

폴리우레탄 열가소성 탄성체의 내부구조 이해

이 태 연 · 이 한 섭 · 서 승 원

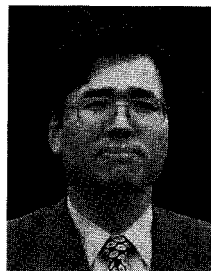
1. 서 론

탄성체를 크게 분류하여 보면 열경화성 탄성체 (thermosetting elastomer)와 열가소성 탄성체 (thermoplastic elastomer)로 나눌 수 있다. 잘 알려진 바와 같이 열경화성 탄성체는 분자간에 화학결합이 도입되어 3차원 망상구조를 형성하고 있으며 외부의 힘에 의하여 탄성체가 변형된 후에도 외부 변형력을 제거하면 분자간 화학결합에 의하여 영구 변형이 일어나지 않고 원래의 형태로 복귀하게 된다. 이와 달리 열가소성 탄성체는 분자간 화학결합이 아닌 물리적 결합에 의해 열경화성 탄성체의 가교점 역할을 하는 domain을 형성함으로써 탄성을 발현한다. 물리적 가교화는 상온과 같은 일반적인 사용조건 하에서는 안정된 구조를 유지하지만 변형이나 열에너지와 같은 외부의 힘이 가교역할을 하는 물리적 결합의 세기보다 크게 가해지면 결합의 형태가 불안정하게 되고 영구변형을 일으킬 수 있다. 그

러나 탄성 영역내에서 작용하는 외부의 힘이 제거되면 다시 원래의 구조로 회복되며 외부의 힘에 대하여 가역적인 성질을 나타낸다. 이러한 가역성으로 인하여 열가소성 탄성체는 반복하여 재사용이 가능하므로 매우 경제적인 물질이며 환경친화적인 물질이라 할 수 있다. 반면, 열경화성 탄성체는 열가소성 탄성체에 비하여 변형이나 열에 대한 내구성이 상대적으로 크다. 그러나 화학적 결합에 의하여 분자간 가교가 이루어지므로 한번 성형되면 영구적으로 그

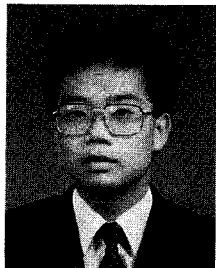
이한섭

1982 서울대학교 섬유공학과(학사)
 1985 North Carolina State University, Textile Chemistry(석사)
 1989 University of Massachusetts (Amherst), Polymer Science and Engineering(Ph. D)
 1989~ 미국 AT & T Bell 연구소, Technical Staff
 1990 IBM 연구소(Almaden, USA), Visiting Scientist
 1990~ 인하대학교 섬유공학과 교수
 현재



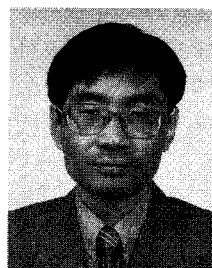
이태연

1993 인하대학교 섬유공학과(학사)
 1995 인하대학교 섬유공학과(석사)
 1998 (주)고합 섬유연구소 연구원
 1999~ 인하대학교 고분자 연구소
 현재 연구원



서승원

1978 서울대 섬유공학과(학사)
 1981 (주)효성
 1982 서울대 섬유공학과(석사)
 1989 서울대 섬유공학과(박사)
 1999~ (주)효성 섬유연구소 스판덱스
 현재 연구팀장



Structure of Polyurethane Thermoplastic Elastomer

인하대학교 섬유공학과(Tai Yeon Lee and Han Sup Lee, Dept. of Textile Eng. Inha University, 253, Younghyun-Dong, Nam-Gu, Incheon 402-751, Korea)

(주)효성 섬유연구소(Seo Seung Won, R&D Center for Fiber & Textile, Hyosung Co., 183, Hoge-Dong, Dongan-Ku, Anyang-Si, Kyonggido 431-080, Korea)

형태를 유지하게 되어 그 형태를 변화시킬 수 없을 뿐만 아니라 폐기 처분에도 많은 문제점을 지니고 있다. 또한 성형과정이 매우 복잡하고 어려우며 물성의 한계가 있어 그 사용범위가 국한된다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 열경화성 탄성체의 대체 물질이 요구되었고 열가소성 탄성체의 개발은 꾸준히 지속되었으며 그 중 가장 대표적인 물질로서 폴리우레탄(PU)에 대한 관심과 연구가 활발히 진행되었다.¹⁻⁴

PU은 1937년 독일의 Otto Bayer와 공동 연구자들에 의해 개발된 이후 지금까지 꾸준한 연구, 개발을 통해 탄성체의 대명사로 자리잡았다. Otto Bayer 등은 처음 diisocyanate의 반응을 연구하는 과정에서 diamine과의 반응을 통해 최초로 urethane을 합성하였으며 계속적인 연구를 통하여 플라스틱이나 섬유용 재료로 사용 가능한 PU의 합성에 성공하였다.¹ 이후 PU은 섬유용 재료로서 세상에 처음 알려지기 시작했으나 점차 많은 연구를 통하여 물리적 성질을 다양하게 변화시킬 수 있는 기술이 발달함에 따라 사용범위가 점차 넓어지기 시작했다. PU의 성질은 이 물질을 구성하는 각 component의 화학구조와 함량비의 변화에 따라 매우 민감하게 변화한다. 표 1은 PU의 응용분야를 개괄적으로 나타내었다. 표 1에 나타난 바와 같이 PU은 섬유용 재료로부터 접착제, 배관자제 등의 엔지니어링 플라스틱까지 다양한 분야에 사용되고 있으며² PU의 화학구조의 변화는 다른 고분자들과 같이 다양하게 시도될 수 있지만 그 내부구조나 물성의 변화 정도는 다른 고분자 물질에 비하여 매우 미묘한 수준에서부터 다른 고분자 물질에서 기대할 수 없는 수준까지 크게 나타나게 된다. 이러한 점이 PU이 광범위한 사용분야를 가진 물질로서 오늘날 크게 부각된 장점의 하나이며 많은 연구자들에게 지속적인 연구분야로서의 역할을 제공하는 이유가 되고 있다.

PU은 경직한 분자쇄인 hard segment(HS)와 유연한 구조의 soft segment(SS)로 이루어진 segmented block copolymer로서 각 segment는 서로 열역학적 불친화성에 의하여 상분리 현상을 일으켜 각각 hard domain(HD)와 soft domain(SD)을 형성한다.¹⁻⁶ 따라서 PU의 내부구조 이해와 물성의 예측은 우선 PU의 분자쇄를 이루고 있는 HS와 SS의 구조 파악으로부터 시작되며 PU의 내부구조는 상분리 과정에 의해 형성되므로 HS와 SS의 구조나 함량 및 기타 조건에 따른 상분리 거동을 이해하는 것

표 1. Application of PU

PU 제품	최종 용도에
도료, 피복제	각종 도장품, 합성 및 인공피혁(가방, 장갑, 혁대, 구지용불 등)
접착제, 접합제	목재 chip board, 적층 film, 자기 테이프, 비닐레자용 film 등
Elastomer	Roller, 구두창, 콘베이어벨트, 테니스 코트, 육상용 트랙 등
연질, 반경질 foam	자동차 부품(의자, 범퍼, 계기판), 매트리스, 응집세트, 의자용 쿠션 등
경질 foam	합성목재, 냉장고, 건축 및 배관단열재, 콘테이너 등

이 필수 요소이다. 또한 상분리에 의해 형성된 각 domain의 구조는 전체 내부구조 및 모폴로지를 결정하며 PU의 최종물성이 가장 큰 영향을 미친다. 따라서 PU의 내부구조를 이해하기 위해서는 작은 범위의 segment 관찰에서부터 거시적인 관점에서 domain 구조의 이해가 수반되어야 한다. 이외에도 PU의 가장 대표적인 특성인 탄성을 이해하기 위해서는 변형에 따른 내부구조의 변화를 면밀히 관찰할 필요가 있다. 특히 이들 인자들이 서로 복합적으로 작용할 경우 내부구조의 변화의 예측은 보다 심도 깊은 연구가 동반될 때 이해가 가능하다.

상기 서술한 여러 인자들에 대한 구조 관찰은 PU의 내부구조 이해에 반드시 필요한 연구 분야이다. 이러한 내부구조의 이해가 선행되어야만 원하는 내부구조를 가진 PU의 설계가 가능하며 이로부터 발현되는 물성의 예측이 이루어질 수 있다. 본고에서 저자는 주로 선형 분자쇄를 갖는 열가소성 탄성체인 PU의 내부구조에 대한 전반적인 이해를 돕기 위하여 기초적이며 서로 다른 정보를 제공하는 분석방법들을 제시하고 이들로부터 내부구조의 해석과 함께 본 연구실의 연구결과를 바탕으로 몇가지 기본적인 연구결과를 소개하고자 한다.

2. 폴리우레탄의 화학구조와 반응

PU은 고분자사슬 내에 urethane기를 갖거나 urethane과 urea기를 동시에 포함하는 고분자 물질을 총칭한다. Urethane기(-NH-CO-O-)는 isocyanate기(-N=C=O)와 hydroxyl기(-OH) 사이의 반응을 통하여 생성되며 urea기(-NH-CO-NH-)는

isocyanate기와 amine기(-NH₂)의 반응을 통하여 생성된다. PU이란 위의 화학반응을 통하여 생성된 urethane 또는 urea기를 포함하는 모든 고분자 물질을 총칭한다.¹⁻⁴

2.1 폴리우레탄의 중합

열가소성 탄성체인 PU의 반응은 활성수소를 가진 화합물과 isocyanate기간의 수소이동중합에 의해 진행된다.^{1,2,4,7} PU의 중합에 사용되는 단량체는 HS를 형성하는 isocyanate 및 활성수소를 갖는 저분자 diol(또는 diamine)과 SS로서 hydroxy terminated ether 또는 ester polyol이 사용된다. 중합 단량체는 대부분 이관능성 구조를 갖는데 이는 열가소성 탄성체의 경우 분자사슬의 선형성이 요구되기 때문이며 이들의 화학양론을 정확히 조절하는 것은 고분자량의 중합체를 형성시키는데 매우 중요하다.^{1,4,7} PU은 중합 이전에 각각의 용도에 맞는 물성을 부여하기 위해서 segment의 함량비를 조절하여야 하며 상기 3가지 물질의 상대적 반응 물비를 조정함으로써 이루어진다. HS 함량을 증가시키는 방법으로는 동일한 분자량의 SS를 사용하고 diisocyanate와 사슬연장자(저분자 diol 또는 diamine)의 상대적 물비를 증가시키거나 반대로 diisocyanate와 사슬연장자의 물비를 동일하게 유지하고 SS의 분자량을 감소시키는 방법이 있다. 이 두 가지 방법은 모두 HS의 함량을 증가시키지만 최종 중합생성물의 구조는 크게 변화하므로 처음 중합물을 설계할 때 구성물질의 상대적 물비에 대한 면밀한 검토가 필요하다.

