

Polyurethane/SAN LIPN의 합성 및 물성

조성모 · 김병규 · 신영조[†]

부산대학교 공과대학 고분자공학과

(1999년 5월 7일 접수)

Synthesis and Properties of Polyurethane/SAN LIPNs

Seong-Mo Cho, Byung-Kyu Kim, and Young-Jo Shin[†]

Department of Polymer Sci. and Eng., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea

[†]e-mail : shinyj@hyowon.pusan.ac.kr

(Received May 7, 1999)

요약: Polyurethane (PU)과 poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN)의 latex interpenetrating polymer network (LIPN)을 LIPN의 조성, SAN내의 acrylonitrile (AN)의 함량을 달리하여 제조하였다. 입자 크기는 light scattering method로 측정하였고, 인장시험, DMTA, DTA 등으로 latex cast 박막의 물리적 성질을 조사하였다. Latex의 입자크기는 SAN의 함량과 SAN내의 AN 함량이 증가할수록 증가하였다. SAN의 함량이 증가할수록 신율은 줄어들고 탄성률과 인장강도는 증가하였으며, SAN중의 AN 함량의 증가와 더불어 인장강도와 신율이 증가함을 보였다. 또한 DMTA 측정에서는 PU/SAN LIPN이 단일 유리전이온도를 나타내었는데 이는 물리적 가교가 치밀한데 기인한 것으로 해석하였다. DTA 실험에서는 SAN의 함량이 50%이상인 경우 PU soft segment의 결정화 거동을 관찰할 수 없었다.

ABSTRACT: Latex interpenetrating polymer networks (LIPNs) of polyurethane (PU) and poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) were synthesized. Latex composition and acrylonitrile (AN) content in SAN were varied. Particle size was measured by light scattering method and the physical properties of the latex cast films were investigated with a tensile tester, DMTA, and DTA. Particle size increased as content of SAN and AN in SAN were increased. Modulus and strength increased and elongation at break decreased with increasing content of SAN. On the other hand, strength and elongation at break increased with AN content in SAN. DMTA showed a single glass transition temperature of the LIPNs, located between those of PU and SAN due presumably to the increased physical interlockings between PU and SAN in LIPNs relative to the conventional PU/SAN blends. DTA measurements do not showed soft segment crystallization with over 50% SAN.

Keywords: latex interpenetrating polymer networks, polyurethane, poly(styrene-co-acrylonitrile).

서 론

Interpenetrating polymer network (IPN)은 두가지 혹은 여러 종류의 고분자가 network 형태로 서로 얽혀있는 상태를 이르는 말이다.^{1,2} 이것은 중합방법 및 순서에 따라 sequential IPN (SIPN), simultaneous IPN (SIN), latex IPN (LIPN), gradient IPN

등으로 나뉘어지며 구성 고분자들의 가교 유무에 따라 semi-IPN, full-IPN 등으로 나뉘어진다.¹

대부분의 다른 고분자/고분자계에서와 같이 IPN 또한 혼합 엔트로피가 낮기 때문에 상분리 거동을 보이게 된다. 그러나 두 상간의 친밀한 가교구조로 인해 상분리가 상당히 제한된다. IPN의 상분리 거동은 각 조성들간의 상용성,³ network 구조가 형성될 때의

상대적인 반응속도,² 가교점간의 분자량,^{4,5} 조성비,⁶ 고분자 사슬의 mobility,² 압력^{7,8} 등에 영향을 받는다.

특히 LIPN의 경우, latex 상태에서 IPN구조가 이루어지므로 대부분의 경우 core-shell 혹은 inverted core-shell 구조가 얻어지며, 단량체간의 친수성 차이와 조성비, 각 고분자의 분자량, interfacial tension 등의 조건에 따라 다양한 모폴로지가 얻어진다.⁹

기존의 polyurethane (PU)은 초기 탄성률과 같은 기계적 물성 등의 보강을 위해 여러 가지 고분자로 개질하여 왔다.¹⁰ 특히, PU는 극성기를 가지는 고분자, 예를 들어 PVC, SAN, ABS, PC 등과 상용성이 크며 산업적으로도 널리 사용되고 있다. 대부분의 경우에는 PU의 기계적 물성(초기 탄성률, 인장강도 등)을 보강하고 내수성을 높이는 데 그 목적이 있다.¹⁰⁻¹³

