

## Unsaturated Polyester/Polyvinylacetate Semi-IPN의 경화반응속도에 따른 상분리현상 연구

장원영 · 김무술\* · 김진환 · 남재도†

성균관대학교 고분자공학과, \*에경화학기술연구소  
(2000년 10월 16일 접수)

## The Study on Phase Separation Development by Curing Reaction Rate for Unsaturated Polyester/Polyvinylacetate Semi-IPN

Won-Young Chang, Moo-Sool Kim\*, Jinhwan Kim, and Jae-Do Nam†

Department of Polymer Science and Engineering

Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

\*Aekyung Chemical Research Institute, Taejeon 40-70, Korea

†e-mail : jdnam@skku.ac.kr

(Received October 16, 2000)

요약: 불포화폴리에스터/폴리비닐아세테이트 semi-IPN의 경화과정 중 경화속도와 상분리 확산속도의 상호관계 속에서 형성되는 상분리 모폴로지를 광산란 및 열분석 장치를 이용하여 연구하였다. 열경화성 고분자의 경화과정 중 열가소성 고분자의 확산에 기인한 물성의 변화를 측정하였고, 상분리를 수반하는 경화과정에서의 활성화에너지의 변화를 Flynn-Wall method를 이용하여 구하였다. 반응에 의하여 나타나는 상분리현상은 경화과정 중 다양한 상분리 거동을 나타내게 되는데, 폴리비닐아세테이트가 10 wt%일 경우에는 반응도중에 상분리가 일어나지 않고 냉각 후 상온에서 nucleation & growth 거동과 유사한 형태로 상분리가 발생하였고, 11.65 wt% 이상에서는 반응도중 spinodal decomposition으로 사료되는 상분리가 발생하였다. 또한 상분리현상이 경화속도에 영향을 미친 것을 활성화에너지의 변화거동으로부터 확인하였으며, 온도변화에 따라 총산란량을 측정하였고 이로부터 확산에 의한 상분리 속도  $R(\beta_m)$ 를 비교하였다.

**ABSTRACT:** Morphological changes of unsaturated polyester/polyvinylacetate semi-IPN were studied while the phase separation and the cure reaction occurred in a competing fashion. The light scattering and thermal analysis techniques were used to investigate the phase separation rates and mechanical properties resultantly induced by molecular diffusion of thermoplastic polymer during the curing process of thermosetting polymer. The reaction activation energy was calculated by using Flynn-Wall method and the semi-IPN structure exhibited various phase-separation morphological characteristics. When PVAc composition was 10 wt%, the phase separation was not observed during the curing reaction, but the phase separation occurred in a similar fashion to nucleation and growth (NG) mechanism at room temperature. On the other hand, when PVAc composition was over 11.65 wt%, the phase separation was generated in the middle of the curing process. Consequently, the phase separation seemed to influence the curing reaction rate, which was also supported by the changing activation energy with conversion and PVAc composition. Finally, the total scattered intensity was measured at various temperatures, and subsequently the diffusion rates of phase separation  $R(\beta_m)$  were evaluated.

**Keywords:** unsaturated polyester, phase separation, semi-IPN, activation energy.

## 서 론

불포화폴리에스터 (UPE)는 hand lay-up, spray-up, pultrusion 등의 공정으로 가공되고 자동차, 선박, 건축 등의 용도로 쓰이며 저렴하고 우수한 기계적 물성 등을 가지고 있는 범용 복합재료로서 유리섬유와 같이 쓰일 때 소위, fiber reinforced plastics (FRP)로 알려져 있다. 그러나 이 소재는 일반적으로 부러지기 쉬운 점과 경화시에 수축하는 점이 지적되어 왔고 이를 보완하기 위해 다양한 방법이 소개된 바 있다. 가장 대표적인 방법으로서 페놀, 에폭시, UPE와 같은 열경화성 수지에 고무 또는 열가소성 수지를 함유하여 사용하는 방법이 있다. 개질제라고 불리는 이 물질은 경우에 따라 열경화성 수지와 상용성이 좋지 않아서 경화하는 동안 상분리가 일어날 수도 있다. 이러한 개질제를 첨가하는 이유는 다양하다. 먼저 고분자 망상구조를 단단하게 하고, 수축방지제 (low profile agent)로서 작용하여 성형시의 표면의 질을 향상시키고, 고분자물질의 탄성계수를 낮춤으로써 열응력을 감소시킨다.<sup>1-3</sup>

고무 또는 열가소성 수지에 의해 개질된 열경화성 수지에서 반응으로 야기되는 상분리 과정 (reaction-induced phase separation process)은 반응이 진행됨에 따라 고분자의 평균분자량이 증가하고, 이에 따라 변화하는 상호작용 파라미터  $\chi$ 에 의한 것이다.<sup>4</sup> 이러한 효과는 각각의 반응도에 대해  $\chi$ 가 감소하느냐, 증가하느냐에 따라 혼합 또는 분리를 나타낼 것이다. 예비 성형된 입자의 사용과 비교하여 반응 상분리 공정의 장점은 상호간의 반응이 없으므로 안정하고 초기의 균질용액의 점도가 낮다는 것이다. 흥미로운 점은 경화반응 속도와 개질제의 확산속도에 따라 최종성형물에서 여러가지 다른 구조가 발생할 수 있다는 것이다. 따라서 이러한 복합체의 효과적인 응용을 위해서는 상분리 과정에 포함된 요인들의 효과적인 제어와 상분리 메커니즘의 정확한 이해를 필요로 한다.

겔을 형성하는 상분리는 팽윤상태나 건조상태에서 다공질의 망상구조 형태를 형성하게 된다.<sup>5,6</sup> 이것은 개질제의 존재하에서 가교화 반응에 의해 얻어진다. 상분리는 가교된 겔의 디스웰링 (deswelling)과 연속적인 액체와 겔상의 형성, 또는 분리된 액상이 겔의

내부에 액체방울의 형태로 분산된 마이크로 수준에서의 미세적 조성변화가 나타난다. 그것은 가교정도의 증가 또는 고분자-개질제의 상호작용의 변화 ( $\chi$ 로 유도된 syneresis)를 유발한다. 이러한 이유로 해서 반응으로 유도된 상분리에서는 반응도의 변화에 따른 cloud-point의 변화를 관찰할 수 있다. 이를 Flory-Huggins 모델로 표현하면 다음과 같다.

$$\Delta G = (RT/V_r) \left[ \frac{\phi_p}{Z_p(P)} \ln \phi_p + \frac{\phi_M}{Z_M} \ln \phi_M + \chi(T) \phi_p \phi_M \right] \quad (1)$$

여기서  $\phi_p$ 는 고분자의 용적분율,  $\phi_M$ 은 개질제의 용적분율,  $V_r$ 은 격자의 몰랄부피 (reference volume),  $T$ 는 절대온도,  $R$ 은 기체상수,  $\chi(T)$ 는 온도의 함수를 고려한 상호작용 파라미터,  $Z_p(P)$ 는  $V_r$ 을 단위로 본 고분자의 중합도, ( $P$ )는 시간에 따른 중합의 정도, 즉  $Z_p(0)$ 은 초기 고분자의 미반응 상태를 의미한다.  $Z_M$ 은 개질제의 중합도이다. 일반적으로  $Z_M > Z_p(0)$ 이고, 중합 동안의 혼합자유에너지에서 엔트로피의 감소가 상분리의 주된 이유이므로, 따라서 반응이 진행됨에 따라  $Z_p$ 가 증가한다고 할 수 있다.