PU의 중합은 모든 구성성분을 동시에 투입하여 반응을 진행시키는 1단계 중합법과 2단계에 걸쳐

반응을 진행시키는 2단계 중합법이 있다.^{1,2,4,7} 2단계 중합법은 우선 과량의 diisocyanate와 polyol을 반응시켜 양 말단이 isocyanate기로 end-capping된 prepolymer를 형성시키고 2단계로서 저분자 diol(또는 diamine)로 중합도를 높이는 사슬연장반응에 의해 중합이 완료된다. 이 두가지 반응은 용매 존재 하 또는 용매를 사용하지 않은 계에서 진행될 수 있다. 2단계 중합법은 1단계 중합법에 비하여 보다 규칙적인 구조를 얻는데 용이하여 branch나 가교결합과 같은 부 반응이 적게 일어나며 중합계의 조절이 용이하다.^{1,4,7-10} 따라서 열가소성 탄성체와 같이 분자사슬의 선형성이나 규칙성이 요구되는 용도의 PU은 2단계 중합법으로 제조하며 중합계의 조절을 더욱 용이하게 하기 위하여 용매를 사용하여 중합이 이루어진다.

2.2 중합 단량체의 역할

PU은 segmented block copolymer로서 diisocyanate와 diol(또는 diamine)의 연결에 의해 형성된 경직된 구조의 HS와 ether나 ester type polyol로 이루어진 유연한 구조의 SS로 구성된다. **그림 1**은 diisocyanate로서 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate) (MDI), 사슬연장체로서 1,4-butanediol (BD)와 ethylene diamine (EDA), 그리고 poly(tetramethylene oxide) (PTMG)를 polyol로 사용하여 중합한 PU과 PUU(PolyUrethaneUrea)의 구조식을 보여준다. **그림 1**에서 HS는 m=1일 때 최소의 길이를 가진다. HS는 반응 물비에 의해 그 길이를 증가시킬 수 있고 polyol에 의해 서로 연결된 구조를 갖는다. 또한 사슬연장체의 구조가 변화함에

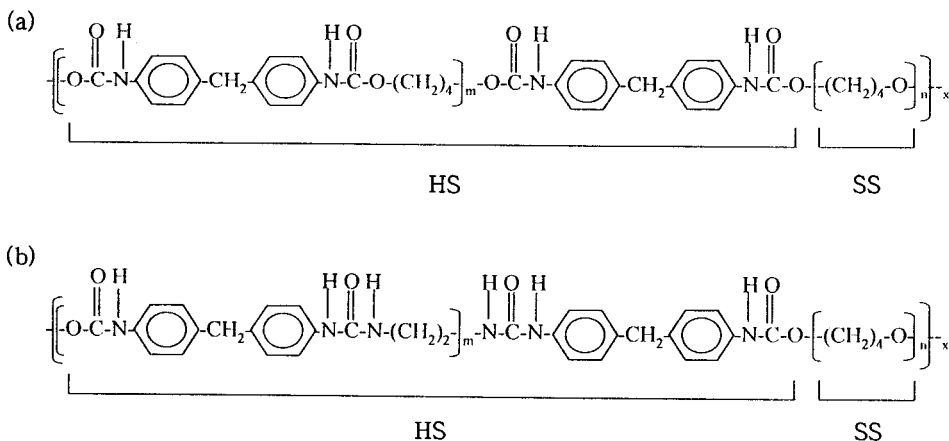


그림 1. Chemical structures of PU & PUU. (a) PU; MDI/BD/PTMO and (b) PUU; MDI/EDA/PTMO.

따라 HS내에 각각 urethane기와 urea기가 형성됨을 알 수 있다. 각 segment의 구조는 이를 이루는 중합 단량체의 구조와 반응몰비, 그리고 분자량에 의해 변화하는데 PU의 구조형성과 물성특성에 각기 독특한 역할을 담당하므로 용도에 맞는 구조와 물성을 갖는 PU을 설계하기 위해서는 HS와 SS의 구조를 조절하여야 한다.

PU의 중합에 사용되는 diisocyanate의 구조는 크게 방향족과 지방족, 그리고 선형과 비선형 구조로 나누어질 수 있다.^{1,2,11} Diisocyanate가 방향족 링을 포함할 경우 지방족 diisocyanate에 비하여 상호간 응집에너지가 크며, 선형구조를 가질 경우 HS의 충진이 용이하여 잘 발달된 구조의 HD를 형성하므로 상분리도가 높고 modulus와 탄성이 증가한다. 사슬연장제는 주로 저분자량의 diol이나 diamine이 사용되는데 diamine 사슬연장제를 사용하면 HS내에 urea기가 형성되며 diol을 사용하면 urethane기가 형성된다. HS내에 urea기가 형성되면 urethane기에 비하여 HS간의 응집력과 수소결합 세기가 커지므로 물리적 가교결합이 견고해지고 열적, 기계적 물성이 증가하게 된다.¹⁻⁴ Diisocyanate와 사슬연장제는 모두 HS를 이루는 요소로서 일반적으로 두 물질 모두 분자내에 짝수개의 탄소를 포함한다. 탄소수가 홀수일 경우 HS의 직선성이 떨어져 domain을 형성할 때 규칙성을 저하시킨다.^{1,4,7} SS를 이루는 polyol은 ether 또는 ester의 기본 구조를 가지며 사용온도 범위에서 결정화하지 않아야 하므로 일반적으로 600-3,000 g/mol 범위의 분자량을 가진다. Polyol의 분자량이 증가할수록 발현되는 신도가 증가하며 2차 전이 온도가 감소한다. 구조적으로는 ether type의 polyol을 사용할 경우 ester type보다 HS와의 친화성이 감소하므로 잘 발달된 상분리 구조를 형성하게 된다.¹⁻⁴

3. 폴리우레탄의 탄성발현의 이해

PU은 segmented block copolymer로서 HS와 SS의 ...ABABAB... 교호 공중합체이다. HS는 경직된 분자사슬로 구성되어 상온보다 높은 T_g 를 가지며 SS는 상온보다 낮은 T_g 를 갖는 유연한 분자사슬로 이루어진다. 이들 두 segment는 열역학적 불친화성으로 인하여 HS로 이루어지며 상호 물리적 결합을 갖는 HD과 SS로 이루어진 SD으로 미세 상

분리된 불균일계 구조를 형성한다. HD은 HS의 높은 T_g 로 인하여 상온에서 유리상태로 존재하며, 반면 SD은 SS의 T_g 가 상온보다 낮으므로 분자사슬의 움직임이 가능한 고무상태로 존재한다.¹⁻⁴ 이러한 미세 상분리된 구조의 PU이 변형되면 고무상의 SS는 응력 방향으로 펼쳐진 사슬형태로 배향하면서 변형이 일어나는 반면, 유리상태의 HD의 구조 변화는 거의 일어나지 않는다. 외부 변형력이 제거되면 PU은 다시 원래의 상태로 회복하는데 이는 펼쳐진 사슬형태의 SS가 엔트로피 효과에 의해 다시 무배향 상태로 회복하려는 힘이 작용하기 때문이다.

고무 탄성을 나타내는 기본조건을 살펴보면 분자사슬 상호간 미끄러짐을 방지할 수 있는 망상구조가 존재하며 HD의 용점이 높고 SS의 T_g 가 낮으며 고무 탄성영역이 사용온도의 범위에 있어야 한다. PU의 경우는 HS간 수소결합 등의 물리적 가교결합에 의해 형성되어 높은 용점을 갖는 HD과 낮은 T_g 를 갖는 SS로 인해 고무탄성을 발현하는 사용온도 범위가 넓고 안정한 HD이 고분자 사슬간 미끄러짐을 방지하며 엔트로피 효과에 의한 SS의 회복으로 탄성성질이 나타나는 것이다. 그러나 이러한 탄성은 order-disorder 전이점 이하에서 나타나며 이 전이점을 지나게 되면 HD이 열에 의해 붕괴되므로 탄성을 발현하지 못하게 된다.

4. 폴리우레탄의 내부구조

PU의 내부구조는 상분리된 서로 다른 두 상이 상호 연결된 구조로 이루어져 있기 때문에 homopolymer에 비하여 매우 복잡하며 내부구조의 변화를 야기시키는 인자가 많고 이들 인자에 대한 구조 변화가 매우 민감하다. PU은 중합 단량체의 화학구조와 조성, 각 segment 길이 등 1차적인 구조인자에 관한 정보로부터 대략적인 구조와 물성을 예측할 수 있지만 정확한 구조의 이해는 보다 세밀한 연구가 요구된다. 특히 PU의 구조는 상분리 과정을 통하여 형성되므로 상분리 거동을 이해하려는 연구는 PU의 구조이해에 많은 도움을 줄 수 있다. 이에 관한 연구는 실제적으로 많은 연구자들의 관심분야였으며 HS 구조 및 함량에 따른 상분리 구조의 변화와 상분리 거동, SS 구조에 따른 상분리도 변화,^{1,4,6,12-14} 열처리 온도에 따른 상분리 거동 및 속도론,^{1,4,6,13,15,16} 사슬연장제 구조에 따른 상분리도 변화^{1,4,7,8,17} 등 지금까지

많은 연구결과가 발표되었다. 상분리 거동에 관한 연구와 함께 PU의 내부구조를 정확히 이해하기 위해서는 각 상을 이루는 domain의 구조를 관찰하여야 한다. 각 segment의 구조나 함량 등이 PU의 내부구조를 결정하는 기본적인 인자들이지만 외부의 열이나 응력에 대하여 나타나는 주요 물성은 이들이 형성하는 두 domain의 구조특성에 더 큰 지배를 받는다. Domain의 구조는 segment 구조나 함량 등의 인자들을 포함하여 상분리 정도에 의해 최종적으로 결정되며 전체 모폴로지나 탄성, 기계적 물성 및 열적 안정성 등을 결정하는 가장 중요한 요소이다.

4.1 폴리우레탄의 상분리 거동

PU은 HS와 SS의 열역학적 불친화성으로 인하여 미세 상분리된 구조를 형성하므로 상분리 과정을 통하여 형성된 각 domain과 두 domain간의 계면구조에 의해 전체구조와 모폴로지가 결정된다. PU의 상분리 구조는 이상적으로 HD와 SD이 각각 HS와 SS만으로 이루어져야 하며 두 domain이 이루는 계면이 최소의 면적을 가질 경우 기대되는 최고치의 물성을 나타낼 수 있다. 그러나 PU은 이상적인 상분리 구조를 형성하기 힘들며 각 domain이나 계면에서 일부 두 상이 혼합되어 존재하는 구조를 갖는다. 이러한 구조는 PU의 물성을 저하시키는 주요 원인으로 작용한다. 따라서 원하는 물성과 상분리 구조를 부여하기 위해서는 상분리 현상이 어떤 구조적 인자와 외부조건에 의하여 영향을 받으며 이들 인자가 상분리 구조를 어떻게 변화시키는지 이해할 필요가 있다. 상분리 거동에 영향을 미치는 주요 인자는 HS의 함량과 구조,^{1,2,4,6,12-16,18,19} SS의 구조,^{1,2,7,8} 열처리 조건^{1,4,6,11,15,16,20-23} 등이며 이에 따른 구조변화의 관찰은 여러 분석방법에 의해 측정 가능하다.

