

4,4'-Diphenylmethane Diisocyanate (MDI)와 폴리에스테르 폴리올로부터 합성된 폴리우레탄의 모폴로지와 열적 성질에 관한 연구

정현철 · 강성중 · 김우년^{*} · 김상범^{**} · 이영범 · 홍성호^{***}

고려대학교 화학공학과^{*}

경기대학교 화학공학과^{**}

한국가스공사 연구개발원^{***}

(1998년 3월 16일 접수, 1998년 4월 1일 채택)

Studies on the Morphology and Thermal Properties of the Polyurethane Synthesized from 4,4'-Diphenylmethane Diisocyanate (MDI) and Polyester Polyol

Hyun Chul Jung · Sung Joong Kang · Woo Nyon Kim^{*} · Sang Bum Kim^{**} ·
Yeong Beom Lee and Seong Ho Hong^{***}

^{*}Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

^{**}Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-701, Korea

^{***}Korea Gas Corporation, R & D Center, Ansan-city 425-150, Korea

(Received 16 March 1998; accepted 1 April 1998)

요 약

4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)와 폴리에스테르 폴리올 그리고 1,4-butane diol로부터 폴리우레탄을 제조하고 모폴로지와 열적 특성에 대하여 연구하였다. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)를 이용한 폴리우레탄의 모폴로지 관찰에서 수소 결합된 N-H 피크와 C=O 피크는 폴리우레탄에서 하드 세그먼트(hard segment)의 함량이 증가할수록 낮은 주파수대로 전이되어 수소 결합이 증가함을 알 수 있었다. 시차 주사 열 분석기(DSC)를 이용한 열적 특성에 대한 연구에서 폴리우레탄의 유리전이온도(T_g)는 하드 세그먼트의 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 또한 소프트 세그먼트(soft segment)의 T_g 는 관찰할 수 없었으며 이로부터 본 연구에서 제조된 폴리우레탄은 MDI의 높은 작용기로 인하여 화학 결합에 의한 경화 반응으로 균일한 망상구조를 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한 DSC로부터 관측된 폴리우레탄의 T_g 는 Fox 식으로부터 예측된 T_g 와 큰 차이를 나타냈으며, 이는 경화 반응으로 인하여 폴리우레탄 사슬의 운동성이 제약되기 때문으로 생각된다. 동적 기계적 열분석(DMTA)에서도 소프트 세그먼트의 전이온도는 관찰되지 않았으며 이로부터 본 연구에서 제조된 폴리우레탄에서 하나의 상을 갖는 모폴로지를 확인할 수 있었다.

Abstract - Morphology and thermal properties of polyurethane synthesized from 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), polyester polyol, and 1,4-butane diol are investigated using fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimeter (DSC), and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). From the

FT-IR study, it is found that the stretching peaks of hydrogen bonded N-H and C=O are shifted to the low frequencies with the increase of hard segment content of the polyurethanes. The shift of the stretching peaks of hydrogen bonded N-H and C=O indicates that the degree of hydrogen bonding is increased. From the DSC study, it appears that the glass transition temperature (T_g) of the polyurethanes is increased with the increase of the hard segment content. Also, it is found that the polyurethanes investigated in this study have the homogeneous network structure due to the high functionality of the MDI. From the DMTA study, transition of the soft segment was not found. Therefore it is concluded that the polyurethanes investigated in this study have the one-phase morphology which is consistent with the DSC results.

Key words : Polyurethane, Morphology, Glass transition temperature, Crosslinking, Hard segment, Soft segment, Hydrogen bonding.

