로 생각된다. PU에 의한 finger모양과 dimple형태의 연성파괴기구를 보이고 있다. 이러한 결과들에서 PU의 도입에 따라 에폭시 매트릭스의 소성변형이 증가하였음을 알 수 있다.

3.5. 파괴인성

Figure 8은 BD/TMP-PU/epoxy SINs와 BDPU/epoxy SINs에서 PU의 함량의 변화에 따른 파괴인성을 나타내었다. BD/TMP-PU/epoxy SINs의 파괴인성은 PU가 20 wt %일 경우 최대값을 보이고 있으며, 파괴인성은 2.4배 증가하였다. BDPU/epoxy SINs에서

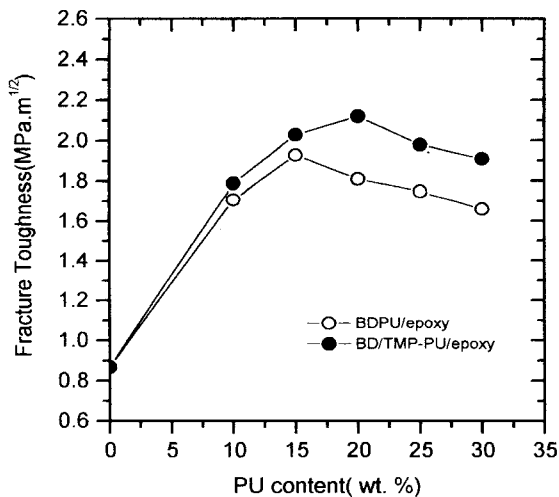


Figure 8. Fracture toughness(K_{1c}) of BD/TMP-PU/epoxy SInS and BDPU/epoxy SInS as a function of PU content.

파괴인성은 PU가 15 wt %에서 최대값을 보였으나 PU의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. BDPU/epoxy SInS가 BD/TMP-PU/epoxy SInS보다 PU와 에폭시 매트릭스간의 상호침투구조에 의해 계면결합이 강하였으나, BD/TMP-PU/epoxy SInS가 BDPU/epoxy SInS보다 파괴인성이 큰 경향을 보였다. 이러한 결과에서 파괴인성의 증가에 영향을 주는 것은 PU와 에폭시 매트릭스간의 강한 계면결합보다는, 에폭시 매트릭스내에서 분산상으로 상분리된 PU가 파괴인성을 증가시키는 요인임을 알 수 있다.

4. 결 론

사슬연장제와 가교제에 의한 castor oil형 PU와 에폭시수지의 SInS에서, PU의 함량에 따라 동력학적 거동, 팽윤도, 굴곡강도, 파괴인성, 파괴단면 등을 고찰한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) BD/TMP-PU/epoxy SInS에 비해 BDPU/epoxy SInS가 가교 밀도와 entanglement가 증가하여, BDPU/epoxy SInS가 BD/TMP-PU/epoxy SInS보다 팽윤도가 작았다.
- 2) BDPU와 에폭시수지간의 상호침투정도가 증가하여 BDPU/epoxy SInS의 굴곡강도와 탄성율이 증가하였으며, PU가 15 wt %, 20 wt %에서 각각 BDPU/epoxy SInS는 굴곡강도와 탄성율의 최대값을 나타냈다.
- 3) PU와 에폭시수지의 SInS에서 계면결합이 약한 BD/TMP-PU/epoxy SInS는 BDPU/epoxy SInS보다 파괴인성이 증가하였으며, 에폭시

매트릭스와 연속상인 PU의 소성변형의 영향과 tearing에 의해 파괴인성이 증가하였다.

참 고 문 헌

1. L. Becu, A. Maazouz, H. Sautereau, and J. F. Gerard, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2419(1997).
2. H. J. Sue, E. I. Garcia, and N. A. Opchard, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **31**, 595(1993).
3. H. R. Azimi, R. A. Pearson, and R. W. Hertzberg, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2352(1996).
4. R. A. Pearson, "Toughened Plastics I: science and engineering," ed. by C. K. Riew; A. J. Kinloch, p. 405, *Advances in Chemistry 233*, American Chemical Society, Washington DC (1993).
5. D. S. Kim, K. Cho, J. K. Kim, and C. E. Park, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 755(1996).
6. J. S. Kim and S. P. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**, 172(1998).
7. Y. C. Chou and L. J. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 976(1995).
8. L. H. Fan, C. P. Hu, and S. K. Ying, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 338(1997).
9. L. H. Sperling and C. E. Carraher, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **60**, 222(1991).
10. T. Hur, J. A. Manson, R. W. Hertzberg, and L. H. Sperling, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1933(1990).
11. F. C. Naughton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 65(1974).
12. N. Devia, J. A. Manson, and L. H. Sperling, *Macromolecules*, **12**, 360(1979).
13. J. G. Homan, X. H. Yu, T. J. Connor, and S. L. Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2257(1991).
14. J. S. Kim and S. P. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 973 (1997).
15. R. E. Touhsant, D. A. Thomas, and L. H. Sperling, *J. Polym. Sci.; Symposium*, **46C**, 175(1974).
16. S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, and H. L. Frisch, *Macromolecules*, **9**, 263(1976).
17. K. H. Hsieh and J. L. Han, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **28**, 623(1990).
18. J. N. Sultan and F. J. Macgarry, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 29(1973).