

폴리우레탄 탄성체의 화학적 구조의 변화가 분자쇄 배향 및 상분리 구조에 미치는 영향

유 소 라·이 한 섭[†]·서 승 원*

인하대학교 섬유공학과, *효성 T&C 중앙연구소

(1996년 12월 26일 접수)

Orientation and Phase Separated Structure of Polyurethanes Having Various Chemical Structures

So Ra Yoo, Han Sup Lee[†], and Seung Won Seo*

Department of Textile Engineering, Inha University, Inchon 402-751, Korea

*Hyosung T&C, Central Research Institute

(Received December 26, 1996)

요 약: 폴리우레탄의 구조-물성간의 상관관계를 관찰하기 위하여 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate) (MDI)-butanediol (BD)의 hard segment 또는 MDI-propylenediamine (PDA)의 hard segment와 다양한 분자량의 soft segment로 이루어진 폴리우레탄을 검토하였다. Soft segment로는 분자량이 650-2500 g/mol인 poly(tetramethylene oxide) (PTMO)를 사용하였고 soft segment의 길이 변화에 따른 연신 성질과 열적 성질의 변화를 관찰하였다. 연신 거동을 관찰하기 위해서 FT-IR, 편광현미경, Synchrotron X-ray, Instron 등을 이용하였고 DSC, FT-IR, Synchrotron X-ray 등을 통하여 열적 안정성을 측정하였다. Diamine이쇄연장제로 도입된 폴리우레탄은 diol이 도입된 것보다 더 높은 상분리도를 보였으며 hard domain의 열안정성도 더 뛰어났다. Soft segment의 분자량 차이는 domain 구조의 차이를 발생시켰고 그로 인해 배향 거동의 차이뿐만 아니라 열적 안정성에 있어서도 차이를 유발하였다.

ABSTRACT: Two sets of polyurethanes were prepared with 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate) (MDI), poly(tetramethylene oxide) (PTMO) of various molecular weight and either butane diol(BD) or propylene diamine (PDA) as a chain extender. The deformation behavior and thermal stability of the polyurethanes were investigated by changing the molecular weight of the soft segment in the range of 650-2500 g/mol and the type of the chain extender. FT-IR spectroscopy, polarized optical microscopy, Synchrotron X-ray, Instron and DSC were used for those purposes. The polyurethanes having diamine chain extender exhibited greater degree of phase separation and better thermal stability than those having diol chain extender. It was observed that the deformation and thermal properties of the polyurethanes were strongly affected by the molecular weight of the soft segment. The correlation between the internal structure of the polyurethanes and the molecular weight of the soft segment was investigated.

Keywords: polyurethane, deformation, thermal, phase separated structure.

서 론

1937년 Bayer와 그의 공동연구자들에 의해서 발견된 polyurethane은 고무와 같은 성질을 나타내는 탄성체로서 현재 세계적으로 가장 많이 사용되는 5대 plastics 중의 하나이다.¹ Polyurethane은 섬유나 foam, coating, 접착제 그리고 paint 등의 형태로 건축용 자재에서부터 일반 생활용품에 이르기까지 광범위하게 사용되고 있으며,^{1,2} 이렇게 다양한 용도로 사용될 수 있는 이유는 polyurethane이 가질 수 있는 구조나 물성의 범위가 매우 광범위하기 때문이다.

Polyurethane은 물리적, 화학적 성질이 매우 다른 두 segments로 이루어진 블록 공중합체이다. Polyurethane은 두 segments 사이의 열역학적 불친화성으로 인하여 hard segment로 형성된 hard domain과 soft segment가 대부분인 soft domain으로 이루어진 미세 상분리된 구조를 형성하게 된다.² 상온보다 높은 T_g 를 가져 glassy한 성질을 나타내는 hard domain은 segments간의 결정 형성이나 수소결합, van der Waals 힘 등의 결합으로 인하여 물리적인 가교점을 형성한다. 상온보다 낮은 T_g 를 가져 rubbery한 성질을 나타내는 soft segment는 탄성체가 나타내야 할 중요한 성질들, 즉 높은 연신비, 낮은 탄성률, 높은 탄성회복률 따위를 polyurethane에 부여하는 역할을 담당한다. Polyurethane을 높은 온도 (order-disorder 전이온도 이상)로 가열하면 물리적 힘에 의하여 결합된 hard domain은 붕괴되어 새로운 형태로 성형이 가능하며 toughness, flexibility, resilience 및 abrasion resistance 등의 물성이 우수하다.³

Polyurethane의 물리적 성질은 상분리도와 상분리 형태에 의해 영향을 받는데, 따라서 상분리 구조를 결정하는 인자들, 즉 각 segment의 구조, 중합 방법, 조성비, 열처리 조건 등에 따라서 매우 민감하게 변화한다.⁴ 무엇보다도 polyurethane의 상분리 구조와 물성에 크게 영향을 미치는 것은 각 segment의 조성비이며 hard segments의 함량은 사용 목적과 요구되는 물성에 따라 20-80% 정도로 조정된다.^{1,4} Hard segment의 함량을 변화시키는 방법으로는 각 segment의 당량비를 일정하게 유지하면서 soft segments의 분자량을 조정하거나, 일정한 soft seg-

ment의 분자량을 사용하면서 hard segment와 soft segment 사이의 당량비를 변화시키는 방법 등이 있다. 일반적으로 polyurethane의 상분리 구조는 hard segment 함량이 증가함에 따라 isolated hard domain 구조에서 interconnected hard domain 구조로 변화된다.^{3,11} 이러한 구조적 변화는 결과적인 물성들에 지대한 영향을 미친다. 한 예로 hard segment 함량의 증가는 toughness, modulus 및 strength 등을 상승시키는 효과를 가져오나 elongation이나 flexibility 등은 저하시키는 원인이 된다.⁵⁻⁹ 따라서 polyurethane의 물리적 성질을 이해하거나 예측하기 위해서는 segment 함량 변화에 따른 구조적 변화와 물리적 성질의 상관관계를 밝히는 것이 매우 중요하고 상분리도,^{5,10} 상분리 구조,¹¹ 열적 성질,¹¹ 배향 거동³ 등에 대한 다양한 연구가 진행되어 왔다.

Polyurethane의 물성에 영향을 미치는 또 다른 인자로 각 segment의 화학적 구조를 들 수 있다. Soft segment로는 주로 ether계와 ester계의 polyol이 사용되며, ester계의 polyol이 사용되며 hard segment 내의 쇄연장제로는 amine계 또는 diol계가 사용되는데 쇄연장제나 soft segment의 화학적 구조에 따라 두 segment간의 친화력이 매우 다르게 나타날 수 있어, 결과적으로 상분리 구조에 큰 영향을 미치게 된다.

탄성체인 polyurethane의 중요한 물성은 외력에 의한 탄성회복력과 열에 대한 안정성이라고 할 수 있다. 탄성회복력은 결국 외력에 의한 내부 구조 변화의 형태나 정도에 의하여 결정되는 것이므로 외력에 의한 내부 구조의 변화를 관찰함으로써 탄성회복력과 같은 성질을 예측할 수 있다.^{12,13} 탄성체인 polyurethane이 실제로 사용되는 대부분의 경우 외력에 의한 deformation뿐만 아니라 relaxation이 동시에 일어나게 된다. 따라서 deformation 과정 동안의 구조적인 변화와 relaxation에서의 회복 정도를 밝히는 것이 중요하며 이러한 구조 관찰은 외력에 의한 내부 구조의 배향 거동을 관찰함으로써 가능하다.