4.1.1 Segment 함량에 따른 상분리 구조변화

그림 2는 HS 함량에 따른 PU의 상분리 구조변화 model을 제시하고 있다. 그림 2에 나타난 바와 같이 HS의 함량이 변화하면 전체적인 내부구조 모폴로지가 변화한다. HS의 함량이 적을 경우 SS가 연속상을 이루어 matrix 역할을 하며 HS는 고립된 섬 모양의 작은 domain을 이룬다. HS의 함량이 증가하면 고립상의 HD 크기가 점차 증가하며 HD이 상호 연결된 구조로 상전환을 일으킨다.¹⁻⁴ 이러한 상전환은 PU의 물리적 성질에 민감하게 반영되는데 그림 3은 HS 함량에 따른 초기 modulus의 변화를 나타내고 있다. HS의 함량이 증가함에 따라 초기 modulus는 서서히 증가하며 특정 함량 이상이 되면

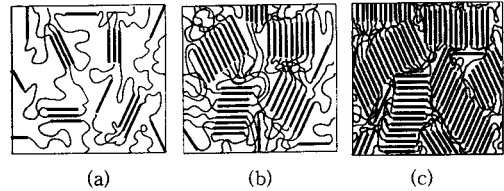


그림 2. Morphology of PUs with increasing HS content. (a) SS continuous phase, (b) Isolated lamella, and (c) HS continuous phase.

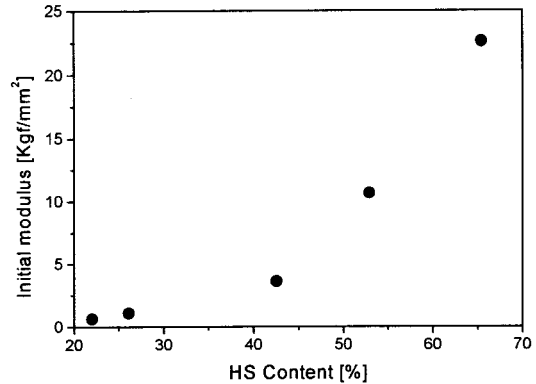


그림 3. Initial modulus vs HS content.

큰 증가 폭을 보이며 변화한다. PU은 SS가 연속상을 이룰 경우 외부 응력에 의해 변형될 때 고무상인 SS의 배향에 의해 초기 변형이 일어나므로 작은 크기의 응력으로도 변형이 가능하다. 그러나 HS 함량이 증가하면 초기 변형력에 의해 HD의 변형이 수반되며 상전환이 일어나 HD이 연속상을 이루게 되면 변형을 일으키기 위해 HD을 변형시켜야 하므로 초기 modulus는 급격히 증가한다. 이러한 해석은 SEM이나 TEM을 이용하면 직접 육안으로 확인 가능하지만 PU은 미세상을 이루며 두 상간의 contrast가 낮아 직접적인 관찰이 매우 어렵다. 그러나 소각 X-선 산란(SAXS) 실험을 이용하면 두 상간의 평균길이를 구할 수 있으며 이로부터 위의 해석을 증명할 수 있는 구조변화를 간접적으로 확인할 수 있다. 그림 4는 그림 3과 동일한 시료의 HS 함량과 두 상간 거리의 관계를 보여준다. 초기 modulus가 급격히 증가하는 부근에서 두 상간 거리의 변화경향이 역전됨을 알 수 있다. 즉 HS의 함량이 증가함에 따라 인접한 HD간 거리가 감소하며, 상전환이 일어나 HD이 연속상을 이루게 되면 고립상의 SD간 간격이 점차 증가되므로 반대의 경향을 보이는 것이다.

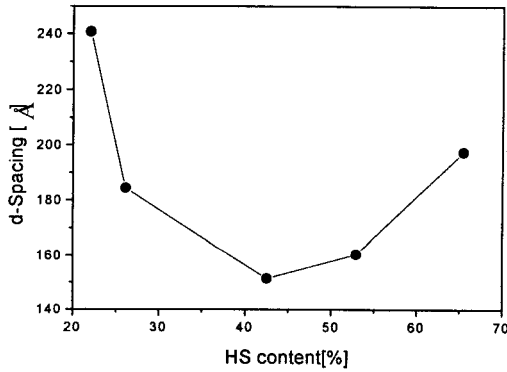


그림 4. d-spacing v.s. HS content.

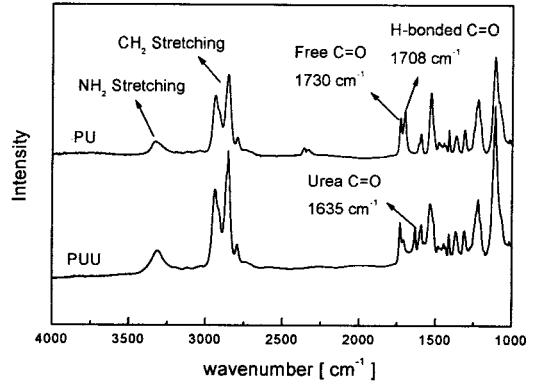


그림 6. FTIR spectra of PU & PUU.

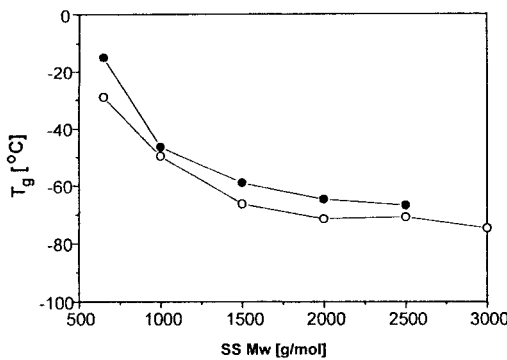


그림 5. SS T_g as a function of SS MW; (●) PU, (○) PUU.

Segment의 함량에 따른 상분리 구조의 변화는 거시적 morphology의 변화 이외에도 유리전이온도를 측정하거나 IR spectrum을 통하여 관찰하면 두 상의 상분리도를 이해할 수 있다.^{1,4,6,12,13,15,16,18} 그림 5는 PU과 PUU의 SS 분자량을 달리함으로써 HS 함량을 변화시킨 시료의 유리전이온도 변화를 나타낸다. SS의 분자량이 감소함에 따라 유리전이온도가 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 순수한 polyol의 유리전이온도는 약 -80 °C 내외로서 분자량에 따라 큰 차이를 보이지 않으며 SS T_g 의 증가는 HS의 혼합에 의해 가장 큰 영향을 받는다. 이로부터 HS 함량이 증가하면 상분리도가 감소하며 SD에 용해된 HS의 양이 증가함을 알 수 있다. 즉, PU은 이상적인 상분리 구조를 이루지 못하여 HS와 SS가 일부 혼합된 구조를 이루고 그 정도는 segment 함량비에 따라 변화함을 알 수 있다.

그림 6과 7은 PU와 PUU의 IR spectrum과 HS 함량이 다른 PU의 C=O 신축진동 피크의 변화를

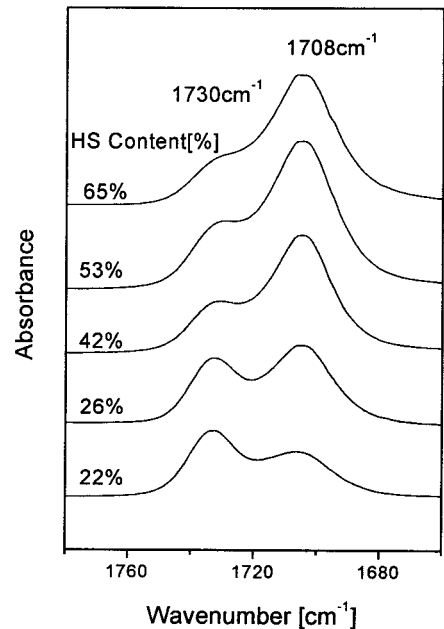


그림 7. C=O absorbance change as a function of HS content.

나타낸다. IR spectrum을 관찰하면 PU의 구조에 대한 정보를 얻을 수 있는데 그림 6에서의 같이 urethane기의 C=O 신축진동 피크는 수소결합의 여부에 따라 서로 다른 위치에서 흡수 band를 보인다. 분자간 상호 인력이 작용하지 않는 HS의 urethane C=O 신축진동 피크는 1730 cm⁻¹ 부근에서 흡수 피크를 나타내며 HD를 형성하는 HS는 상호간 수소결합에 의해 1708 cm⁻¹ 부근에서 흡수 피크를 나타낸다. 반면 urea기는 그림 1에 나타난 바와 같이 구조상 HS의 중심에 존재하여 거의 모두 수소결합을 형성하므로 약 1635 cm⁻¹ 부근에서 단일 피크만

을 나타낸다. 따라서 전체 urethane기의 C=O기 흡수도에 대한 수소결합된 C=O기의 분율을 측정하면 전체 HS중 상분리에 참여한 HS의 비를 알 수 있고 상분리도를 구할 수 있게 된다. 유리전이온도의 변화는 순수한 SD에 관한 정보를 제공하지만 IR spectrum을 관찰하면 전체 HS중에 상분리에 참여한 분율과 SS와 혼합된 분율을 서로 비교할 수 있다. **그림 7**에서 나타난 바와 같이 HS의 함량이 증가함에 따라 수소결합을 이루고 있는 1708 cm^{-1} 의 urethane C=O 피크의 분율이 증가한다. 이는 **그림 2**에서와 같이 HS 함량이 증가함에 따라 점차 상분리에 참여하는 HS의 양이 증가하며 HD이 고립된 구조에서 서로 연결된 구조로 변화함에 따라 두 상간의 계면면적이 감소하기 때문인데 IR spectrum을 통해서도 PU 내부구조의 변화를 예측할 수 있게 해준다.