수분산 PU는 최근에 들어 전세계적으로 확산되어 가는 환경문제와 휘발성 유기용매의 규제에 인하여 활발한 연구가 진행되고 있는 분야이다. 종래의 유기용매를 포함하는 PU coating제를 대체하여 사용하고 있는 수분산 PU는 주쇄의 이온기로 인해 내수성이 약한 단점을 가지고 있어 다른 고분자에 의한 개질이 요구되어진다.¹³

본 연구에서는 수분산 PU를 latex 상태에서 개질하는 방법으로 SAN 공중합체와의 LIPN을 제조하고 기계적 물성 및 내수성, 상용성 등을 조사하였다.

실 험

시 료. 본 실험에서는 평균 분자량이 2000인 polycaprolactone diol (PCL2000, Korea Polyol)을 1-2 mmHg하의 80 °C에서 12시간 이상 건조한 후 사용하였고, isocyanate는 isophorone diisocyanate (IPDI, Merck)를 별다른 정제과정없이 사용하였다. Ionic center를 가지는 diol로는 dimethylol propionic acid (DMPA, Aldrich)를 100 °C이상에서 2시간 이상 건조한 후 사용하였으며, 사슬 연장제로는 triethyltetramine (TETA, Aldrich)를 사용하였다. 또한 triethylamine (TEA, Junsei)과 4,4-dimethyl acetamide (DMAc, Junsei), dibutyltin dilaurate (DBTDL)는 시판 일급시약을 그대로 사용하였다.

Vinyl 단량체로 styrene (St, Junsei)과 acrylo-

nitrile (AN, Aldrich)을, 가교제는 divinylbenzene (DVB, Fluka)을 일반적인 방법에 의해 정제한 후 사용하였고, 개시제로는 azobisisobutyronitrile (AIBN, Junsei)을 ethanol로 재결정한 후 사용하였다.

제 조

PU Latex의 제조: 반응은 교반기, 온도계, 냉각기가 달린 실린더 형태의 4구 반응기를 이용하여 일정 온도 oil bath에서 행하였다. PCL2000, DBTDL (전체량의 0.05 wt%), 약간의 용매 (DMAc)에 녹인 DMPA를 반응기에 가하고 약 30분에 걸쳐 반응기의 온도를 90 °C까지 높인 후, IPDI를 가한다. 그 후 약 2시간 동안 온도를 90 °C로 유지하면서 분자량이 각각 5000, 7000인 PU 프리폴리머를 중합하였다. 반응중 NCO 함량의 변화는 standard dibutylamine으로 역적정하여 측정하였다.

프리폴리머 상태의 PU를 60 °C로 냉각한 후 용매에 녹인 TEA를 첨가하고 1시간 동안 중화시켰다. 제조된 hydrophilic NCO-terminated prepolymer를 30 °C로 냉각시킨 다음, 20 °C의 물 일정량을 microturbining pump를 사용하여 약 6분간 dropping시켜 안정한 PU latex를 얻었다.

NCO/OH비를 정량적으로 맞추기 위해 물에 희석한 TETA를 약 30분간 dropping시키고 50 °C로 가열하여 2시간 동안 더 반응시켜 solid content가 30%인 안정한 PU latex를 얻었다.

프리폴리머 상태의 PU를 물에 분산시키는 과정에서 일어나는 상전이 거동, 점도의 변화, NCO value 등의 변화에 대한 것은 다른 많은 논문에서 잘 설명되어 있다.^{13,14}

LIPNs의 제조: 온도계, reflux관, 교반기가 부착되어 있는 500 mL 둥근 플라스크에 일정량의 PU latex를 가하고, 개시제인 AIBN을 St, AN, DVB 혼합 용액에 녹여 반응기에 가한 후 일정량의 물을 가하여 70 °C에서 3시간 동안 중합한다.

이때 단량체의 전환율은 건조 중량으로 계산하여 95% 이상이었으며 얻어진 LIPN은 고형물이 약 20%인 안정한 에멀전 상태였다.

PU latex 제조와 LIPNs에 사용된 recipe를 Table 1에 나타내었다.

