

폴리우레탄/폴리스티렌 IPN의 상용성 조절에 관한 연구(II): 이온기간 상호작용이 상거동에 미치는 영향

송 기 찬·김 수 경[†]·김 재 문

전남대학교 고분자공학과

(1996년 12월 11일 접수)

Miscibility Control of Polyurethane/Polystyrene IPN's (II): Effect of Ionic Interaction on Phase Behavior

Ki Chan Song, Su Kyung Kim[†], and Jai Moon Kim

Department of Polymer Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received December 11, 1996)

요약: 음이온기를 생성하는 2,2-bis(hydroxymethyl) propionic acid (DMPA)와 triethyl amine (TEA)이 소량 도입된 폴리우레탄 (PU)과 양이온기를 생성하는 클로로메틸스티렌 (CMS)과 TEA가 소량 첨가된 폴리스티렌 (PS)을 조성고분자로 하는 IPN을 동시중합법으로 제조하였다. DMPA, TEA, 그리고 CMS의 함량과 PU/PS 조성비를 변수로 하여 제조된 IPN의 최종 morphology 및 동적·기계적 성질을 SEM과 DMA로 조사, 비교하였다. SEM 관찰 결과, PU의 함량 및 이온기를 생성하는 조성물의 함량이 증가할수록 보다 미세한 분산상을 보였으며, DMA 측정에 의한 $\tan \delta$ 역시 이를 반영하는 거동을 보였다. 실험범위 내에서, 이온기를 생성하는 조성물이 첨가된 IPN은 육안으로 볼 때 대부분 투명하였으며, 밀도 또한 각 조성의 체적 비례법으로 계산한 밀도값보다 높아, IPN 효과와 더불어 이온기간의 상호작용으로 인해 조성고분자간 혼화성이 향상되었음을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Interpenetrating polymer networks (IPN's) of polyurethane (PU) and polystyrene (PS), which contain mutually opposite ionic groups, i.e., carboxyl and quaternary ammonium groups, respectively, were synthesized through simultaneous polymerization. The final morphology and dynamic mechanical property of these IPN's were investigated through scanning electron microscopy (SEM) and dynamic mechanical analysis. As the content of ionic groups and the amount of PU in IPN's were increased, the size of dispersed PS phase was decreased and the domain showed better dispersion in the SEM observations. Glass transition temperature (T_g) showed an inward shift for both components and two distinct peak was gradually merged into a single broad peak. The IPN's comprising ionic groups showed higher densities than those calculated by the volume additivity of the components, and they were optically transparent due to the combined effect of the physical interlocking of IPN's and the intermolecular ionic interaction.

Keywords: interpenetrating polymer network, miscibility, ionic interaction, morphology.

서 론

IPN은 하나의 그물구조에 속한 사슬이 화학적 결합 없이 다른 그물구조의 사슬과 물리적으로 영구히 얽혀 있는 두가지 이상의 가교고분자 혼합물로서,¹⁻³ 조성고분자간 그물구조의 얽힘으로 인하여 보통의 블렌드에 비하여 상분리가 크게 억제되고 상호침투의 증가로 자유체적(*free volume*)이 감소되어 기계적 강도를 높일 수 있는 장점을 가진다. 그러나 분자수준에서의 혼합을 가정하여 제안했던 정의에도 불구하고, 대부분의 IPN은 합성과정에서 두 상의 물폴로지를 보여^{1,2,4} 유리전이온도(T_g)가 두 조성고분자의 T_g 점 사이로 이동만 할 뿐 두 개의 T_g 를 보이는 불균일 혼합물이다.

이러한 한계를 극복하고자 IPN의 제조시 수소결합, 전하이동착체, 양이온-음이온 결합, 이온-쌍극자 결합 등 조성간에 특별한 상호작용을 이용하거나⁵⁻⁹ 온도, 압력, 용매의 첨가 등의 합성조건을 조절하는 방법,^{4,10-15} 그리고 조성고분자간 반응을 이용하는 방법¹⁶⁻¹⁸ 등 IPN의 상용성 향상에 대한 여러 방법이 제안되었고 많은 노력이 이루어져 왔다. 전보에서¹⁹ 본 연구자들도 두 물질의 용해도 파라메타(*solubility parameter*)의 차가 현저하여 비상용계인 폴리우레탄과 폴리스티렌 IPN을 제조함에 있어서, 폴리우레탄의 조성에 3급 아민을 도입하고 이와 반응하여 4급 암모늄염을 형성시킬 수 있는 클로로메틸 스티렌을 폴리스티렌 성분에 소량 첨가하여 상용성이 향상된 결과를 얻었다.

