

## 폴리에스테르 우레탄의 상분리 속도에 따른 열적 성질 및 기계적 성질에 관한 연구

전용구·김진석·함덕순·김재경·이준웅

국방과학연구소  
(1988년 11월 8일 접수)

## Studies on the Thermal and Mechanical Analysis of Phase Separation Kinetics in Polyesterurethane

Young-Gu Cheun, Jin-Seuk Kim, Derk-Soon Ham,  
Jae-Kyoung Kim, and Jun-Wung Lee

Agency for Defense Development, P. O. Box 35, Dae-Jeon 300-860, Korea  
(Received November 8, 1988)

**요약** : 폴리에스테르우레탄의 상분리 속도를 열처리 방법을 사용하여 연구하였다. 이 폴리에스테르우레탄의 구성으로서 연한 분절은 polybutylene adipate(PBA)이고, 단단한 분절은 methylene bisphenyl diisocyanate(MDI)와 1,4-butanediol(BD)로 이루어졌으며, 이때 열적 특성분석을 열적 성질분석, 열적-기계적 성질, 기계적 성질등으로 관찰하였다. 열처리에 따른 상분리 속도는 온도와 시간의 함수이며, 단단한 구역의 결정화가 물리적 성질에 크게 영향을 미친다. 열처리 시간에 따른 상분리는 열처리 온도에 따라 수일에 걸쳐 일어났으며, 높은 온도에서 열처리 경우 긴 사슬의 단단한 분절(long hard segment)만 연한 상(soft phase)에서 분리되고, 짧은 사슬의 단단한 분절(short hard segment)은 녹아 있었다. 낮은 온도에서의 열처리는 짧은 단단한 분절도 연한 상으로부터 분리가 일어났다. 유리 전이온도 ( $T_g$ )는 열분석 결과에서  $-37^\circ\text{C}$ 로 나타났으며, 이는 동적-기계적 성질 분석과도 잘 일치하였다. 이 열가소성 탄성체의 특성은 압축형 고풍화약의 기계적 성질을 예측하는데 사용되고, 다른 결합제와의 대치 적용등에 이용하고자 한다.

**Abstract** : We have used a thermal technique to follow the phase-separation kinetics of a model segmented polyesterurethane. Measurements were made of the thermal analysis (DSC, TMA) and mechanical properties (Instron, RDS) of thermoplastic block elastomer based on soft segments of polybutylene adipate (PBA) and hard segments of methylene bisphenyl diisocyanate (MDI) and 1,4-butanediol (BD). Phase separation kinetics were studied by the thermal analysis as a function of temperature and time to determine the properties of the elastomer. This time dependent period may be many days while the degree of this dependence is influenced by annealing temperature. At high annealing temperature, long sequence of hard segments are excluded from the soft phase in which short segments are still soluble. At low temperatures, even short hard segments are separated from the soft phase. The glass transition temperature ( $T_g$ ),  $-37^\circ\text{C}$  from the thermal analysis is