미리 겔화된 상태에서의 상분리에 있어서 혼합자유에너지는 다음의 변화에 주로 기인한다고 볼 수 있다.<sup>7,8</sup> 첫째 올리고머 크기의 증가에 기인한 엔트로피 분산의 감소이고, 둘째 반응도에 따른 상호작용 파라미터의 변화라 사료된다. 일반적인 LCST 또는 UCST 상도의 기초하에서 binary 또는 quasi-binary system에 대해 상분리의 두가지 방향이 있다. 즉, nucleation & growth (NG)와 spinodal decomposition (SD)가 생길 것으로 기대되는 metastable region (즉 binodal과 spinodal curve사이의 지역)과 unstable region이 있다. 반응으로 야기된 상분리는 등온조건임에도 불구하고 non-reaction binary blend와는 확연히 다르게 진행된다. 반응상분리에서는 LCST 또는 UCST와 반응온도 사이의 온도차로 정의되는 quench depth가 시간에 따라 증가한다. 그래서 일반적으로 non-isoquench process로서 기술된다.<sup>7,9,10</sup>

최근의 상분리과정을 이론적으로 기술한 논문들 중에 산란에 관한 연구는 반응에 의해 상분리가 발생하

는 시스템 하에 상분리 메커니즘을 조사하였으며, 개질제가 낮은 분자량의 반응성 고무의 특성 (4000 g/mol)을 가질 때 NG 메커니즘에 의해 상분리가 발생한다는 증거를 제시하였다.<sup>9,11,12</sup> 이를 증명할 수 있는 실험적 결과는 상분리과정 동안 측정되는 확산계수의 증가와 동시에 원형알갱이의 불특정 분산에 대한 small angle X-ray scattering (SAXS) 결과이다. 비교적, SD는 다양한 고무와 열가소성 첨가제에 의한 광산란(light scattering)의 연구에 기초하여 발견되어져 왔다. 그러나, 광산란 또는 SAXS의 단기간가지 방법의 사용은 제한된 관측방법에 기인한 결과만을 유도할 것이다. 실제로 광산란은 약 1000 Å 보다 큰 크기의 불균질 구조를 관찰하고 반면에 SAXS는 20 Å 보다 큰 크기를 관찰한다.

Okada는 time-resolved LS technique과 SEM에 의해 폴리스타이렌/다이부틸프탈릭혼합물 (polystyrene/dibutylphthalatic mixture)에서 2-클로로스타이렌(2-chlorostyrene)의 연쇄중합반응에 의해 유도된 상분리를 연구했다.<sup>13</sup> 이 연구에서는 어떤 특정 반응도에서 산란강도가 급격히 증가하기 시작하고 반면에 시간에 따라 최대값이 작은 각으로 전이(shift)하는 각 의존도가 존재한다고 주장하였다. 이것은 일반적인 SD에서 관찰되는 거동과 흡사하다. 또한 SEM에 의한 관찰에서 초기상에서는 poly(2-chlorostyrene) 액적(droplet)이 관찰되고 액적의 coalescence는 더 뒤에 발생하며 경화온도에 의존하며 다른 최종 모폴로지를 나타낸다.

반응혼합물에 의한 상분리 과정의 궤도는 다음의  $K$ 값을 정의하여 해석할 수 있다.<sup>14</sup>

$$K = \frac{\text{상분리속도}}{\text{반응속도}}$$

만약  $K \rightarrow \infty$  이면, 평형은 즉시 도달되고 시스템은 바이노달 커브(binodal curve)의 양쪽 선을 따라 진행된다. 그리고, 만약  $K \rightarrow 0$ 이면 상분리는 스피노달 커브(spinothal curve)에 도달할 때까지 관찰되지 않을 것이고 스피노달 디믹싱(spinothal demixing)이 생긴다. 예를 들어 Lee는 CTBN과 에폭시의 경화과정 중의 계면 장력과 핵성장 속도에 대해 고찰하였는데, 핵성장의 속도는 계면장력 값과 분자량의 증가,

열역학적 성질, 농도조성에 강한 영향을 받는다고 판단하였다.<sup>10</sup>

본 연구에서는 UPE와 폴리비닐에스터 개질제의 경화과정 중 상분리거동에 의한 물질의 확산을 광산란 측정에 의해 해석하였으며, 그에 따른 물성을 충격실험을 통하여 측정하였다. SEM에 의해 상분리 모폴로지를 해석하였고, 동적 DSC측정에 의해 경화 반응속도를 측정하였고 이들의 상호비교를 통하여 상분리현상이 활성화에너지에 영향을 미친다는 것을 확인하였다.

### 이론적 배경

광산란 데이터의 분석. 광산란분변량 또는 총산란 강도는 산란되는 물질 요소의 크기 및 형태에 의존되고 다음과 같이 나타난다.<sup>15,16</sup>

$$Q_{SAL} = P(\lambda) \int R(\beta) \beta^2 d\beta = \frac{32\pi^6}{\lambda^4} \langle \eta^2 \rangle P(\lambda) \quad (2)$$

여기서  $R(\beta)$ 는 Rayleigh 인자,  $\beta$ 는 산란벡터의 크기,  $P(\lambda)$ 는 장치효율,  $\langle \eta^2 \rangle$ 는 분극성에 관련된 농도요동의 평균제곱이다. 이때 두 물질의  $\langle \eta^2 \rangle$ 는 다음과 같이 나타내어 진다.

$$\langle \eta^2 \rangle = \phi_1 \phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (3)$$

여기서  $\phi_1$ 과  $\phi_2$ 는 두 물질의 부피분율이고  $(\rho_1 - \rho_2)^2$ 는 두 물질의 굴절율에 관계된 각각의 분극율의 차의 제곱이다. 이는 Lorentz-Lorenz의 공식에 의해 다음과 같이 나타낸다.<sup>15,17</sup>

$$\rho_1 - \rho_2 = \frac{9\bar{N}_0(N_1 - N_2)}{2\pi(\bar{N}_0^2 + 2)^2} \quad (4)$$

여기서,  $\Delta N = N_1 - N_2$ ,  $\bar{N}_0$ 은 평균 굴절율이다. 굴절율에서의 차이가 농도의 차이과 비례한다고 가정하면, 즉  $\Delta N = h\Delta c$ 라 표현할 수 있고, 따라서 총 산란강도는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$Q_{SAL} = \frac{647\pi^4}{\lambda^4} \frac{\bar{N}_0^2}{(\bar{N}_0^2 + 2)^4} [h\Delta c]^2 P(\lambda) \phi_1 \phi_2 \quad (5)$$

이것은 시간의 함수로써 시간에 의존적인 농도의 성장에 따른 광산란과의 관계를 보여주고 있다. 농도와 시간과의 관계에 있어서, Cahn과 Hilliard는 스피노달과정 동안 시간의 함수로써 농도의 변화를 다음과 같이 나타내었다.<sup>18,19</sup>

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) \Delta^2 c - 2MK\Delta^4 c + g(c) \quad (6)$$

여기서  $f$ 는 자유에너지,  $c$ 는 농도,  $M$ 은 확산 유동성,  $K$ 는 에너지 구배계수,  $g(c)$ 는 비선형 농도항이다. 만약  $g(c)$ 를 무시하면 식 (6)의 해는 다음과 같은 일반해를 갖는다.

