

폴리우레탄 탄성체의 구조와 물성 1. Soft Segment의 분자량과 함량의 영향

안 태 완 · 이 수 열 · 이 상 원* · 정 한 모**

서울대학교 공업화학과 · *숭실대학교 화학공학과 · **울산대학교 화학과
(1990년 4월 20일 접수)

Properties of Polyurethane Elastomer. 1. The Effect of Molecular Weight and Composition of Soft Segment

Tae Oan Ahn, Soo Yeol Lee, Sang Won Lee,* and Han Mo Jeong**

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Soong Sil University, Seoul 156-743, Korea

**Dept. of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received April 20, 1990)

요 약 : Poly(tetramethylene glycol) (PTMG), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 그리고 1,4-butane diol을 사용하여 폴리우레탄 탄성체를 용액중합하여, 탄성체 내의 soft segment의 함량과 분자량의 변화에 따른 물성의 변화를 조사하였다. Soft segment인 PTMG의 분자량의 클수록 hard segment와 soft segment의 상분리 정도가 큼을 열적성질, 적외선 분광분석, 강신도 거동에서 관찰할 수 있었다. 각 segment의 결정화도는 상대편 segment의 함량이 증가함에 따라 감소하나, 결정화 속도는 증가하였다.

Abstract : Polyurethane(PU) elastomer was synthesized from poly(tetramethylene glycol) (PTMG), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, and 1,4-butane diol by solution polymerization, and the physical properties of PU elastomers with various molecular weights and compositions of the soft segments (PTMG's) were studied. As the molecular weight of soft segment was increased, phase segregation into two domains of hard segment and soft segment was more evident based on the measurement of thermal and tensile properties, and infrared spectroscopy. The crystallinity of each segment was decreased as the content of the other segment was increased, but the crystallization rate was increased.

서 론

폴리우레탄(PU) 탄성체는 macroglycol, diisocyanate, 그리고 적분자량의 diol 혹은 diamine 인

chain extender 등 세가지 성분으로 구성되며, 구성 성분의 구조, 조성에 따라 다양한 물성을 얻을 수 있다.^{1~3}

PU 탄성체는 macroglycol 성분의 soft segment와

diisocyanate와 chain extender 성분으로 구성되는 hard segment가 상분리된 two phase 구조를 가지며, PU 탄성체 특유의 물성들이 이 상분리에 기인한다. 즉, 유리상태 혹은 결정상태로 존재하는 hard segment가 가교점 혹은 보강제로 작용하여 고무상인 soft segment의 유동성을 제한하면서 높은 탄성을 갖도록 한다.^{4,5} 이러한 상분리 거동은 우레탄기 사이의 수소결합과 같은 강한 상호작용에 기인하여, 우레탄기의 NH 기가 polyester diol 혹은 polyether diol 중의 산소와도 수소결합을 할 수 있으므로 일부 hard segment는 soft segment 상으로 녹아 들어가며, 그 정도는 soft segment의 종류, 분자량, chain extender의 종류 등에 민감하게 변화함이 보고되고 있다.^{6,7} 즉 soft segment가 polyester diol인 경우 보다는 polyether diol인 경우가,⁸ chain extender가 diol인 경우 보다는 diamine인 경우가,⁹ 또 soft segment의 분자량의 클수록¹⁰ 상분리 정도가 큰 것으로 보고되고 있다.

Soft segment인 macroglycol로 poly(tetramethylene glycol) (PTMG)를 사용하는 경우 내가수분해성 등의 물성이 우수한 PU탄성체를 얻을 수 있으므로 최근 PTMG를 soft segment로 사용한 연구결과들이 많이 보고 되고 있다.^{11,12} 본 논문에서는 macroglycol로 PTMG, diisocyanate로 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI), chain extender로 1,4-butane diol(BD)를 사용하고, soft segment의 분자량과 함량이 다양한 여러 종류의 PU 탄성체를 합성하여 구조와 물성과의 관계를 열적성질과 강신도로 부터 조사하였다.

실 험

시 약

MDI는 일본 Tokyo Chemical사의 특급시약을 그대로 사용하였고, BD는 일본 Junsei Chemical사의 특급시약에 4Å molecular sieve를 7일간 담구어 건조하여 사용하였다. PTMG는 일본 Kyoken Chemical사의 공업용을 100°C, 10 mmHg에서 7일간 건

조하여 사용하였다.

중합 반응시 용매로 사용한 *N,N*-dimethylformamide(DMF)는 티산화학의 일급시약에 4Å molecular sieve를 7일간 담구어 건조하여 사용하였고, 메탄올은 공업용을 증류하여 사용하였다.