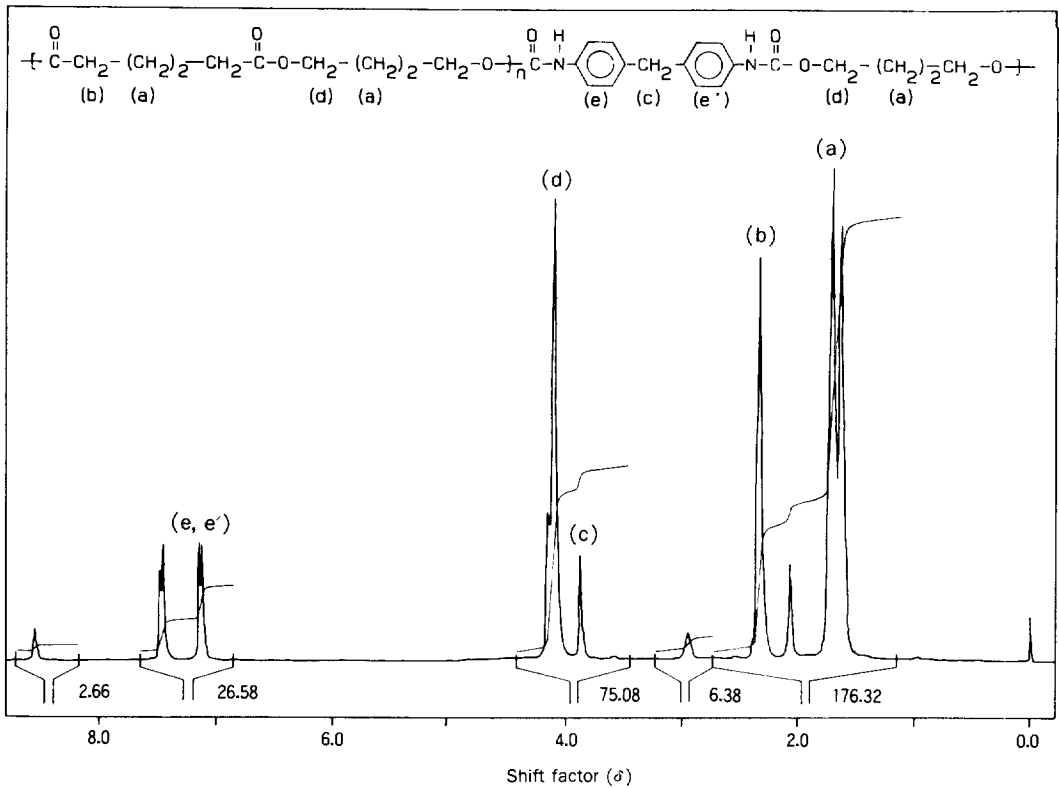


Fig. 1. <sup>1</sup>H-NMR spectra of ESTANE 5703-F1.

Table 1. Characteristic Absorption and Peak Assignments in <sup>1</sup>H-NMR Spectra of TPUE

Structure	Group	Chemical Shift( $\delta$ )
Polyester		
$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}- \\ \text{(a)} \end{array}$	$\text{CH}_2\text{(a)}$ $\text{CH}_2\text{(b)}$	 1.62 2.30
$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}- \\ \text{(a)} \qquad \qquad \text{(d)} \end{array}$	$\text{CH}_2\text{(a)}$ $\text{CH}_2\text{(d)}$	 1.69 4.0~4.3
Urethane		
$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{(e)} \qquad \qquad \text{(e')} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}- \\ \text{(f)} \qquad \qquad \text{(c)} \qquad \qquad \text{(f')} \end{array}$	$\text{CH}_2\text{(c)}$ $\text{CH(e, e')}$ $\text{NH(f, f')}$	 3.88 7.07~7.25 8.67

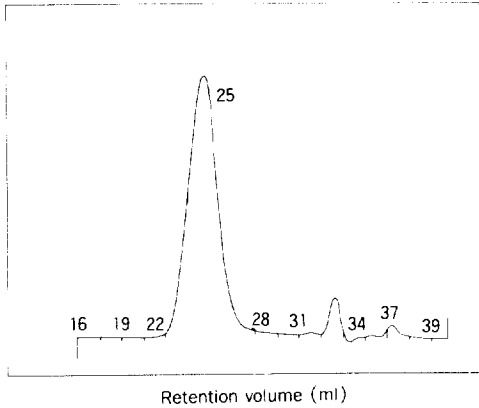


Fig. 2. GPC elution diagram of ESTANE 5703-F1.

이때 prepolymer인 PBA의 평균 분자량 ( $\bar{M}_n$ )은 약 1500-1700이며, 반복 단위(n)는 약 7정도이다. 이때 단단한 분질의 무게 비율은 약 30%인 것으로 확인되었다. TPUE의 분자량 및 분자량 분포는 GPC(Gel Permeation Chromatography)로서 확인하였으며, Fig. 2의 수평균 분자량 ( $\bar{M}_n$ )은 약 28,000이고, 다분산도 ( $PD = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ )은 약 2.1이다.

#### 시차 열분석 및 기계적 특성

실험의 시료는 DSC 도가니에 넣어 밀봉한 후, 120°C에서 10분간 전 열처리하여 열 이력을 지운 다음, 10~70°C내의 각 온도로 조절된 오븐에서 열처리하였다.

시차 열분석은 Mettler, TC 10A에 시차 열분석기(Mettler, DSC 30)를 연결하여 DSC 모드로 실험하였다. 시료는 약 12-15mg을 사용하였으며, 승온 속도는 10°C/min로 유지하였고, 탄성체의 상분리 현상 및 속도등을 관찰하였다.

열적-기계적 성질 측정은 Mettler, TC 10A에 열적-기계적 성질 분석기(Mettler, TMA 40)을 연결하여 TMA 모드로 실험하였다. 시료 주위에는 건조된 질소가스를 주입하면서 승온속도는 10°C/min 유지하고, 시료는 압축 금형에서 만든 판에서 직육면체형으로 채취하였으며, 열처리 실험은 시편을 TLC판 위에 놓은 다음 오븐 내에서 실험

시하였다.