측 정

입자 크기의 측정: SAN의 함량 및 SAN중의 AN

Table 1. Recipes of PU Latex and PU/SAN LIPNs

A. PU latex (g)								
Mp of PU	PCL 2000	IPDI	DMPA	TEA	TETA	DMAC	H ₂ O	hard content(%)
5000	215.78	64.94	15	11.32	4.04	50	650	28.02
7000	220.31	61.62	15	11.32	2.87	50	650	26.51

Mp: Prepolymer molecular weight of PU.

B. PU/SAN LIPNs							
sample	PU latex	H ₂ O (g)	styrene (g)	acrylonitrile (g)	DVB (g)	AIBN (g)	
PU/SAN34 =40/60	7000 Mp 40 g	92	11.77	6.00	0.23	0.270	
PU/SAN34 =50/50	7000 Mp 50 g	85	9.81	5.00	0.19	0.225	
PU/SAN34 =60/40	7000 Mp 60 g	78	7.85	4.00	0.15	0.180	
PU/SAN34 =70/30	7000 Mp 70 g	71	5.89	3.00	0.11	0.135	
PU/SAN34 =80/20	7000 Mp 80 g	64	3.92	2.00	0.08	0.090	
PU/SAN14 =60/40	5000 Mp 60 g	78	10.19	1.66	0.15	0.180	
PU/SAN24 =60/40	5000 Mp 60 g	78	9.00	2.85	0.15	0.180	
PU/SAN34 =60/40	5000 Mp 60 g	78	7.85	4	0.15	0.180	

의 함량에 따른 latex 입자의 크기를 photon correlation spectroscopy를 이용하여 light scattering method로 측정하였다.¹⁵

측정은 BI-9000AT (Brookhaven, USA)로 행하였으며 약 0.15 mL의 시료 latex를 3차 증류수로 적당한 농도가 되게 희석하여 셀에 담고, 각도를 90°로 고정하여 diameter를 측정하였다.

인장 TEST: Latex를 casting 후 50 °C에서 12시간 동안 건조하고, 다시 2-3 mmHg, 60 °C에서 12시간 이상 감압 건조하여 박막을 제조하였다. 제조된 박막을 ASTM D-1822에 따라 시편을 제작하였고, Tinius Olsen tensile tester를 사용, crosshead speed를 500 mm/min로 인장강도, 파단신율, 탄성을 등을 측정하였다.

FT-IR 측정: PU/SAN LIPN 박막에 대한 적외선 분광 스펙트럼은 Bruker IFS 66 (Bruker, Germa-

ny)로 상온에서 측정하였고 2969 cm⁻¹ 부근에 나타나는 CH₂ stretching peak를 기준으로 보정하였다.

접촉각 측정: Cover glass를 유기물과 미립자에 의한 오염을 제거하기 위해 80 °C의 chromic acid에 30분간 침적시킨 후, 3차 증류수로 세척하고 100 °C의 오븐에서 건조시켰다. 각각의 시료를 cover glass에 coating하고 60 °C에서 24시간 이상 진공 건조시켰다. 측정은 ATAGO contact angle meter의 알루미늄 bar에 시료를 고정시키고 주사기를 이용하여 3차 증류수 0.01 mL을 시료 표면에 적정한 다음, 1분 후의 접촉각을 측정하였다. 모든 data는 각 시료에 대해 6회 반복한 평균값을 나타내었다.

물에 대한 팽윤 측정: 박막을 3차 증류수에 침적하여 시간에 따른 무게의 변화를 측정하였다. 팽윤 정도는 건조 박막 무게당 3차 증류수에 의해 팽윤된 무게 퍼센트로 나타내었다.

$$\% \text{Swell} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

W₀: 건조 박막의 무게

W: 팽윤된 박막의 무게

DMTA 측정: 인장 시험에 사용한 박막과 동일한 방식으로 제조한 박막으로 측정하였다. PU soft segment의 결정화가 유리전이온도에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 60 °C에서 감압 건조한 박막을 액체 질소에 quenching시켜 결정화를 최소화하였다.

측정은 Rheometry Scientific DMTA MK III를 이용해 2 Hz에서 3 °C/min로 승온시키면서 시행하였다.