1. 서 론

폴리우레탄(polyurethane)은 디이소시아네이트(diisocyanate)와 폴리올(polyol)로부터 제조된다. 디이소시아네이트는 toluene diisocyanate (TDI)나 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) 등이 널리 이용되나 폴리올은 분자구조, 분자량, 작용기(functionality)에 따라 다양한 종류가 사용되고 있으며 폴리우레탄의 물성에 있어서 가장 직접적인 영향을 미친다[1]. 사용되는 원료물질에 따라 접착제, 도료 등에서 금속에 비견하는 강도를 지닌 폴리우레탄까지 제조할 수 있으며 특히 CFC, H₂O, CO₂ 등을 이용하여 발포된 경질 폴리우레탄 폼(foam)은 뛰어난 강도와 낮은 열전도도로 인하여 건축 내장재에서 액화 천연가스(LNG) 저장탱크용 단열재에 이르기까지 가장 효율적인 단열재로서 널리 사용되고 있다[2]. 이러한 폴리우레탄 폼의 물성은 발포이전의 폴리우레탄의 물성과 발포에 따른 폼의 밀도에 큰 영향을 받으며 최근에는 폴리우레탄의 물성 변화와 이의 발포를 통해 제조한 폴리우레탄 폼의 물성 변화를 연관시키고자 하는 노력이 이루어 지고 있다[1,2]. 폴리우레탄은 디이소시아네이트와 폴리올 이외에 사슬 연장제(chain extender)로서 저분자량의 디올(diol) 혹은 디아민(diamine) 등을 첨가하여 제조되고 있다. 이러한 사슬 연장제의 사용시 폴리올은 소프트 세그먼트(soft segment)를 구성하고 디이소시아네이트와 사슬 연장제는 하드 세그먼트(hard segment)를 구성하며 이들 세그먼트의 열역학적 특성에 따라 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트의 혼합 혹은 분리가 일어나게 되며 이에 따른 분절 구조(segmented structure)의 변화에 대한 연구결과가 보고되고 있다[3-5]. Camberlin과 Pascault[3]

는 시차 주사 열분석기(DSC)를 이용하여 분절 구조를 갖는 폴리우레탄의 상분리 정도를 측정하는 방법을 제안한 바 있으며 Vilensky와 Lipatov[4]는 고분자 블렌드에 있어서 성분 고분자들의 상용성(miscibility)을 나타내는 고분자-고분자 상호작용계수와 상분리 정도와의 상관관계에 대하여 고찰한 바 있다. 이러한 분절 구조를 갖는 폴리우레탄에 있어서 디이소시아네이트와 폴리올의 분자 구조 및 작용기에 따라 세그먼트간의 화학 결합에 의한 화학적 경화 반응 및 수소 결합에 따른 물리적 경화 반응은 폴리우레탄의 물성에 큰 영향을 미치므로 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[5,6]. Kontou 등[5]은 디이소시아네이트와 폴리올의 비에 따라 화학 결합 및 수소 결합의 변화를 fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)와 DSC를 이용하여 연구한 바 있다.

본 연구에서는 MDI와 폴리에스테르 폴리올, 그리고 사슬 연장제로서 1,4-butane diol (BD)을 사용하여 폴리우레탄을 제조하고 FT-IR, DSC, 그리고 동적 기계적 열분석(DMTA)을 통하여 수소 결합 및 화학 결합에 따른 모폴로지 및 열적 성질의 변화에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약

폴리우레탄 제조시에 사용한 디이소시아네이트는 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)로 BASF사의 제품이었으며 폴리올은 폴리에스테르 폴리올을 사용하였다. 사슬 연장제로는 1,4-butane diol (BD)을 사용하였고 촉매로는 triethylene diamine (TEDA)를 dipropylene glycol에 용해시켜 사용하였다. 본 연구에서

Table 1. Characteristics of the chemicals used in this study

Chemicals	Sample code	Functionality	Equivalent weight	Comments
4,4'-diphenylmethane diisocyanate	MDI	2.9	133.5	polymeric type
Polyester polyol	ES	2.0	175.0	polymerized from phthalic acid
1,4-butane diol	BD	2.0	45.1	chain extender

사용한 모든 시약은 액상으로 각각의 특성치를 Table 1에 나타내었다.