$$c - c_0 = \sum_{\beta} \exp [R(\beta)t] [A(\beta) \cos(\beta r) + B(\beta) \sin(\beta r)] \quad (7)$$

여기서,  $c$ 는 상조성,  $c_0$ 는 상분리 전의 평균 조성,  $\beta$ 는 조성의 요동,  $t$ 는 시간,  $r$ 은 위치이다. 특히  $R(\beta)$ 는 상분리 과정을 나타내는 일차 속도상수로 생각될 수 있으며 Rayleigh growth factor이다.

$$R(\beta) = -M \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) \beta^2 - 2MK\beta^4 \quad (8)$$

상분리는  $\beta$ 의 요동에 의해 주로 영향을 받는다고 할 수 있는데 특히  $R(\beta)$ 가 최대값을 갖는  $\beta_m$ 값 부근에서 상분리가 발생한다고 가정할 수 있다.<sup>15</sup> 이때의 Rayleigh growth factor와  $Q_{SAL}(t)$ 은 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$R(\beta_m) = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) \beta_m^2 M = -\frac{1}{2} \bar{D} \beta_m^2 \quad (9)$$

$$Q_{SAL}(t) \propto e^{2R(\beta_m)t} \quad (10)$$

이에 따르면  $\ln(Q_{SAL})^{1/2}$  vs. 시간의 플롯은 직선을 나타낼 것이며 그 기울기는  $R(\beta_m)$ 를 의미한다. 스피노달의 몇몇 온도에서  $Q_{SAL}(t)$ 의 시간의존성을 측정함에 의해  $R(\beta_m)$ 의 온도의존성을 얻을 수 있다. 더 나아가 만약  $\beta_m$ 을 알고 있다면, 위 식 (9)

로 표현되는  $\bar{D}$ 의 온도의존성을 측정할 수 있다. 여기서  $\bar{D}$ 는 겉보기 확산상수 또는 Cahn-Hilliard 확산상수이다.

일반적인 반응상분리의 산란패턴은 경화반응이 진행함에 따라 시간의 지연(time-lag)을 보이다가 계의 농도변화(density fluctuation)에 의하여 산란프로파일의 극대피크가 나타나, 소각쪽으로 이동하면서 산란강도의 증가현상을 보여주며, 이로부터 스피노달 분해양식에 의하여 상분리가 진행되고 있다고 판단한다. 여기서 산란프로파일의 산란피크각도로부터 Bragg식에 의한 구조주기(periodic distance),  $\Lambda_m$ 는 다음과 같이 표현된다.

$$\Lambda_m = \lambda [2\bar{N}_0 \sin(\theta_m/2)]^{-1} \quad (11)$$

여기서  $\bar{N}_0$ 은 고분자 혼합물의 굴절률을 나타낸다. 경화반응에 따른  $\Lambda_m$ 의 시간의존성을 살펴보면 경화 시간과 함께 경화반응 초기에는 균일상의 혼합물이 스피노달 상분리에 의하여 규칙적인 구조주기로 성장하다가 어느 시점에서 불포화폴리에스터 수지의 겔화 또는 유리화에 의하여 상분리구조가 고정되어지는 것을 알 수 있을 것이다.

**경화반응의 동력학.** 반응동역학에서는 화학반응 속도를 온도와 시간의 함수로 반응도를 표현하는 것을 의미하는데, 반응도를 반응을 측정하는 방법에 따라 다양하게 정의할 수 있다. 예를 들어 흡열 또는 발열량을 측정하는 경우에는 총열량을 이용하여, 아래와 같이 표현할 수 있다.<sup>20,21</sup>

$$\alpha = \frac{H(t)}{H_T} \quad (12)$$

이때  $H(t)$ 와  $H_T$ 는 특정시간까지의 열량 그리고 총열량을 각각 나타낸다. 반응도를 시간에 대해 미분한 것이 반응속도이며 이는 일반적으로 다음과 같이 온도와 반응도의 함수부분으로 분리하여 표현한다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (13)$$

이때  $t$ 는 시간,  $k(T)$ 는 반응상수(kinetic parameter), 그리고  $f(\alpha)$ 는 반응함수이다. 위 식을

적분하면 아래와 같이 정리된다.

$$g(a) = \int_0^a \frac{da}{f(a)} = k(T)t \quad (14)$$

이때 Arrhenius식을 이용하여 반응상수를 표현하면 다음과 같다.

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (15)$$

이때,  $A$ 는 pre-exponential factor,  $E$ 는 활성화 에너지,  $R$ 은 기체상수이다.

반응의 특성에 따라 위 식 (14)에서 적당한 반응 함수  $f(a)$ 를 가정하고 이를 실험값과 비교하여 동역학모형을 결정하게 된다. 이때 실험은 등온과 승온실험 둘 다 이용하여 대부분 수행되며 두 가지 경우에 따라 기본 모델식의 변형이 필요하다.

등온조건인 경우에는 미분방식인 식 (13)과 적분방식인 식 (14) 모두 사용가능한데 일반적으로 식 (14)가 이용된다. 즉, 적당한 반응함수  $f(a)$ 를 가정하여 식 (14)에 따라  $g(a)$ 를 시간의 함수로 도시하고 그 관계가 선형인지를 확인한다. 만약  $g(a)$ 가 선형관계를 보이면 그 직선의 기울기로부터 반응상수  $k(T)$ 를 구할 수 있다. 여러 온도에서 실험을 반복하여 얻어진  $k(T)$ 를 식 (15)에 따라 도시하면 기울기와 절편으로부터  $E$ 와  $A$ 가 구해지게 된다. 그러나  $f(a)$ 를 가정하여 위의 과정을 시행하기에 앞서 반응의 경과에 따라 활성화에너지가 변화하는 양상을 살펴보거나 활성화에너지의 범위 등을 조사하는 것이 보통이다. 이를 위하여 식 (14)와 (15)를 결합하여 정리하면 다음과 같다.

$$\ln(t) = \ln\left[\frac{g(a)}{A}\right] + \frac{E}{RT} \quad (16)$$

위 식에 의하면 각각의 다른 온도에서 구해진 등온 실험결과를 이용하여 일정한 반응도에 도달한 시간들을 온도의 역수에 대하여 그리게 되면, 그 기울기로부터 활성화에너지를 반응도에 따라 구할 수 있음을 알 수 있다.