#### 동적-기계적 특성 시험

시험 시료는 로울러 및 압축 성형을 이용하여 150°C에서 3mm판으로 제작한 후 실온에서 충분히 열처리 하였다. 시편은 직육면체 (4cm×1cm×0.3cm) 형태로 채취하였고, RMS-800/RDS-II를 사용하여 주파수를 0.1, 1, 10rad/sec로 변화시키면서 저장 탄성율 ( $G'$ )과 손실 탄성율 ( $G''$ )을 온도의 함수로써 관찰하였다. 주파수 변화에 따른  $\tan \delta$  피크의 이동도 관찰하였으며, 액체 질소로 -150~20°C의 온도 범위에서 자동 tension을 이용하고 시료에 주어지는 strain은 0.1%로 실험하였다.

#### 압축 강도 특성 시험

TPUE를 고체 충전제인 RDX (Cyclo-1,3,5-trimethylene-2,4,6-trinitramine)에 피복 시킨 molding powder(RDX : 95%, TPUE : 5%)를 제조한 후 압축성형하여 시편을 제조하였고, 이때 TPUE의 상분리에 따른 기계적 성질을 관찰하였다. 압축강도 시험은 만능 시험기 (Instron, 1193)를 사용하여 압축압력 1,000N, cross-head speed 0.5mm/min으로 실험하였다.

RDX 입자에 TPUE를 피복하는 공정은 slurry quenching 방법을 적용하였으며,<sup>8</sup> 압축 성형의 공정은 Kang<sup>9</sup>등의 연구에 준하였다. 이때 압축 성형한 시료의 크기는 직경 1cm, 높이 1cm의 원통형이다.

## 결과 및 고찰

#### 상분리 속도 및 유리전이 점( $T_g$ )

TPUE를 10-70°C의 온도범위에서 열처리하여 시간에 따른 상분리 현상과 역학을 관찰하였다. Fig. 3에 나타난 최초의 전개에서는 -37°C 근처에서 유리전이 온도( $T_g$ )를 나타냈으며, 이는 Fig. 12에 나타난 RDS 결과에서 낮은 주파수인 0.1Hz에서의 손실 탄성율의 peak 온도와 일치한다. 분자량이 2,000 정도인 순수한 polybutylene adipate

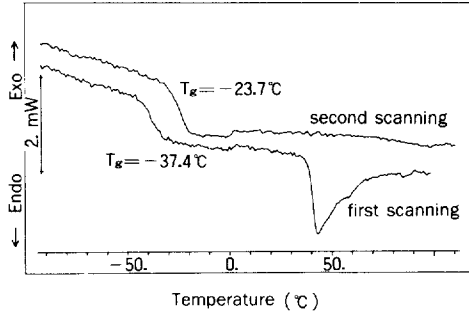


Fig. 3. DSC thermogram comparison between first scanning and second scanning.

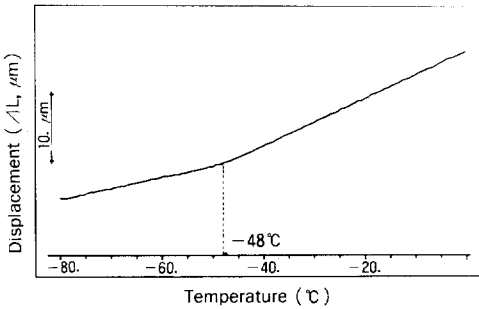


Fig. 4. Glass transition temperature of ESTANE 5703-F1.

(PBA)의 유리 전이점( $T_g$ )은 약  $-55^\circ\text{C}$ 이며,<sup>10</sup> 단단한 분질의 함량이 증가함에 따라서 유리 전이점이  $-37^\circ\text{C}$  근처로 전이 되었음을 확인하였다. 이는 폴리에스테르 우레탄에 MDI와 BD 등 단단한 분질의 함량증가가 PBA 사슬끝의 유동성을 제한하여  $T_g$ 가 높아짐을 예측할 수 있다. TMA에 의한 부피 팽창율을 측정된 결과 Fig. 4와 같으며, 이에 따른  $T_g$ 값은 약  $-48^\circ\text{C}$ 로 DSC 결과와  $10^\circ\text{C}$  정도의 차이가 있다. TMA에서 측정된  $T_g$ 는 DSC에서 나타난  $T_g$ 의 시작하는 점에 해당하며, DSC와 RDS 결과의  $T_g$ 는 잘 일치한다. Fig. 3의 DSC의 1차 전개 결과에서  $T_g$  이후의 단단한 분질의 용융점은  $30\sim 100^\circ\text{C}$  영역에서 나타났으며, 이를 급냉시킨 후의 2차 전개에서는 용융점은 나타나지 않았으며,  $T_g$ 는 1차 전개보다 높