합 성

PTMG와 MDI를 먼저 반응시켜 prepolymer를 만든 후 BD로 chain extension시키는 prepolymer 법으로 PU 탄성체를 합성하였다.¹²

즉, 5구 분리형 반응조에 PTMG를 칭량하여 투입한 다음, DMF를 소량 투입하여 교반하면서 녹였다. 80°C에서 1시간 동안 충분히 용융시킨 MDI를 칭량하여 투입하고, 질소를 통과 시키면서 120 rpm으로 교반하면서 2시간 반응시켜 prepolymer를 얻었다. 반응온도는 격렬한 발열이 있는 초기 0.5시간은 30°C, 나머지 1.5시간은 65°C로 유지하였다.

얻어진 prepolymer에 BD를 칭량하여 소량의 DMF에 녹인 후 반응조에 투입한 다음, 질소를 통과시키면서 120 rpm으로 교반하면서 4~6시간 동안 반응시켰다. 반응 온도는 발열이 있는 초기 0.5시간 동안은 30°C, 이후 3.5~5.5시간 동안은 65°C로 유지하였다. 반응이 진행됨에 따라 반응 용액의 점도가 증가하면 DMF를 적당히 분배하여 투입하였다. 최종 고형분 농도는 0.2g/ml DMF가 되도록 하였다.

중합 반응이 끝난 후 미반응의 isocyanate기는 최종 고형분의 0.5wt%에 해당하는 메탄올을 투입하여 65°C에서 1시간 동안 반응시켜 제거하였다.

분 석

PU 탄성체의 분자량은 Waters사의 겔투과 크로마토 그래피(Model LC-240)를 사용하여 측정하였다. Column은 μ -bondagel E-Linear 2개를 연결하여 사용하였고, tetrahydrofuran에 1 mg/ml 농도로 녹여 유량 1.5 ml/min로 측정하였다. 표준시료는 폴리스티렌을 사용하였다.

열적성질은 Mettler사의 DSC(Model TA-3000)를 이용하여 조사하였다. 시료 12.0 $\pm$ 1.5 mg을 알루미늄 캔에 넣고 240°C에서 2분간 용융시킨 다음 340°C/min의 속도로 -150°C까지 냉각시킨 후 -150°C에

서 240°C까지 20°C/min로 승온시키면서 유리전이온도(T_g), 저온 결정화온도(T_c)를 측정하였다. 또 시료를 240°C에서 2분간 용융시킨 다음, 240°C에서 -150°C까지 20°C/min의 속도로 강온시키면서 용융 결정화 온도(T_m)를 측정하고, 다시 -150°C에서 240°C까지 20°C/min의 속도로 승온시키면서 유리전이온도(T_g), 녹는점(T_m)을 측정하였다.

적외선 분광분석은 Bruker사의 FT-IR(Model IFS 88)로 하였다. 시료는 casting한 필름을 사용하였다.

강신도의 측정은 Instron사의 인장시험기(Model 1123)를 사용하여 한 시료에 대해 5회 측정하여 평균값을 구하였다. 시편은 중합이 끝난 용액을 유리판 위에 일정 두께로 coating 시킨 후 80°C 건조기에서 4~5시간 건조시켜 만든 필름을 사용하였다. 필름은 폭 6mm, 두께 0.15~0.20mm, gauge length 30 mm 인 것을 사용하였고, crosshead speed는 50 mm/min로 하였다.

결과 및 고찰

수평균 분자량($\bar{M}_n$)이 1000, 1500, 2000, 3000인 4종류의 PTMG를 사용하여 합성한 18종류의 PU탄성체의 feed mole ratio, hard segment wt%, 중량평균 분자량($\bar{M}_w$)을 Table 1에 나타내었다.

결정의 녹음

Fig. 1(a)에 PU탄성체 중 hard segment의 T_m 을 나타내었는데, hard segment의 함량이 증가함에 따라, T_m 이 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이는 녹는점 변화를 설명하는 Flory의 다음 식(1)로 설명할 수 있다.¹

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \ln a \quad (1)$$

여기서 ΔH_u 는 반복단위 당 녹음열, T_m 과 T_m^0 는 각각 불순물이 존재하는 경우와 순수한 결정의 녹는점이고, a 는 불순물의 존재 하에서 결정의 활동도이다. 따라서 공중합체나 고분자 블렌드에서 타성분의 양이 증가하여 a 가 1로 부터 감소하는 경우 T_m 이