4.1.2 Segment 구조에 따른 상분리 구조변화

PU의 상분리 구조는 segment 함량비 외에도 HS를 이루는 diisocyanate와 사슬연장제, SS를 이루는 polyol의 구조에 의해서도 변화한다.^{1,2,4,6,11-14} PU에 사용되는 대표적인 diisocyanate로는 2,4-tolylene diisocyanate (TDI)와 MDI가 주로 사용되는데 TDI는 2,4-와 2,6-TDI의 이성질체가 혼합된 상태로 사용될 뿐만 아니라 구조적으로 직선성이 감소하므로 낮은 상분리도를 나타내는 것으로 보고되고 있다. 또한 동일한 diisocyanate를 사용하더라도 사슬연장제로서 diol과 diamine를 사용함에 따라 상분리도는 변화한다. **그림 5**의 유리전이온도 변화에서 나타난 결과와 같이 diamine에 의해 사슬연장된 PUU가 순수한 urethane기 만을 함유한 시료보다 상분리도가 우수함을 확인하였다. 이는 HS내에 urea기가 형성되면 그 응집에너지가 15 kcal/mole 로서 urethane기의 8.74 kcal/mole 에 비하여 약 2배이며 urea에 존재하는 2개의 -N-H기가 하나의 C=O기와 2차원적으로 수소결합을 형성함으로써 분자간 인력을 증가시키기 때문이다.^{1,4,6,19} 따라서 urea기를 포함하는 경우 PU은 보다 안정하며 큰 size의 HD을 형성한다고 예상할 수 있다. 이러한 구조적 차이는 PU의 물성을 측정하면 쉽게 그 차이를 관찰할 수 있는데 **그림 8**은 PU와 PUU의 변형에 따른 hysteresis의 변화를 보여준다. PU에 비하여 PUU가 전 변형구간에 걸쳐 낮은 값을 나타냄을 알 수 있다. Hysteresis는 변형에 의한 내부구조의 변형정도를 나타내는 물성의 척도이므로 이 값이 큰 수치를 나타내는 것은 domain의 구조가 불안정하여

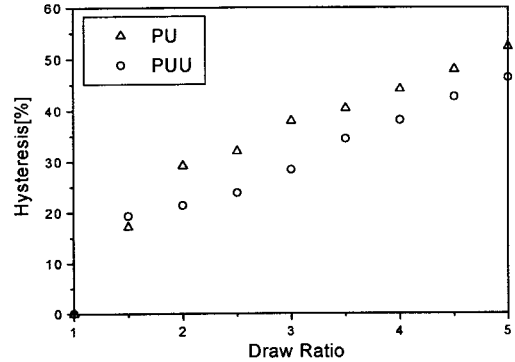


그림 8. Hysteresis of PU & PUU as a function of draw ratio.

변형이 크게 일어난다는 것을 나타낸다. Polyol의 구조변화에 따른 상분리 구조의 차이는 HS와 SS간 상호 분자간력의 차이에 의해 나타난다. Polyol로서 ester type을 사용하는 경우 SS의 ester기는 HS와의 상용성이 상대적으로 커서 ether 구조의 polyol보다 상분리도가 낮아진다.^{1,2,7,8}

4.1.3 열처리에 따른 상분리도 변화

상분리도 및 속도는 각 segment의 함량비나 구조인자 외에도 열처리에 의하여 영향을 받게 된다.^{1,4,6,7,15,16,20-23} 열처리에 의한 상분리 과정은 결정화 과정과 동일하게 서로 다른 상에 존재하는 segment가 각각의 domain으로 이동하여 상분리도를 높이고 domain의 구조를 안정화시키는 과정이므로 온도의 함수인 segment의 운동성 및 두 segment간 상용성과 깊은 연관이 있다. 열처리에 의한 PU의 상분리도 변화는 주로 SS의 유리전이온도 변화, IR spectrum에서 관찰되는 수소결합된 C=O 신축진동 피크의 absorbance변화, HD 용융 엔탈피의 변화 등으로부터 관찰할 수 있으며 열처리 조건에 의해 상분리도 및 상분리 속도가 차이를 보인다.

그림 9는 동일한 HS 함량을 가진 PU의 유리전이온도의 변화를 열처리온도와 시간의 함수로 나타낸 결과이다. 상분리도는 열처리온도에 따라 차이를 보이지만 일정시간이 경과하면 더 이상 상분리가 일어나지 않고 평형에 이르게 됨을 관찰할 수 있다. 또한 열처리온도가 낮을수록 유리전이온도는 감소하며 평형에 이르는 시간이 증가한다. 이로부터 상분리 거동에 관련된 여러 가지 정보의 예측이 가능하다. 상분리 현상은 1차적으로 온도의 함수인데 위에서 설명한 바와 같이 HS의 운동성과 HS와 SS간

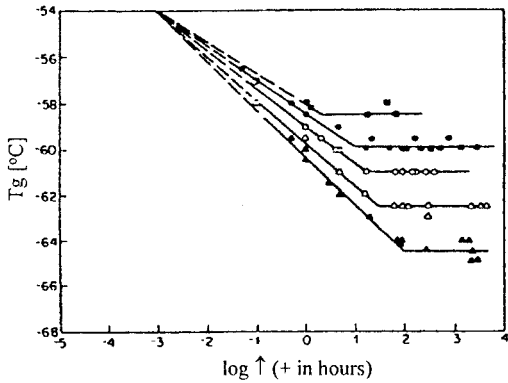


그림 9. SS T_g as functions of annealing time & temperature; (■) 120 °C, (●) 90 °C, (○) 80 °C, (▲) 22 °C.

상용성에 따라 변화하게 된다. 그러나 PU의 경우는 HS 길이가 단계중합에서 관찰되는 최적확률분포를 가지므로 온도와 HS 길이를 함께 고려해야만 한다. 열처리온도의 증가는 점도를 감소시키고 분자사슬의 유동성을 증가시키는 반면 두 segment간 상용성을 증가시킨다. HS는 길이가 길 경우 SS와의 상용성은 떨어지지만 분자사슬의 움직임이 적고, 길이가 짧을 경우 분자사슬의 움직임이 용이하지만 SS와의 상용성이 증가하게 된다. 이로부터 열처리온도가 증가하면 상분리에 참여하는 HS 길이에 한계가 존재함을 예상할 수 있다. 즉, 열처리온도가 증가하면 SS와의 상용성이 상대적으로 낮은 길이가 긴 HS만이 상분리에 참여하므로 HS의 개수가 감소하고 높은 온도로 인하여 분자사슬의 운동성이 증가하므로 보다 빠른 시간에 평형에 도달함을 예측할 수 있다. 반면, 낮은 온도에서 열처리할 경우는 길이가 짧은 HS까지 상분리에 참여하며 온도가 낮아 점도가 증가하므로 평형에 이르는 시간이 점차 지연될 것이다. 또한 열처리온도가 낮으면 SD에 용해된 거의 모든 HS가 상분리되므로 낮은 유리전이온도를 보이게 된다. 이로부터 상분리도를 증가시키기 위한 열처리 과정은 HS의 길이나 구조를 고려하여야 한다는 것을 알 수 있다.

4.2 폴리우레탄의 Domain 내부구조 변화

PU이 이루는 domain의 특성은 각 domain이 이루는 segment의 구조로부터 예측가능하지만 domain의 구조는 분자사슬들의 구조 뿐만 아니라 상분리 조건, 열처리 조건, 각 segment의 함량, 구조 및 길이 등 여러 인자들의 복합적 영향에 의한 것이

므로 이러한 분자사슬의 구조만으로부터 domain의 특성을 결정한다는 것은 어려운 일이다. 또한 PU이 가지는 주요 물성은 domain의 구조에 의해 크게 변화하므로 이를 관찰하는 것은 PU을 이해하는데 필수적이며 나아가 PU의 변형거동을 예측하는데 큰 도움을 줄 수 있다. PU의 domain 내부구조나 물리적 특성의 변화는 SD보다는 주로 HD의 구조에 영향을 받는다. HD의 구조 변화에 영향을 미치는 인자는 주로 HS 함량, HS의 구조 및 길이,^{13,24-29} 그리고 열처리 조건^{4,22,23,30-39} 등을 들 수 있다.

4.2.1 Hard Segment 구조에 따른 Domain 구조 변화

위에서 설명한 바와 같이 HS의 구조는 중합단량체에 의해 변화하는데 특히 사슬연장제에 의한 구조 변화는 분자사슬 내에 urethane과 urea기를 형성시키므로 HD의 구조에 큰 영향을 미친다. 이러한 HS의 구조적 차이는 PU의 물성에 민감하게 반영되며 이 중 온도변화에 따른 HD의 열안정성을 관찰하면 HD의 구조적 차이를 발견할 수 있다.^{5,6,20,25,27,40-56} 온도 변화에 따른 domain의 구조변화 및 열에 대한 안정성은 여러 가지 분석방법에 의해 측정 가능하며 가장 대표적인 측정방법이 IR spectrum을 사용하는 방법으로^{5,6,20,25,43,44,53-56} 그림 6과 7에 설명한 바와 같이 수소결합된 urethane C=O 신축진동 피크의 흡수도를 온도상승에 따라 관찰하는 방법이다. HD는 HS간 응집력의 차이나 크기 및 안정성에 따라 서로 다른 온도에서 HD과 SD이 혼합되는 order-disorder transition(T_{ODT}) 현상을 보인다. T_{ODT} 는 HD의 열적 안정성을 나타내며 HD의 구조와 밀접한 관련이 있으므로 이의 관찰로부터 HD의 구조를 예상할 수 있다. 이러한 현상은 SAXS 실험으로 더욱 자세히 관찰할 수 있다.^{41,47-52} X-선에 의하여 시료가 산란되는 정도는 다른 조건이 일정할 경우 두 상간의 상분리 정도에 따른 전자밀도의 차이와 계면구조 등에 영향을 받는다. 상분리도가 우수하며 계면구조가 잘 발달한 시료는 동일한 입사광의 세기에서 보다 산란세기가 크고 분포가 좁은 산란 pattern을 보이게 된다. SAXS pattern으로부터 구한 두 상간 전자밀도의 차이는 invariant(Q)라는 함수에 의해 정의할 수 있는데 다음식에서 볼 수 있듯이 전체 X-선 산란광의 세기($I(q)$)에 의해 결정되며 상분리된 두 상의 부피분율(ϕ)의 곱과 전자밀도(ρ)의 차의 곱에 비례하는 값이다. 따라서 동일한 HS를 갖는 경우 부피분율이 일정하다고 가정하

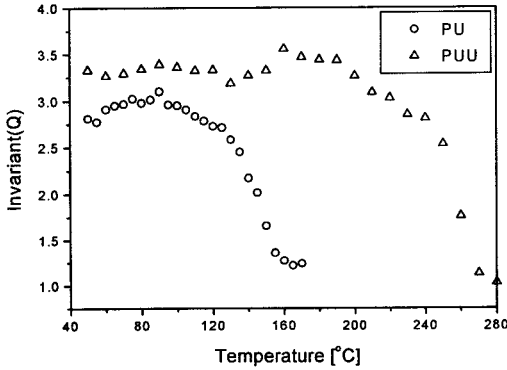


그림 10. Invariant (Q) changes of PU & PUU as a function of temperature.

면 상분리 정도가 완벽하여 두상의 전자밀도의 차이가 클수록 Q 값은 커진다.^{41,49,57}

$$Q = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq$$

$$\propto \Phi_1\Phi_2(\rho_1 - \rho_2)^2 \propto \Delta\rho^2$$

그림 10은 BD와 PDA로 사슬연장된 PU의 온도 상승에 따른 Q 의 차이를 나타낸 것이다. 온도가 상승함에 따라 Q 의 값은 서서히 감소하다가 일정온도를 지나면 급격히 그 값이 감소하며 T_{ODT} 를 보인다. PU를 가열하여 HD의 붕괴가 발생하면 HD의 HS들이 SD에 용해되며 결과적으로 SD의 전자밀도가 상승하게 된다. 따라서 SD와 HD의 전자밀도 차이는 감소하며 단일상의 균일한 상태로 변화하므로 X선 산란세기와 Q 값은 감소하게 된다. 그림 10에서 diamine에 의해 사슬연장된 PU의 T_{ODT} 는 보다 높은 온도에서 나타나며 이로부터 분자사슬내에 urea기를 갖는 경우보다 안정한 HD를 형성함을 예측할 수 있다. 이러한 결과는 IR spectrum으로부터 측정된 결과와 매우 일치하는 경향을 보인다.