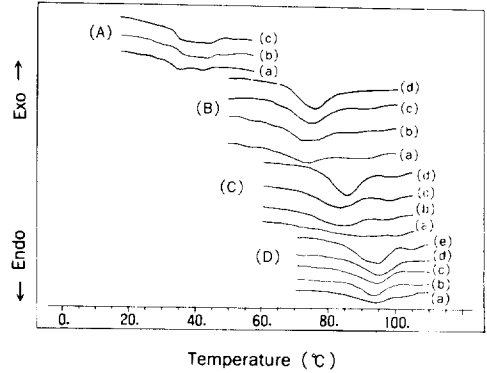


Fig. 5. DSC thermogram of annealed sample at (A): $20^\circ\text{C}$ , (B): $50^\circ\text{C}$ , (C): $60^\circ\text{C}$ , (D): $0^\circ\text{C}$  as a function of annealing times: (a)1hr, (b)3hrs, (c)5hrs, (d)7hrs, (e)9hrs.

고 뚜렷하게 나타난다. 이는 급냉에 의하여 단단한 분질이 연한 분질내에 분포됨으로서  $T_g$ 가  $15^\circ\text{C}$  정도 상승하였다. 이는 연한분질과 단단한 분질 사이의 섞임성이 용이하여 전 열처리후  $T_g$ 는 하나로 나타났으며, 상분리에 따른  $T_g$ 의 온도는 낮아지면서 단단한 분질인 결정상이 생성됨을 보여 준다.

1차 전개에서는  $28\sim 90^\circ\text{C}$  영역에서 흡열 현상이 있으며, 이는 시료의 결정이 녹거나 시료내의 구조적 배열의 붕괴를 의미하며, 최초 흡열 현상은 녹는점( $T_m$ )으로  $40^\circ\text{C}$  근처이고,  $60\sim 90^\circ\text{C}$ 의 완만한 흡열 현상은 단단한 분질이 해리(disordering)됨을 나타낸다. 두번째 DSC 전개에서는 흡열 현상을 발견할 수 없었는데, 이는 단단한 분질이 연한 분질에 녹은 후 상분리 및 상전이가 느리게 나타남을 암시한다. 이 현상을 관찰하기 위하여  $120^\circ\text{C}$  근처에서 전 열처리 (preannealing)하여 열 이력을 지운 다음  $20^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열처리하면서 시간에 따른 열적 거동을 Fig. 5에 종합하였다.

각 열처리 온도에 따라서 흡열 피크가 생성되는 위치가 다르며, 또 피크가 생성되는 속도는 높은 온도일수록 빠르고, 열처리 온도보다 높은 온도로 피크가 이동됨을 알 수 있다. 이를 확인

하기 위하여 Fig. 6과 같이 10°C부터 70°C의 온도 범위에서 열처리 하였을 때 동일한 열처리 시간에서 열처리 온도에 따른 흡열 피크의 위치는 열처리 온도 이상에서 구역 구조가 생성되었으며, 생성 속도는 높은 온도 일수록 빠르게 나타났다. 이는 열처리 온도가 높을수록 분자량이 큰 단단한 분절의 상분리 속도가 빠르고, 분자량이 적은 단단한 분절의 상분리 속도가 느리다는 것을 보여준다. 이를 확인하기 위하여 Fig. 7에 Fig. 6의 열처리 온도별 용융피크점의 이동을 열처리 온도의 역수로 도시하였다. 이 결과 열처리 온도에 따른 초기 상분리 현상은 온도의 함수로 나타남을 예시하여 준다. 또 열처리 후 완전히 상분리

가 일어나는 평형 시간을 확인하기 위하여 10°C, 30°C에서 열처리하여 평형에 도달하는 결과를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다.

10°C에서 열처리 하였을 때 평형 시간은 약 1,000시간 정도이었고, 35°C 근처에서 흡열피크가 나타났으며, 30°C에서 평형 시간은 약 500시간이며, 70°C 근처에서 흡열피크가 나타났다. 이는 30°C에서의 열처리에서는 분자량이 작은 단단한 분절이 연한 분절에 녹아있음을 나타낸다. Fig. 10에서는 Fig. 9의 최종 시료를 다시 10°C에서 열처리하면 37°C 근처에서 매우 큰 피크가 새로이 생성됨을 확인하였다. 이는 30°C에서 열처리하였을 때의 구역 구조 생성과 10°C에서 열처리 하였을

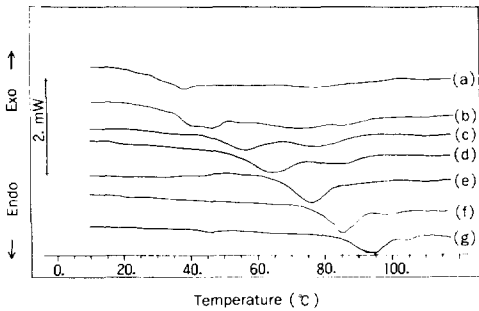


Fig. 6. DSC thermogram of annealed sample at 7hrs as a function of annealing temperature: (a)10°C, (b)20°C, (c)30°C, (d)40°C, (e)50°C, (f)60°C, (g)70°C.