한편, IPN의 상용성을 향상시키고자 두 고분자 조성에 반대의 하전기를 도입하는 방법은²⁰⁻²² 하전기간 상호반응으로 혼합에 대한 엔탈피가 낮아져서 자유에너지가 감소하고, 따라서 두 고분자간의 상용성이 향상되는 결과를 얻는 매우 유용한 방법이다.

본 연구에서는 비상용계인 폴리우레탄과 폴리스티렌을 조성고분자로 하는 IPN을 동시중합법으로 제조함에 있어서, 폴리우레탄의 조성에 음이온기를 일부 도입하고 폴리스티렌의 조성에 양이온기를 일부 첨가하여, IPN 효과와 더불어 이온기간 상호작용이 조성고분자간의 상용성에 미치는 영향을 IPN의 상거동을 통하여 조사, 검토하였다.

실 험

시 약. 폴리우레탄 (PU)의 합성에는 poly(tetramethylene ether) glycol (PTMEG, du Pont), 2,2-bis(hydroxymethyl) propionic acid (DMPA, Tokyo Kasei), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI, Kanto Chem.) 그리고 사슬연장제로 trimethylol propane (TMP, Tokyo Kasei)을 사용하였다. PTMEG와 DMPA는 80 °C, 0.5 mmHg에서 6시간 이상, TMP는 60 °C, 0.5 mmHg에서 12시간 이상 건조시켜 수분을 제거하였다. 폴리스티렌 (PS)의 합성에 사용한 스티렌 (SM, Junsei)과 디비닐벤젠 (DVB, Wako)은 5% 수산화나트륨과 증류수로 각각 3회 세척한 후 진공증류하였고, 클로로메틸스티렌 (CMS, Seiby Chem.)은 감압증류하여 사용하였다. 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN, Junsei), triethylamine (TEA, Hayashi Chem.) 그리고 *N,N*-dimethyl formamide (DMF, Yakuri Pure Chem.)는 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

합 성. PU의 합성은 프리폴리머법을 사용하였다. 교반기, 온도계, 온도센서, 질소주입구, 분액누드, 환류냉각기 등을 장치한 60 °C 4구 플라스크에 2당량의 MDI를 넣고, 교반과 동시에 분자량 980인 PTMEG와 DMPA의 diol 혼합물 1당량을 약 30분간 떨어뜨린 후 di-*n*-butyl amine (DBA) 적정법에 의하여 이소시아네이트 양(%NCO)이 이론치의 $\pm 5\%$ 될 때까지 반응시켰으며, 여기에 TEA를 10분간 떨어뜨리고 20분간 더 교반하여 PU 사슬내 DMPA가 중성화(neutralization)된 PU 프리폴리머를 합성하였다. 이소시아네이트 말단기를 갖는 프리폴리머와 사슬연장제인 TMP를 섞어 약 3분간 격렬히 교반하고, 0.5 mmHg에서 30초간 기포를 제거한 후 60 °C에서 72시간 반응시켜 PU를 합성하였다. Table 1에 PU의 조성을 나타내었다. PS는 원하는 조성의 SM, CMS, DVB, AIBN 혼합액을 60 °C 오븐에서 72시간 반응시켜 합성하였다. CMS 함량은 대응하는 PU 내의 DMPA 당량에, DVB는 PU의 가교점 사이의 분자량($\bar{M}_c$)에 맞추었고, AIBN은 PS 조성의 2 wt%로 일정하게 고정하였다. Table 2에 PS의 조성을 나타내었다. IPN은 PU와 PS 성분을 적당한 조성으로 혼합하여 0.5 mmHg에서 약 30

Table 1. Composition of PU

code	PU (eq.wt%)				TEA (phr of PU)
	PTMEG	DMPA	MDI	TMP	
0U	25.00	0.00	50.00	25.00	0.00
1U	23.75	1.25	50.00	25.00	0.33
2U	22.50	2.50	50.00	25.00	0.68
3U	21.25	3.75	50.00	25.00	1.05

Table 2. Composition of PS

code	PS (wt%)				TEA (phr of PS)
	SM	CMS	DVB	AIBN	
0S	92.47	0.00	5.53	2.00	0.00
1S	91.82	0.50	5.68	2.00	0.33
2S	91.13	1.03	5.84	2.00	0.68
3S	90.40	1.59	6.01	2.00	1.05

초간 기포를 제거한 후, 60 ℃에서 72시간, 120 ℃에서 72시간 반응시켜 제조하였다. IPN의 조성을 Table 3에 나타냈으며, IPN 합성의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

PU의 합성과정에서 TEA와 DMPA는 다음 반응식과 같이 반응하고,^{23,24} DMPA의 dimer band (1000, 1310, 1690 cm⁻¹)가 감소하거나 사라지고 carboxylate ion band (1450, 1590 cm⁻¹)가 새로 생성되는 것으로 TEA에 의한 DMPA의 중성화 반응을 확인할 수 있는데, 이에 대한 IR 흡수 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다.