앞의 등온실험 방법의 현실적인 한계를 극복하며 비교적 단시간에 넓은 온도범위에서의 반응특성을

분석할 수 있는 방법이 승온실험이다. 이를 위하여 식 (12)를 온도에 대하여 적분하면 아래와 같다.

$$g(a) = \frac{AE}{qR} P(x) \quad (17)$$

이때

$$p(x) = \int_{\infty}^x \frac{e^{-x}}{x^2} dx \quad (18)$$

여기에서  $x=E/RT$ 이며  $q$ 는 승온속도이다. 온도의 함수인  $p(x)$ 는 그 해석적 적분해를 구할 수 없기 때문에 여러 가지 근사식이 제안된 바 있는데 이중 4차 정확도를 가지는 식은 다음과 같다.<sup>22</sup>

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x} \frac{(x^3+18x^2+88x+96)}{x^4+20x^3+120x^2+240x+120} \quad (19)$$

승온실험을 통해 모델식을 결정하는 방법은 크게 single-scanning 방법과 multiple-scanning 방법으로 나눌 수 있으며 이에 관한 자세한 내용은 참고문헌을 참고하기 바란다.<sup>21,23</sup> 전자의 경우는 단 한번의 승온 실험을 통하여 모델계수를 결정하는 것이고 후자의 경우엔 여러 승온속도를 사용하여 얻은 결과를 결합하여 계수를 결정하는 것으로, 본 연구에서는 후자의 방법으로서 Flynn-Wall 방법(또는 Ozawa 방법)을 이용하였다.<sup>24</sup>

$$\log[g(a)] = \log\left[\frac{AE}{R}\right] - \log q - 2.315 - 0.457 \frac{E}{RT} \quad (20)$$

여러 개의 다른 승온속도에서 얻어진 결과로부터 일정한 반응도에 도달한 온도를 구하여 위 식을 적용시켜  $\ln(q)$ 를  $1/T$ 에 대하여 그리면 그 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다. 이 방법 역시 반응 함수  $f(a)$ 를 모른다 하더라도 일정한 반응도에 따른 활성화에너지가 구해지므로 반응경과에 따른 반응메카니즘의 변화를 확인할 수 있는 유용한 방법이다.

## 실 험

본 연구에 사용된 불포화폴리에스터 수지(UPE)로는 에경화학주식회사에서 제조되어 상용화되어 있

는 PC-106으로 스타이렌 단량체에 선형 UPE ( $M_w = 3387$ )와 비닐에스터 ( $M_w = 3267$ )가 알키드와 스타이렌의 비율이 2:1로 녹아 있는 혼합물이다. 수축 방지제로서 33 wt% 폴리비닐아세테이트 (PVAc,  $M_w = 1300$ )를 스타이렌 단량체에 용해시킨 LPV-169를 사용하였다. 퍼옥사이드 개시제로는 터셔리-부틸 퍼옥시벤조에이트 (TBPB)를 사용하였으며 특별한 언급이 없는 경우엔 1 phr을 사용하였다. 이들 재료에 대한 자세한 자료는 참고문헌을 참조하기 바란다.<sup>25</sup>

TA Instruments사의 DSC 2910 기기로 승온경화반응을 관찰하였다. 실험 물질의 양은 6-7 mg이 사용되었다. 승온경화 실험은 상온으로부터 약 250 °C까지 5, 10, 15, 20 °C/min의 승온실험 조건으로 질소환경 하에서 진행되었다. 각각의 샘플은 PVAc의 양이 각각 10, 11.65, 13.3 wt%의 양으로 제조되었다. 상분리거동은 자체 제작한 광산란 장치를 사용하였으며, 광산란 장치의 광원으로는 파장이 632.8 nm인 He/Ne laser를 사용하였으며, photodiode를 stepping motor와 연결된 축 위에 고정시켜 stepping motor가 설정된 각도를 따라 구동되면서 산란되는 빛의 세기를 측정하도록 고안되어져 있다. 또한 산란광의 세기에 따라 증폭기에 부착된 저항을 적절히 변환시켜 증폭 정도를 달리할 수 있도록 고안되어졌다. 각각의 샘플에 대해 80, 100, 120 °C하에서 실험이 진행되었으며, 각각의 상분리 정도에 따라 측정 시간을 정하였다.

충격강도 실험을 위하여 drop-weight 방식인 Instron사의 Dynatup Model 8250 Instrumented Impact Test System이 사용되었으며, 각각의 샘플은 승온경화 실험에서 제조된 것과 같은 비율로써, 또한 80, 100, 120 °C의 각각의 온도에 따라 제조되었다. 충격실험의 시편크기는 100×100×3 mm이고, 5.08 kg의 로드셀로 penetration test를 수행하였다. 같은 샘플로써 TA Instruments사의 DMA983을 이용하여 동력학 특성을 측정하였다. 동적실험은 액체질소 하에서 -20 °C에서부터 220 °C까지 5 °C/min의 승온 상황에서 resonant 모드에서 측정되었다. 모폴로지는 액체질소 하에서의 샘플을 파단하여 그 파단면을 Hitachi사의 S-2140 (SEM)을 사용하여 관찰하였다.

### 결과 및 고찰

불포화 폴리에스터와 폴리비닐아세테이트 (UPE/PVAc) semi-IPN의 모폴로지는 PVAc의 함량과 경화반응의 조절에 따라 달라지는 것으로 보인다. 샘플의 조건에 따른 상분리거동과 메카니즘은 두 상의 분자량과 온도에 따라 각각의 다른 상도를 나타낼 수 있다. Dicyanate수지에 PEI를 사용한 경우 개질제의 함량이 14%이하의 경우 매트릭스가 연속상을 이루고, 개질제가 sea-island 형태를 이루는 NG를 형성하고, 개질제가 19%이상의 경우 개질제를 함유한 매트릭스가 둥근 알갱이를 형성하며 SD의 형태를 이루고, 개질제가 14%와 19% 사이의 경우에는 두 개의 상이 혼합되어 있는 형태를 이루는 것으로 알려져 있다.<sup>26</sup>

Figure 1을 보면 개질제 PVAc 10 wt%일 때의 산란곡선을 나타내었다. 이 경우에는 경화반응 중에 상분리거동은 관찰되지 않는 모습을 나타내고 있다. 그러나 온도가 낮아지면 그 물질 자체가 가지고 있는 열역학적 평형상태로 돌아가는 모습을 나타내며, 상

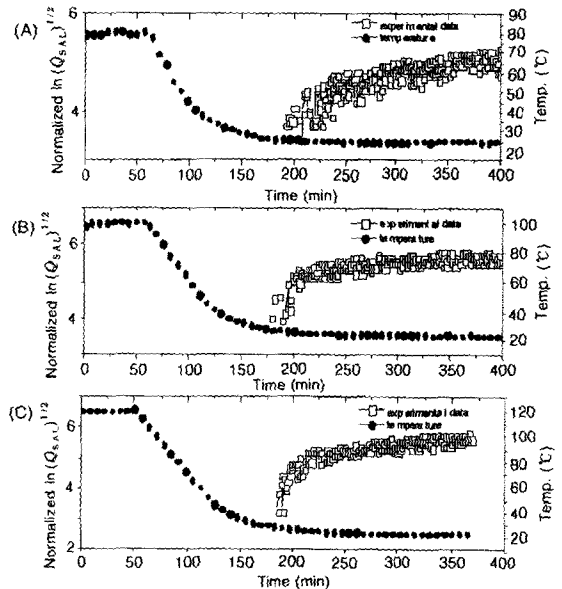
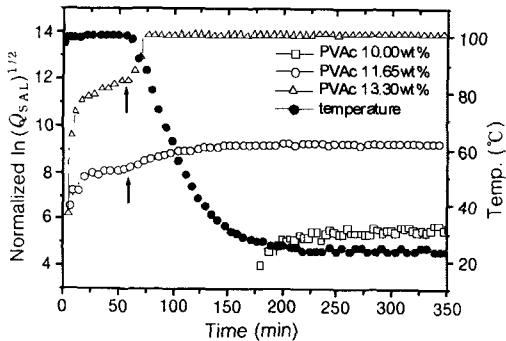


Figure 1. Light scattering curves obtained during phase separation process and curing at 10 wt% of PVAc. Temperatures for each curve were (A) 80 °C, (B) 100 °C, and (C) 120 °C.