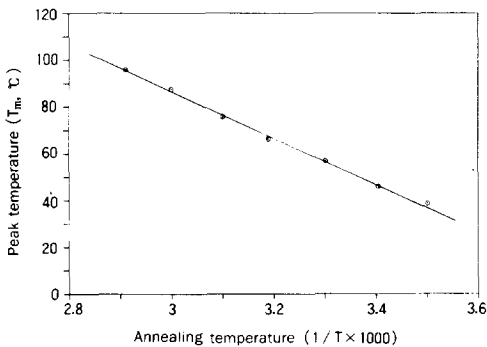


Fig. 7. Plot of melting temperature vs annealing temperature for annealed sample at 5hrs.

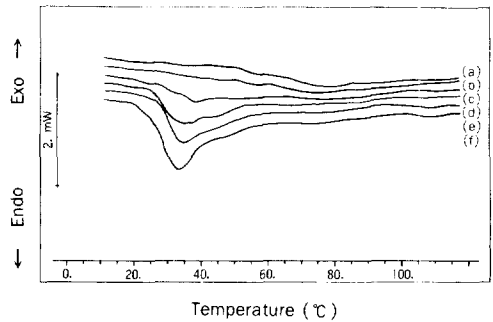


Fig. 8. DSC thermogram of annealed sample at 10°C as a function of annealing time : (a) 0.5hr, (b)2hrs, (c)5hrs, (d)72hrs, (e)218hrs, (f)428hrs.

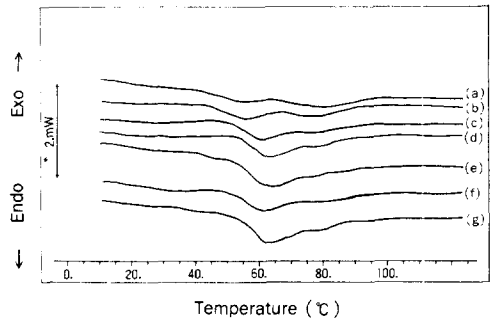


Fig. 9. DSC thermogram of annealed sample at 30°C as a function of annealing time, (a) 1hr, (b)7hrs, (c)20hrs, (d)92hrs, (e)144hrs, (f)280hrs, (g)428hrs.

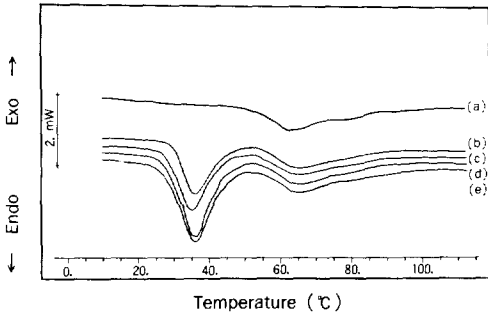


Fig. 10. DSC thermogram of annealed sample at 30°C for 451hrs then 10°C as a function of annealing time : (a)0hr, (b)364hrs, (c) 724hrs, (d)940hrs, (e)1348hrs.

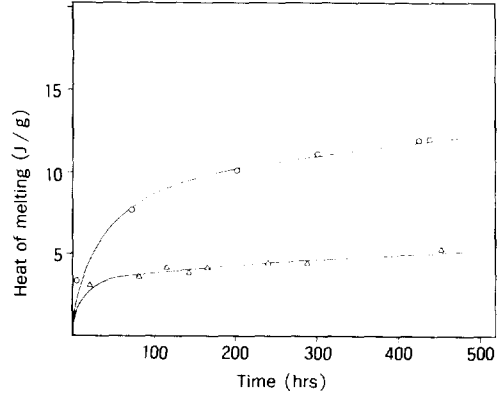


Fig. 11. Heat absorbed in the annealing process as a function of time : (○)10°C, (△)30°C.

때 구역 구조 생성에 기여하는 사슬이 다름을 알 수 있다. 즉 높은 온도에서의 열처리에서는 단단한 분절중에서 길이가 긴 분절만 연한 분절에서 분리되어서 구역 구조로 생성되므로 열처리 온도보다 높은 온도에서 흡열 피크가 나타난다. 길이가 짧은 단단한 분절은 여전히 연한 분절에 녹아 존재하다가 낮은 온도로 열처리하면 연한 분절로부터 분리되어 나타난다.