4.2.2 Hard Segment 길이에 따른 Domain 구조 변화

HS가 동일한 구조를 갖더라도 HS의 길이가 변화하면 HD의 구조와 물성이 크게 변화한다.^{12,29,53} HS의 길이변화에 따른 HD의 구조변화는 열 거동으로부터 그 차이를 관찰할 수 있다. 그림 11은 위에서 설명한 IR spectrum의 수소결합된 C=O 신축진동 피크의 흡수도 변화를 온도의 함수로 나타낸 것이다. 시료의 평균 HS길이는 각각 2와 4이다. 온도가

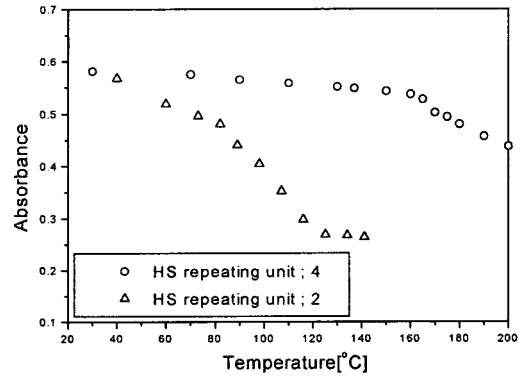


그림 11. Absorbance change of H-bonded C=O peak as a function of temperature.

증가함에 따라 수소결합된 C=O 분율은 서서히 감소하며 특정온도를 지나면 HD와 SD의 혼합이 일어나 급격한 감소를 보인다. 또한 HS의 길이가 긴 PU의 HD이 보다 높은 열안정성을 보이는 것을 관찰할 수 있다. 이로부터 HS의 길이가 증가하면 HS간 수소결합의 세기가 증가하여 충진이 용이해지고 보다 잘 발달한 HD가 형성됨을 알 수 있다. 이 결과는 HS의 길이가 짧은 경우 근거리 내에서만 질서를 보이며 HS의 길이가 길어짐에 따라 보다 넓은 범위에서 HS가 질서도를 가지므로 안정하고 큰 domain을 형성하기 때문이다.

SAXS 실험으로 HS 길이에 따른 HD의 구조변화를 열 안정성의 측면에서 관찰하여도 동일한 결론에 도달할 수 있다. SAXS로부터 얻을 수 있는 HD 구조에 따른 열 안정성은 Q 의 변화 이외에도 HD과 SD이 이루는 계면구조의 변화로부터 관찰 가능하다. 초기 상분리가 잘 발달된 PU의 계면은 온도가 점차 상승함에 따라 HD내의 HS간 결합력이 약화되며 segment의 운동성과 상용성이 증가하므로 HS가 SD에 용해되기 시작한다. 이러한 현상은 상간 계면에서부터 발생하므로 점차 계면의 두께가 증가하게 된다. 상분리 현상을 일으키는 물질이 이상적인 계면구조를 가지면 계면의 두께가 0이 되므로 계면에서 매우 급격한 전자밀도의 차이를 나타내며 다음의 Porod 법칙을 만족시킨다.⁴¹

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = K_p/q^4 \quad K_p = \pi i_e \bar{\eta}^2 (S/V)$$

즉, 산란벡터(q)가 증가할수록 $I(q)q^4$ 값은 일정한 Porod 상수(K_p) 값에 수렴하게 된다. 시료를 구

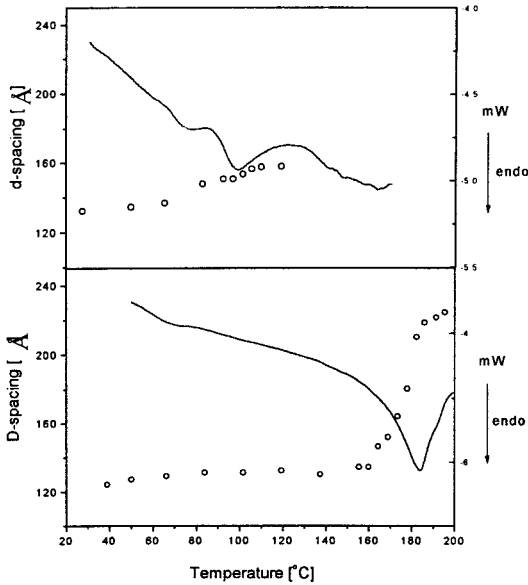


그림 12. Interfacial thickness changes of PUs as a function of temperature.

성하고 있는 두 상의 전자밀도 차이의 제곱의 평균 값이며 S/V 는 단위 부피당 내부계면 면적이다. 그러나 상분리 구조를 가지는 대부분의 고분자 시료들은 thermal density fluctuation이나 diffuse phase boundaries 등의 영향으로 인해 두 상사이의 전자밀도가 점진적으로 변화하므로 위 식의 Porod 법칙을 만족시키지 못한다. 계면에서의 전자밀도가 HD의 높은 전자밀도 값에서 SD의 낮은 전자밀도 값으로 감소한다고 가정하면 Porod 법칙은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) \cong K_p/q^4 (1 - E^2 q^2/12)$$

여기서 E 는 두 상 사이에 존재하는 계면의 두께이다. 이 식으로부터 산란벡터 값이 증가할수록 $I(q)q^4$ 값과 q^2 값은 직선적인 관계를 나타내며 이 직선의 기울기와 절편으로부터 계면두께 E 와 Porod 상수 (K_p)를 얻을 수 있다.

그림 12는 그림 11과 동일한 시료의 DSC 온도곡선과 온도에 따른 계면 두께의 변화를 함께 도시한 것이다. HS의 길이가 증가함에 따라 DSC 온도곡선에 나타나는 HD의 용융 피크가 고온에서 나타나며 용융엔탈피가 증가함을 알 수 있다. 또한 DSC 결과와 HD 계면 두께의 변화가 일치함을 확인할 수 있

는데 이는 HS의 길이가 증가할수록 계면에 존재하는 HS와 SS의 혼합이 높은 온도에서 나타나는 것을 의미한다. 결국 HS 길이의 증가는 비결정성 또는 근거리 내에서만 HS의 배향 상관관계가 존재하는 시료에 비해 더 높은 T_{ODT} 를 갖게 하며 그림 11의 결과와 일치함을 확인할 수 있다. 종합하여 보면 HS의 구조나 길이의 변화에 따른 HD의 구조변화는 DSC로부터 HD의 열적 전이거동과 열용량의 변화를 관찰하고,^{27,40,42,45,46} SAXS를 통하여 거시적 관점에서 domain의 붕괴나 구조변화를 관찰하며, IR에 의해서 segment간의 국부적 상호작용의 크기 변화를 측정함으로써 이해할 수 있다. 각각의 분석결과는 서로 다른 영역의 구조관찰을 통하여 제시되었음에도 불구하고 상호 일치하는 결과를 보여주고 있다.

이외에도 HD의 구조변화는 열처리에 의해 나타난다. 위에서 설명한 바와 같이 열처리는 상분리에 참여하지 못하고 서로 다른 domain에 용해된 각 segment를 상분리시키고 보다 안정하고 규칙성이 높은 HD를 형성시키는 과정이므로 HS의 길이에 따라 그 온도를 조정하면 상분리를 효율적으로 진행시킬 수 있다. 일반적으로 열처리온도가 증가하면 낮은 온도의 흡열피크는 점차 높은 온도로 이동하며 가장 고온의 흡열피크와 합쳐져 HD의 용융 엔탈피가 증가한다. 이는 열처리온도가 증가함에 따라 상분리를 통한 HD의 성장과 규칙성이 증가하기 때문이다. 거의 모든 PU는 제조과정 중에 열처리 과정이 포함되며 이를 통하여 HD의 규칙성을 증가시키고 물리적, 열적 성질을 개선한다.

5. 폴리우레탄의 변형에 따른 내부구조 변화

PU의 가장 중요한 물리적 특성은 외부 응력에 의한 변형이 일어나도 그 힘을 제거하면 원래의 상태로 다시 회복하는 탄성이라 할 수 있다. 탄성은 외부응력에 의해 변형되는 과정과 응력을 제거하였을 때 이완과정에서 나타나는 내부구조 변화의 영향을 받는다. 그러므로 PU의 변형거동을 이해하기 위해서는 변형시 분자사슬이나 domain들이 어떤 구조변화를 일으키는 지 확인할 필요가 있다. PU은 탄성을 나타내는 사용조건 하에서 HS는 유리상태로 존재하며 SS는 고무상으로 존재하므로 변형될 때 나타나는 각 segment의 변형거동은 서로 상이하다. 또한 HS와 SS는 비록 동일한 분자내에 존재하지만

이들 대부분은 각각의 domain에 포함되므로 각 domain의 변형거동 역시 서로 다르게 나타난다. 따라서 PU의 변형거동을 이해하기 위해서는 분자사슬 전체의 배향이나 변형뿐만 아니라 미시적 관점에서 각 segment, 그리고 거시적 관점에서 domain의 변형에 따른 배향 및 구조변화를 선별적으로 이해하여야 한다. 이러한 내용의 연구는 IR-dichroism을 이용한 각 segment 및 분자사슬의 배향거동,^{6,13,18,54,56,58-72} birefringence의 변화에 따른 전체 배향도의 변화⁷³⁻⁷⁷ 및 small angle X-ray scattering에 의한 각 domain의 배향거동을 통하여^{6,18,23,61,78-85} 이루어질 수 있으며 탄성체인 PU의 구조 이해에 유용한 정보를 제공하고 있다.