배향 거동을 관찰하는 방법으로는 복굴절률이나 음과 전달률을 측정하거나 적외선, X-선, 형광 등을 이용하여 배향 함수를 측정하는 방법이 있으며 각 방법의 장단점이 있으므로 사용 목적에 적당한 방법을 선택하는 것이 중요하다. 특히 polyurethane과 같은

분절된 블록 공중합체의 경우에는 그 구조상의 특성 상 각 segment의 배향 거동이 매우 다르므로 각 segment의 배향 거동을 선별적으로 관찰할 수 있는 방법, 즉 FT-IR 분광기를 이용한 적외선 이색성 방법이 유용하게 사용될 수 있다.^{14,15} Polyurethane과 같이 상분리된 구조를 가지는 열가소성 탄성체인 경우, 열에 의해서 domain 구조가 붕괴되어 균일한 상태로 전이되면 더 이상 탄성체로서의 성질을 나타내지 않기 때문에, 열에 대한 domain 구조의 안정성이 또한 매우 중요하다.¹⁶⁻¹⁹ 따라서 hard domain이 붕괴되는 온도 (order-disorder 전이온도, T_{ODT})는 polyurethane의 사용 한계온도를 결정하는 중요한 인자가 되며, 일반적으로 DSC, FT-IR, small angle X-ray scattering (SAXS) 방법 등을 이용하여 측정할 수 있다. DSC를 통하여서는 hard domain이 붕괴되는 흡열 반응의 엔탈피를 측정함으로써 T_{ODT} 를 알 수 있다. Hard segment 사이의 수소 결합은 서로 규칙적으로 배열되어 있는 hard domain내의 hard segment 사이에서만 가능하므로 FT-IR을 이용하여 수소 결합된 적외선 흡수 band의 소멸온도를 측정함으로써 hard domain의 붕괴온도를 알 수 있다. SAXS 결과의 invariant 값은 분리된 상의 전자 밀도 차이의 제곱에 비례하므로 상분리도의 변화에 의하여 민감하게 영향을 받는다. 따라서 가열에 의한 invariant 값의 변화를 통해서도 T_{ODT} 를 알 수 있다.

본 연구에서는 polyurethane의 화학적 구조가 물리적 성질에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다. Amine계와 diol계의 쇄연장제를 사용하여 hard segment간의 응집력의 차이가 polyurethane의 물리적 성질에 미치는 영향을 검토하였으며, 다양한 soft segment를 함유하는 polyurethane을 준비하여 hard domain이 isolated domain 구조에서 interconnected domain 구조로 변화할 때의 물리적 특성의 변화를 관찰하였다. 또한 FT-IR과 편광 광학현미경을 사용하여 연선에 의한 각 segment 및 분자쇄의 배향 거동을 관찰하였으며, 이들 결과와 구조적 차이와의 상관관계를 조사하였다. 각 실험은 deformation 과정뿐만 아니라 relaxation 과정 동안의 배향을 측정함으로써 relaxation에 의한 회복 정도를 관찰하였다. 기본적인 상분리도나 domain의 안정성을 보기 위해서 DSC를 사용하여 soft segment의 T_g 와

Table 1. Sample Name and Properties

sample name	chain extender	polyol mol. wt.	HS content (wt%)
BD650	butanediol	PTMO 650	50.3
BD1500	"	PTMO 1500	29.9
BD2500	"	PTMO 2500	20.2
PDA650	propylenediamine	PTMO 650	49.7
PDA1500	"	PTMO 1500	29.3
PDA2500	"	PTMO 2500	19.8

HS: Hard segment.

hard domain의 붕괴 엔탈피를 측정하였으며, hard domain의 열안정성을 관찰하기 위해서 SAXS를 이용한 T_{ODT} 를 측정하였다.

실 험

시 료. 본 실험에 사용된 polyurethane 시료의 특성을 Table 1에 나타내었다. Table 1의 첫째 칸의 sample name은 쇄연장제의 종류와 soft segment로 사용된 poly(tetramethylene oxide) (PTMO)의 분자량을 나타낸다. Hard segment의 중량 분율을 마지막 칸에 나타내었다.

모든 polyurethane은 MDI : BD or PDA : polyol (PTMO) = 2 : 1 : 1의 몰비로 중합되었다. Polyurethane의 중합방법으로는 1단계 중합방법과 2단계 중합방법이 있으나^{1,2,4} 본 연구에서는 segment 길이의 분포 등과 같은 구조 제어가 가능한 방법으로 알려진 2단계 중합방법을 사용하였다. 합성된 고분자의 화학적 구조를 Fig. 1에 나타내었다. 모든 polyurethane을 90 °C에서 24시간 동안 열처리하였으며 1주일 이상 상온에서 방치한 후에 실험에 사용하였다.

Fig. 1에 나타난 polyurethane의 화학구조를 살펴보면 BD계 polyurethane은 BD의 alcohol기와 MDI의 isocyanate기가 결합하여 hard segment내에 urethane기를 형성하며 PDA계 polyurethane은 PDA의 amine기와 MDI의 isocyanate기가 결합하여 urea기를 형성하게 된다. 이러한 hard segment의 구조 차이는 hard domain의 크기나 안정성 등에 영향을 주게 되고 그 결과로 BD계와 PDA계 polyurethane의 물성에 많은 차이를 유발하게 된다.

일반적으로 polyurethane의 domain 구조는 hard segment의 함량에 따라서 변화한다. Fig. 2(a)는

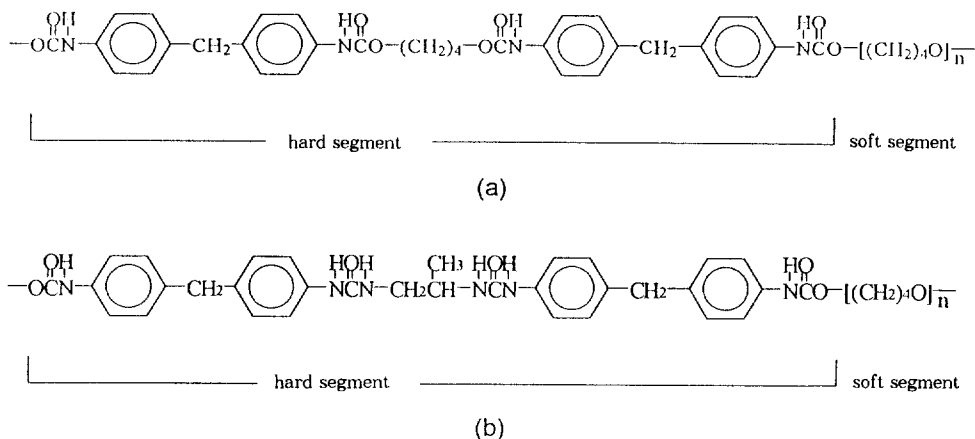


Figure 1. Chemical structure of polyurethanes. (a) BD series polyurethane and (b) PDA series polyurethane.

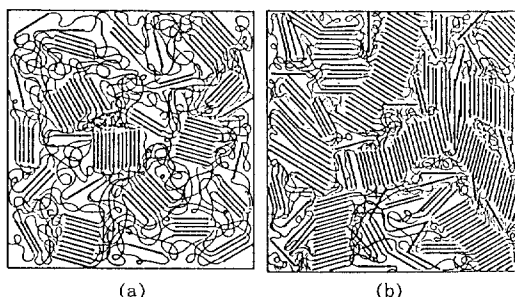


Figure 2. Schematic hard domain structure having different hard segment contents. (a) Isolated domain structure and (b) interconnected domain structure.

hard segment 함량이 적은 경우에 나타나는 isolated domain 구조이며 Fig. 2(b)는 hard segment 함량이 많은 경우에 나타나는 interconnected domain 구조이다. Polyurethane의 경우에는 일반적으로 hard segment 함량이 약 30 wt%인 부근에서 이와 같은 구조적인 변화가 일어난다고 알려져 있다.^{3,11} 따라서 본 실험에 사용된 sample 중에서 BD650과 PDA650은 interconnected domain 구조를, BD2500과 PDA2500은 isolated domain 구조를 가질 것으로 추측된다.