2.2. 폴리우레탄 합성

MDI, BD, 그리고 폴리올을 3000 rpm으로 교반하며 1분 30초간 혼합한 후 촉매를 투입하고 30초에서 1분간 추가로 교반하며 반응시켰다. 폴리올의 양은 질량 비로 100으로 고정하고 BD 및 MDI의 양을 변화시켜 폴리우레탄의 하드 세그먼트 함량을 변화시켰다. 하드 세그먼트의 함량은 하드 세그먼트를 구성하는 MDI와 BD의 무게와 전체 시료의 무게로부터 계산되었다. Table 2에 합성된 폴리우레탄의 조성 과 하드 세그먼트 함량을 나타내었다. Table 2에서 MDI와 폴리올, 그리고 BD로부터 제조한 폴리우레탄을 PU-XX로 약칭하였으며, XX는 하드 세그먼트의 함량을 나타낸다.

2.3. 분석

폴리우레탄에서 수소 결합의 변화를 관찰하기 위하여 FT-IR을 사용하였다. Perkin-Elmer사의 FT-IR Series 2000을 사용하여 4 cm⁻¹의 해상도로 시료당 100번씩 주사(scan)하였다. 합성한 폴리우레탄의 열적 특성을 관찰하기 위하여 DSC를 이용하였다. Perkin-Elmer사의 DSC 7을 이용하여 -70℃~200℃까지 분당 20K/min의 속도로 승온하였다. 또한 Rheometrics사의 advanced rheometric expansion system (ARES)를 이용하여 DMTA를 행하였다. 0.5%의 변형(strain)을 1 Hz의 속도로 가하여 -120℃에서 200℃까지 5K/min의 승온 속도로 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR을 이용한 모폴로지 연구

경화 반응(crosslinking)은 폴리우레탄의 물성을 변화시키는 중요한 인자중의 하나로서 수소

Table 2. Chemical composition and hard segment content for the polyurethanes synthesized from polyester polyol(ES), 1,4-butane diol(BD), & 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI)

Sample code ^a	Weight ratio	Hard segment content wt % (MDI + BD) ^b
	ES:BD:MDI	
PU-43	100:0:76	43
PU-54	100:10:106	54
PU-61	100:20:136	61
PU-66	100:30:165	66
PU-70	100:40:195	70
PU-73	100:50:224	73
PU-79	100:75:299	79
PU-83	100:100:373	83

^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.

결합에 의한 물리적 경화 반응과 2.0 이상의 작용기를 갖는 원료물질을 사용할 경우 화학 결합에 의한 화학적 경화 반응이 있다. 수소 결합은 폴리우레탄 내의 N-H 기와 C=O기 사이에서 일어나며 하드 세그먼트와 하드 세그먼트 사이에서 존재하나 폴리에테르 폴리올이나 폴리에스테르 폴리올과 같이 전자 주는 기(electron donating group)가 존재하는 폴리올의 경우에 있어서는 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트 사이에서도 존재할 수 있다[5]. 이러한 수소 결합을 연구하는데 있어서 FT-IR은 매우 강력한 수단이며 주로 3300 ~ 3500 cm⁻¹

사이의 N-H stretching 피크나 1700 ~ 1740 cm^{-1} 사이의 C=O stretching 피크를 관찰한다. 이들 피크는 수소 결합을 하지 않은 피크와 수소 결합을 한 피크가 분리됨으로서 수소 결합의 정도를 관찰할 수 있다[5,7-9]. Table 3에 기존에 보고되어진 N-H 피크와 C=O 피크를 나타내었다. 일반적으로 수소 결합이 발생하거나 그 정도가 심화될수록 FT-IR 피크는 낮은 주파수대로 전이(shift)되는 것으로 알려져 있다[5].

Table 3. Frequency of the N-H stretching and C=O stretching mode

Group	Wave number (cm^{-1})	
	non-hydrogen bonded	hydrogen bonded
N-H	3451 ^a	3342 ~ 3328 ^a
	3448 ~ 3440 ^b	3347 ~ 3300 ^b
	~ 3460 ^c	3260 ^c
C=O	1734 ~ 1731 ^c	1725 ~ 1715 ^c
	1740 ^d	1720 ~ 1720 ^d

^adata from reference [6].

^bdata from reference [7].

^cdata from reference [8].

^ddata from reference [9].