T_m^0 로 부터 감소함을 관찰할 수 있다. 따라서 Fig. 1(a)에서 hard segment의 함량이 증가하는 경우 hard segment의 T_m 이 증가하는 것은 식(1)로 부터 예측된 결과이다. 또 PTMG의 분자량이 클수록 T_m 이 높게 관찰된 것은 PTMG의 분자량이 클수록 soft segment와 hard segment의 상분리가 커져 hard segment 상에 포함된 soft segment의 양이 줄어들어 따른 것으로 생각된다.^{10,13} Fig. 1(b)에는 soft segment의 T_m 을 나타내었는데, hard segment의 함량이 증가함에 따라 T_m 이 감소하고, soft segment의 분자량이 클수록 T_m 이 큰 경향을 보이고 있으며, 이는 앞의 hard segment의 T_m 의 변화와 동일하게 설명할 수 있다. 한편 PTMG의 분자량이 1000인 것을 사용한 경우는 soft segment의 T_m 을 관찰할 수 없었는데, 이는 PTMG의 분자량이 작은 경우 soft segment 상으로 녹아 들어온 hard segment의 양이 많아 soft segment의 결정화가 크게 방해받으며,

Table 1. Polyurethane Elastomers Synthesized

Sample Identification	$\bar{M}_n$ of PTMG	Feed Mole Ratio MDI : PTMG : BD	Wt% of Hard Segment	$\bar{M}_w$ of PU Elastomer
PU-1 -37	1,000	1 : 2 : 1	37	122,000
PU-1 -48	1,000	1 : 3 : 2	48	82,000
PU-1 -56	1,000	1 : 4 : 3	56	81,000
PU-1,5-28	1,500	1 : 2 : 1	28	129,000
PU-1,5-38	1,500	1 : 3 : 2	38	44,000
PU-1,5-46	1,500	1 : 4 : 3	46	47,000
PU-1,5-52	1,500	1 : 5 : 4	52	134,000
PU-1,5-66	1,500	1 : 6 : 5	66	89,000
PU-2 -23	2,000	1 : 2 : 1	23	69,000
PU-2 -32	2,000	1 : 3 : 2	32	59,000
PU-2 -39	2,000	1 : 4 : 3	39	66,000
PU-2 -49	2,000	1 : 6 : 5	49	54,000
PU-2 -53	2,000	1 : 7 : 6	53	40,000
PU-3 -17	3,000	1 : 2 : 1	17	136,000
PU-3 -24	3,000	1 : 3 : 2	24	75,000
PU-3 -30	3,000	1 : 4 : 3	30	127,000
PU-3 -40	3,000	1 : 6 : 5	40	139,000
PU-3 -47	3,000	1 : 7 : 6	47	124,000

hard segment 상으로 녹아 들어간 soft segment의 양보다 soft segment 상으로 녹아 들어 온 hard segment의 양이 많음에 따른 결과로 생각된다.¹³

Fig. 2의 (a)와 (b)에 각각 hard segment와 soft segment의 녹음열(ΔH_f)을 나타내었는데 타성분이 증가함에 따라 ΔH_f 이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 타성분의 결정화 방해효과로 설명할 수 있다.¹³ 또 사용한 PTMG의 분자량이 큰 경우 ΔH_f 이 크게 나타남을 볼 수 있는데 이는 큰 상분리에 기인하는 것으로 생각된다.¹³

결정화 거동

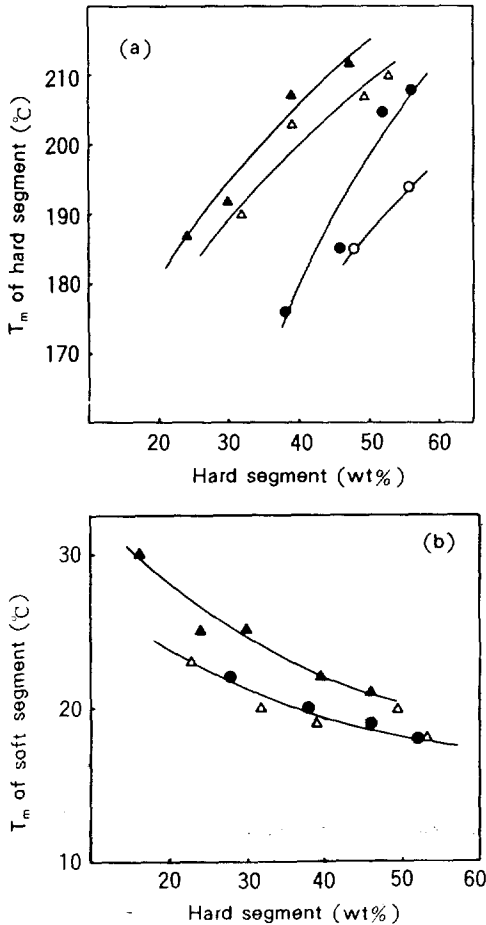


Fig. 1. T_m of (a) hard segment and (b) soft segment : (○) PTMG 1000, (●) PTMG 1500, (△) PTMG 2000, (▲) PTMG 3000.