Film형태의 시료는 solvent casting법으로 준비되었다. Tetrahydrofuran (THF)과 dimethylacetamide (DMAc)를 solvent로 사용하였으며 시료의 두께는 FT-IR용은 10 μm 이하, 편광 현미경용은 20-30 μm , SAXS용은 0.5-1 mm 정도로 조절되었다. 먼저 상온

에서 solvent를 충분히 증발시키고 진공건조기에 넣어 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 동안 열처리하였다.

열분석. Shimadzu DSC-50을 사용하여 soft segment의 T_g 를 측정하였다. 시료의 양을 15-20 mg으로 조절하였고 액체 질소를 이용하여 온도를 -120 $^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각시킨 후, 온도와 열량의 변화가 없는 평형상태가 되도록 유지하였다. 온도와 열량의 변화가 충분히 안정되었을 때 승온속도를 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 하여 30 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시켰다. 모든 시료의 T_g 는 baseline과 shifted baseline의 중간점 (mid point)으로 정하였다.

Hard domain의 붕괴 엔탈피를 측정하기 위하여 열처리된 시료를 30 $^{\circ}\text{C}$ ~300 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 가열하면서 관찰된 흡열 band의 면적으로부터 domain 붕괴 엔탈피를 계산하였다.

적외선 이색성 분석. Nicolet 520[®] FT-IR spectrometer를 사용하였고, gold wire 편광기를 사용하여 편광된 적외선을 얻었다. 시료의 두께를 조정하여 최대 흡수 band의 흡수도가 1보다 작게 하였다. 검출기와 시료 사이에 편광기를 장착하고 본 연구실에서 제작한 연신기에 시료를 고정시킨 후, 연신비를 0.2 간격으로 증가시켜 연신비 5까지 연신하였다. 각 연신비에서 5분간의 relaxation time을 주어서 평형 상태에 도달하도록 하였고,^{3,15} 편광기를 연신 방향에 평행한 방향과 수직인 방향으로 회전시키면서 각 방향에서의 적외선 스펙트럼을 얻었다. 연신비 5에 도달한 후에는 연신비를 0.2의 간격으로 줄여 relaxation시키면서 역시 같은 방법으로 적외선 스펙트럼을 얻었으며, film의 형태가

relaxation에 의해서 회복되지 못하고 변형이 일어난 상태로 유지되는 연신비에서 실험을 중지하였다.

복굴절률 측정. Nikon사의 편광현미경 Optiphot2-Pol을 사용하여 전체 분자쇄의 평균적인 배향을 나타내는 복굴절률을 측정하였다.¹⁵ 시료를 일축 연신이 가능한 연신기에 고정시키고 연신 방향과 편광자의 방향이 45°가 되도록 하였으며 green filter를 사용하여 입사광의 파장을 546 nm로 고정시켰다. Senarmont compensator는 slow direction과 편광자의 방향이 수직이 되도록 놓았으며 analyzer를 통과하는 광의 세기가 최소가 되는 각도로부터 굴절률을 계산하였다. 연신비를 0.2 간격으로 증가시키며 시료를 연신시키고, 각 연신비에서 5분간의 relaxation time을 준 후, 복굴절률을 측정하였다. 연신비 5까지 연신 실험을 진행하였다.

SAXS. 고분자의 상분리 구조를 관찰할 수 있는 방법은 매우 드물다. 블록 공중합체나 고분자 혼합물의 domain 구조를 관찰하는 대표적인 방법으로는 전자현미경 관찰과 SAXS 방법 등이 있으나 polyurethane과 같은 분절된 블록 공중합체인 경우 전자현미경에서 요구되는 전자투과도에 대한 대조를 얻기가 어렵기 때문에 SAXS 방법이 매우 유용한 방법이라고 할 수 있다. SAXS를 통한 실험은 형성된 domain의 크기, 상분리도, 계면의 구조 등에 관한 많은 정보를 제공하는 강력한 분석방법이다.²⁰⁻²² SAXS 실험은 포항 방사광 가속기의 3C2 Beam Line에서 수행하였다. 시료의 두께를 0.5-1.0 mm로 조절하여 X-ray beam path에 삽입한 후, 상온에서부터 10 °C/min의 속도로 가열하면서 5 °C 간격으로 SAXS profile를 얻었다. 얻은 SAXS 세기는 background 산란, parasitic 산란을 보정하여 순수한 시료에 의한 산란 X선의 세기를 얻었다.

결과 및 고찰

열분석. Polyurethane의 전반적인 물성은 상분리도와 상분리 형태에 따라서 크게 영향을 받는다. 따라서 각 시료의 구조와 물성의 관계를 이해하는데 있어서 상분리도와 상분리 형태가 기초적인 자료가 될 수 있다.

상분리도를 측정하는 방법에는 여러 가지가 있으나

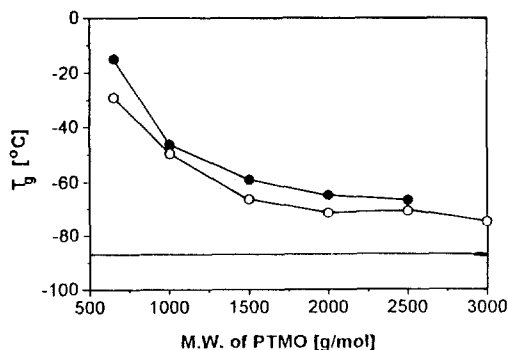


Figure 3. Glass transition temperature of the soft segment as a function of soft segment molecular weight. (●) BD series polyurethanes and (○) PDA series polyurethanes.

가장 일반적으로 사용되고 있는 것은 soft segment의 T_g 를 측정하는 방법이다.^{11,23} Soft segment의 T_g 는 불완전한 상분리에 의하여 soft domain내에 존재하는 hard segment에 의하여 영향을 받게 된다. Soft segment보다 높은 T_g 를 가지는 hard segment가 soft domain에 존재하면 soft domain의 T_g 는 순수한 soft segment의 T_g 보다 높아진다. 따라서 이들 값의 차이로부터 상대적인 상분리도의 정도를 예측할 수 있다.²³ Fig. 3에 BD계 polyurethane과 PDA계 polyurethane의 soft segment 분자량 변화에 따른 soft segment의 T_g 를 나타내었다. Soft segment의 분자량 증가에 따라 T_g 가 점차로 감소하여 순수한 PTMO의 T_g 에 근접하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 두 고분자의 상용성은 두 고분자 사이의 interaction parameter (χ)와 고분자의 중합도 (N)의 곱 (χN)에 의하여 결정된다. χN 값이 클수록 두 고분자 사이의 상용성이 감소하여 상분리가 용이하게 일어나며, χN 값이 임계점에서의 χN 값, $(\chi N)_c$ 보다 작아지면 상용성이 충분히 커서 잘 섞인 상태로 존재한다.² Polyurethane내의 soft segment의 분자량이 증가하면 hard segment와 soft segment 사이의 χN 값이 증가하여 상용성이 감소하게 된다. 따라서 polyurethane의 상분리도가 증가하게 되고 결과적으로 soft domain의 T_g 가 낮아지게 된다.