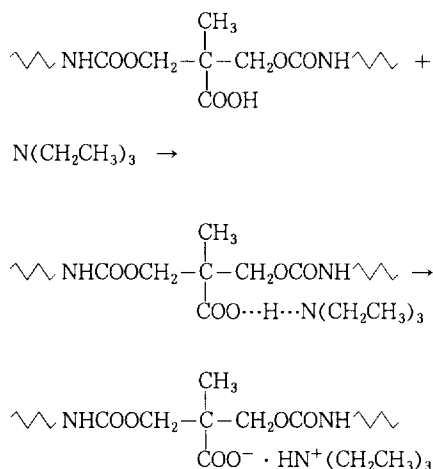


Table 3. Composition of IPN's

code	PU (wt %)	PS (wt %)	TEA (phr of IPN)	DMF (phr of IPN)
0U3S1	75	25	0.00	37.5
0U1S1	50	50	0.00	37.5
0U1S3	25	75	0.00	37.5
1U1S1	50	50	0.33	37.5
2U3S1	75	25	0.68	37.5
2U1S1	50	50	0.68	37.5
2U1S3	25	75	0.68	37.5
3U1S1	50	50	1.05	37.5

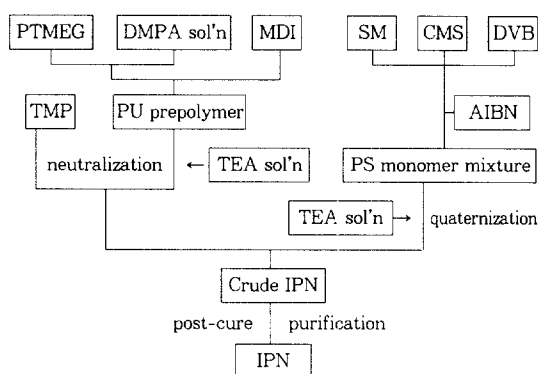


Figure 1. Reaction scheme of IPN preparation.

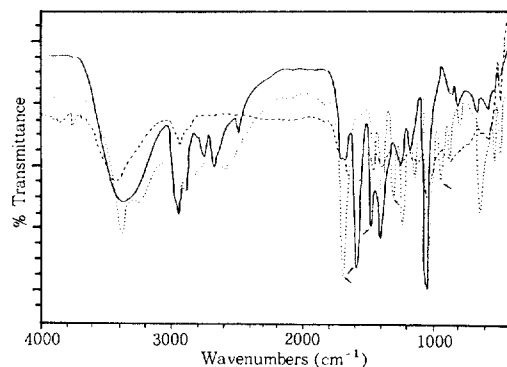


Figure 2. FT-IR spectra of (·····) DMPA in DMF, (-----) TEA in DMF, (—) DMPA and TEA reaction mixture in DMF after 5 min at 60 ℃.

PS의 합성과정에서 CMS와 3급아민인 TEA는 다음에 나타낸 바와 같이 반응하고,^{25,26} CMS의 -CH₂-Cl 흡수띠 (1265 cm⁻¹)와 C-Cl 흡수띠 (707 cm⁻¹)가 감소하거나 사라지는 것으로 이를 확인할 수 있는

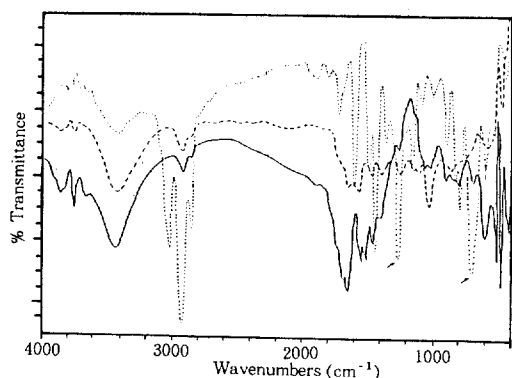
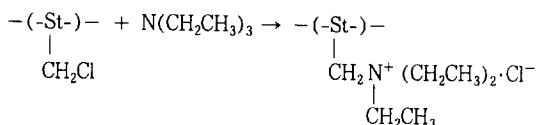


Figure 3. FT-IR spectra of (·····) PCMS, (-----) TEA in DMF, and (—) CMS and TEA reaction mixture in DMF after 1 hr at 60 °C.