Figs. 1 ~ 2에 제조된 PU 시료의 N-H 피크와 C=O 피크를 각각 나타내었다. Fig. 1에서 PU의 N-H stretching 피크는 하드 세그먼트의 함량이 증가할수록 3321 cm^{-1} 에서 3316 cm^{-1} 로 전이되며 3400 cm^{-1} 부근에 shoulder가 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 이는 하드 세그먼트의 양이 증가할수록 폴리우레탄 분자 내에 수소 결합을 할 수 있는 N-H기와 C=O기는 증가하며 이에 따라 수소 결합이 증가하여 수소 결합한 N-H 피크가 낮은 주파수대로 전이하는 것으로 생각된다. 또한 3400 cm^{-1} 부근의 shoulder는 수소 결합하지 않은 N-H 피크로서 하드 세그먼트 함량이 낮은 PU-43의 경우 수소 결합한 N-H 피크와 수소 결합하지 않은 N-H 피크가 중첩(overlap)되어 있다가 하드 세그먼트의 함량 증가에 따른 수소 결합의 증가로 수소 결합한 N-H 피크가 낮은 주파수대로 전이함에 따라 나타나는 것으로 생각된다. 수소 결합하지 않은 N-H 피크는 그 위치가

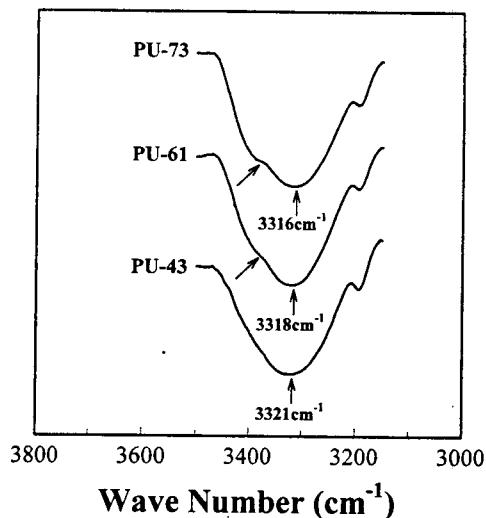


Fig. 1. FT-IR spectra of the N-H stretching region of the polyurethans synthesized from polyester polyol (ES), BD and MDI.

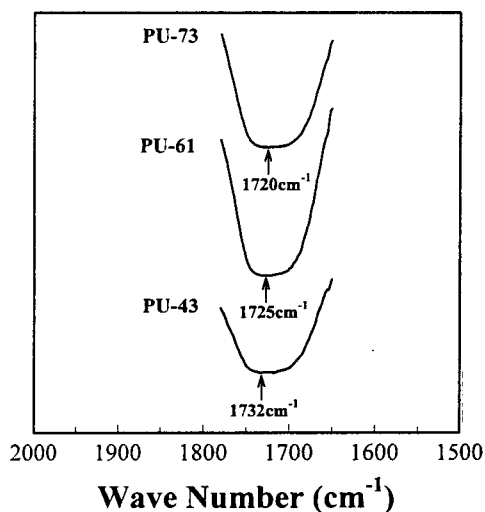


Fig. 2. FT-IR spectra of the C=O stretching region of the polyurethans synthesized from polyester polyol (ES), BD and MDI.

하드 세그먼트의 함량에 관계없이 일정하였다. 이러한 수소 결합의 증가에 따른 피크의 전이 는 Fig. 2에 나타낸 PU의 C=O stretching 피크에서도 확인할 수 있다. C=O 피크 역시 수소 결합한 피크와 수소 결합하지 않은 피크가 중첩되어 완만한 형태로 존재하나 피크 위치는 PU-43의 경우 1732 cm^{-1} 에서 PU-73의 경우 1720 cm^{-1} 로 전이되는 것을 관찰할 수 있다.