동일한 분자량의 soft segment를 가지는 경우 hard domain내에 urea기를 가지는 PDA계 poly-

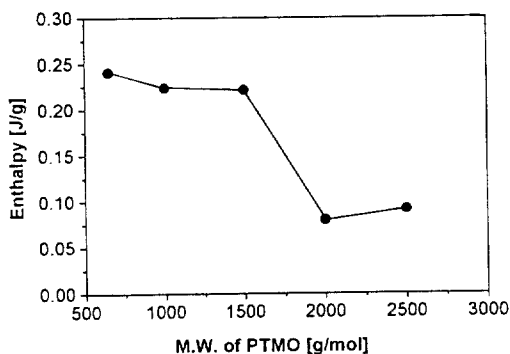


Figure 4. Disruption enthalpy of the hard domain as a function of the molecular weight of the soft segment.

urethane이 더 낮은 T_g 를 나타내고 있다. Urethane 기의 응집 에너지는 6.32 kcal/mol 정도이나, 두 개의 수소기가 한 개의 O기와 결합하는 3차원적 수소 결합을 이루는 urea기의²⁴ 응집 에너지는 12.1 kcal/mol로 매우 큰 차이를 보인다.^{4,25} 따라서 PDA에 의하여 형성된 hard segment와 soft segment간의 χ 값이 BD에 의하여 형성된 hard segment와 soft segment간의 χ 값보다 훨씬 크기 때문에 같은 중합도 (M)를 가지는 polyurethane의 경우에도 큰 상분리도의 차이를 나타내게 된다.

Fig. 4에 BD계 polyurethanes의 hard domain 붕괴에 필요한 hard domain dissociation enthalpy, ΔH_{dis} 를 나타내었다. PDA계 polyurethane인 경우, hard segment간의 응집 에너지가 매우 크기 때문에 300 °C 이하에서는 hard domain의 붕괴를 나타내는 endothermic peak가 관찰되지 않았다. Fig. 4에 나타낸 엔탈피는 hard domain의 붕괴에 소모된 총 에너지를 각 시료의 hard segment 함량으로 나누어서 동일한 hard segment 무게에 대한 붕괴 엔탈피 [J/g]로 정규화시켜준 값이다. Soft segment의 분자량이 1500 g/mol 이하에서는 분자량 증가에 따라 ΔH_{dis} 값이 서서히 감소하나 그 이상에서는 급격한 감소가 일어나고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 특정한 분자량에서 ΔH_{dis} 가 급격히 감소하는 현상은 soft segment의 분자량 증가에 따른 급격한 상분리 구조의 변화에 의한 것으로 추측된다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 hard domain의 구조는 hard segment 함량이 증가함에 따라 isolated domain에서 interconnected

domain으로 전환된다.³ 이와 같은 interconnected 구조를 가지는 polyurethane의 경우, 동일한 hard segment 함량에 대한 hard domain과 soft domain과의 계면의 면적은 줄어들게 된다. 상대적으로 mobility가 큰 soft segment는 화학적으로 연결되어 있는 hard segment에 영향을 미치므로, soft domain과의 계면이 클수록 hard domain의 붕괴는 쉽게 일어날 것이다. 따라서 interconnected domain 구조를 가지는 경우 상대적으로 isolated domain 구조를 가지는 것보다 큰 hard domain disruption enthalpy를 가지게 된다. 이 결과를 통해서 본 실험에 사용된 polyurethane의 경우 soft segment 분자량 1500-2000 g/mol 사이에서 hard domain의 구조적인 전환이 일어나고 있음을 알 수 있다.

각 Segment별 배향 함수. 고분자내의 segment들이 전혀 배향되어 있지 않다면 이들 고분자 시료로부터 얻어진 적외선 분광도의 특정 band의 흡수도는 입사된 빛의 편광 방향에 무관하게 같은 값을 가질 것이다. 그러나 연신에 의해 고분자쇄들이 특정 방향으로 배향된 경우에는 특정 band의 진동 전이 쌍극자 모멘트 (M)가 특정한 방향성을 가지므로, 시료에 조사된 적외선의 편광 방향에 따라 다른 흡수도를 나타내게 된다. 이와 같이 배향 정도에 따른 적외선 band의 흡수도의 변화로부터 분자 배향에 관한 정량적 정보를 얻을 수 있다.

배향의 정도를 나타내줄 수 있는 dichroic ratio, D 는 다음과 같이 정의된다.

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (1)$$

이때, $A_{\parallel}$ 와 $A_{\perp}$ 는 각각 입사된 적외선의 전장 vector와 시료의 연신 방향이 평행한 조건에서 얻은 적외선 스펙트럼의 특정 적외선 band의 흡수도와 두 방향이 수직일 때의 흡수도이다.^{26,27} 진동 전이 쌍극자 모멘트 방향이 전장 vector 방향과 비슷하다면 band의 D 값은 증가할 것이다. 이러한 dichroic ratio를 이용하여 특정 segment의 배향 정도를 나타내는 배향 함수 (orientation function, f)를 다음과 같이 계산할 수 있다.^{3,15}

$$f = \frac{(D_0 + 2)(D - 1)}{(D_0 - 1)(D + 2)} \quad (2)$$

배향 함수 f 는 무배향인 경우 0, 완전 배향인 경우 1 그리고 완전한 negative orientation (연신 방향과 수직으로 배향)인 경우 -0.5의 값을 갖는다. 식 (2)의 D_0 는 분자쇄들이 연신 방향으로 완전히 배향된 경우의 dichroic ratio이며, 전이 쌍극자 모멘트 vector와 분자쇄의 중심축 사이의 각도, α 와 다음과 같은 관계가 있다.^{8,28}

$$D_0 = 2\cot^2 \alpha \quad (3)$$

Fig. 5에 여러 시료의 적외선 스펙트럼을 나타내었다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 BD계의 polyurethane은 hard segment내에 복수 개의 urethane기를 가지고 있다. Fig. 5의 적외선 분광도에서 1703 cm^{-1} 에 위치한 band가 수소결합을 형성한 urethane기내의 carbonyl기의 신축 진동에 의한 band이며,^{3,29} 1732 cm^{-1} 에 위치한 band가 수소결합을 하지 않은 carbonyl기에 의한 것이다. 수소결합을 형성하고 있는 urethane기의 C=O결합은 수소결합으로 인해 그 결합의 세기가 작아지므로³⁰ 낮은 파수에서 적외선 band가 나타나게 된다. Hard domain내에 존재하는 hard segments는 그 배열의 규칙성으로 인해서 segment간에 (urethane기) 수소결합을 형성하게 된다. 반면에 soft domain내에 존재하는 hard segments는 불규칙적으로 배열되어 있으며 대체로 soft segments와 접하고 있다. Soft segment는 구조상 H donor로서 작용할 수 없으므로 수소결합을 형성할 수 없다. 따라서 urethane기의 수소결합 band의 거동으로부터 hard segment의 거동을 추측할 수 있으며 수소결합을 형성하지 않은 band로부터 soft segment의 거동을 추측할 수 있게 된다. PDA계 polyurethane인 경우는 hard segment내에 urea기를 가지고 있으므로 urea기내에 존재하는 C=O결합의 신축진동에 의한 적외선 흡수 band (1635 cm^{-1})로부터 hard segment의 거동을 관찰할 수 있고, soft segment에 주로 존재하는 methylene기 (CH_2)의 stretching band를 관찰함으로써 soft segment의 거동을 알 수 있다. 이렇게 적외선 스펙트럼의 여러

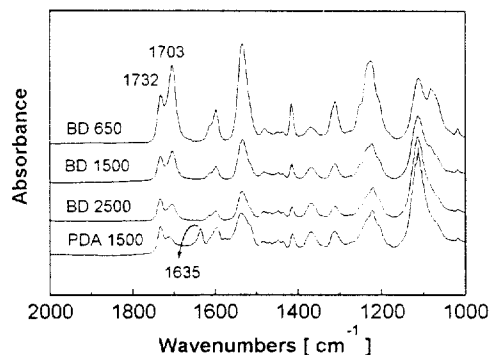


Figure 5. FT-IR spectra of polyurethanes.