데, 이에 대한 IR 흡수 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다.



시료의 표시는 0U3S1, 2U1S1 등으로 나타내었는데, U 앞의 숫자 (0,1,2,3)는 PU 합성시에 사용한 diol 혼합물 20당량 중의 DMPA 당량수를, U와 S 뒤의 숫자 (1,3)는 PU와 PS의 함량비를 의미한다.

SEM 관찰. 각 실험 변수에 의해 제조된 시료를 주사전자현미경 (SEM, JSM-5400)을 사용하여 생성물의 물폴로지를 관찰하였다. SEM 관찰용 시료는 제조된 시료를 60 °C, 0.5 mmHg에서 12시간 건조시킨 후 액체 질소에 충분히 담구어 부러뜨리고, 그 단면에 금을 증착시킨 후 측정에 사용하였다.

흔탁도. IPN 합성과정에서의 이온기간 상호작용이 시료의 투명성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 제조된 최종 시료의 투과도를 측정하였다. 측정은 전보에¹⁹ 나타낸 광산란장치 (632.8 nm He-Ne laser 장착)를 이용하였으며, 측정에 사용한 시료의 두께는 2 mm이었다.

동적·기계적 성질. PU와 PS의 IPN 형성과 더불어 IPN내에 존재하는 이온기들간의 상호작용이 최종 생성물의 물성, 특히 $\tan \delta$ 거동에 미치는 영향을 검토하기 위하여 dynamic mechanical analyzer

(DMA, du Pont model 982)를 사용하여 동적·기계적 성질을 측정하였다. 측정된 시편의 크기는 20 mm × 2 mm × 10 mm이었으며, 액체 질소를 사용하여 -90 ~ +140 °C의 범위에서 승온속도 5 °C/min, 진폭 0.2 mm로 측정하였다.

밀도. IPN 합성과정에서 이온기간 상호작용에 의해 달라지는 상호침투의 정도를 알아보기 위하여 제조된 시료의 밀도를 측정하였다. 밀도는 densimeter (Sartorius model YDK01)로 23 °C에서 3회 측정하여, 그 평균으로부터 구하였다.

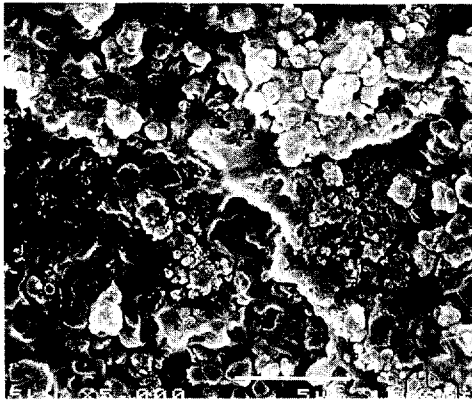
결과 및 고찰

물폴로지. PU 조성내 음이온기를 형성하는 DMPA와 TEA의 함량 및 PS 조성내 양이온기를 형성하는 CMS와 TEA의 함량 그리고 PU와 PS의 조성비를 달리하여 제조된 IPN의 최종 물폴로지를 SEM으로 관찰하였다. Fig. 4는 이온기를 생성하는 조성물의 함량을 변수로 하여 제조된 IPN의 최종 물폴로지를 나타낸 것으로서, DMPA와 TEA 그리고 CMS와 TEA의 함량이 증가함에 따라 PU matrix 내 PS 분산상의 크기가 감소하였고 domain의 분산이 보다 균일하였다. 이는 우레탄 사슬내에 존재하는 음이온과 스티렌 사슬내에 생성된 양이온이 각 조성고분자 사슬이 증가하기 전에 상호작용하고, 이로 인해 조성고분자간의 상분리가 효과적으로 억제되었기 때문이라 생각된다.