Fig. 8과 Fig. 9의 결과에서 열처리한 시료의 엔탈피 변화를 시간의 함수로 Fig. 11에 나타냈다. 이 엔탈피 변화에서 보면 10°C에서 초기 변화의 기울기는 30°C때 보다 완만하나, 평형 엔탈피 변화가 큰 원인은 30°C에 대응하는 분절보다 단단한 분절이 많이 존재함을 나타내고, 반면 구역구조 생성의 평형에 도달하는 시간은 길다. 또한 Fig. 6의 각 열처리 온도에서 5시간 열처리 하였을 때, 용융점을 열처리 온도의 역수로 도시하면 Fig. 7과 같이 직선성을 잘 나타낸다. 이로 부터 열처리 온도와 용융온도와의 관계를 알 수 있고 열처리 공정에 이용할 수 있을 것이다.

**열적-기계적 성질 및 동적-기계적 성질**

TMA를 이용한 TPUE의 형태(morphology)를 해석하기 위하여 선형팽창, 연화현상, 침투 (penetration)등을 측정하였다. 먼저 Fig. 12의 TMA와 DSC 결과를 비교하면, TMA의 결과에서 24°C

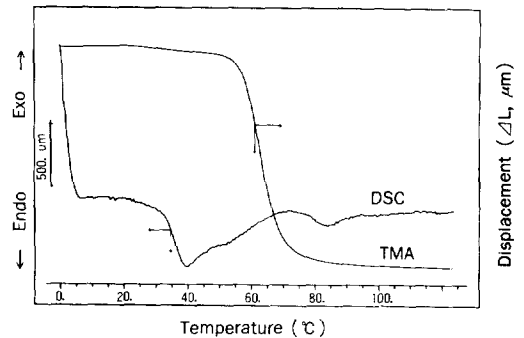


Fig. 12. DSC and TMA thermogram comparison of ESTANE 503-F1.

근처에서 약간 연화되고 48°C에서 완전히 연화가 일어난다.

DSC에서는 25°C부터 흡열 현상이 시작하여 39°C에서 피크점이 되고, 48°C에서 부터 상분리에 의하여 생성된 구역이 녹기 시작하여 약 83°C에서 단단한 분절의 녹는점이 나타난다. 이 두 결과로 부터 24~48°C 사이에서는 길이가 짧은 단단한 분절의 유동과 연한 분절의 녹는 현상이 일어나는 구역임을 나타내고 연화점은 단단한 구역의 해리에 의존함을 알 수 있다.

Fig. 13에는 저장 탄성율 (G')과 손실 탄성율 (G'')을 -120°C에서 20°C사이에서 온도의 함수로 나타냈다. 유리 전이점에서 G'' 값은 약  $2.0 \times 10^{10}$  dyne/cm<sup>2</sup>으로 전형적인 값을 나타냈으며,<sup>11</sup> G''

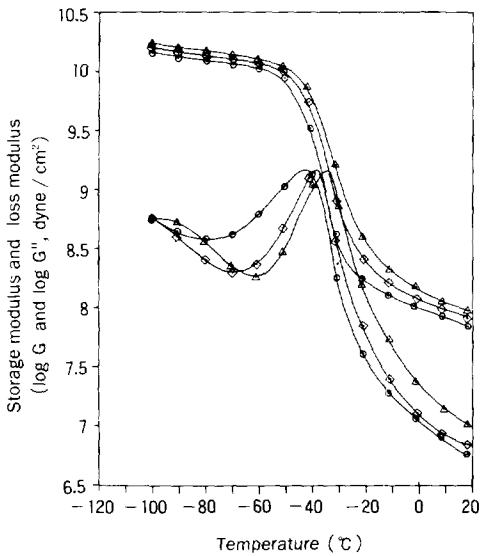


Fig. 13. Dynamic storage modulus and loss modulus of ESTANE 5703-F1 as a function of frequency. (○) : 0.1rad/sec, (◇) : 1rad/sec, △ : 10rad/sec.

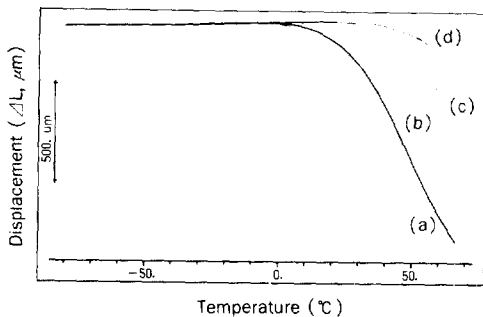


Fig. 14. TMA thermogram of annealed sample at 30°C as a function of annealing time : (a) 0hr(amorphous), (b)1hr, (c)3hrs, (d)5hrs.