3.2. DSC를 이용한 열적 특성 연구

DSC를 이용하여 폴리올과 폴리우레탄의 열적 성질을 연구하였다. 본 연구에서 사용한 폴리에스테르 폴리올의 유리전이온도(T_g)는 DSC로부터 -51.8°C 로 관찰되었으며 MDI와 BD로만 이루어진 하드 세그먼트 함량이 100%인 폴리우레탄은 T_g 가 142.5°C 로 나타났다. 폴리에스테르 폴리올과 MDI, 그리고 BD로부터 합성된 폴리우레탄의 T_g 는 $75.9^\circ\text{C} \sim 116.9^\circ\text{C}$ 로 결정되었으며 하드 세그먼트의 함량이 증가할수록 폴리우레탄의 T_g 는 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 3에 PU-54의 DSC thermogram을 나타내었다. Fig. 3에서 $-70^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 까지의 1st scan (Fig. 3(a))에서 59.8°C 와 82.9°C 의 두 개의 전이가 발견되었으며 1st scan 후 -70°C 로 냉각시킨 후 $-70^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 까지의 2nd scan (Fig. 3(b))에서는 59.8°C 의 전이가 사라지고 81.3°C 에서 하나의 T_g 만이 관찰되었다. Fig. 3(a)에서 두 개의 전이중 높은 온도에서 일어나는 전이는 폴리우레탄의 T_g 로서 Fig. 3(b)에서도 확인할 수 있다. 반면 Fig. 3(a)의 낮은 온도에서 일어나는 전이는 다소 불분명하나 사슬길이가 짧고 불안정한 폴리우레탄 사슬의 T_g 이며 1st scan중의 열처리 효과에 의하여 사라지는 것으로 생각된다. Brunette 등[9]은 TDI와 hydroxy-terminated polybutadiene (HTPBD), 그리고 BD를 사용한 폴리우레탄의 DMTA 분석에서 유사한 연구결과를 발표한 바 있다.

DSC의 열분석 결과, 상온 이하에서는 어떠한 전이도 발견되지 않았다. 이는 본 시스템에서 사용한 MDI가 2.9의 작용기를 갖으며 이로 인한 화학적 경화 반응에 의한 영향으로 생각된다. 작용기가 2.0인 디이소시아네이트와 폴리올을 사용할 경우는 하드 세그먼트간의 수소 결합이 폴리우레탄 사슬사이의 주 상호작용이 되며 이로 인하여 하드 세그먼트는 하드 세그먼트들로 이루어진 하드 도메인(hard domain)을 형성하고 소프트 세그먼트는 역시 소프트 세그먼트들로 이루어진 소프트 도메인(soft domain)을 형성하여 상분리(microphase separation)

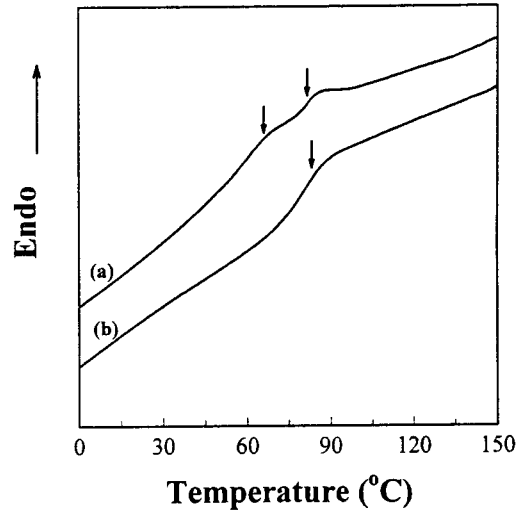


Fig. 3. DSC thermograms of the polyurethanes synthesized from polyester polyol (ES), BD and MDI: (a) 1st run curve; (b) 2nd run curve.

가 일어나게 된다. 이때 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트의 열역학적 상용성에 따라 하드 도메인과 소프트 도메인의 상혼합(phase mixing)이 부분적으로 일어나게 되며 이는 소프트 세그먼트의 T_g 증가 등으로부터 관찰할 수 있다. 수소 결합은 폴리우레탄의 이러한 불균일 모폴로지(inhomogeneous morphology)에 주 요인이 되는 것으로 알려져 있다. 반면에 화학 결합은 하드 도메인 형성을 방해하여 수소 결합에 비하여 균일한 망상구조(network)를 형성시키는 것으로 알려져 있다[3,5]. 따라서 본 연구에서 제조한 PU는 MDI의 높은 작용기로 인하여 균일한 망상구조를 가지는 것으로 생각된다. 다음에 논의될 DMTA에서도 전형적인 하나의 상을 나타내는 모폴로지를 확인할 수 있었다.