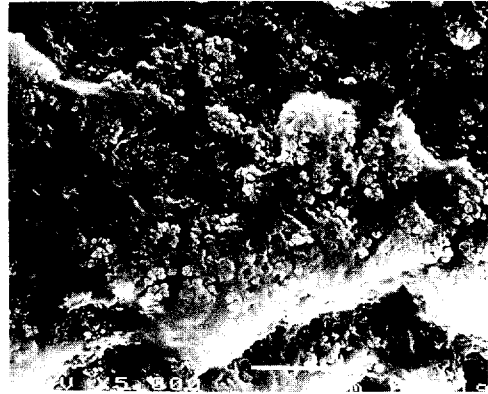
Fig. 5는 PU와 PS의 조성비를 달리한 경우의 SEM 사진으로서, PU의 함량이 많을수록 최종 상 분리된 분산상의 크기가 작고 domain의 분산도 균일하게 나타났다. 이같은 이유는 PU 조성의 반응속도가 PS 조성의 반응속도보다 빨라 PU의 조성이 많은 경우, PU의 용매역할을 하는 PS의 단량체가 이미 점도가 증가된 PU 사슬내에 놓이게 되고 PS 조성이 PU 사슬내에서 성장하게 되어 조성간 상호침투의 정도가 높아진 것이라 생각된다.

이상의 물폴로지 거동으로 보아 PU와 PS내에 반대 하전을 갖는 이온기를 도입하면 이온기간 상호작용하고, 이로 인해 상분리가 억제되어 조성간 혼화성이 높아짐을 알 수 있었다.

시료의 투명도. 일반적으로 고분자 혼합물이 상분



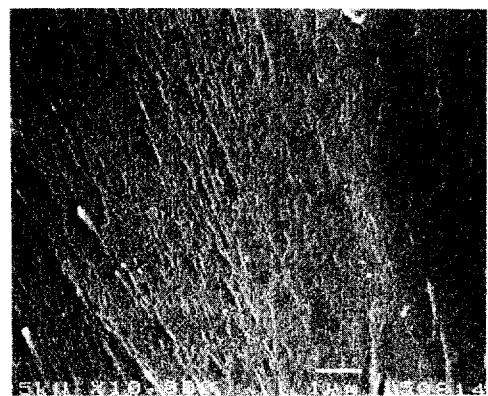
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 4. Scanning electron micrographs of the fracture surfaces of (a) 0U1S1, (b) 1U1S1, (c) 2U1S1, and (d) 3U1S1 IPN.

리가 일어나 불균일해지면 빛이 입자를 통과하면서 산란하게 되고, 이로 인해 투과광의 세기가 감소하게 된다. 이 때 산란하는 빛의 광량은 산란입자와 matrix의 굴절율 차이, 분산상의 부피분율 및 분산상의 크기에 따라 달라진다. 본 연구에서 이온기가 도입된 대부분의 시료는 PU와 PS의 굴절율 차이에도 불구하고 산란광이 검출되지 않을 정도의 높은 상용성을 보여 입사광의 투과율로써 조성간의 혼화성을 비교하였다. Table 4는 시료셀을 통과한 He-Ne laser의 투과율을 나타낸 것으로서, 투과율은 시료셀 내에 시료를 넣지 않았을 때의 투과광의 세기 (I_0)에 대한 2mm 두께의 시료를 통과한 투과광의 세기 (I)의 비로써 나타내었다. IPN내 이온기를 형성하는 조성물의 함량 및 PU의 함량이 증가함에 따라 투과율이

증가하였으며, 육안으로 보이는 투명도 또한 증가하였다. 이와 같은 결과는 SEM에 의한 morphology 거동의 경향과 일치하였다.

동적·기계적 물성. Fig. 6, 7, 8에 본 실험에서 합성된 IPN의 DMA 측정 결과로부터 얻은 온도에 따른 $\tan \delta$ 곡선을 도시하였다. PU와 PS내 이온기를 형성하는 조성물의 함량을 변수로 하여 제조된 IPN의 경우는 Fig. 6에 나타낸 바와 같이, 각 조성물의 함량이 증가함에 따라 PU와 PS에 해당하는 두 개의 뚜렷한 피크가 서로 안쪽으로 이동하면서 완만한 하나의 피크로 전이하는 $\tan \delta$ 거동을 보였다. 이는 이온기를 형성하는 조성물의 함량이 증가함에 따라 조성내에 보다 많은 이온기가 생성되고 생성된 이온기간 반응하여 보다 많은 가교점이 형성되며, 먼저