DTA 측정: 위에서와 같은 방법으로 제조한 박막을 결정화시켜 측정하였다. 충분한 결정화를 위하여 0 °C 근방에서 약 3일 정도 보관한 이후 다시 -10 °C 정도에서 일주일간 보관한 박막을 일부분 채취하여 aluminum 셀에 넣어 측정하였다. 측정은 Seiko SSC5100에서 승온속도를 5 °C/min로 고정하여 시행되었다.

결과 및 고찰

조성 및 친수성에 관한 입자 크기의 변화. 다양한

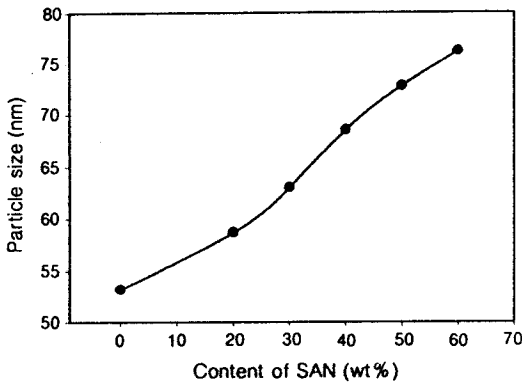


Figure 1. Particle sizes of PU/SAN34 LIPNs with various contents of SAN.

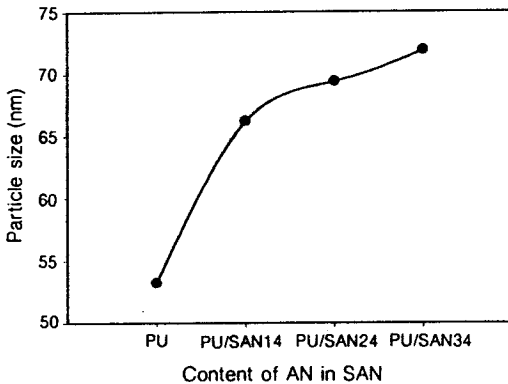


Figure 2. Particle sizes of PU/SAN LIPNs with various AN contents in SAN.

SAN 조성을 가지는 latex의 입자크기를 Fig. 1 및 Fig. 2에 나타내었다. 입자의 크기는 SAN의 함량이 증가할수록, SAN 중의 AN 함량이 증가할수록 증가하였다. PU에 비해 소수성을 나타내는 SAN은 입자의 core부분에서 중합이 일어나게 되는데 core부분에서 중합된 SAN의 양이 증가함에 따라 입자의 크기는 증가하게 된다. 즉, PU 함량의 감소는 반응기내의 전체 입자수의 감소를 나타내며, 상대적으로 증가한 St과 AN이 입자내에 팽윤되어 중합이 일어나기 때문이다. Fig. 2에 나타나 있는 AN함량의 증가에 따른 입자크기의 증가는 입자의 친수적 성질이 증가하기 때문으로 생각된다. SAN의 성분 중에서 AN의 증가는 상대적으로 St의 감소를 의미한다. 상대적으로 친수적 성질이 강한 AN이 증가하고 소수

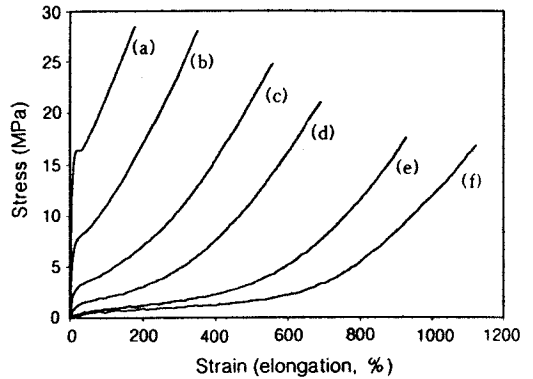


Figure 3. Stress-strain curves of PU/SAN34 LIPN films with various contents of SAN; (a) 40/60, (b) 50/50, (c) 60/40, (d) 70/30, (e) 80/20, (f) 100/0 (PU/SAN34).

적인 성질을 가지는 St의 감소는 입자 전체의 친수성을 증가시킨다. 입자 자체내의 친수적 성질에 의해 입자 외각의 물분자들이 입자내로 팽윤되어 결과적으로 입자크기의 증가를 가져온 것으로 생각된다.