5.1 Segment와 분자사슬의 배향거동

IR spectrum을 이용하면 각 segment를 대표하는 특정구조의 흡수띠로부터 적외선 이색성을 측정함으로써 각 segment의 배향거동을 관찰할 수 있다. 적외선 이색성은 적외선 분광기에 편광기와 연신기를 장치하고, 각 연신비에서 편광기와 수직 방향과 수평인 방향의 서로 다른 IR spectrum을 구하여 측정할 수 있다. 초기 연신되지 않은 시료는 등방구조를 가지므로 편광방향에 무관하게 IR spectrum의 흡수도는 같게 나타나나 연신이 진행되면 비등방 구조를 갖게 되며 편광방향에 대하여 서로 다른 흡수도를 보이게 된다. 주축과 특정 각도를 이루는 vibrational mode의 흡수도(A)는 transition moment(M)의 방향과 입사되는 전자기파의 electric field(E)의 각도(γ)에 의하여 결정된다.

$$A \propto (\vec{E} \cdot \vec{M})^2 \propto (EM)^2 \cos^2 \gamma$$

결국 특정 진동 mode의 흡수도는 각도 γ 에 의해 결정되며 γ 는 분자사슬의 배향정도에 따라 영향을 받는다. 따라서 분자사슬이 특정방향으로 배향을 일으키면 입사광의 전장의 방향이 연신축과 평행일 때와 수직일 때 적외선 분광도의 특정 진동 mode의 흡수도는 변화하고 이 비를 적외선 이색성비(dichroic ratio, D)라고 하며 배향함수 f 를 다음과 같이 나타낼 수 있다.^{61,62}

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad f = \frac{D_0 + 2}{D_0 - 1} \frac{D - 1}{D + 2}$$

여기서 D_0 는 분자사슬들이 연신방향으로 완전히

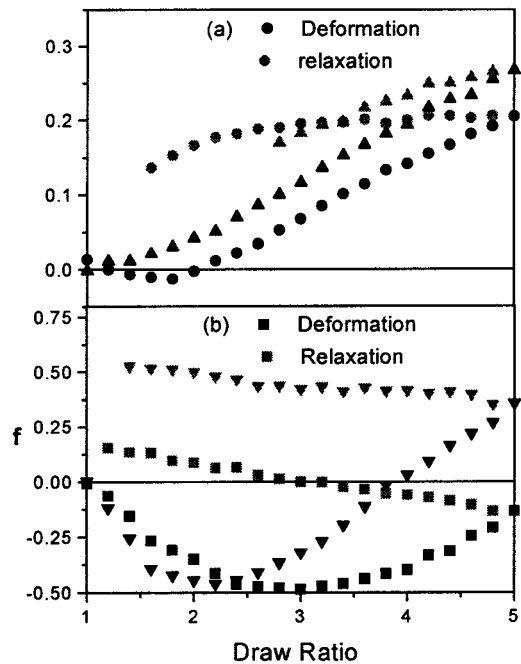


그림 13. HS Orientation function during deformation & relaxation; (a) PU, HS repeating unit; (●) 2, (▲) 4, and (b) PUU, SS MW (g/mol); (▼) 1500, (■) 2500.

배향된 경우의 이색성 비로서 전이 쌍극자 모멘트와 주축방향과의 각도를 α 라 하면 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$D_0 = 2 \cot^2 \alpha$$

5.1.1 Hard Segment의 배향거동

그림 13은 HS 길이가 다른 PU와 SS 분자량이 다른 PUU의 HS의 배향 및 이완거동을 보여주고 있다. 거의 모든 시료에 있어서 HS의 배향거동은 초기 연신방향에 수직방향으로 배향하는 역배향을 보여주며 연신이 진행됨에 따라 겉보기 무배향 상태를 거쳐 연신방향에 대하여 점차 순배향이 증가하는 거동을 보여준다. HD은 일반적인 lamellae 구조의 결정과 유사한 2차원적 구조를 가지며 경직된 HS가 충진에 의하여 형성되기 때문에 분자사슬 방향으로의 성장은 제한되며 수소결합 방향으로 성장한다. 따라서 HD은 장축이 두께방향이 아닌 두께방향에 수직방향으로 성장한다. 변형초기의 배향은 주로 고무상의 SS의 배향에 국한되지만 HD의 역배향이 일어나는 것은 SS의 연신으로 발생하는 shear force에 의해 HD 장축이 연신방향으로 배향을 하기 때문

이다. 연신이 더욱 진행되면 SS 사슬이 거의 펼쳐진 상태로 연신되고 HD에 변형력이 전달됨으로서 HD이 붕괴된다. 이후 가해지는 변형력은 붕괴된 HD의 재배열을 유도하므로 순배향을 하게 된다. 그러나 역배향 현상은 HD의 구조에 따라 그 정도를 달리하는데 HS에 urea기가 포함되면 상분리도가 우수하며 장축의 길이가 긴 안정한 domain을 형성하므로 역배향의 정도는 더욱 크게 나타난다. 이러한 결과는 위에서 살펴본 HD 구조변화에 대한 내용과 매우 일치하는 결과를 보여주고 있다. 또한 **그림 13(a)**와 같이 동일한 HS 구조를 갖더라도 HS나 SS의 길이가 변화하면 전체적인 배향거동의 차이를 보이게 된다. SS 길이가 동일할 때 HS의 길이의 증가는 HS 함량의 증가를 의미한다. 따라서 HD들이 인접한 위치에 있게 되고 이는 상호간 HD의 회전을 방해한다. 또한 SS 함량의 감소로 낮은 변형률에서 SS가 펼쳐진 사슬형태를 이루는데 이는 HD의 배향과 변형을 동반하므로 HD의 역배향은 나타나지 않는다. 반대로 HS의 길이가 동일하며 SS의 길이가 증가하는 경우는 이와는 상반되는 결과를 보여준다. **그림 13(b)**와 같이 SS 길이가 증가함에 따라 HD의 역배향 구간은 증가하나 초기 역배향이 서서히 진행된다. SS의 길이가 증가하면 SS의 배향에 의해 발생하는 shear force가 약해지며 높은 연신비에서도 HD에 변형력이 가해지지 않는다. 따라서 초기 역배향이 서서히 진행되며 HD의 붕괴와 재배열에 의해 배향함수가 증가세로 전환되는 시점도 늦게 나타나게 된다. 배향거동과는 달리 HS의 이완거동은 거의 같은 경향을 보여준다. 외부의 응력을 제거하여도 HS의 배향은 거의 일정한 값을 유지한다. HD는 연신에 의해 응력이 전달됨으로써 붕괴되고 재배열의 과정을 거치지만 이완과정에서 HS의 배향은 높은 유리전이온도로 인하여 변화하지 않으므로 그 값을 그대로 유지하게 된다.

5.1.2 Soft Segment의 배향거동

그림 14는 **그림 13**과 동일한 시료의 연신 및 이완에 따른 SS의 배향함수 변화를 나타낸다. HS 배향함수의 변화거동과 달리 SS의 배향은 연신이 진행됨에 따라 연신 초기부터 지속적으로 증가하며 응력이 제거되어 이완되는 과정에서 SS의 배향함수는 엔트로피적 탄성에 의해 원래의 상태로 회복됨을 관찰할 수 있다. 또한 HS의 길이가 증가하거나 SS의 길이가 감소하여 SS의 함량이 감소하게 되면 SS의 배향함수가 빠르게 증가함을 알 수 있다. 이는 저연

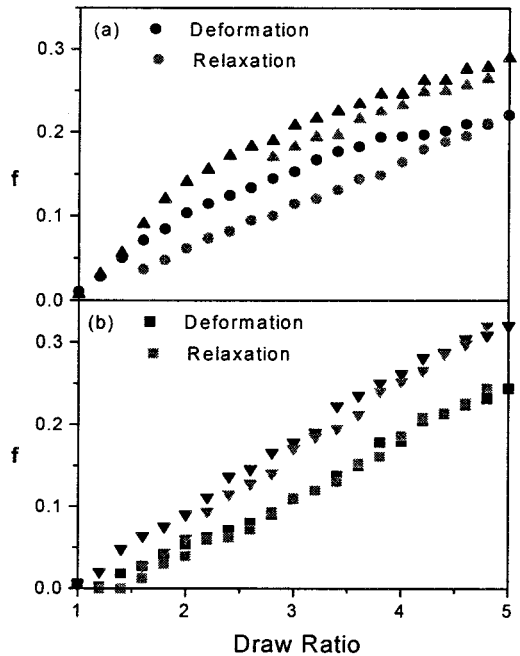


그림 14. SS Orientation function during deformation & relaxation; (a) PU, HS repeating unit; (●) 2, (▲) 4, and (b) PUU, SS MW (g/mol); (▼) 1500, (■) 2500.

신비에서 SS가 펼쳐진 사슬형태로 배향하기 때문에 나타나는 현상이다.

PU의 배향거동은 적외선 이색성 원리를 이용한 방법 외에도 편광현미경을 사용하여 복굴절률을 측정함으로써 가능하다.⁷³⁻⁷⁷ 적외선 이색성 방법으로 계산된 배향함수 값이 각 segment의 배향도를 나타내 주는 반면 편광현미경에 의한 배향의 정도는 전체 분자사슬의 평균값을 나타내 준다. 따라서 두 실험의 결과를 종합하면 각 segment의 배향거동은 물론 전체 분자사슬의 배향거동도 이해할 수 있다.

5.2 Domain의 배향거동

물체가 외부 응력에 의해 변형과 이완의 과정을 거치면 이로 인해 분자사슬이나 segment의 배향이 변화하게 된다. PU은 서로 다른 두 상인 HD과 SD로 이루어져 있으므로 변형과 이완에 의해 domain의 배향도 변화하게 된다. Domain의 배향에 따른 구조적 변화는 탄성력을 직접적으로 결정하는 중요한 인자이므로 탄성회복력을 제어하기 위해서는 domain 변화거동의 관찰이 매우 중요하다. 소각 X-선 산란법을 이용하면 위에 설명한 바와 같이 열에 대한 domain의 안정성 및 T_{ODT} 를 관찰할 수 있으며 domain의 구조와 계면구조를 관찰할 수 있고^{41,47-52}

이와 더불어 변형에 따른 domain의 변형거동에 관한 정보를 얻을 수 있다.^{6,18,23,61,78-86} 그러나 PU와 같이 두 상간의 전자밀도 차이가 작은 경우 전통적인 X선 발생장치를 이용하여 SAXS pattern을 얻는 것은 거의 어려우며 특히 변형과정 중에 일어나는 domain의 구조변화는 짧은 시간 내에 관찰되어야 하기 때문에 방사광 가속기와 같은 강력한 X-선을 제공하는 장치가 필요하다. 다행히 최근 국내에서도 포항 방사광 가속기가 설치되었고 SAXS 실험이 가능한 장치가 운용되므로 PU의 내부구조 분석에 희소식이 되고 있다.

SAXS를 통하여 domain의 변형거동을 관찰하면 다양한 형태의 domain 내부구조 변화를 관찰할 수 있다. 변형초기에는 적외선 이색성 방법을 통하여 관찰한 결과와 같이 domain의 배향 및 회전이 발생할 수 있으며 변형정도가 커지면 domain의 변형이 시작된다. Domain의 변형정도는 SD의 연신에 따른 두 상간 거리의 변화로부터 알 수 있으며 배향 및 회전에 관한 정보는 1D detector를 사용할 경우 시료를 beam path를 중심으로 회전하거나 2D detector를 사용하여 각 방향의 산란광의 세기를 비교함으로써 측정 가능하다. 두 상간의 거리인 domain spacing은 SAXS pattern의 최대값에서의 q 값과 Bragg 법칙을 이용하여 다음 식으로부터 계산할 수 있다.

$$d = 2\pi/q_m$$

이때 q_m 은 산란광의 세기가 최대일 때의 q 값이며, 산란벡터 q 와 산란각 2θ , 사용된 전자기파의 파장 λ 와의 관계는 다음과 같다.

$$q = 4\pi \sin \theta/\lambda$$

또한 높은 연신비에서 발생 가능한 domain의 붕괴에 따른 재배열이나 상분리도의 감소는 위에서 설명한 Q 값이나 계면정보를 연신의 함수로 측정하여 domain 구조의 변형에 관한 정보를 얻을 수 있다. 결국 SAXS를 이용하면 이들 정보로부터 변형에 따른 PU의 내부구조의 변화 mechanism을 확립할 수 있다.