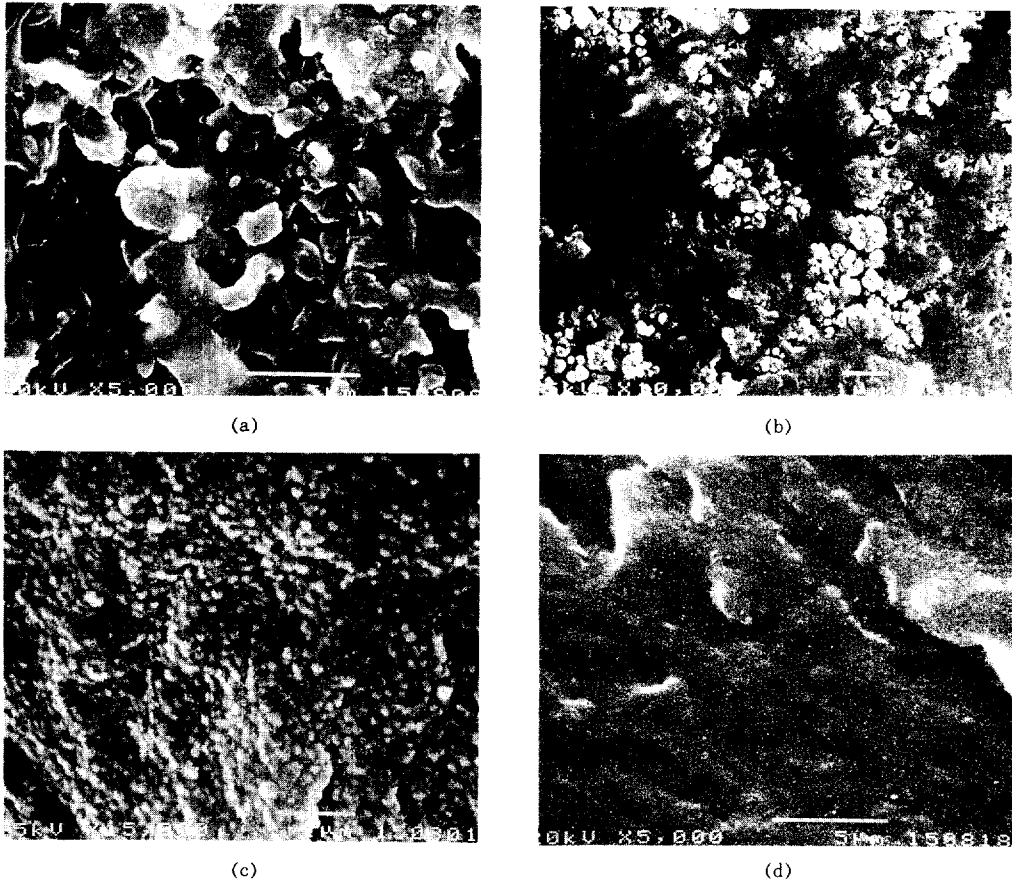


Figure 5. Scanning electron micrographs of the fracture surfaces of (a) 0U1S3, (b) 0U3S1, (c) 2U1S3, and (d) 2U3S1 IPN.

Table 4. Light Transmission of PU/PS IPN's at 632.8 nm

code	$I/I_0, \%$	code	$I/I_0, \%$
0U1S1	12	0U1S1	3
1U1S1	17	0U3S1	35
2U1S1	98	2U1S3	87
3U1S1	100	2U3S1	100

형성된 PU 사슬내에서 반응속도가 상대적으로 느린 PS 조성이 조성간 가교구조를 만들면서 사슬을 성장하게 되어 상호침투의 효과가 증진되었기 때문이라 생각된다.

PU와 PS의 조성비에 따라서는 IPN내에 이온기를 형성하는 조성물이 없는 경우, Fig. 7에서 보듯이 PU의 함량이 증가할수록 두 조성의 피이크가 미세하

나마 보다 안쪽으로 이동하였으며, 조성간의 함량차가 있는 경우 함량이 많은 쪽의 피이크가 상대적으로 큰 값을 보였다. 조성내에 DMPA와 CMS가 첨가된 경우에는 Fig. 8에서 보듯이 조성간의 함량비가 다른 경우에 함량이 높은 조성쪽으로 완만한 하나의 피이크만 관찰되었는데, 이는 이온기간의 상호작용으로 인해 조성간의 친화도가 증대되었기 때문이라 생각된다. 한편, PU와 PS의 함량이 동일한 경우에는 서로 안쪽으로 이동된 두 개의 완만한 피이크가 관찰되었는데, 이는 이 조성에서 두 조성물의 상용성이 상대적으로 낮기 때문으로 추정된다.^{13,27}

이상의 DMA 측정에 의한 $\tan \delta$ 거동은 SEM에 의해 관찰된 최종생성물의 morphology 거동과 잘 일치되는 결과를 보였다.