Table 2. The Band Assignments and the Angle of the Transition Dipole Moment to the Chain Axis (α) of Selected IR Bands³¹

wavenumbers (cm ⁻¹)	assignment	α [degree]
2945	C-H asymmetric stretching, mainly SS	90
2853	C-H symmetric stretching, mainly SS	90
1732	Non H-bonded C=O stretching in urethane, SS	78
1703	H bonded C=O stretching in urethane, HS	78
1635	H bonded C=O stretching in urea, HS	90

SS: Soft Segment, HS: Hard segment, H: Hydrogen.

band의 거동으로부터 일축 연신에 대한 각 segment의 배향 거동을 선별적으로 살펴볼 수 있다. 본 연구에서 사용된 vibrational mode의 전이 쌍극자 모멘트의 chain axis에 대해 이루는 배향 각도를 Table 2에 나타내었다.

Fig. 6~8에 deformation과 relaxation 과정에 의한 BD계 polyurethane의 hard와 soft segment의 배향 함수값의 변화를 나타내었다. 연신 과정 중의 배향 함수의 변화와 이완 과정 중의 배향 함수의 변화가 매우 다르게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 이력 현상은 hard segment의 경우에 더욱 뚜렷하게 나타나며, hard segment의 배향 거동과 soft segment의 배향 거동이 매우 상이한 것을 알 수 있다. 연신비의 증가와 함께 hard segment의 배향 함수는 일반적으로 증가하여 최고 연신비 5 정도

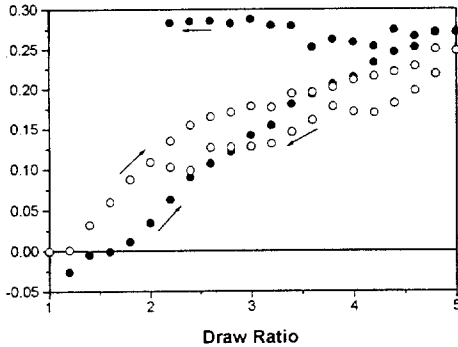


Figure 6. Orientation function (f) of 1703 cm^{-1} (●) and 1732 cm^{-1} (○) bands of BD650 as a function of draw ratio (→: deformation, ←: relaxation).

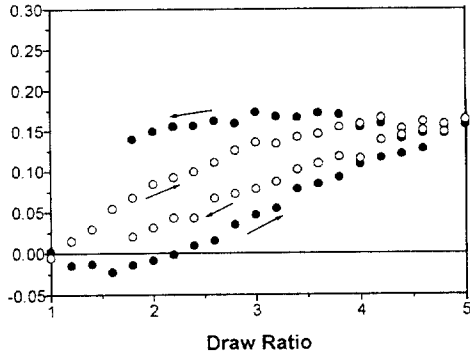


Figure 7. Orientation function (f) of 1703 cm^{-1} (●) and 1732 cm^{-1} (○) bands of BD1500 as a function of draw ratio (→: deformation, ←: relaxation).

에서 최대의 배향 함수값을 가지게 된다. 이 상태에서 연신비를 감소시키면 hard segment의 배향 함수값은 최대값에서 크게 변하지 않고 일정한 값을 유지하는 반면에 soft segment의 경우에는 이완 과정 중에 배향 함수값이 지속적으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 차이점은 주로 두 segment의 T_g 차이에 기인한다. Hard segment의 T_g 는 상온보다 높아 glassy한 상태로 존재하므로 연신에 의하여 배향된 상태가 이완 과정에서도 그대로 유지된다.⁵ 그러나 상온보다 낮은 T_g 를 가져 rubbery한 상태로 존재하는 soft segment의 배향 거동은 hard segment의 경우와는 전혀 다를 것이라고 예측할 수 있다. 상온에서 flexible하며 mobility가 높은 soft segment는 entropy 효과에 의하여 열역학적으로 가장 안정

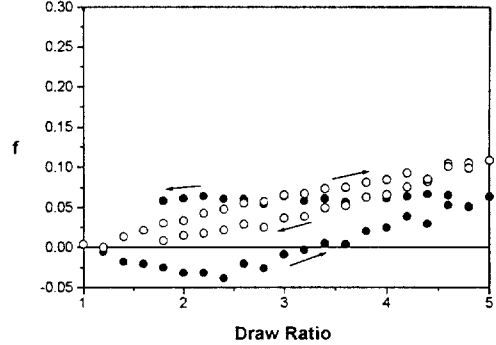


Figure 8. Orientation function (f) of 1703 cm^{-1} (●) and 1732 cm^{-1} (○) bands of BD2500 as a function of draw ratio (→: deformation, ←: relaxation).

한 상태인 random conformation으로 존재하고자 할 것이므로 이완 과정 중 배향 함수가 급격히 감소하는 현상을 보이게 될 것이다.

최대 연신비 5에서 soft segment의 배향 함수값은 soft segment의 길이가 짧을수록 큰 값을 가짐을 알 수 있다. 즉, 최대 연신비에서의 soft segment 배향 함수값은 BD6500의 경우는 약 0.25, BD1500인 경우는 약 0.15, BD2500인 경우는 약 0.1의 값을 가진다. 이와 같은 soft segment의 배향 함수값의 차이는 soft segment의 분자량과 말단기간의 거리(r)의 관계로부터 이해할 수 있다. Random conformation을 가지는 고분자의 말단기간의 거리(r_0)는 분자량(M)의 $1/2$ 승에 비례하며, 완전히 펼쳐진 conformation을 가지는 고분자의 말단기간의 거리(r_{ext})는 분자량의 1승에 비례하게 된다. 따라서 affine deformation을 가정할 때, random conformation을 가지는 고분자를 완전히 펼쳐진 상태로 바꾸기 위한 최대 연신비, 즉 두 말단기간의 거리의 비(r_0/r_{ext})는 분자량의 $1/2$ 승에 비례하게 된다. 그러므로 분자량이 증가하면, 완전히 펼쳐진 상태의 배향 함수값에 도달하기 위하여서는 더 높은 연신을 가하여야 하며, 동일한 연신비에서는 soft segment의 분자량이 클수록 낮은 배향 함수값을 가지게 된다는 것을 알 수 있다. Fig. 6~8의 최대 연신비에서의 soft segment의 상대적인 배향 함수값의 차이로부터 BD650 시료의 soft segment는 BD2500 시료의 soft segment보다 더 펼쳐진 (extended) conforma-

tion에 근접하고 있음을 알 수 있다.