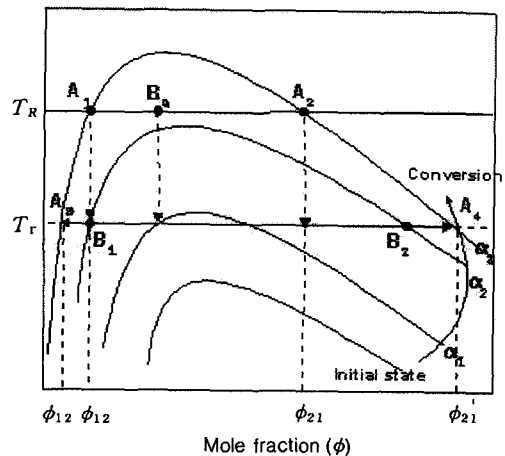
분리거동이  $Q_{SAL}$ 로부터 관찰된다. 즉, 경화온도가 다른 세가지 샘플에서 상분리가 시작된 온도나 시간 그리고 또한  $\ln(Q_{SAL})^{1/2}$ 의 값이 거의 변화가 없다가 유사하게 온도가 약 30 °C에 도달한 후(약 190 분 경과 후) 서서히 상승한다. 즉, PVAc 10 wt% 일때는 상분리가 경화거동에 영향을 미치지 않는다고 할 수 있겠다. 그리고 상온에서  $\ln(Q_{SAL})^{1/2}$ 이 지속적으로 서서히 증가하는 모습을 나타내어 상분리거동의 초기 모습을 나타내는 것으로 사료되며, 이러한 광산란거동은 NG의 거동과 흡사하다고 판단된다.

이러한 현상은 반응에 의한 상분리에 의해 상도가 고정된 후 온도가 낮아지면서 열역학적 평형상태로 가는 모습을 나타내는 것으로서 11.65, 13.3 wt%에서도 이러한 거동을 관찰할 수 있다. 100 °C에서 각각의 물분율에 따른 산란곡선을 Figure 2에 나타내었다. 여기서 볼 수 있듯이 물분율에 따라 각각의 산란피크가 달라지는 것을 알 수 있는데, 11.65, 13.3 wt%에서는 초기 경화반응의 시점과 동시에 상분리가 진행됨을 알 수 있다. 초기의 기울기가 급격하다는 것은 상분리가 SD의 거동을 나타냄을 의미하며, 온도가 떨어짐에 따라 다시 상분리가 진행되어  $\ln(Q_{SAL})^{1/2}$ 와 시간의 기울기가 증가하는 모습을 관찰할 수 있다. 즉 11.65, 13.3 wt%에서 초기의 급격한 상분리 거동을 나타낸 후 기울기가 변하지 않는 invariant  $Q$ 의 과정을 거치며, 반응시간 1시간이 지난 후 온도가 떨어지는 시점인 61분 경부터 다시 기울기가 증가하는 상분리거동의 현상을 나타낸다.



**Figure 2.** Light scattering curves obtained during phase separation and curing process for various PVAc mole fractions at 100 °C.

반응의 진행에 따른 상분리의 거동을 열역학적으로 Figure 3에 개략적으로 나타내었다. 그림에서 보이는 바와 같이 일반적인 반응으로 인한 상분리거동은 분자량의 차이에 의해 한쪽으로 치우친 모습을 나타내며, 반응온도가  $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3$ 로 증가함에 따라 상도가 변화하는 모습을 나타낸다. 결국 반응이 진행되어 상도가 반응온도  $T_R$ 을 넘어감에 따라 상분리거동을 나타내게 된다. 최종적으로  $\alpha_3$ 까지 경화된 시편의 경우 경화 후  $A_1$ 점과  $A_2$ 점으로 상분리가 진행된 후 온도가 냉각되면서  $A_3$ 점과  $A_4$ 점으로 상분리되는 모습을 개략적으로 보여준다. 즉 11.65와 13.3 wt%의 경우에는 초기 상도가  $T_R$ 을 지나 상분리현상이 즉시 나타나며 열역학적 평형상태인  $A_1$ 과  $A_2$ 의 물분율로 존재하는  $\alpha_3$ 의 상도로 나타낼 수 있는데, 반응온도 ( $T_R$ )까지 올라간 상태에서의 초기 물분율  $\phi_{12}$ 와  $\phi_{21}$ 으로 상분리된 상태에서 온도를 상온( $T_c$ )까지 내려주면, 상도는 고정된 상태에서 온도가 내려가므로 물분율은 열역학적 평형상태인  $\phi'_{12}$ 과  $\phi'_{21}$ 로 변화해간다. 따라서 온도가 낮아진 후 다시 상분리거동이 나타나게 된다. 이것이 또한 경화반응에 의해 상도가  $T_R$ 에 따라 증가하며, 온도를 내려주어도 상도가 유지되는 것을 나타낼 것이다. 또한 개질계의 분자량이 일반적으로 작으므로 경화된 후 그 모폴로지가 고정되어지는 것이 아니라, 열역학적 평형상태로 이동할



**Figure 3.** Schematic phase diagram for reaction induced phase separation by low molecular weight profile agent.

수도 있을 것이다. 그러나 이 변화는 온도가 낮은 상태에서의 분자의 이동이므로 SD와 같은 급격한 분자의 이동으로 볼 수 없으며 metastable region을 통한 단계적인 변화라고 사료된다.

또한 이러한 온도에 따른 상전이현상은 일반적인 모든 물분율의 경우에 대해서도 설명이 가능하다. 즉 PVAc 10 wt%의 경우는  $\alpha_2$ 의 상도에 해당한다고 할 수 있는데,  $T_R$ 을 넘지 못함에 따라 상분리거동은 나타나지 않았으나, 다시 온도를 상온  $T_i$ 로 낮춤에 따라 상분리거동을 나타내었다. 즉  $T_R$ 에서 초기 물분율은  $B_0$ 상태의 균일한 상태로 있다가 온도가 낮아지면  $B_1$ 과  $B_2$ 로 상분리거동을 나타내게 된다. 즉 경화반응중에는 상분리거동이 나타나지 않는다는 것을 의미한다.

식 (9)에서도 나타나듯이 산란의 강도는 물질의 확산에 관계가 있다. 이를 비교하기 위하여 Figure 4에서처럼 총산란 강도의 증가 거동을 구체적으로 고찰하였다. 즉 원점에서 총산란 강도의 기울기를 구하였는데, 이 기울기는 식 (10)에 의해 Rayleigh growth factor에 해당한다. 총산란 강도의 증가속도는 결국 확산속도를 간접적으로 나타내게 되는데, PVAc 10 wt%에서의 확산은 상온에서 진행되므로 가장 느리다. 그리고 초기에 상분리현상이 나타나지 않으므로 확산의 정의를 내리기 어려우므로 제외하였다. 각각의 분율과 온도에 따른  $R(\beta_m)$ 을 Table 1에 정의하였다. Figure 4에 나타난 것처럼 초기의  $Q_{SAL}(t)$ 값이 SD의 경우 급격히 증가하는 모습을 나

타내어 정확한 초기의  $R(\beta_m)$ 값을 측정하기 어려워 상대적인 기울기로써  $R(\beta_m)$ 을 나타내었다. 즉, 여기서  $R(\beta_m)$ 는 절대적인 값이 아니고 상대적인 값을 의미한다. 그리고,  $\beta_m$ 은 초기의 심한 농도요동에 의해 정확한 값을 얻기 어려워 제외하였다. Table 1에서 각각의 분율에 따른 확산의 온도의존도를 파악할 수 있다.