Fig. 4에 DSC로 관찰된 PU의 T_g 와 조성과의 관계식인 Fox 식[10]으로부터 계산된 PU의 T_g 를 나타내었다. Fox 식은 블록 공중합체나 상용성(miscibility)이 있는 고분자 블렌드의 T_g 를 예측하는 식으로서 널리 사용되고 있다.

$$\frac{1}{T_{g,b}} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (1)$$

(1) 식에서 $T_{g,b}$ 는 블록 공중합체 혹은 고분자

블렌드의 T_g 로서 여기서는 폴리우레탄의 유리전이온도를 나타내며 T_{g1} 과 T_{g2} 는 각각 성분 고분자 1과 2의 T_g 로서 본 연구에서는 소프트 세그먼트의 T_g 와 하드 세그먼트의 T_g 를 나타낸다. w_1 과 w_2 는 각각 성분 고분자 1과 2의 질량분율로서 여기서는 소프트 세그먼트와 하드 세그먼트의 유리전이온도를 나타낸다. 본 연구에서는 T_{g1} 은 폴리에스테르 폴리올의 T_g 인 -51.8°C 를 사용하였으며 T_{g2} 는 MDI와 BD만으로 제조된 폴리우레탄의 T_g 인 142.5°C 를 사용하였다. Fig. 4에서 DSC로부터 관측된 T_g 는 점선으로 표시된 Fox 식으로부터 예측된 값으로부터 큰 차이를 나타내는 것을 볼 수 있다. 있는 앞서 논의한 바와 같이 경화 반응에 의하여 폴리우레탄 사슬의 운동성이 크게 제약받는데 기인한 것으로 생각된다.

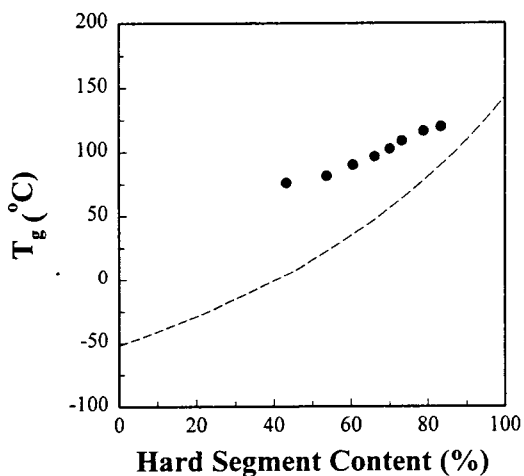


Fig. 4. T_g of the polyurethanes synthesized from polyester polyol (ES), BD and MDI: (•) observed by DSC; (---) calculated by using equation (1).

3.3. DMTA를 이용한 열적 특성 연구

Fig. 5에 PU-54의 DMTA thermogram을 나타내었다. Fig. 8에서 80°C 근방에서 storage modulus (G')의 감소와 loss modulus의 피크가 나타나는 전형적인 T_g 거동을 볼 수 있으며 이는 DSC로부터 결정된 T_g 인 81.3°C 와도 일치하는 결과이다. -80°C 근방에서 loss modulus의 약한 피크를 볼 수 있는데 이는 storage modulus는 변화가 없고 그 크기 또한 미약하며 폴리에스테르 폴리올의 T_g 는 -51.8°C 로 관

찰되었으므로 이는 폴리우레탄의 소프트 세그먼트의 T_g 는 아닌 것으로 생각된다. Wang과 Cooper [11]는 -125°C 에서 소프트 세그먼트의 local vibration에 의한 전이를 언급한 바 있으며, 본 연구에서 관찰된 -80°C 근방의 전이는 이러한 폴리우레탄 사슬의 부분 운동에 의한 β -transition으로 생각된다. 따라서 DMTA의 결과로부터 상분리에 의한 소프트 세그먼트의 T_g 는 관찰할 수 없었으며, 앞서 논의한 바와 같이 본 연구에서 제조한 폴리우레탄은 경화 반응에 의하여 하나의 상의 형태를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