Hard segment의 경우 초기 연신비에서 배향 함수값이 음수값으로 감소하는 negative orientation 현상을 보이고 있다. 이러한 negative orientation 현상은 polyurethane과 같은 열가소성 탄성체의 경우에서 뿐만 아니라 polyethylene, polyester, nylon, poly(vinyl chloride) 등의 연신 과정 중에서도 관찰된 바 있다.¹⁵ Polyurethane의 hard domain은 lamella 형태의 2차원적인 구조를 가진다고 알려져 있다. 따라서 연신을 가하면 상온에서 glassy한 상태로 존재하는 polyurethane의 hard domain의 장축(long axis)이 연신 방향으로 배향하려는 경향을 나타내게 된다. 결과적으로 lamella 평면에 수직 방향으로 존재하는 hard segment들은 연신 방향과 수직인 방향으로 배향을 하기 때문에 음의 배향 함수값을 가지게 된다. 따라서 음의 배향 함수값을 나타내는 현상은 연신 초기에는 각각의 hard segment가 연신 방향으로 배향이 되는 것이 아니라 lamella 형태의 hard domain 단위로 배향이 일어나는 것을 의미한다.^{26,28} Fig. 5~7을 비교하여 보면 negative orientation 현상은 soft segment의 분자량이 증가할수록 더 넓은 연신비 범위에서 나타남을 알 수 있다. Soft segment의 분자량이 큰 경우 hard domain은 isolated domain 구조를 가지며 대부분의 hard domain들은 soft matrix에 island 형태로 존재하게 된다. 따라서 각각의 hard domain들은 rubbery 상태에 있는 soft matrix의 shear force에 의하여 배향된다.

연신비가 계속 증가함에 따라 hard segment의 배향 함수값은 다시 증가하기 시작하며 soft segment 배향 함수의 증가율이 점차로 감소하는 것을 볼 수 있다. Hard domain을 배향시켰던 soft segment들이 충분히 연신되어서, hard domain이 형태를 유지할 수 있는 임계점 이상으로 힘을 작용하면 hard domain의 붕괴가 시작된다. 따라서 임계 연신비 이상에서의 soft segment의 배향 함수 증가율은 임계 연신비 이하에서의 값보다 작아지게 된다. 이와 같이, 외부 응력에 의한 hard domain의 붕괴 현상은 isolated domain 구조를 가지는 경우보다 interconnected domain 구조를 가지는 polyurethane의 경우에 훨씬 낮은 연신비에서 발생된다.³ Fig. 9~11은

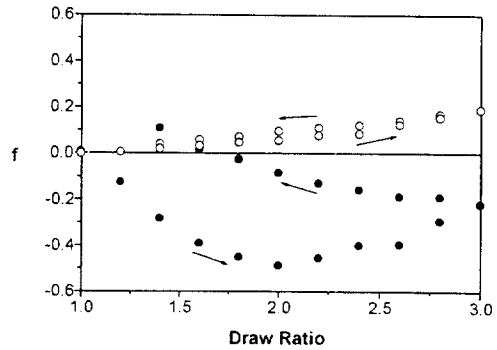


Figure 9. Orientation function (f) of 1635 cm^{-1} , (●) and 2926 cm^{-1} , (○) bands of PDA650 as a function of draw ratio (→: deformation, ←: relaxation).

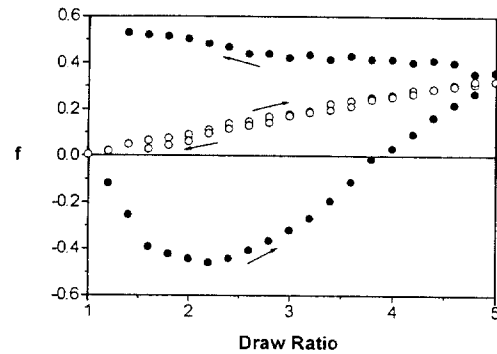


Figure 10. Orientation function (f) of 1635 cm^{-1} , (●) and 2926 cm^{-1} , (○) bands of PDA1500 as a function of draw ratio (→: deformation, ←: relaxation).

PDA계 polyurethane의 연신비에 따른 배향 거동을 보여주고 있다. Fig. 9의 경우는 연신비가 5에 도달하기 전에 시료의 절단이 일어나 연신비 3.0까지 실험을 실행하였다. BD계의 polyurethane에 비해서 hard segment와 soft segment의 거동의 차이가 더욱 뚜렷하게 나타나고 있다. 본 실험에서 사용된 연신비 범위에서의 soft segment의 배향 거동은 deformation 과정 중의 배향 함수값과 relaxation 과정 중에서의 배향 함수값이 거의 일치하는, 완벽한 탄성의 성질을 나타내고 있다. 반면에 hard segment의 배향 함수값은 초기에 급격한 감소를 보여, 최소값이 -0.5에 근접하고 있다. PDA계 polyurethane의 hard segment내에 존재하는 urea group은 BD계 polyurethane의 hard segment에 존재하

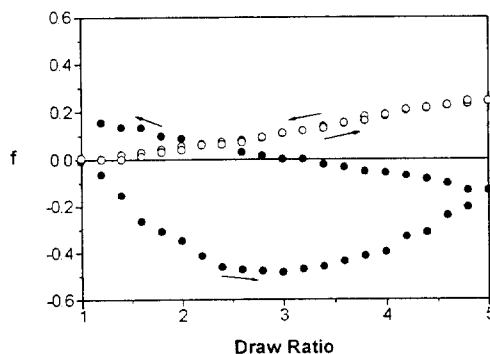


Figure 11. Orientation function (f) of 1635 cm^{-1} , (●) and 2926 cm^{-1} , (○) bands of PDA2500 as a function of draw ratio (→: deformation, ←: relaxation).

는 urethane group보다 큰 분자간 인력을 나타낸다. 이와 같은 강한 수소결합을 통한 분자간 인력으로 인하여, PDA계 hard segment들은 쉽게 안정한 hard domain을 형성하며 결과적으로 큰 상분리도를 나타낸다. 따라서 외부의 변형력이 PDA계 polyurethane에 가해지면 일차적으로 soft segment의 배향이 발생하여 배향 함수값이 증가하게 된다. Soft segment의 배향이 hard domain에 전단응력을 작용하여 hard domain의 장축이 연신 방향으로 배향을 하게 된다. Hard domain의 기계적 안정성이 우수한 PDA계 polyurethane의 경우에는 domain의 붕괴없이 hard domain의 배향이 높은 연신비까지 발생하여, PDA650의 경우에는 2.0 정도에서, PDA1500의 경우에는 약 2.2 정도에서, PDA2500의 경우에는 약 3.0에서 임계 연신비가 나타나고 있다. BD계 polyurethane의 경우와 비교하여 보면 PDA계 polyurethane의 hard segment의 임계 연신비는 매우 높은 것을 알 수 있으며, 임계 연신비에서의 배향 함수값도 매우 낮은 것을 알 수 있다. 결과적으로 분자간 상호작용의 정도 차이가 상분리 구조에 영향을 미치며, 각각의 segment들의 배향 거동은 상분리 구조에 민감하게 영향을 받고 있음을 나타낸다.

복굴절률 측정. 편광현미경으로 복굴절률을 측정함으로써 전체 분자쇄의 평균 배향 정도에 대한 정보를 얻을 수 있다.¹⁵ 연신하지 않은 상태에서의 시료는 등방성을 나타내나 연신에 의하여 분자쇄가 특정 방향으로 선택적으로 배향을 하면 연신 방향에 대해 평행한 방향과 수직인 방향의 굴절률이 서로 다른 이방성

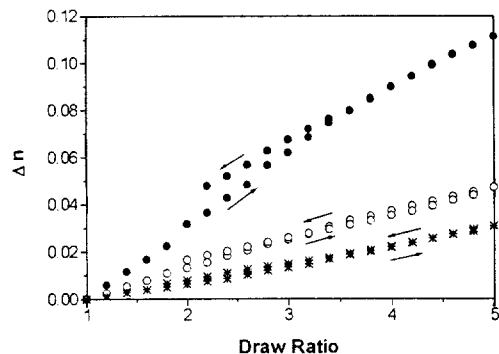


Figure 12. Birefringence values of BD series as a function of draw ratio, (●) BD650, (○) BD1500, (*) BD2500 (→: deformation, ←: relaxation).