Fig. 3(a)에 hard segment의 T_m 과 용융상태의 PU 탄성체를 20°C/min로 강온시키는 경우 hard segment가 결정화하는 T_{mc} 와의 차이를 hard segment의 함량에 따라 도시하였는데, soft segment의 함량이 많을수록 $T_m - T_{mc}$ 가 감소, 즉 결정화에 필요한 과냉각 정도가 감소 함을 보이고 있다.¹⁴ 이러한 경향은 soft segment가 hard segment의 결정화에

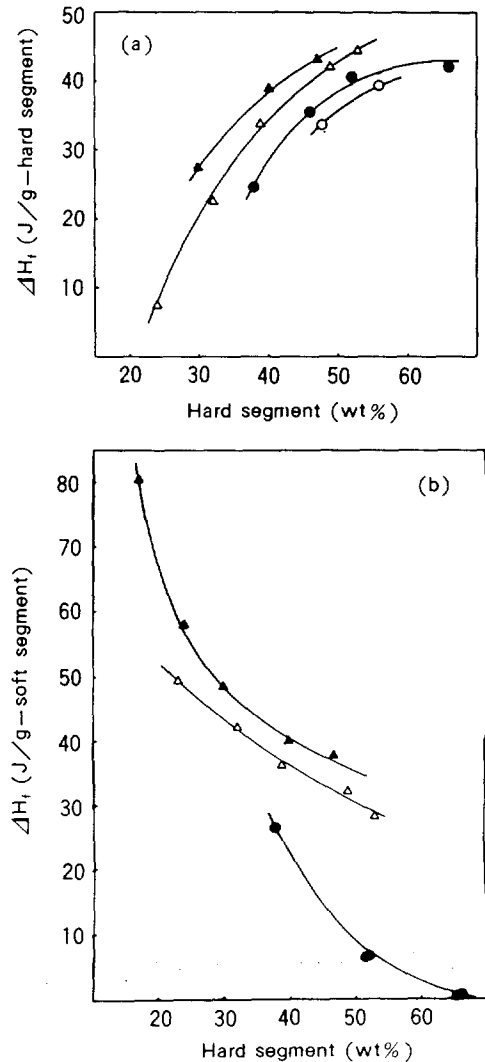


Fig. 2. ΔH_f of (a) hard segment and (b) soft segment : (○) PTMG 1000, (●) PTMG 1500, (△) PTMG 2000, (▲) PTMG 3000.

가소효과를 주어 hard segment의 이동을 용이하게 하여 결정화를 촉진 시킴에 따른 것으로 생각된다. PTMG의 분자량이 작아 soft segment와 hard segment의 섞이는 정도가 큰 경우 결정화 촉진효과가 더 크게 나타난 결과도 이러한 사실을 설명한다. 한편, Fig. 3(b)에는 soft segment의 $T_m - T_{mc}$ 값을 나타내었는데 hard segment의 함량이 많을수록 $T_m - T_{mc}$ 가 감소, 즉 결정화속도가 증가함을 보이고 있다. 이는 먼저 결정화한 hard segment가 soft segment의 결정화에 기핵작용을 하여 결정화 속도를 증가 시켰기 때문으로 생각된다.¹⁵

Fig. 4(a)에 T_{mc} 에서의 hard segment의 결정화열 (ΔH_{mc})의 변화를 나타내었는데, soft segment의

함량이 증가함에 따라, PTMG의 분자량이 작아 soft segment와 hard segment의 상분리 정도가 작을수록 볼 수 있다. Fig. 4(b)에 soft ΔH_{mc} 가 감소함을 segment의 ΔH_{mc} 값을 나타내었는데, PTMG의 분자량이 작을수록 ΔH_{mc} 가 감소하며, PTMG의 분자량이 1000인 경우와 1500인 경우는 soft segment의 결정화 피크를 관찰할 수 없었는데, 이는 앞의 hard segment의 결정화에서와 같이 PTMG의 분자량이 작을수록 상분리 정도가 작아 soft segment의 결정화가 크게 방해 받음에 의한 것으로 생각된다. 한편, Fig. 4(b)에서 일부 조성에서 hard segment의 함량이 증가함에 따라 soft segment의 ΔH_{mc} 가 증가함을 볼 수 있는데, 이는 앞 Fig. 3에서 관찰한 결정화 속도의