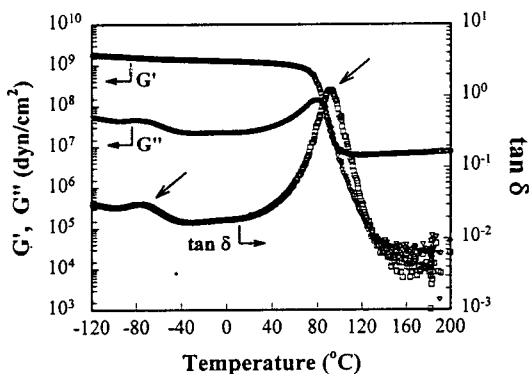


Fig. 5. DMTA thermogram of the PU-54.

4. 결 론

MDI, BD, 그리고 폴리에스테르 폴리올을 사용하여 폴리우레탄을 제조하고 FT-IR, DSC, DMTA 분석을 통하여 모폴로지와 열적 특성에 대하여 연구하였다. FT-IR을 이용한 모폴로지의 관찰에서 하드 세그먼트의 함량이 증가함에 따라 폴리우레탄의 N-H 피크는 3321 cm^{-1} 에서 3316 cm^{-1} 로, C=O 피크는 1732 cm^{-1} 에서 1720 cm^{-1} 로 전이하여 수소 결합이 증가함을 알 수 있었다.

DSC를 이용한 열분석에서 하나의 T_g 만을 관찰할 수 있었으며 이는 하드 세그먼트의 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 본 연구에서 제조한 PU에서 하나의 T_g 만이 관찰되는 것은 사용한 MDI가 2.9의 높은 작용기를 가짐으로서 경화 반응에 의하여 균일상의 망상구조 형태를 하고 있음을 알 수 있었다. DSC로부터 관찰된 T_g 는 Fox 식으로부터 예측된 T_g 와 큰 차이를 나타내며 이 역시 경화 반응에 의하여 폴리우레탄 사슬의 운동성이 저하됨에 따른 것임을 알 수 있었다.

DMTA 결과에서 소프트 세그먼트의 T_g 를 관찰할 수 없었으며 이는 DSC 결과와 일치하는 것으로서, 이로부터 본 연구에서 제조한 PU가 화학 결합에 의한 경화 반응으로 하나의 상을 나타내는 미세구조를 갖는 것을 알 수 있었다.

Nomeclatures

- $T_{g,b}$: glass transition temperature of the polyurethane [K]
 T_{g1} : glass transition temperature of the soft segment [K]
 T_{g2} : glass transition temperature of the hard segment [K]
 w_1 : weight fraction of soft segment in the polyurethane
 w_2 : weight fraction of hard segment in the polyurethane

참고문헌

1. Oertel, G., "Polyurethane Handbook", 2nd ed., Hanser Publisher, New York (1993).
2. Woods, G., "The ICI Polyurethanes Book", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1990).
3. Camberlin, Y. and Pascault, J., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 415(1983).
4. Vilensky, V.A. and Lipatov, Y.S., *Polymer*, **35**, 3069(1994).
5. Kontou, E., Spathis, G., Niaounakis, M., and Kefalas, V., *Colloid Polym. Sci.*, **268**, 636(1990).
6. Thomas, O., Priester, Jr., R.D., Hinze, K.J., and Latham, D.D., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **32**, 2155(1994).
7. Wang, F.C., Feve, M., Lam, T.M., and Pascault, J.P., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **32**, 1305(1994).
8. Xiu, Y., Zhang, Z., Wang, D., and Ying, S., *Polymer*, **33**, 1335(1992).
9. Brunetter, C.M., Hsu, S.L., Rossman, M., MacKnight, W.J., and Schneider, N.S., *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 668(1981).
10. Lee, H.S. and Kim, W.N., *Polymer*, **38**, 2657(1997).
11. Wang, C.B. and Cooper, S.L., *Macromolecules*, **16**, 775(1983).