기계적 물성 측정. SAN의 함량에 대한 stress-strain curve를 Fig. 3에 나타내었다. SAN의 함량이 증가할수록 파단 신율의 감소와 더불어 초기 탄성률이 급격히 증가함을 알 수 있고, SAN 함량이 60%에서는 탄성체적인 성질보다는 rigid plastic에 가까운 거동을 관찰할 수 있었다. SAN의 함량이 적을수록 이상고무에 가까운 거동을 나타내는데 이는 TETA에 의한 쇠편장이 가교 결합을 가져오는데 따른 것으로 보인다.

다소의 상용성을 가지며 탄성률의 차가 크고 입자 충전형태의 두 고분자계의 이론적 탄성률은 Lewis and Nielsen equation으로 예측 가능하다.¹⁶

$$\frac{M}{M_1} = \frac{1 + AB\Phi_2}{1 - B\psi\Phi_2}$$

A, B, ψ : 상수

M_1 : matrix의 탄성률

M: 복합재료의 탄성률

위 식에서 복합재료의 탄성률은 충전제의 부피분율 (Φ_2)에 의존한다는 것을 알 수 있다. 즉, filler의 부

피 분율이 증가할수록 탄성률도 급격히 증가함을 알 수 있다. Table 2에 나타난 인장강도와 신율을 보면 SAN함량이 증가할수록 강도는 증가하고, 신율은 감소함을 보이는데 이는 대부분의 PU/SAN 블렌드에서와 동일한 경향이다.¹⁷

Fig. 4는 SAN 중의 AN 양에 따른 인장 강도와 신율을 나타내고 있다. SAN 중의 AN 함량이 증가할수록 인장강도와 신율이 모두 증가함을 알 수 있는데, 이는 AN의 -CN기와 PU의 urethane기간의 수소 결합의 증가에 기인한 결과로 볼 수 있으며¹⁸ 실제로 PU/SAN LIPN 박막을 측정된 적외선 분광 스펙트럼 중 3200~3500 cm⁻¹에서 나타난 N-H stretching peak의 장파장 부분이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 5). Table 3에 나타난 수치들을 보면 초기 탄성률은 큰 차이를 보이지 않는데 이

는 입자 형태로 충전된 복합재료의 경우 초기 탄성률은 구성성분들간의 상호작용보다는 각 구성성분의 volume fraction에 보다 크게 의존한다는 사실로 받아들여질 수 있다.¹⁶

접촉각 및 수팽윤. 내수성을 검사하기 위해 물에 대한 접촉각(Fig. 6 및 7)과 팽윤 실험(Fig. 8 및 9)을 행하였다. Fig. 6과 Fig. 8을 보면 SAN의 함량이 증가할수록 접촉각은 커지고, 물에 대한 %swell은 작아짐을 알 수 있다. 이것은 PU에 비해 상대적으로 소수성이 강한 SAN의 함량이 증가할수록 박막의 소수성이 증가하기 때문으로 판단된다. 여기서 중요한 점은 %swell에 비해 접촉각의 변화가 작은데, 이는 박막 표면에 bulk composition보다 많은 PU가 분포하고 있다는 것을 의미한다. 즉, latex 입자는 core (SAN)-shell (PU) 구조를 하고 있어 SAN은 주로

Table 2. Initial Modulus, Tensile Strength, and Elongation at Break of PU/SAN LIPN Films with Various Contents of SAN

sample	initial modulus (MPa)	tensile strength (MPa)	elongation at break(%)
PU/SAN34=100/0	2.75	16.70	1126.17
PU/SAN34=80/20	5.55	17.55	927.07
PU/SAN34=70/30	21.11	21.21	693.17
PU/SAN34=60/40	73.33	24.70	557.37
PU/SAN34=50/50	318.88	28.06	349.37
PU/SAN34=40/60	476.45	28.49	176.64

Table 3. Initial Modulus, Tensile Strength, and Elongation at Break of PU/SAN LIPN Films with Various AN in SAN

sample	initial modulus (MPa)	tensile strength (MPa)	elongation at break(%)
PU/SAN14	109.02	25.25	351.97
PU/SAN24	104.76	28.00	377.07
PU/SAN34	107.73	29.93	387.81

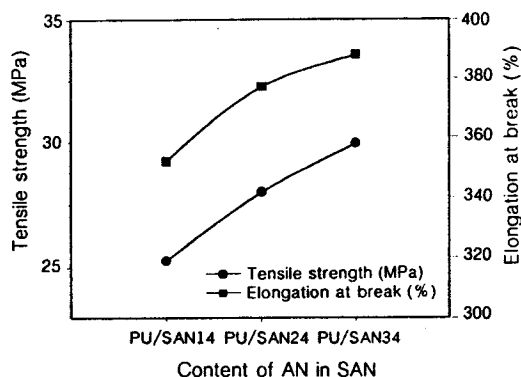


Figure 4. Tensile strength and elongation at break of PU/SAN34 LIPN films with various AN contents in SAN.