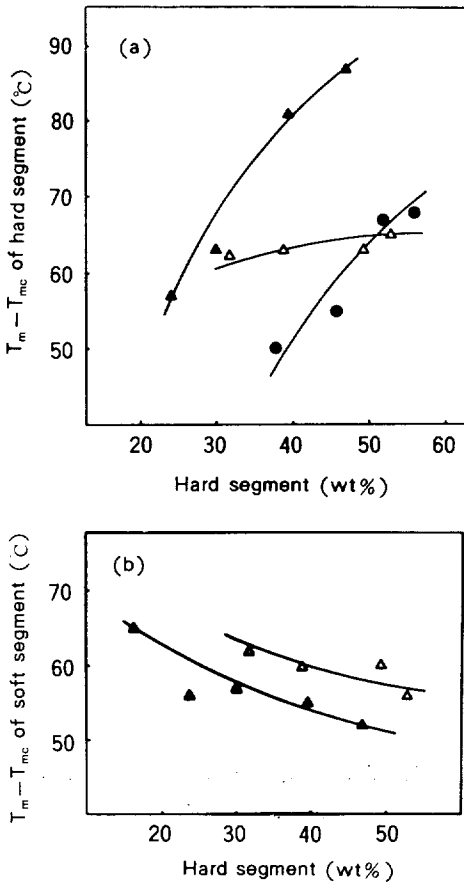


Fig. 3. $T_m - T_{mc}$ of (a) hard segment and (b) soft segment : (○) PTMG 1000, (●) PTMG 1500, (△) PTMG 2000, (▲) PTMG 3000.

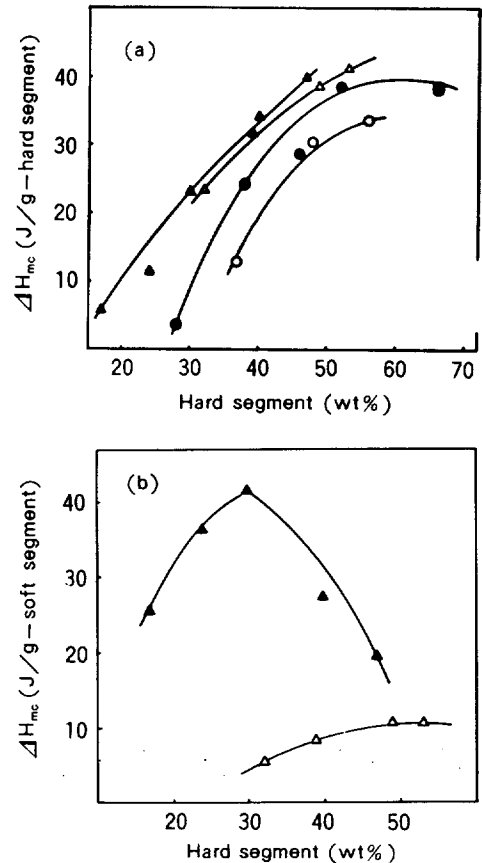


Fig. 4. ΔH_{mc} of (a) hard segment and (b) soft segment : (○) PTMG 1000, (●) PTMG 1500, (△) PTMG 2000, (▲) PTMG 3000.

증가에 기인하는 것으로 생각된다. 이와 같은 결정화 속도의 증가에 의한 결정화도의 증가 효과는 ΔH_{mc} 의 측정조건과 같이 결정화가 충분히 일어나지 못하여 kinetic factor가 크게 작용하는 경우 크게 나타나는 것으로 생각된다(Fig. 2(b)에 비해 Fig. 4(b)의 ΔH 값이 작음).

이상의 결과는 PU 탄성체를 용융상태로 부터 냉각하는 경우 각 segment의 결정화 속도는 타성분의 양이 많은 경우 증가하나, 결정화도는 감소함을 보여 준다.

유리전이 및 저온결정화

240°C에서 2분간 용융시킨 PU 탄성체를 340°C/min의 속도로 -150°C까지 급냉한 다음 20°C/min로 승온시키면서 관찰한 soft segment의 유리전이온도(T_g)를 Fig. 5(a)에 나타내었다. PTMG의 분자량이 1000인 경우와 PTMG의 분자량이 1000보다 큰 경우에도 soft segment의 함량이 적은 경우는 뚜렷한 T_g 를 관찰할 수 없었는데, 이러한 결과는 PTMG의 분자량이 작거나 함량이 적은 경우는 급냉 중 충분한 상분리가 일어나지 못하여 T_g 에서의 열용량의 변화가 넓은 온도 범위에서 일어나서 뚜렷히 관찰되지 않은 것으로 생각된다.^{13,16} 또한 hard segment의 함량이 증가함에 따라 T_g 가 증가함을 볼 수 있는데, 이것은 soft segment 상에 포함된 hard segment의 양이 증가함에 의한 것으로 생각된다. Fig. 5(b)에는 240°C에서 2분간 용융시킨 PU 탄성체를 20°C/min로 -150°C까지 서냉한 다음 20°C/min로 승온시키면서 관찰한 T_g 를 나타내었는데, Fig. 5(a)에서 보다 더 많은 시료에서 뚜렷한 T_g 를 관찰할 수 있음을 볼 수 있으며, 이는 서냉 중 충분한 상분리가 일어남에 의한 것으로 생각된다. 또 Fig. 5(a)에서 보다 Fig. 5(b)에서 T_g 가 높게 관찰됨을 볼 수 있는데 이는 충분한 상분리에서 기인된 soft segment의 결정화도의 증가 때문인 것으로 생각되며, soft segment의 함량이 큰 영역에서 T_g 의 증가가 크게 나타나는 것은 soft segment의 결정화가 이 영역에서 크게 일어남에 의한 것으로 생각된다.¹⁷