Table 1에서 각 분율에 따른  $R(\beta_m)$ 의 온도의존도를 보면 온도에 따른 비례적인 확산이 아닌 100 °C에서 확산속도가 가장 큰 것을 알 수 있다. UPE는 free radical polymerization 반응에 의한 가교반응이 주된 경화반응으로서 반응초기에는 개시제의 라디칼 생성반응과 억제제의 라디칼과의 반응이 상호경쟁적으로 진행되어 진다.<sup>25</sup> 이들의 상대적인 속도차이에 의하여 반응지연시간이 결정되며 이는 개시제의 활성화속도보다 억제제의 활성화속도가 비슷하거나 큰 경우 관찰된다. 그러나 반응온도가 증가하면 개시제의 활성화속도가 억제제의 활성화속도보다 증가하여 반응지연시간이 짧아지거나 없어지고 따라서 중합경화반응이 급격히 진행된다. 만약 이 반응의 진행이 충분히 빠르면 상분리에 필요한 시간 즉, PVAc와 UPE 분자의 상호상분리 확산시간보다 빨라져서 상분리가 진행되기 전에 반응이 진행되어 상분리가 억제된 것으로 관찰될 수 있다. 즉 Table 1의 결과기 확산속도가 120 °C에서 감소한 것으로 관찰된 것은 반응속도의 상대적인 증가에 의하여 상분리가 지연되고, 따라서 확산속도가 감소한 것으로 사료된다. 그러나, 확산에 대한 의존은 초기상태에서만 존재할 것이고 결국 열역학적 평형상태로 감에 따라 물성적인 측면에선 크게 영향을 미치지 못할지도 모른다.

Figure 5는 경화된 시편의 DMA실험 결과이다. IPN에서는 상호침투 정도가 증가함에 따라  $T_g$ 가 상대조성분의  $T_g$ 쪽으로 이동하므로 균일상에서  $T_g$ 의

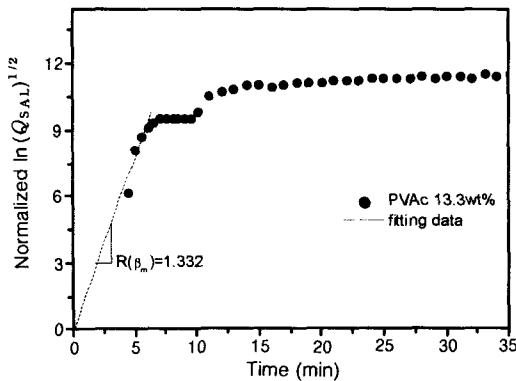
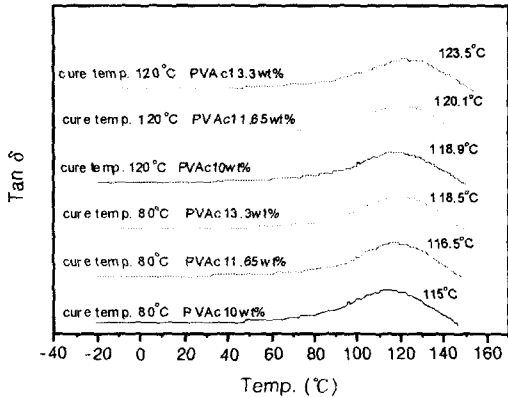


Figure 4. Scattering curve obtained during the phase separation process.

Table 1. Spinodal Rate

PVAc composition (wt%)	cure temp. (°C)	$R(\beta_m)$ (s <sup>-1</sup> )
11.65	80	0.9871
11.65	100	1.0243
11.65	120	0.5237
13.30	80	0.3777
13.30	100	1.3332
13.30	120	1.3248



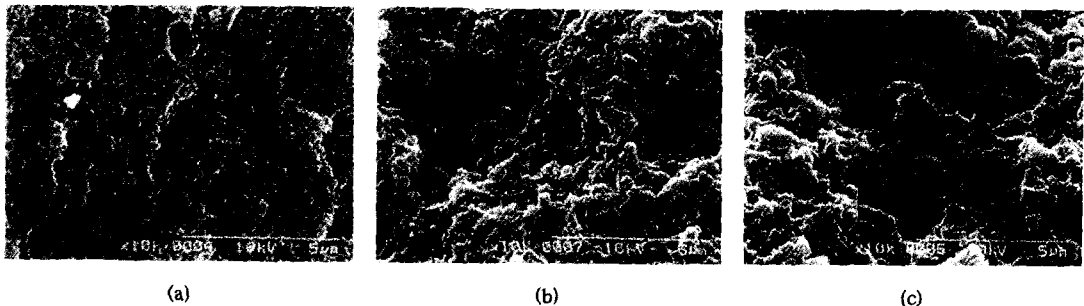


**Figure 5.** Glass transition temperatures of PVAc/UPE mixture measured by  $\tan \delta$  of dynamic mechanical measurement.

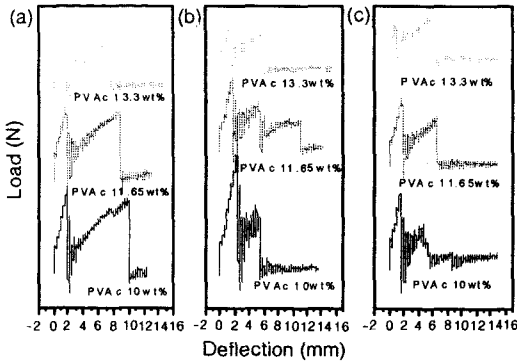
증가는 상대적으로  $T_g$ 가 낮은 PVAc의 물분율이 증가하고 있다는 것을 나타내며, 이것은 상호침투 즉, 확산이 증가한다는 것을 나타낸다. 즉, 이것은 Figure 3에서 나타낸 것처럼 최종 모폴로지가 초기의 확산에 의한 지배와 경화에 의한 고정됨이 아니고 고분자가 비록 vitrify된 후에도 열역학적 평형상태로의 확산이 지배함을 의미한다. 이러한 현상을 간접적으로 시사하는 것은 120 °C에서 경화시킨 시편은  $T_g \cong T_{cure}$ 를 보여주고 있으나 80 °C에서 경화시킨 경우엔  $T_g \cong T_{cure} + (35 \sim 38)^\circ\text{C}$ , 즉  $T_{cure}$ 보다 35 °C이상의 높은  $T_g$ 를 보여주고 있다. 80 °C에서 경화시키는 경우에는 이론적으로 vitrification된 후에도, 계속적으로 확산에 의하여 경화반응이 진행되고 따라서 수지의  $T_g$ 가 상승하여  $T_{cure}$ 에 도달하는 것이다. 이러한

현상은 고분자의 분자량과 가교정도 또는 상호 결합력에 따라서 vitrification된 상태라도 확산이 가능하다는 것을 알 수 있으며, 또한 본 연구에서 첨가된 개질제가 가소제의 역할을 하기 때문에 더욱  $T_g$ 의 상승을 용이하게 하였다는 것을 유추할 수 있다.