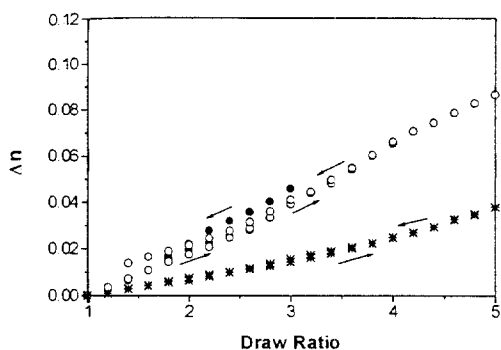


Figure 13. Birefringence values of PDA series as a function of draw ratio, (●) PDA650, (○) PDA1500, (*) PDA2500 (→: deformation, ←: relaxation).

을 나타내게 된다. 분자쇄의 평균 배향도는 연신 방향과 연신 방향에 수직인 방향에서의 굴절률 값의 차이인 복굴절률 (Δn) 값에 비례하며, 완전히 배향되었을 때의 복굴절률 값 Δn^0 을 이용하여 분자쇄 배향 함수 f 를 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$f = \frac{\Delta n}{\Delta n^0} \quad (4)$$

Fig. 12, 13에 BD계와 PDA계 polyurethane의 연신비에 따른 복굴절률의 변화를 나타내었다. 적외선 이색성 실험에서와 같은 이유로 인하여 PDA650 시료의 경우에는 연신비 3.0까지 실험을 실행하였다. Fig. 12, 13에서 공통적으로 soft segment의 분자량이 감소할수록 배향 함수값이 급격히 증가하고 있음

을 알 수 있다. 즉 hard segment의 함량이 증가할수록 연신비 증가에 따른 복굴절률의 증가가 빠른 속도로 일어난다는 것을 의미한다.

Affine 변형을 가정할 때, random conformation을 가지는 soft segment를 완전히 펼쳐진 conformation으로 바꾸기 위한 최대 연신비는 분자량의 1/2승에 비례한다. 따라서 soft segment의 분자량이 작은 BD650이나 PDA650 시료의 경우에는 낮은 연신비에서도 soft segment가 펼쳐진 conformation에 근접할 수 있다. 적외선 이색성 결과에 의하면 soft segment의 분자량이 클수록 hard segment의 배향 함수값이 낮은 연신비 범위에서 음의 값을 나타내고 있었다. 즉 soft segment의 분자량이 클수록 연신 방향으로의 hard segment의 배향은 용이하지 않다는 것을 의미한다. 이와 같이 soft segment의 분자량이 작은 polyurethane의 경우, soft segment는 물론 hard segment의 배향도 연신 방향으로 상대적으로 쉽게 발달되므로 높은 복굴절률 값을 나타낸다.

적외선 이색성 결과를 보면 soft segment의 거동은 deformation과 relaxation 과정에서 매우 유사했으나 hard segment의 경우 relaxation 과정의 배향 함수값은 deformation 과정 중의 배향 함수값과 큰 차이를 나타내었다. Fig. 11, 12에 나타나 있듯이 deformation 과정 중의 복굴절률의 값이 relaxation 과정 중의 복굴절률의 값과 유사한 결과를 보이고 있다. 따라서 연신비의 변화에 대한 복굴절률의 변화 거동은 hard segment보다 soft segment의 배향 거동에 더 크게 영향을 받은 것으로 판단할 수 있다. 그러나 relaxation 과정 중의 배향 함수의 절대값은 deformation 과정 중의 배향 함수보다 약간 큰 값을 가지고 있음을 알 수 있다. 적외선 이색성 실험 결과에서, 모든 soft segment의 relaxation 과정 중의 배향 함수값은 deformation 과정 중의 배향 함수값보다 작게 나타났으나 hard segment의 배향 함수값은, 반대로, relaxation 과정 중의 배향 함수값이 deformation 과정 중의 값보다 크게 나타났다. 이러한 결과로 볼 때 연신비의 변화에 대한 복굴절률의 변화 거동은 hard segment의 배향 거동에 의해서도 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

Hard Domain의 열안정성.²⁴ Polyurethane과 같은

열가소성 탄성체의 상분리 구조의 변화를 관찰하기 위하여서는 SAXS 방법이 매우 유용하게 사용될 수 있다. 본 연구에서와 같이 쇠연장제나 soft segment의 분자량이 다른 polyurethane은 서로 다른 상분리도를 가지게 된다. 이와 같은 상분리 정도의 차이는 각 상의 전자 밀도의 차이를 유발하고, 결과적으로 시료로부터 산란되는 X선의 세기에 영향을 미치게 된다. 시료로부터 산란하는 X선의 총세기, 즉 invariant (Q)는 다음의 식에서 볼 수 있듯이 hard domain과 soft domain의 전자 밀도 차이의 제곱에 비례하는 값이므로 상분리도의 증가에 따라 동시에 증가하는 값이다.²⁴⁻²⁶

$$Q = \frac{1}{2\pi I(q)} \int_0^\infty I(q) q^2 dq \quad (5)$$

$$Q \propto \Phi_1 \Phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (6)$$

여기서 $I(q)$ 는 산란 X-ray의 세기, q 는 산란 vector, Φ_i 와 ρ_i 는 각각 i 상의 부피 분율과 전자 밀도이다.

Polyurethane의 domain 구조의 열에 대한 안정성을 살펴보기 위하여 각각의 온도에서의 SAXS profile을 얻어 각 온도에서의 invariant를 계산하였다. 열에 의하여 domain 구조가 붕괴되면 hard와 soft domain의 전자 밀도의 차이가 감소하고 결과적으로 invariant 값이 감소하게 되므로 열에 의한 order-disorder 전이현상을 관찰할 수 있다.

Fig. 14, 15에 BD계와 PDA계 polyurethane의 온도 변화에 따른 invariant값의 변화를 나타내었다. BD계 polyurethane의 경우, BD650과 BD1500이 약 130 °C에서, BD2500은 약 110 °C에서 급격한 invariant의 감소가 시작되었다. 높은 soft segment 분자량을 가지는 BD2500이 BD650 및 BD1500의 polyurethane보다 낮은 온도에서 전이가 일어나는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 DSC로 측정한 hard domain의 붕괴 엔탈피 측정 결과와 일치하는 것으로, soft segment의 분자량이 증가함에 따라 interconnected 구조에서 isolated 구조로 바뀌는 domain의 구조적 변화에 의한 것으로 생각된다. Interconnected domain 구조를 가지는 BD650과 BD1500의 hard

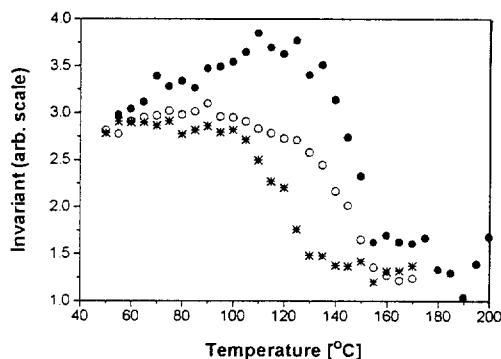


Figure 14. Invariant values of BD series as a function of temperature, (●) BD650, (○) BD1500, (※) BD2500.