5.2.1 Hard Domain의 배향거동

그림 15는 PU와 PUU의 변형에 따른 2D SAXS pattern을 contour plot으로 나타낸 것이다. 변형 초기의 SAXS pattern의 변화는 초기 등방구조에서 비등방구조의 pattern으로 변화하는데 이는 연신 방향 상하방향의 두 상간 거리의 증가와 수직인 방향의 두 상간 거리 감소로 인하여 나타나는 현상이다. 연신이 점차 증가되면 HD는 shear force의 영향으로 tilting 또는 회전현상을 일으키며 연신방향과 이에 수직인 방향 사이에서 최고의 산란세기를 나타낸다. 또한 높은 연신비에서는 HD이 붕괴되어 재배열함으로써 다시 연신방향의 산란세기가 증가함을 관찰할 수 있다. 이러한 개략적인 domain의 변형거동은 segment의 변형거동에서 설명한 내용과 잘 일치함을 알 수 있다. 특히 segment의 변형거동에서 관찰한 결과와 같이 SAXS로부터 관찰한 HD의 변형 거동도 HS의 구조변화에 따라 서로 상이한 단계를 거쳐 진행됨을 확인할 수 있다. HS에 urea기가 포함되어 잘 발달된 HD을 형성하는 경우, 위에서 설명한 바와 같이 domain이 회전함으로써 연신방향에 대하여 특정 각도를 갖는 지점에서 산란광의 세기가 최고가 되는데 이 각도는 연신비와 함께 증가하는 경향을 보이며 HD의 붕괴에 의해 사라지게 된다. 반면 urethane기를 갖는 시료는 전체적인 변형거동은 비슷하나 HD의 회전이나 tilting 현상의 정도가 매우 작게 나타남을 관찰할 수 있다. 이외에도 고연

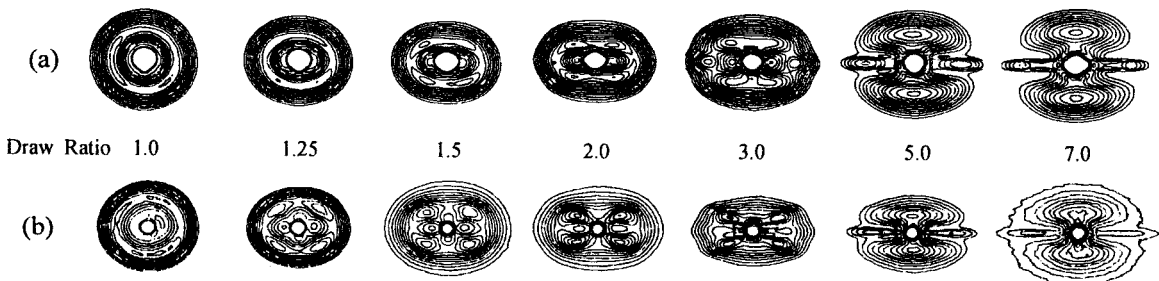


그림 15. Contour plots of 2D SAXS patterns as a function of draw ratio; (a) PU and (b) PUU.

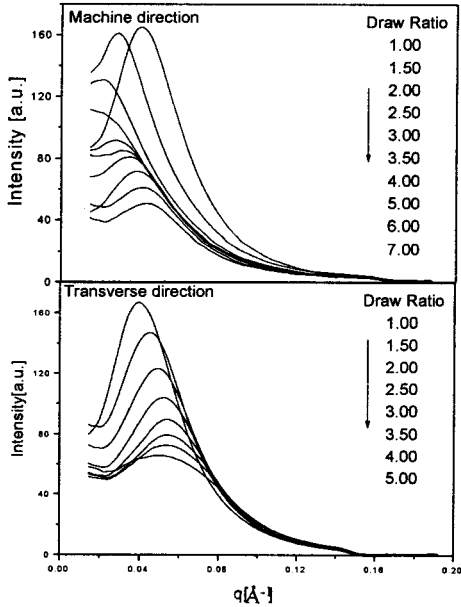


그림 16. SAXS profiles of PU obtained during deformation process.

신비를 갖는 시료는 연신과 수직한 방향에 길고 가는 streak 형태의 산란 pattern이 나타난다. 이로부터 연신비가 크게 증가하면 SS가 완전히 펼쳐진 사슬형태로 배향함에 따라 결정성 fibril구조를 형성한다고 예측할 수 있다.

그림 16과 17은 그림 15에서 사용한 PU의 연신 방향과 이에 수직한 방향의 산란 pattern 변화와 이 pattern으로부터 계산한 두 상간 거리의 변화를 나타내었다. 연신방향의 pattern으로부터 연신이 진행됨에 따라 최대 산란세기는 점차 낮은 q 값에서 나타나며 일정 연신비를 지나면 q 값이 급격히 감소하고 이 후 서서히 감소함을 알 수 있다. 즉, 연신초기의 두 상간 거리의 증가는 HD 사이에 존재하는 SS의 배향에 의해 나타나는 현상이며 특정 연신비 이상에서는 외부응력이 HD에 전달되어 HD의 붕괴와 붕괴된 HD의 재배열 과정이 반복되므로 지속적인 감소를 나타낸다. 반면 연신방향에 수직한 성분은 계속 상간 거리가 감소함을 관찰할 수 있는데 이는 연신방향에 수직으로 배향된 HD이 shear compression을 받아 나타나는 현상이다.

5.2.2 Soft Domain의 배향거동

PU의 구조나 특성은 SS보다는 주로 HS나 HD의 구조에 민감하게 영향을 받으므로 PU의 내부구조 분석은 주로 HS나 HD에 초점이 맞춰져 왔다.

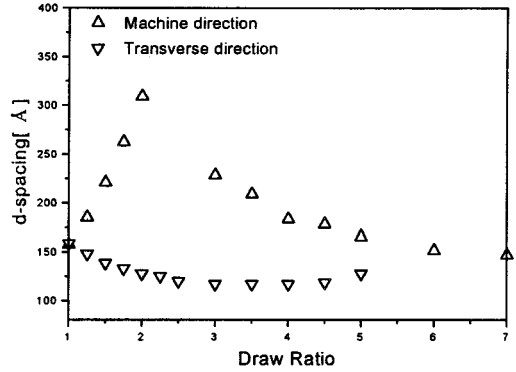


그림 17. d-spacing change of PU as a function of draw ratio.

따라서 SS나 SD의 구조는 상대적으로 소홀이 다루어지고 있는 실정인데 SAXS 방법을 사용하면 SS 및 SD의 morphology나 conformation의 변화를 관찰할 수 있다. 이는 SS 말단길이와 분자량의 관계를 이용하여 예측할 수 있는데 고분자 사슬이 불규칙한 변형을 형성한다고 가정하면 SS의 말단기간 길이 (r)는 다음식에 의해 분자량(M)의 1/2승에 비례한다.

$$\bar{r} \approx M^{1/2}$$

또한 분자쇄가 완전히 펼쳐진 상태에 도달하면 말단 거리는 분자량의 1승에 비례하며 good solvent에 용해된 경우 분자량의 약 0.6승에 비례하게 된다.^{87,88} 따라서 위 식을 사용하면 PU SS의 변형을 예측할 수 있는데 변형에 따른 이 값의 변화를 관찰하면 SD의 변형거동을 이해하는데 도움을 줄 수 있다. 즉, SS의 분자량과 SD 길이간의 상관관계를 관찰하면 초기 등방구조 상태의 SD와 연신에 따른 SD의 구조변화를 예상할 수 있게 된다. SS의 말단길이(r)와 분자량(M)과의 관계는 SD 길이와 분자량의 log 값을 도시하여 두 값 사이의 기울기로부터 알 수 있다. 그림 18은 PU의 변형 이전과 가장 큰 상간 거리는 보이는 연신비에서 SS의 분자량에 따른 SD의 길이의 변화를 나타내고 있다. 연신 전 SS 분자량과 SD 길이의 변화로부터 구한 기울기는 0.680이다. 이로부터 SD를 이루는 SS는 변형 이전에도 엔트로피 관점에서 가장 안정한 상태로 존재하지 않으며 어느 정도 연신된 상태로 존재함을 알 수 있다. 또한 일반적으로 알려진 di- 또는 tri-block co-

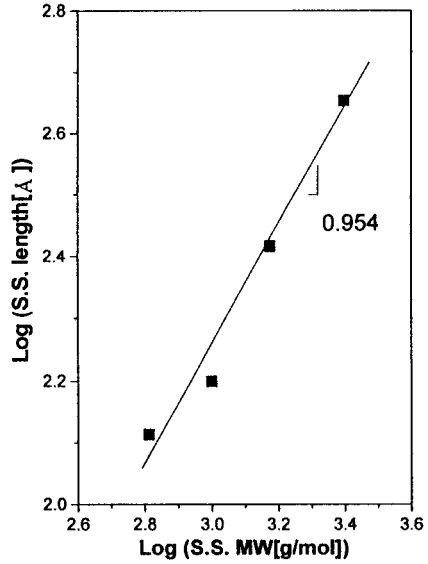
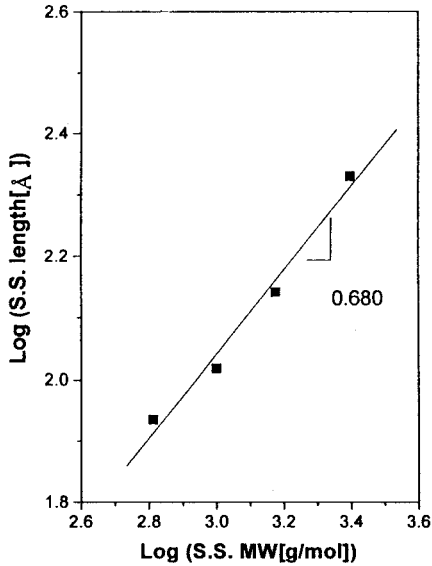


그림 18. Soft segment state of PUs; (a) At 0% strain and (b) At maximum d-spacing 1.

polymer의 0.67승과 매우 유사한 값을 갖는다. 두 상간 거리가 최대를 나타내는 연신비에서 SD 두께와 분자량과의 관계를 살펴보면 기울기가 0.954를 나타내고 있다. 이는 SS가 거의 완전히 펼쳐진 형태의 구조를 형성함을 의미한다. 즉, 최대 상간 거리를 보이는 연신비에서 SS는 거의 완전배향 상태에 도달했으며 따라서 HD의 붕괴는 SS가 완전히 배향되어 응력이 HD에 전달됨으로써 나타나는 현상이라는 것을 알 수 있다.⁸⁹

6. 결 론

지금까지 PU의 내부구조에 대한 이해를 도모하고자 여러가지 구조적 인자들에 대한 PU의 내부구조 변화와 변형거동을 살펴보았다. PU의 내부구조 분석은 PU가 상분리된 구조를 형성하며 많은 구조변화 인자를 갖고, 또한 이에 민감하게 영향을 받기 때문에 그 구조 해석에 어려움을 느끼지만 상기 소개한 분석방법을 이용하면 연구에 많은 도움이 될 수 있을 것으로 사료된다. 실제로 PU의 역사는 60년 가까이 이어져 왔으며 꾸준한 연구가 진행되었음에도 그 구조의 해석은 di- 또는 tri-block copolymer와 같은 물질에 비해 구조의 복잡성과 분석의 어려움으로 그 수준이 낮은 상황이다. 얼마 전 가동된 포항가속기에서 제공하는 SAXS 설비는 이와 같

은 어려움을 해소하는데 큰 도움을 주리라 생각한다. PU는 위에서 설명한 바와 같이 매우 다양한 분야에 사용이 가능할 만큼 구조변화 인자들이 다양하고 풍부하다. 따라서 PU의 내부구조에 대한 이해는 원하는 물성의 PU설계 및 제조에 근본이 되며 보다 높은 부가가치를 창출할 수 있는 분야의 응용이 가능하리라 생각된다.