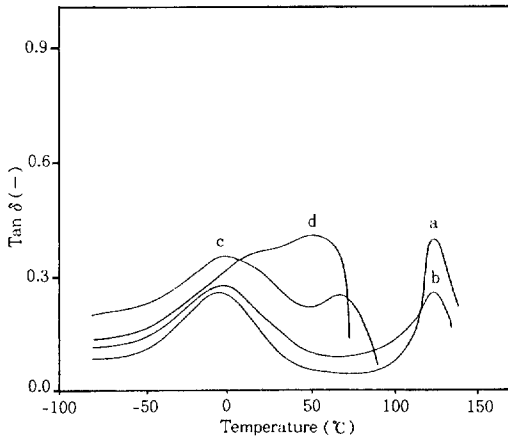


Figure 6. Variation of $\tan \delta$ with temperature for (a) 0U1S1, (b) 1U1S1, (c) 2U1S1, and (d) 3U1S1.

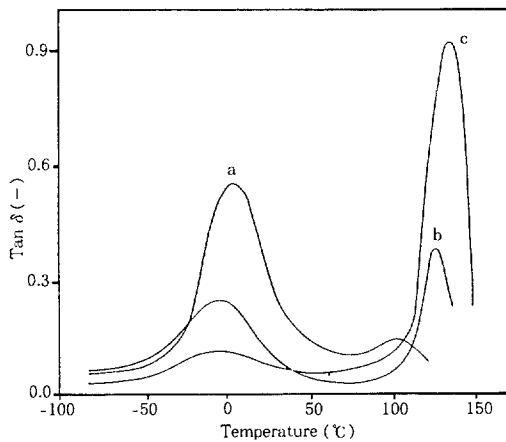


Figure 7. Variation of $\tan \delta$ with temperature for (a) 0U3S1, (b) 0U1S1, and (c) 0U1S3.

밀도. 상온에서 고무상을 갖는 구조와 유리상을 갖는 구조를 IPN화시키면 고무상은 유리상으로, 유리상은 고무상으로 침투하면서 각 구조의 자유체적을 감소시켜, 각각의 조성자체로 사슬을 형성할 때보다 비체적 (specific volume)이 더 낮게 되는 경향을 보이고, 이러한 사실로 상호침투의 효과를 간접적으로 측정한다. Table 5에 본 실험에서 제조된 homopolymer와 IPN의 밀도값을 나타내었다. 모든 IPN의 경우, 측정된 밀도값이 각 조성의 homopolymer로부터 계산된 밀도값보다 약간 높게 나온 것으로 보아 각 조성의 상호침투에 의해 IPN의 자유체적이 감소되었

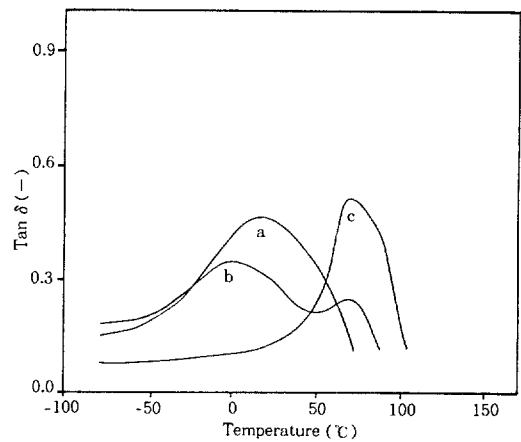


Figure 8. Variation of $\tan \delta$ with temperature for (a) 2U3S1, (b) 2U1S1, and (c) 2U1S3.

Table 5. Density of IPN's and Corresponding Homopolymer

code	actual (ρ_R)	calcd* (ρ_R)	100 ($\rho_R - \rho_C$) / ρ_C
PU homopolymer			
0U	1.105		
1U	1.105		
2U	1.107		
3U	1.108		
PU homopolymer			
0S	1.045		
1S	1.046		
2S	1.048		
3S	1.049		
PU/PS IPN's			
0U1S3	1.063	1.060	0.28
0U1S1	1.081	1.075	0.56
0U3S1	1.095	1.090	0.46
2U1S3	1.078	1.064	1.41
2U1S1	1.094	1.078	1.53
2U3S1	1.111	1.092	1.72
0U1S1	1.081	1.075	0.56
1U1S1	1.085	1.076	0.88
2U1S1	1.094	1.078	1.53
3U1S1	1.101	1.079	2.09

* Based on the volume additivity of the components.