의 피크점에서 구한  $T_g$  값은  $-37^\circ\text{C}$ 로서 DSC 결과와 일치한다. 대부분의 고분자에 대한  $T_g$ 는 주파수를 10배 증가시키면 약 6-7°C 정도 증가한다고 보고되었으나,<sup>11</sup> 본 실험에서는 약 3~4°C 정도 증가하였다.

Fig. 14와 Fig. 15에서는 30°C와 50°C에서 열처리 시간에 따른 TMA 결과를 나타내었다. 이 결과 열처리 시간이 길어지면 연화점이 급상승함을

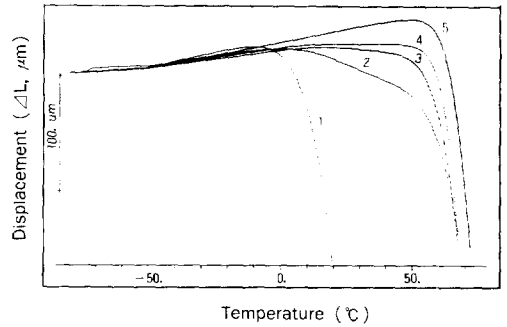


Fig. 15. TMA thermogram of annealed sample at 50°C as a function of annealing time : (1) 0hr(amorphous), (2)0.5hr, (3)1hr, (4)3hrs, (5)5hrs.

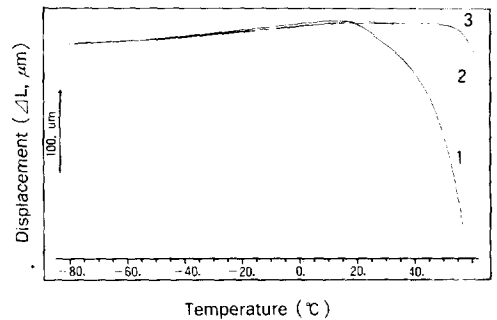


Fig. 16. TMA thermogram of annealed sample at 5hrs as a function of annealing temperature : (1)10°C, (2)30°C, (3)50°C.

볼 수 있으며 이는 단단한 구역의 생성에 의하여 연화점의 탄성 온도가 높아짐을 나타낸다. Fig. 16은 온도별로 동일한 시간에서 열처리 하였을 때의 연화점을 나타내며, 높은 온도에서 열처리 하면 연화점이 높게 나타나는 것은 DSC의 상변리 현상과 일치한다.

#### 압축 강도 시험

TPUE에 대한 시차 열분석, 열적-기계적 성질 분석, 동적-기계적 성질분석으로 부터 TPUE를 RDX(충전제) 입자의 결합제로 사용할 때 결합제의 특성이 전체 시편의 기계적 성질에 영향을 준다는 것을 알 수 있다. RDX 95%에 TPUE 5%를 피복한 시료를 100°C로 예열하여 압축성형



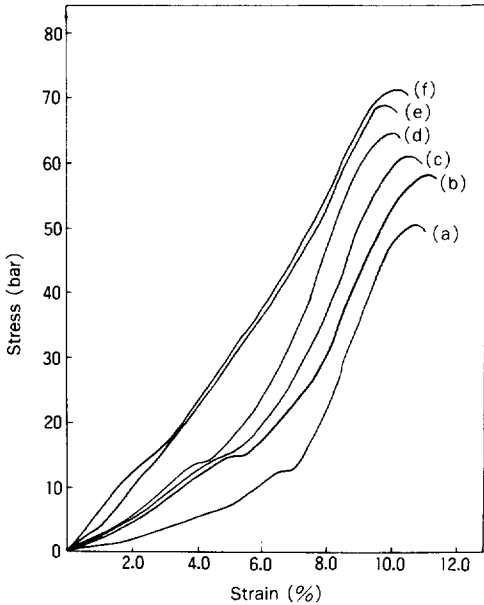


Fig. 17. Compressive stress-strain curves for DXD-52(RDX 95%, TPUE 5%) at various post annealing times following annealing at 100°C for 2min : (a)0hr, (b)6hrs, (c)20hrs, (d) 50hrs, (e)200hrs, (f)350hrs.

한후, 열처리 시간에 따른 시료의 압축강도를 시험하였다.