참 고 문 헌

1. J. H. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethanes Chemistry and Technology", Interscience, New York, 1962.
2. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", Elsevier Science, New York, 1992.
3. G. Wood, "The ICI Polyurethane Book", ICI Polyurethane, 1987.
4. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2nd Ed., Carl Hanser Verlag, Munich Vienna New York, 1994.
5. J. C. West and S. L. Cooper, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **60**, 127 (1977).
6. R. W. Seymour and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **6**, 48 (1973).
7. P. A. Gunatillake, G. F. Meijs, and E. Rizzardo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 199 (1993).
8. P. A. Gunatillake, G. I. Meijs, E. Rizzardo, R. C. Chatelier, S. T. Mcarthy, and K. Schindhelm, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 319 (1992).
9. L. H. Peebles, *Macromolecules*, **7**, 872 (1974).

10. L. H. Peebles, *Macromolecules*, **9**, 58 (1976).
11. S. M. Samuel and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 807 (1973).
12. J. A. Miller, S. B. Lin, K. S. Hwang, K. S. Wu, P. E. Gibson, and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **18**, 32 (1985).
13. W. Hu and J. T. Koberstein, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **32**, 437 (1994).
14. T. R. Hesketh, J. W. C. Van Bogart, D. A. Bluemke, and S. L. Cooper, *Polymer*, **22**, 1428 (1981).
15. T. K. Kewi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2892 (1982).
16. K. K. Lee and R. J. Farris, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2529 (1984).
17. M. E. Kazmierczak, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **27**, 2173 (1989).
18. G. M. Ester, R. N. Seymour, and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **4**, 452 (1971).
19. H. K. Lee and S. W. Ko, *J. Korean Fiber Soc.*, **30**, 851 (1993).
20. M. M. Coleman, K. H. Lee, D. J. Skrovanek, and P. C. Painter, *Macromolecules*, **19**, 2149 (1986).
21. J. W. C. Van Bogart, D. A. Bluemke, and S. L. Cooper, *Polymer*, **20**, 190 (1980).
22. M. E. Kazmierczak, R. E. Fornes, D. R. Buchanan, and R. D. Gilbert, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **27**, 2189 (1989).
23. H. S. Lee and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **22**, 1100 (1989).
24. K. A. Pigott, B. F. Frye, K. R. Allen, S. Steingiser, W. C. Darr, J. H. Saunders, and E. E. Hardy, *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 391 (1960).
25. W. J. MacKnight and M. Yang, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **42**, 817 (1973).
26. O. Bayer, E. Mueller, H. F. Piepenbrink, and E. Windemuth, *Rubber Chem. Technol.*, **23**, 812 (1950).
27. N. S. Schneider, C. S. P. Sung, R. W. Matton, and J. L. Illinger, *Macromolecules*, **8**, 62 (1975).
28. S. Abouzahr, G. L. Wilkes, and Z. Ophir, *Polymer*, **23**, 1077 (1982).
29. H. N. Ng, A. E. Allegranza, R. W. Seymour, and S. L. Cooper, *Polymer*, **14**, 255 (1973).
30. R. W. Seymour and S. L. Cooper, *J. Polym. Lett.*, **9**, 689 (1971).
31. A. Lilaonitkul, J. C. West, and S. L. Cooper, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B12**, 563 (1973).
32. T. R. Hesketh and S. L. Cooper, *Am. Chem. Soc. Org. Coating Plast. Chem.*, **37**, 509 (1977).
33. S. L. Samuels and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci.*, **A2**, **11**, 807 (1973).
34. R. Wildnauer and G. L. Wilkes, *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Polym. Prepr.*, **16**, 600 (1975).
35. G. L. Wilkes, S. Bagrodia, W. Humphries, and R. Wildnauer, *J. Polym. Lett.*, **13**, 321 (1975).
36. G. L. Wilkes and R. Wildnauer, *J. Appl. Phys.*, **46**, 4148 (1975).
37. G. L. Wilkes and J. A. Emerson, *J. Appl. Phys.*, **47**, 4261 (1976).
38. R. A. Assink and G. L. Wilkes, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 606 (1977).
39. Z. H. Ophir and G. L. Wilkes, *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Polym. Prepr.*, **19**, 26 (1978).
40. R. E. Camargo, C. W. Marcosko, M. Tirrell, and S. T. Wellinghoff, *Polymer*, **26**, 1145 (1985).
41. J. T. Koberstein and T. P. Russell, *Macromolecules*, **19**, 714 (1986).
42. L. M. Leung and J. T. Koberstein, *Macromolecules*, **19**, 706 (1986).
43. D. J. Skrovanek, S. E. Howe, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **18**, 1676 (1985).
44. H. S. Lee, Y. K. Wang, and S. L. Hue, *Macromolecules*, **20**, 2089 (1987).
45. S. L. Cooper and A. V. Tobolsky, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1837 (1966).
46. C. M. Brunette, S. L. Hsu, M. Rossman, W. J. MacKnight, and N. S. Schneider, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 668 (1981).
47. R. Bonart, L. Morbitzer, and G. Hentze, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B3**, 337 (1969).
48. J. Blackwell and C. D. Lee, *Adv. Urethane Sci. Technol.*, **9**, 25 (1984).
49. Y. Li, T. Gao, J. Liu, K. Linliu, C. R. Desper, and B. Chu, *Macromolecules*, **25**, 7365 (1992).
50. K. N. Kruger and H. G. Zachmann, *Macromolecules*, **26**, 5202 (1993).
51. C. Fournies, P. Damman, D. Villers, M. Dosiere, and M. H. J. Koch, *Macromolecules*, **30**, 1385 (1997).
52. C. Fournies, P. Damman, M. Dosiere, and M. H. J. Koch, *Macromolecules*, **30**, 1392 (1997).
53. C. P. Christenson, M. A. Harthcock, M. D. Meadows, H. S. Spell, W. L. Howard, R. E. Guerra, and R. B. Turner, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **24**, 1401 (1986).
54. V. V. Zharkov, A. G. Strikovskiy, and T. E. Verteletskaya, *Polymer*, **34**, 938 (1993).
55. G. A. Senich and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **13**, 106 (1980).
56. I. Goodman, "Developments in Block Copolymer", Applied Science Publishers, London and New York, 1985.
57. T. P. Russell and J. T. Koberstein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **24**, 1109 (1985).
58. R. M. Briber and E. L. Thomas, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **23**, 1915 (1985).
59. N. G. McCrum, C. P. Buckley, and C. B. Bucknall, "Principles of Polymer Eng.", Oxford Univ. Press, 1988.
60. H. W. Siesler and K. Holland-Moritz, "Infrared and Raman Spectroscopy of Polymer", Marcel Dekker Inc., 1980.
61. N. Stribeck, D. Sapoundjieva, Z. Denchev, A. A. Apostolov, H. G. Zachmann, M. Stamm, and S. Fakirov, *Macromolecules*, **30**, 1329 (1997).

62. T. Pakula, K. Saijo, H. Kawai, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **18**, 1294 (1985).
63. I. Kimura, H. Ishihara, H. Ono, N. Yoshihara and H. Kawai, *XXIII IUPAC Prepr.*, 525 (1971).
64. H. W. Siesler, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **57**, 89 (1992).
65. D. Boese, C. D. Eisenbach, E. W. Fisher, H. Hayen, H. Nefzger, G. Planer-Keuhne, N. Reynolds, and H. W. Spiess, *Makromol. Chem.*, **50**, 191 (1992).
66. C. W. Meuse, X. Yang, D. Yang, and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **25**, 925 (1992).
67. S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Yamashita, T. Kotami, and S. Nomura, *J. Polym.(Tokyo)*, **23**, 991 (1991).
68. J. C. Moreland, G. L. Wilkes, and R. B. Turner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 801 (1991).
69. V. A. Khranovski and L. P. Gul'ko, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B22**, 497 (1983).
70. H. W. Siesler, *Polym. Bull.(Berlin)*, **9**, 557 (1981).
71. C. P. S. Sung and C. B. Hu, *Macromolecules*, **14**, 212 (1981).
72. N. Reynolds, H. W. Spiess, H. Hayen, H. Nefzger, and C. D. Eisenbach, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 2855 (1994).
73. K. J. Kim, *J. Korea Fiber Soc.*, **28**, 8 (1991).
74. R. D. B. Fraser, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1511 (1953).
75. H. S. Lee, N. W. Lee, K. H. Paik, and D. W. Ihm, *Macromolecules*, **27**, 4364 (1994).
76. D. A. Hemsley, "Applied Polymer Light Microscopy", Elsevier Applied Sci., 1989.
77. B. Jasse and J. L. Koenig, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, **C17**(1), 61(1979).
78. R. W. Seymour, A. E. Allegrezza, and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **6**, 896 (1973).
79. H. S. Lee, Y. K. Wang, W. J. MacKnight, and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **21**, 270 (1988).
80. H. S. Lee and S. L. Hsu, *J. Polym. Sci., Phys.*, **32**, 2085 (1994).
81. H. S. Lee, J. H. Ko, K. S. Song, and K. H. Choi, *J. Polym. Sci. Phys.* **35**, 1821 (1977).
82. S. R. Yoo, H. S. Lee, and S. W. Seo, *Polymer(Korea)*, **21**, 467 (1997).
83. C. S. Desper, N. S. Schneider, J. P. Jasinski, and J. S. Lin, *Macromolecules*, **18**, 2755 (1985).
84. S. Fakirov, C. Fakirov, E. W. Fischer, and M. Stamm, *Polymer*, **32**, 1173 (1991).
85. S. Fakirov, C. Fakirov, E. W. Fischer, and M. Stamm, *Polymer*, **33**, 3818 (1992).
86. M. S. Doh, S. Mah, S. Choi, S. W. Seo, and H. S. Lee, *J. Korean Fiber Soc.*, **36**, 361 (1999).
87. R. J. Young and P. A. Lovell, "Introduction to Polymer", 2nd Ed., Plenum Press, New York, 1984.
88. G. Boder, "Structural Investigation of Polymers", Ellis Horwood Limited, England, 1991.
89. H. S. Lee, S. R. Yoo, and S. W. Seo, *J. Polym. Sci., in press* (1999).