음을 알 수 있었다. 이온기를 형성하는 조성물에 따라서는 그 함량이 증가함에 따라 밀도의 증가폭도 증가하였으며, PU/PS 조성비에 따라서는 PU의 함량이 증가할수록 그 증가폭이 커지는 경향을 나타내었다.

결 론

음이온기를 형성하는 DMPA와 TEA를 PU에 소량 도입하고 양이온기를 형성하는 CMS와 TEA를 PS에 소량 첨가하여 PU/PS IPN을 합성하였으며, IPN 합성시의 변수가 최종 물폴로지 및 동적·기계적 성질 등에 미치는 영향을 비교, 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

IPN내에 이온기를 생성하는 조성물의 함량 및 PU의 함량이 증가함에 따라, 최종 상분리된 분산상의 크기가 감소하고 분포가 균일한 물폴로지 거동을 보였으며, DMA에 의한 $\tan \delta$ 거동 역시 뚜렷한 두 개의 피크가 서로 안쪽으로 이동하면서 보다 완만한 피크로 전이하는 거동을 보여 상분리가 효과적으로 억제되었음을 알 수 있었다.

이온기가 첨가된 IPN은 대부분 투명하였고 밀도 또한 체적비례법으로 계산된 밀도값보다 높아, 두 조성물에 반대의 하전을 갖는 이온기를 소량 첨가하여 합성한 IPN은 IPN 효과와 더불어 이온기간 상호작용으로 인해 조성고분자간 혼화성이 증대되는 결과가 얻어짐을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 (주)금호의 연구지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. L. H. Sperling, "Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials", Plenum Press, New York, 1981.
2. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1979.
3. D. Klempner, L. H. Sperling, and L. A. Utracki, "Interpenetrating Polymer Networks", Adv. Chem. Ser. No. 239, Am. Chem. Soc., USA, 1994.
4. X. He, J. M. Widmaier, and G. C. Meyer, *Polymer International*, **32**, 295 (1993).
5. S. P. Ting, B. J. Bulkins, E. M. Pearce, and T. K. Kwei, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1451 (1981).
6. N. Ohno and J. Kumanotani, *Polym. J.*, **11**, 947 (1979).
7. Z. L. Zhou and A. Eisenberg, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 595 (1983).
8. E. F. Cassidy, H. X. Xiao, K. C. Frisch, and H. L. Frisch, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2667 (1984).
9. A. Eisenberg, K. Evans, and H. N. Yoon, *Adv. Chem. Ser.*, **187**, 267 (1980).
10. D. S. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **17**, 268, 2193, 2222 (1984).
11. D. S. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **18**, 2173 (1985).
12. B. S. Kim, D. S. Lee, and S. C. Kim, *Macromolecules*, **19**, 2589 (1986).
13. S. K. Kim and S. C. Kim, *Polym. Bull.*, **23**, 141 (1990).
14. M. Roha and B. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1367 (1992).
15. D. J. Hourston and M. G. Huson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1753 (1992).
16. V. Nevissas, J. M. Widmaier, and G. C. Meyer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1467 (1988).
17. L. C. Cesteros, E. Meaurio, and I. Katime, *Macromolecules*, **26**, 2323 (1993).
18. M. S. Lin and R. J. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 815 (1994).
19. K. C. Song, S. K. Kim, and J. M. Kim, *Polymer(Korea)*, **20**, 96 (1996).
20. A. Eisenberg, P. Smith, and Z. L. Zhou, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 1117 (1982).
21. P. Smith and A. Eisenberg, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 223 (1983).
22. D. Klempner, K. C. Frisch, H. X. Xiao, and H. L. Frisch, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 488 (1985).
23. B. K. Kim and T. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 393 (1991).
24. C. H. Hare, "Protective Coatings; Fundamentals of Chemistry and Composition", p. 265, Technology Publishing Co., 1994.
25. M. Camps, M. Chatzopoulos, and J. P. Montheard, *JMS-REV. Macromol. Chem. Phys.*, **C22**(3), 343-407 (1982-83).
26. J. M. Kim, S. K. Kim, G. T. Lim, B. R. Ryu, and K. C. Song, *Polymer(Korea)*, **13**, 493 (1989).
27. S. B. Pandit, S. S. Kulkarni, and V. M. Nadkarni, *Macromolecules*, **27**, 4595 (1994).