100°C에서 압축 성형할때 TPUE의 열이력을 지운다음 10°C에서 열처리 하였으며, 이때 열처리 시간에 따른 압축 강도 시험 결과를 Fig. 17에 나타냈다. 이 결과 열처리 시간에 따라 압축 용력 (Sm)의 증가가 현저하게 나타났으며, 최고 신장율( $\epsilon$ )은 거의 일정함을 보여준다. 이에 따른 탄성율 (E)의 증가는 TPUE의 상분리에 의한 결과임을 알 수 있다. 폴리에스테르의 경우 영율 (E)을 상분리에 의한 물성 변화의 지수로 사용하면 열 처리후 3~4시간이 경과하면 영율이 약 4배 정도 증가한다고<sup>2</sup> 알려져 있으며 본 실험 결과도 같은 경향을 나타낸다. 초기의 기울기를 탄성율로 나타낸다면 약 350시간 열처리 하였을 경우 탄성율은 3배정도 증가하였고, 이때 피크의 면적은 시편이 파괴될 때까지 흡수할 수

있는 에너지로서 약 2배 정도 증가하였다. 이와 같은 열처리에 의한 결합제 특성이 전체 복합재료의 기계적 성질에 크게 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 또한 열처리에 따른 상분리 평형시간 이후는 거의 일정한 물성을 나타냄을 알 수 있다.

## 결 론

열 가소성 폴리에스테르 탄성체인 ESTANE 5703-F1의 구성은 연한 분절로서 polybutylene adipate (PBA)를 사용하고, 단단한 분절로서 methylene bisphenyl diisocyanate(MDI)와 1,4-butanediol (BD)로 이루어졌으며, 단단한 구역의 무게 분율은 약 30%이다. 이에 대한 상분리 현상은 DSC, TMA, RDS등을 사용하여 열적성질, 기계적 성질을 연구하였으며, RDX 입자에 TPUE 5% 피복한 시료를 압축 성형하여 기계적 성질을 검토하여 결합제의 영향과 특성을 관찰하였다.

(1) 열처리에 따른 상분리 현상은 열처리 온도에 따라 상분리와 구역구조 생성의 차이가 있으며, 열처리 온도가 높을수록 단단한 구역의 생성이 빠름을 알 수 있다.

(2) 열처리 온도가 20°C이하 일때는 연한 구역의 결정과 단단한 구역이 단일 용점으로 나타났으며, 이때 평형시간은 약 1,000시간 이상이 소요된다.

(3) TPUE의 DSC, TMA, RDS 분석 방법에 따른 유리전이 온도, 연화점, 용융점등이 거의 일치하였으며, 열처리에 따른 상분리 및 구역구조 생성의 변화도 거의 일치하였다.

(4) TPUE의 성질로부터 RDX 입자에 피복한 시료의 압축 성형조건 및 열처리에 따른 압축 성형시료의 기계적 성질의 변화를 예측할 수 있다.

참 고 문 헌

1. J. W. C. Van Bogart, A. Lilaonitkul, and S. L. Cooper, *Adv. Chem. Series*, **176**, 3(1979).
2. (a) Y. P. Chang and G. I. Wilkes, *J. Polym. Sci. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **13**, 455 (1975).  
(b) R. W. Seymour and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **6**, 48(1973).  
(c) T. K. Kwei, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2891(1982).
3. S. L. Samules and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci. Symp.*, **43**, 149(1973).
4. J. L. Lastles, M. A. Vallance, J. M. Mckenna, and S. L. Cooper, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **23**, 2119(1985).
5. J. C. Stevenson and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **21**, 1309(1988).
6. H. Yumoto, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1234(1958).
7. E. Retsch, J. Seikl, and T. Clerc., *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, Springer-Verlag : Berlin, 1983 : PCIO.
8. (a) B. S. Park, S. K. Cho, and W. C. Shin, Study on the Manufacturing Process of Molding Powder, DXD-51, *AWHD-519-87058* (ADD, Korea) (1987).  
(b) K. J. Lee, K. D. Lee, H. S. Kim, and B. S. Park, Study on the Manufacturing Process of Molding Powder, DXD-52, *AWHD-519-87254*(ADD, Korea) (1987).
9. H. B. Kang and B. S. Park, *AWHD-519-87057* (ADD, Korea) (1987).
10. N. S. Schneider and C. S. P. Sung, *Polym. Eng. and Sci.*, **17**, 73(1977).
11. D. W. Vankrevelen. *Properties of Polymers*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976.
12. (a) C. S. Paik Sung, T. W. Smith, and N. H. Sung, *Macromolecules*, **13**, 177(1980).  
(b) G. L. Wilkes and R. Wildnauer, *J. Appl. Phys.* **46**, 4148(1975).