Figure 6에서는 일반적으로 나타나는 UPE/PVAc 각각의 분율에 따른 모폴로지를 나타내었다. Figure 6에서 보이듯이 분율이 높아질수록 분자간의 응집력이 강해지는 모습을 볼 수 있으며 그것이 SD의 현상을 설명한다고 할 수 있다. IPN의 경우에는 개질제의 농도가 낮은 경우에는 sea-island 구조인 NG상분리가 발생하며 농도가 증가하면 SD로 변환한다고 보고한 바 있다.<sup>26</sup> 본 연구에서도 농도가 10 wt%에서 13.3 wt% 사이에 NG에서 SD로의 변환이 있는 것으로 관찰된다. 즉, 분자간의 젖음성에 근거하여 PVAc의 분율이 작을 때는 분자간의 계면장력이 작아서 상의 상용성이 증가한다. PVAc의 분율이 증가하면 계면장력이 커지면서 같은 분자간의 응집력이 강해짐에 따라서 SD구조로 변환한다고 보인다.<sup>10</sup> 즉 NG의 경우 계면장력이 작으므로 핵생성을 위한 에너지가 작아져 적은 핵을 생성하며, 단지 기존의 핵의 성장만이 일어나는 것을 알 수 있다. 그러나 SD의 경우 계면장력이 크기 때문에 핵생성을 위한 에너지가 커져서 더 많은 핵을 생성하며 그에 따라 생성된 핵의 표면적이 커지므로 순간적으로 전면에서 걸쳐서 핵이 생성되고 그것이 SD의 현상을 나타낸다고 보는 것이다. 반면에 모폴로지 자체의 형태로써 NG의 판상의 평평한 형태에 비해 SD의 경우 층격에 대해 흡수를 잘 할 수 있는 형태의 모폴로지,



**Figure 6.** SEM micrographs of UPE/PVAc composites with PVAc compositions; (a) PVAc 10 wt%, (b) PVAc 11.65 wt%, and (c) PVAc 13.3 wt%.



**Figure 7.** Load versus deflection plots for PVAc/UPE composites for various cure temperature at; (a) 80 °C, (b) 100 °C, and (c) 120 °C.

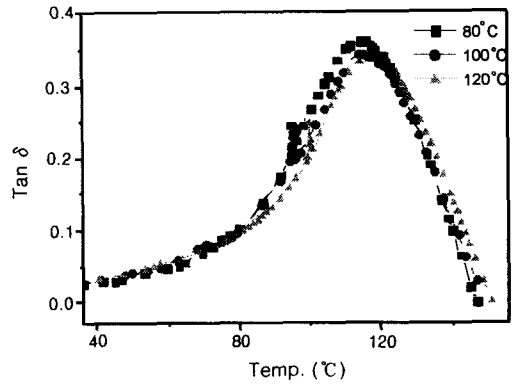
즉 알갱이 형태를 가진다. 따라서 결합력과 충격흡수의 면에서 서로 상보적인 관계가 있으므로 기계적 성질은 어느 한가지의 이유로써 규정지을 수는 없다.

여기서 Figure 7과 Table 2에서는 충격실험 결과를 보여주고 있다. UPE 자체가 부서지기 쉬운 재료이므로 첫번째 최고점이 파단점이라는 것을 알 수 있고 뒤쪽에 나타나는 상승 및 파단 모습은 샘플 가장자리가 파괴된 후 그 조각들의 파단이 측정된 것으로 판단된다. Table 2에서 보는 바와 같이 PVAc 10 wt%일 때가 탄성과 강도가 가장 높게 나왔고 toughness도 또한 약간의 차이는 있지만 대체적으로 NG를 나타내는 10 wt%에서 가장 높은 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 이것은 분자량의 차이에서 오는 개질제의 영향으로 사료되며, 개질제가 10 wt% 이상일 때는 충격특성이 감소한다는 것을 알 수 있다. 온도에의 영향은 Table 2의 11.65, 13.3 wt%에서의 데이터 값에서 나타나듯이 온도가 올라갈수록 stiffness, strength, toughness가 감소하는 것을 알 수 있다.

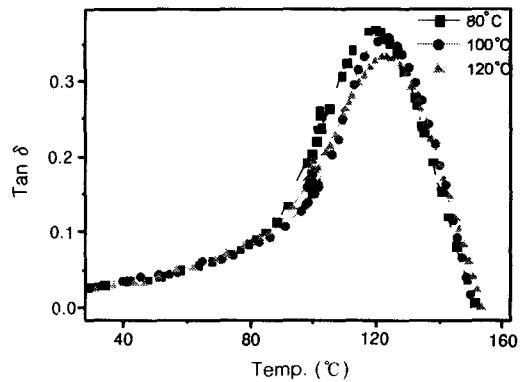
이러한 기계적 강도에서 온도의 영향을 좀 더 분명히 다루기 위하여 DMA에 의한 동적실험에 의한 데이터를 Figure 8에 나타내었다. Figure 8은 온도에의 영향을 나타내고 있다. 온도가 높을수록 각 물질의  $\tan \delta$ 의 최고점이 낮아지는 모습은 온도가 높을수록 질감도에 영향을 미치는 물질의 damping이 떨어지는 것을 나타낸다.<sup>27</sup> 그리고 이전에 논의한 바와 같이  $T_{cure}=80$  °C인 경우  $T_g$ 가 경화온도의 vitrifica-

**Table 2. Mechanical Properties Analysis by Impact Test**

cure temp.(°C)	PVAc weight fraction (wt%)	stiffness (N/m)	strength (N)	toughness (J)
80	10.00	0.18891	0.4445	0.46739
	11.65	0.15742	0.3615	0.35999
	13.30	0.13321	0.3083	0.34601
100	10.00	0.35746	0.2271	0.49849
	11.65	0.15224	0.3465	0.34603
	13.30	0.11062	0.2389	0.23132
120	10.00	0.25243	0.3507	0.29729
	11.65	0.14017	0.3161	0.32643
	13.30	0.09756	0.2090	0.11065



(a)

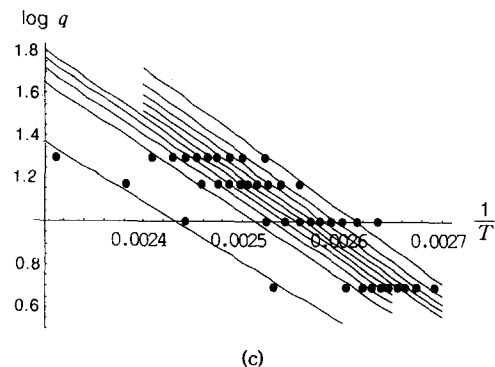
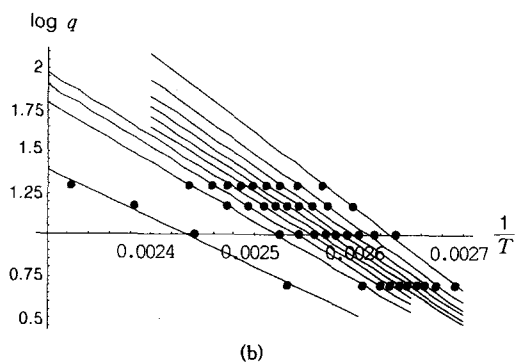
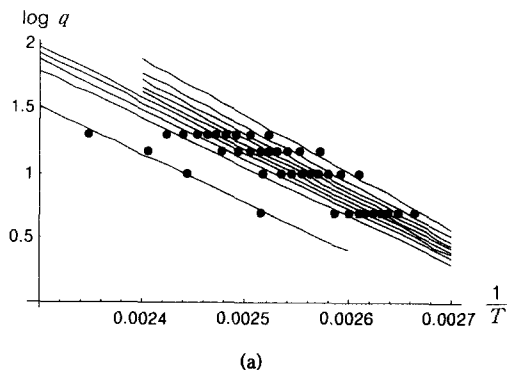


(b)

**Figure 8.**  $\tan \delta$  at various cure temperature for (a) PVAc 10 wt% and (b) PVAc 13.3 wt%.

tion을 따르지 않는 모습을 알 수 있다.