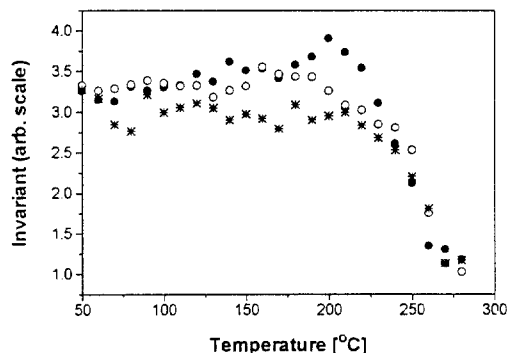


Figure 15. Invariant values of PDA series as a function of temperature, (●) PDA650, (○) PDA1500.

domain은 isolated domain 구조를 가지는 BD2500의 hard domain에 비해서 상대적으로 soft domain과의 계면 면적이 적다. 또한 soft segment의 분자량이 증가함에 따라 mobility가 증가하므로 hard domain의 열안정성을 감소시키는 효과를 가져온다. 그러므로 BD650과 BD1500이 BD2500보다 더 높은 열안정성을 나타내는 것으로 사료된다.

PDA계 polyurethane은 soft segment 분자량에 상관없이 거의 동일한 온도에서 invariant 값의 급격한 감소를 보이고 있다. TGA (thermogravimetric analysis) 분석에 의하면 PDA계 시료들은 약 250 °C에서 열분해가 일어나는 것으로 알려졌다. 따라서 Fig. 15에서의 급격한 invariant의 감소는 hard domain의 붕괴에 의한 것이 아니라 열분해에 의한 결과로 여겨진다. PDA계 polyurethane은 hard segment내에 분자간 응집력이 매우 큰 urea기를 가지기 때문에

hard domain의 붕괴가 일어나는 온도보다 낮은 온도에서 분자쇄의 열분해가 먼저 일어나게 된다.

결 론

Polyurethane의 내부 구조적 변화가 여러 가지 물성에 미치는 영향에 대해서 알아보았다. Diol계와 diamine계 polyurethane에 대하여 soft segment의 분자량의 변화가 물리적 구조에 미치는 영향을 관찰하였으며, 연신 과정을 통한 segment 배향 거동과 분자쇄 배향 거동을 분석하였고, 승은 실험을 통하여 domain의 열안정성을 살펴보았다.

Polyurethane의 soft segment의 T_g 측정 결과로부터 soft segment의 분자량이 증가할수록 상분리도가 증가한다는 사실을 확인하였다. 또한 동일한 soft segment 분자량을 가지는 경우 PDA계 polyurethane이 BD계 polyurethane보다 우수한 상분리도를 보였으며 이는 hard segment내에 존재하는 urea기의 강한 응집력으로 인해서 PDA계 polyurethane이 더욱 안정하고 상분리도가 뛰어난 domain 구조를 가지기 때문인 것으로 해석되었다.

DSC로 측정한 hard domain의 붕괴 엔탈피를 보면 soft segment의 분자량이 작을수록 더 안정한 domain을 형성하였다. 이것은 hard segment 함량 증가에 따른 domain 구조의 변화에 따른 것으로서 soft domain과의 계면이 적은 interconnected domain 구조를 가지는 BD650과 BD1500이 열안정성이 우수한 domain 구조를 가지는 것을 의미한다.

FT-IR을 통해 살펴본 segment 배향 거동으로부터 hard와 soft segment의 거동이 매우 다르게 나타난다는 것을 확인하였다. Soft segment는 relaxation 과정에서 거의 완벽하게 배향 함수값이 회복되는 반면에 hard segment는 회복되지 못하고 영구 변형을 보였다. 또한 초기 연신 과정에서 hard segment의 배향 함수가 음의 값을 보이는 것으로부터 연신 초기에는 hard domain의 장축이 연신 방향으로 배향하는 경향이 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 hard domain의 배향은 soft segment의 길이가 길수록 또한 hard segment의 응집력이 클수록 뚜렷하게 나타났다.

종합하여 보면 soft segment 분자량의 증가는 domain 구조에 있어서 interconnected domain 구조에

서 isolated domain 구조로의 전이를 일으키며 이러한 구조적인 전이는 본 연구에 사용된 polyurethane의 경우 soft segment 분자량 1500과 2000 사이에서 이루어진다는 것을 알 수 있었다. 또한 BD계 polyurethane의 경우 soft segment의 분자량이 증가할수록 domain의 열안정성이 감소하는 것으로 밝혀졌다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 인하대학교 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 포항가속기에서의 실험은 한국과학기술처와 포항중합체철의 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

- G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2nd Ed., Carl Hanser Verlag, Munich Vienna, New York, 1994.
- H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Ed., vol. 13, John Wiley & Sons, 1988.
- S. B. Lin, K. S. Hwang, S. Y. Tsay, and S. L. Cooper, *Colloid & Polymer Sci.*, **263**, 128 (1985).
- C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", Elsevier Science, New York, 1992.
- H. F. Hespe, A. Zembrod, F. J. Cama, and C. W. Lantman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 2029 (1992).
- H. S. Lee and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **22**, 1100 (1989).
- C. S. Paik Sung and T. W. Smith, *Macromolecules*, **13**, 117 (1980).
- G. M. Estes, R. W. Seymour, and S. I. Cooper, *Macromolecules*, **14**, 4, 452 (1971).
- C. M. Brunitte, S. L. Hsu, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **15**, 1, 71 (1982).
- J. A. Miller, S. B. Lin, K. K. S. Hwang, K. S. Wu, P. E. Gibson, and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **18**, 32 (1985).
- D. G. Hundiware, U. R. Kapadi, and M. V. Pandya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1329 (1995).
- B. Erman and T. Haliloglu, *Macromolecules*, **24**, 901 (1991).
- D. I. Bower, *J. Polym. Sci. - Phys.*, **19**, 93 (1981).
- B. Jasse and J. L. Koenig, *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem.*, **C17(1)**, 61 (1979).
- H. S. Lee, N. W. Lee, K. H. Paik, and D. W. Ihm, *Macromolecules*, **27**, 15, 4364 (1994).
- L. M. Leung and J. T. Koberstein, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **23**, 1882 (1985).
- J. T. Koberstein and R. S. Stein, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **21**, 2181 (1983).
- J. T. Koberstein and R. S. Stein, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **21**, 1439 (1983).
- P. E. Gibson and S. L. Cooper, *J. Polym. Sci. Part B*, **24**, 885 (1986).
- Y. Li, T. Gao, J. Liu, K. Linliu, C. R. Desper, and B. Chu, *Macromolecules*, **25**, 26, 7365 (1992).
- T. P. Russell and J. T. Koberstein, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **24**, 1109 (1985).
- J. T. Koberstein and T. P. Russell, *Macromolecules*, **19**, 714 (1986).
- T. R. Hesketh, J. W. C. Van Bogart, and S. L. Cooper, *Polym. Eng. and Sci.*, **20**, 3, 190 (1980).
- G. L. Wikes and S. Abouzahr, *Macromolecules*, **7**, 3, 355 (1974).
- D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", 3rd Ed., Elsevier Science, New York, 1990.
- T. I. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons, 1980.
- P. R. Griffiths and J. A. de Haseth, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy", John Wiley & Sons, 1986.
- J. C. West, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **60**, 127 (1977).
- G. A. Senich and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **13**, 1, 106 (1980).
- J. Blackwell, J. R. Quay, M. R. Nagarajan, L. Born, and H. Hespe, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **22**, 1247 (1984).
- R. Zbinden, "Infrared Spectroscopy of High Polymers", Academic Press, New York, 1964.