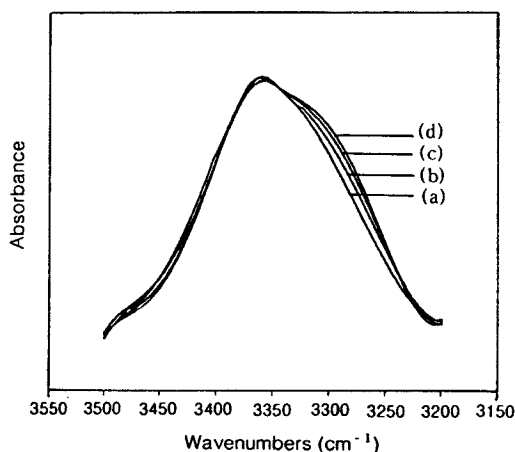


Figure 5. FT-IR spectra, in the range 3200-3500 cm⁻¹, of PU/SAN LIPN films with various AN contents in SAN; (a) PU, (b) PU/SAN14, (c) PU/SAN24, (d) PU/SAN34.

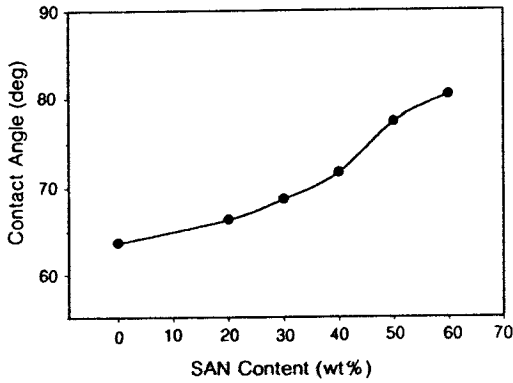


Figure 6. Contact angles with water drop for PU/SAN34 LIPN films with various contents of SAN.

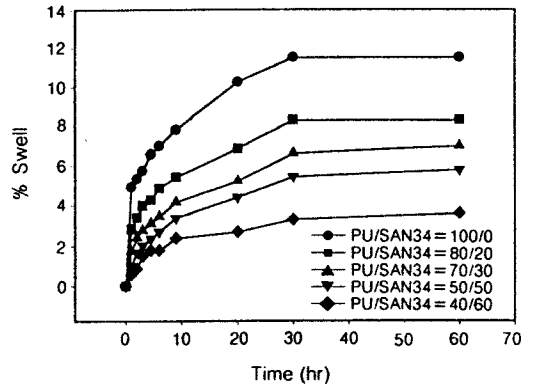


Figure 8. Water swell of PU/SAN34 LIPN films with various SAN contents.

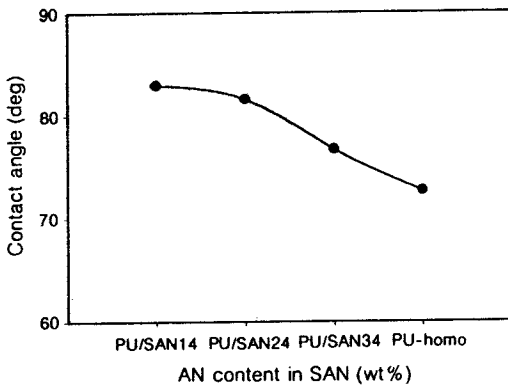


Figure 7. Contact angles with water drop for PU/SAN LIPN films with various AN contents in SAN.