본 연구에서는 경화반응에 대한 상분리 과정의 상

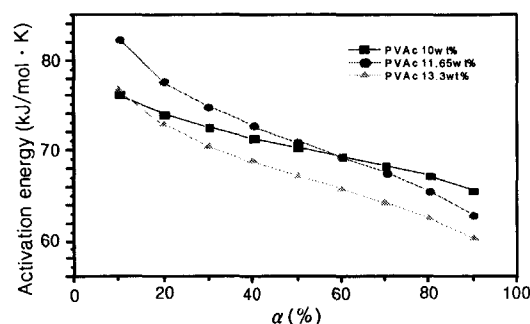


**Figure 9.** Ozawa (Flynn-Wall) analysis of cure reaction process for PVAc; (a) 10 wt%, (b) 11.56 wt%, and (c) 13.3 wt%.

관관계를 규명하기 위하여 활성화에너지를 구하여 알아보았다. 승온속도가 증가함에 따라 반응최대 꼭지점이 고온쪽으로 이동하는 곡선을 얻었으며,  $da/dT$ 와  $T$ 의 plot으로부터 각각의 반응도에 대응하는 각

**Table 3.** Activation Energies Obtained by Flynn-Wall Analysis at Various Conversion Levels

$\alpha$	$E$ (kJ/mol · K)		
	PVAc 10 wt%	PVAc 11.65 wt%	PVAc 13.3 wt%
0.1	76.23	82.24	76.67
0.2	73.95	77.62	72.82
0.3	72.50	74.85	70.50
0.4	71.35	72.75	68.72
0.5	70.33	70.95	67.18
0.6	69.36	69.25	65.73
0.7	68.34	67.51	64.25
0.8	67.18	65.55	62.55
0.9	65.58	62.88	60.23



**Figure 10.** Activation energy vs. conversion plot for Flynn-Wall Kinetics analysis.

각의 온도를 구한 후, 식 (20)에 의하여 각 반응도에 따른  $\log(q)$ 와  $1/T$ 를 도시하여 각각의 수득률에 따른 활성화에너지를 구하였다. 이 과정에서 나타난 결과를 요약한 것이 Table 3이고 그래프를  $\log(q)$ 와  $1/T$ 를 도시한 것이 Figure 9이다. 그리고, Figure 10에 전체적인 활성화에너지의 변화를 나타내었다. 이 결과에서 나타났듯이 전체적인 활성화에너지는 개시제의 감소 등의 영향으로 인하여 경화에 따라 감소하는 경향으로 나타났으며, 경화반응 동안 상분리현상이 나타나는 PVAc 11.56과 13.3 wt%에서는 활성화에너지가 상분리현상이 나타나지 않을 때보다 좀 더 낮아지는 것으로 나타났다. 즉 상분리현상이 경화반응 중의 활성화에너지를 낮추는 역할을 한다는 것을 간접적으로 유추할 수 있다.

## 결 론

본 연구에서는 불포화폴리에스터/폴리비닐아세테이트의 경화반응 중에 진행되는 상분리현상을 연구하였다. 폴리비닐아세테이트의 농도와 온도에 따라 경화반응속도와 상분리현상간의 상호작용이 있음을 확인하였고, 분자량이 낮은 개질제로써의 폴리비닐아세테이트는 상온에서도 확산현상을 나타내어 최종물성이 물분율에 관해 열역학적 평형상태에 따른다는 것을 보였다. 상분리 현상이 관찰되지 않는 계보다 관찰되는 계에서 낮은 활성화에너지를 얻었다.

감사의 글: 본 논문은 학술진흥재단 중점연구소육성사업에 의해 지원되었습니다.

## 참 고 문 헌

- J. Kiefer, J. G. Hilborn, and J. L. Hedrick, *Polymer*, **37**, 5715 (1996).
- R. Saito, W. M. J. Kan, and L. J. Lee, *Polymer*, **37**, 3567 (1996).
- Y. J. Huang and C. M. Liang, *Polymer*, **37**, 401 (1996).
- R. J. J. Williams, B. A. Rozenberg, and J. P. Pascault, "Adv. Polym. Sci.: Polymer Analysis Polymer Physics", eds. by A. L. Andradý, B. Narasimhan, J. P. Pascault, H. Pasch, N. A. Peppas, and B. A. Rozenberg, p. 128 & 101, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1997.
- H. L. Lin, T. L. Yu, and C. H. Cheng, *Macromolecules*, **32**, 690 (1999).
- S. B. Liu and T. L. Yu, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 1307 (1995).
- M. Ishida, and F. Tanaka, *Macromolecules*, **30**, 3900 (1997).
- V. Mishra and L. H. Sperling, *Polymer*, **36**, 3593 (1995).
- K. F. Silveira, I. V. P. Yoshida, and S. P. Nunes, *Polymer*, **36**, 1425 (1995).
- Y. D. Lee and J. P. Chen, *Polymer*, **36**, 55 (1995).
- G. E. Elicabe, H. A. Larrondo, and R. J. J. Williams, *Macromolecules*, **31**, 8173 (1998).
- G. E. Elicabe, H. A. Larrondo, and R. J. J. Williams, *Macromolecules*, **30**, 6550 (1997).
- M. Okada, K. Fujimoto, and T. Nose, *Macromolecules*, **28**, 1795 (1995).
- J. P. Pascault, E. Girardreydet, H. Sautereau, D. Keates, D. Navard, G. Thollet, and G. Vigier, *Polymer*, **39**, 2269 (1998).
- H. L. Snyder and P. Meakin, *Macromolecules*, **16**, 757 (1983).
- R. J. Roe and C. M. Kuo, *Macromolecules*, **23**, 4635 (1990).
- D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", p. 291, Elsevier Science Publishers B.V., New York, 1990.
- L. H. Sperling, "Polymeric Multicomponent Materials", p. 76, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.
- J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958).
- J. D. Nam and J. C. Seferis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1555 (1993).
- E. A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, New Jersey, 1983.
- G. I. Senum and R. T. Yang, *J. Thermal Anal.*, **11**, 445 (1977).
- J. D. Cooney, M. Day, and D. M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2887 (1983).
- J. H. Flynn and L. A. Wall, *Polymer Letters*, **4**, 323 (1966).
- J. D. Nam, Y. M. Yun, S. J. Lee, K. J. Lee, and Y. K. Lee, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **35**, 2447 (1997).
- Y. S. Kim and S. C. Kim, *Macromolecules*, **32**, 2334 (1999).
- D. Sophiea, D. Klempner, V. Sendjarevie, B. Suthar, and K. C. Frisch, "Interpenetrating Polymer Networks", eds. by D. Klempner, L. H. Sperling and L. A. Utracki, p. 39, American Chemical Society, New York, 1991.