240°C에서 2분간 용융시킨 시료를 340°C/min로

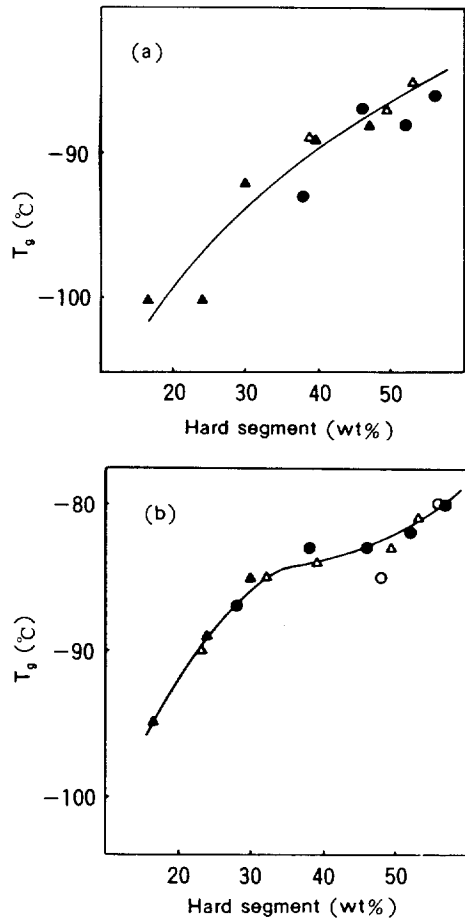


Fig. 5. T_g of (a) quenched(340°C/min) and (b) slowly cooled (20°C/min) PU elastomer : (○) PTMG 1000, (●) PTMG 1500, (△) PTMG 2000, (▲) PTMG 3000.

-150°C까지 급냉한 다음, 20°C/min로 승온시키면서 관찰한 soft segment의 저온 결정화 온도(T_{cc})와 T_g 와의 차이를 Fig. 6에 도시하였다. PTMG의 분자량이 1000, 1500, 2000인 경우와 PTMG의 분자량이 3000인 경우 중에서 hard segment의 함량이 적은 경우 뚜렷한 결정화 피크가 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 PTMG의 분자량이 작은 경우 soft segment 상 중에 포함된 hard segment의 양이 많이 soft segment의 결정화가 크게 지연됨에 따른 것으로 생각된다. 한편, PTMG의 분자량이 3000인 경우, hard segment의 함량이 적은 경우 뚜렷한 T_{cc} 가 관찰되지

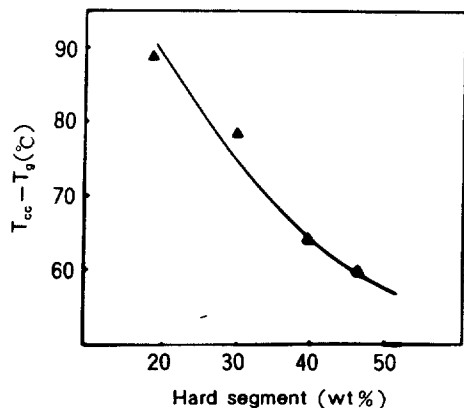


Fig. 6. $T_{cc} - T_g$ of soft segment in PU elastomer from PTMG 3000.

않으며, hard segment의 함량이 증가할수록 결정화에 필요한 T_g 로부터의 overheating 정도 ($T_{cc} - T_g$)가 감소하는 경향을 보이는 것은¹⁴ 급냉된 시료가 승온 중 상분리를 일으키고자 하는 기동력이 soft segment의 결정화를 촉진시키는 힘으로 작용함에 의한 것으로 생각된다.

적외선 분광 분석

PU 탄성체 내에서 hard segment의 함량이 증가함에 따른 수소 결합 정도의 변화를 알아 보기 위해 분자량이 2000인 PTMG를 사용하여 합성한 5종류의 PU 탄성체의 1650~1750 cm^{-1} 에서 확대한 IR spectra를 Fig. 7에 도시하였다. (a)에서 (e)로 갈수록, 즉 hard segment의 함량이 많을수록, 1732 cm^{-1} 에서의 우레탄기의 비수소결합 C=O stretching 피크가 감소하고 1705 cm^{-1} 에서의 수소결합 C=O stretching의 피크가 증가함을 볼 수 있다. 이러한 현상은 분자량이 1000, 1500, 3000인 PTMG를 사용한 경우에서도 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 PU 탄성체 내에서 hard segment의 함량이 증가함에 따라 상분리 정도가 증가하여^{13, 17} 우레탄기의 수소결합이 증가함을 나타내 준다. 한편, Fig. 8에는 hard segment의 함량은 일정하고 PTMG의 분자량을 1000, 1500, 2000 그리고 3000으로 변화시킨 IR spectra를 도시하였다. (a)에서 (d)로 갈수록, 즉 PTMG의 분자량이 증가할수록 1732 cm^{-1} 에서의 비수소결합