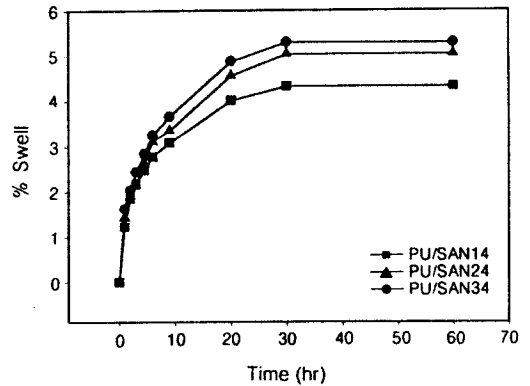


Figure 9. Water swell of PU/SAN LIPN films with various AN contents in SAN.

입자 내부에 분포하고 있음을 반증해 주는 것이다.

Fig. 7과 Fig. 9는 SAN 중의 AN 함량에 따른 접촉각과 물에 대한 %swell을 나타내고 있는데 여기서도 역시 %swell에 비해 접촉각의 변화가 작음을 알 수 있다.

동적 점탄성 시험. Fig. 10에는 SAN의 함량에 대한 저장 탄성률 (E')값을, Fig. 11에는 $\tan \delta$ 값을 나타내었다. IPN계가 아닌 블렌드의 경우에도 PU와 SAN은 높은 상용성을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 이는 대부분의 극성 고분자에서 나타나는 현상으로 앞에서 설명한 SAN의 AN과 PU hard segment와의 수소결합에 기인한다.

Fig. 11에서 보면, PU/SAN의 무게비가 80/20, 60/40일 때에는 단일 유리전이온도를 보이는 상용

계임을 알 수 있다. 그러나 40/60에서는 0 °C 근방에서 약간의 전이가 나타나는데 (Fig. 10) 이것은 PU soft segment의 유리전이온도라 생각된다.

PU와 SAN 블렌드에¹⁷ 비해 IPN계가 단일 유리전이온도를 나타낼 정도의 높은 상용성을 가지는 이유는 원래의 상용성에 물리적 가교구조가 더해져 상분리가 최대한 억제된 데 기인한다.

60/40일 때가 glass-rubber 전이 구간이 가장 넓고, damping 효과도 넓은 온도 범위에 걸쳐 가장 크게 나타나고 있는데 이는 이 조성에서는 두 상의 함량이 비슷하므로 서로 고유한 성질을 나타내려는 경향이 커 상혼합이 억제된 데 기인한다. 또한 PU의 함량이 많을수록 상혼합이 커지는데, 이는 SAN의 AN과 PU의 urethane 결합의 수가 비슷해져 SAN-PU

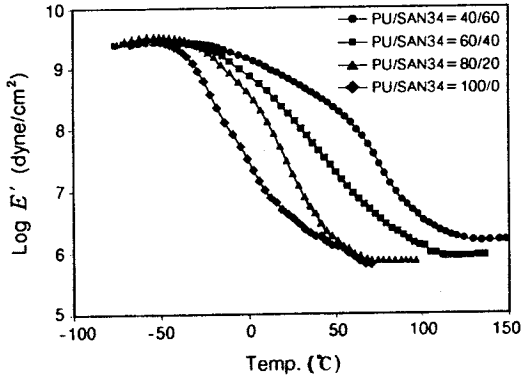


Figure 10. Storage modulus (E') of PU/SAN34 LIPN films with various SAN contents.

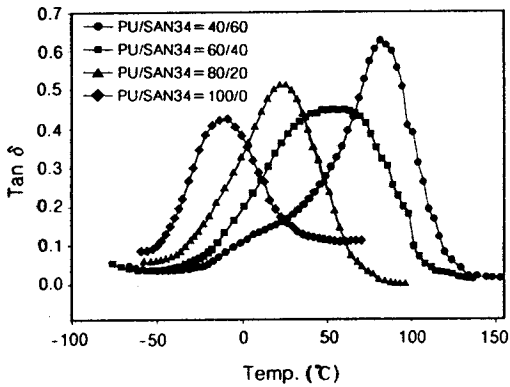


Figure 11. $\tan \delta$ of PU/SAN34 LIPN films with various SAN contents.

간의 수소결합이 증가한데 기인한다.¹⁸

결정화 거동 시험. PU soft segment의 결정화 거동을 고찰하기 위해 DTA (differential thermal analysis) test를 실시하였다. Fig. 12에 나타낸 바와 같이 PU soft segment의 melting temperature는 SAN의 함량이 증가할수록 낮아지고 결정화도 역시 감소하며, SAN의 함량이 50% 이상에서는 PU soft segment의 결정화가 거의 일어나지 않음을 알 수 있다.