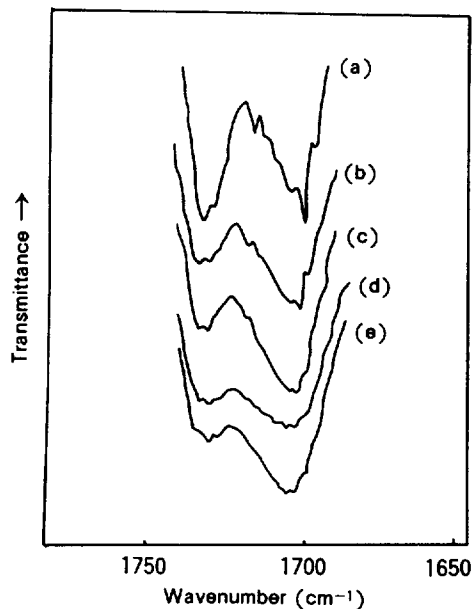


Fig. 7. FT-IR spectra of (a) PU-2-23, (b) PU-2-32, (c) PU-2-39, (d) PU-2-49, and (e) PU-2-53.

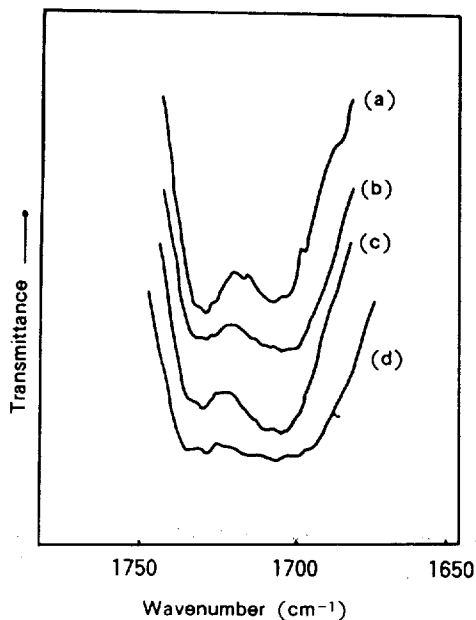


Fig. 8. FT-IR spectra of (a) PU-1-48, (b) PU-1.5-46, (c) PU-2-49, and (d) PU-3-47.

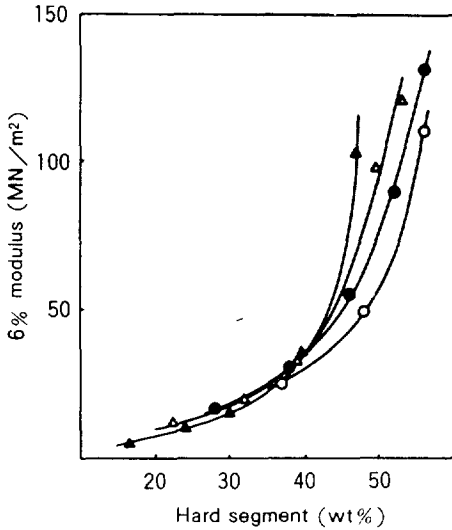


Fig. 9. 6% modulus of PU elastomer : (○) PTMG 1000, (●) PTMG 1500, (△) PTMG 2000, (▲) PTMG 3000.

C=O stretching 피크는 감소하고 1705 cm^{-1} 에서의 수소결합 C=O stretching 피크는 증가함을 볼 수 있다. 이러한 경향은 PU 탄성체 내의 soft segment의 분자량이 증가하는 경우 상분리가 증가해 우레탄기의 C=O 중 수소결합된 hard segment 상에 존재하는 양이 증가하기 때문으로 생각된다.^{18,19}

강신도

Fig. 9에 6% 인장 탄성계수를 도시 하였는데, hard segment의 함량이 증가함에 따라 탄성계수가 증가하고, 탄성계수가 증가하는 정도가 PTMG의 분자량이 클수록 크게 나타남을 볼 수 있다. Aromaticity가 큰 hard segment의 함량이 증가함에 따라 사슬의 강직성이 증가하여 탄성계수가 증가하는 것은 예측된 바이며, PTMG의 분자량이 클수록 탄성계수가 크게 증가하는 것은 상분리가 커져 hard segment의 결정화도가 증가함에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 10에 파괴점에서의 인장강도를 나타내었는데, 6% 탄성계수에서와 같이 hard segment의 함량이 증가함에 따라 인장강도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 PTMG의 분자량의 영향은 뚜렷하