결 론

PU latex를 제조하고 여기에 AN, St 단량체 및 가교제, 개시제 등을 팽윤시켜 열중합으로 PU/SAN

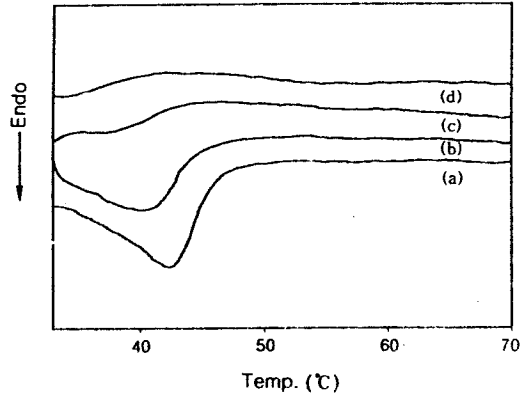


Figure 12. Differential thermal analysis of PU/SAN34 LIPN films with various SAN contents; (a) 100/0, (b) 70/30, (c) 60/40, (d) 50/50 (PU/SAN34).

LIPN을 제조하였다. Latex의 입자크기는 SAN의 함량이 증가할수록 SAN 중의 AN의 함량이 증가할수록 증가함을 알 수 있었다. DMTA 측정으로부터 PU-rich LIPN은 단일 유리전이온도를 나타내고 상용계이나, SAN-rich LIPN은 0°C 부근에서 PU soft segment의 유리전이온도에 해당하는 shoulder를 보였는데 이로부터 PU/SAN의 상용성이 SAN의 AN과 PU의 urethane기간의 수소결합에 기인함을 짐작할 수 있었다. 물에 대한 접촉각과 팽윤실험에서는 LIPN계의 경우 박막의 표면보다는 내부에 대한 개질 효과가 크게 나타남을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. L. H. Sperling, "Interpenetrating Polymer Networks", eds. by D. Klemperer, L. H. Sperling, and L. A. Utracki, p. 3, ACS, New York, 1991.
2. I. H. Park, J. H. Lee, and S. C. Kim, *Polym. Bull.*, **10**, 126 (1983).
3. V. Huelck, D. A. Thomas, and L. H. Sperling, *Macromolecules*, **5**, 340 (1972).
4. D. J. Hourston and Y. Zia, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3745 (1983).
5. G. Allen, M. J. Bowden, D. J. Blundell, F. G. Hutchinson, G. M. Jeffs, and J. Vyvoda, *Polymer*, **14**, 597 (1973).
6. S. C. Kim, F. Klemperer, K. C. Frisch, W. Radigan, and

7. H. L. Frisch, *Macromolecules*, **9**, 258 (1976).
7. D. S. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **17**, 268 (1984).
8. D. S. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **17**, 2193 (1984).
9. D. I. Lee and T. Ishikawa, *J. Polym. Sci. Chem.*, **21**, 147 (1982).
10. D. Dieterich and H. G. Schmelzer, "Polyurethane Handbook", 2nd Edition, ed. by Gunter Oertel, p. 33, Hanser/Gardner, Cincinnati, 1994.
11. G. Hakim, "Surface Coatings", 3rd Edition, ed. by P. Parsons, p. 173, McPherson's Printing Group, Australia, 1995.
12. Gorge Woods, "The ICI Polyurethane Book", ed. by Robert Genge, p. 27, ICI Polyurethane, the Netherlands, 1987.
13. B. K. Kim, *Colloid & Polymer Science*, **274**, 599 (1996).
14. D. Dieterich, *Prog. Org. Coatings*, **9**, 281 (1981).
15. E. A. Collins, "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", eds. by Peter A. Lovell and Mohamed S. El-Aasser, p. 409, John Wiley & Sons, New York, 1997.
16. L. E. Nielsen and R. F. Landel, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", ed. by L. L. Faulkner, p. 386, marcel Dekker, New York, 1994.
17. B. Zerjal and T. Malavasic, "Polymeric Material Encyclopedia", ed. by J. C. Salamone, vol. 1, p. 730, CRC, New York, 1996.
18. M. Ratsch, G. Haudel, G. Pompe, and E. Meyer, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A27**, 1631 (1990).