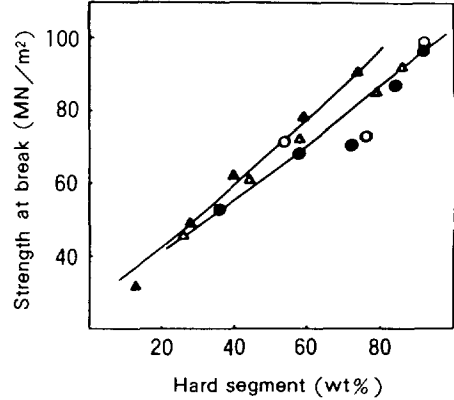


Fig. 10. Strength at break of PU elastomer : (○) PTMG 1000, (●) PTMG 1500, (△) PTMG 2000, (▲) PTMG 3000.

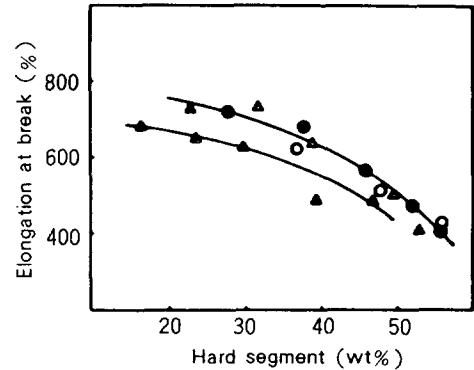


Fig. 11. Elongation at break of PU elastomer : (○) PTMG 1000, (●) PTMG 1500, (△) PTMG 2000, (▲) PTMG 3000.

지 않아 PTMG의 분자량이 1000, 1500, 2000인 경우는 인장강도가 비슷하게 나타났고, 3000인 경우만이 보다 조금 높게 나타났다.

Fig. 11에는 파괴점에서의 신도를 나타내었는데, 전체적으로 Fig. 10과 반대의 경향을 보이고 있다. 즉 hard segment의 함량이 많을수록 신도가 작게 나타나고, PTMG의 분자량이 3000인 경우 신도가 작게 나타남을 볼 수 있다.

결 론

PTMG, MDI 그리고 BD를 사용하여 중합한 PU 탄성체의 경우 사용한 PTMG의 분자량이 클수록 hard segment와 soft segment의 상분리 정도가 큼을 열적 성질, 적외선 분광분석, 강신도 거동에서 관찰할 수 있었다. 각 segment의 결정화도는 상대편 segment의 함량이 증가함에 따라 감소하나, 결정화 속도는 오히려 증가하였다.

참 고 문 헌

1. P. Patel, M. Patel, and B. P. Suthar, *Angew. Makromol. Chem.*, **156**, 29 (1988).
2. S. Yamashiro, *Kobunshi Ronbunshu*, **45**, 535 (1988).
3. J. M. G. Cowie and H. H. Wu, *Polymer*, **29**, 934 (1988).
4. T. A. Speckhard, G. V. Strate, P. E. Gibson, and S. L. Cooper, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 337 (1983).
5. J. T. Koberstein and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, **21**, 1439 (1983).
6. W. Nierzwicki and M. Rutkowska, *Polym. Commun.*, **27**, 327 (1986).
7. B. Bengtson, C. Feger, W. J. MacKnight, and N. S. Schneider, *Polymer*, **26**, 895 (1985).
8. N. S. Schneider and C. S. Paik Sung, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 73 (1977).
9. C. S. Paik Sung, C. B. Hu, and C. S. Wu, *Macromolecules*, **13**, 111 (1980).
10. A. Takahara, J. Tashita, T. Kajiyama, M. Takayanagi, and W. J. MacKnight, *Polymer*, **26**, 987 (1985).
11. X. D. Feng, Y. H. Sun, and K. Y. Qiu, *Makromol. Chem.*, **186**, 1533 (1985).
12. D. Russell, *Urethane Technology*, June/July, 19 (1989).
13. C. B. Wang and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **16**, 775 (1983).
14. T. O. Ahn, J. H. Kim, and H. M. Jeong, *J. Kor. Chem. Soc.*, **32**, 276 (1988).
15. T. O. Ahn and H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **10**, 245 (1986).
16. Y. Camberlin and J. P. Pascault, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, **22**, 1835 (1984).
17. A. W. McLennaghan and R. A. Pethrick, *Eur. Polym. J.*, **24**, 1063 (1988).
18. C. M. Brunette, S. L. Hsu, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **15**, 71 (1982).
19. J. T. Koberstein, I. Gancarz, and T. C. Clarke, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, **24**, 2487 (1986).