

양이온성 수분산 폴리우레탄의 물성에 대한 중화제와 사슬연장제의 영향

신은영 · 김형중[†]

공주대학교 공과대학 신소재공학부

(2010년 10월 19일 접수, 2010년 12월 17일 수정, 2010년 12월 8일 채택)

Effects of Neutralizers and Chain Extenders on the Properties of Cationic Polyurethane Water Dispersions

Eun Young Shin and Hyung Joong Kim[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Kongju National University,

Budae-dong 275, Cheonan, Chungnam 330-717, Korea

(Received October 19, 2010; Revised December 17, 2010; Accepted December 8, 2010)

초록: Isophorone diisocyanate(IPDI), polytetramethylene glycol 1000(PTMG1000), 그리고 *N*-methyl diethanol amine(MDEA)을 사용하여 양이온성 수분산 폴리우레탄을 제조하였다. 중화제와 사슬연장제의 구조변화에 따른 입도, 점도, T_g , 인장강도 그리고 수 팽윤도와 같은 물성의 변화를 알아보기 위해 여러 가지 중화제와 사슬연장제를 도입하였다. Acetic acid(AA)를 사용하여 중화한 수분산 폴리우레탄은 전형적인 elastomer의 거동을 보이는 반면, hydrochloric acid(HCl)로 중화한 경우에는 crystalline polymer의 거동을 보였다. 사슬연장제 중에서는 isophorone diamine(IPDA)이 가장 우수한 기계적 물성을 나타내었다. HCl로 중화하였을 경우 acetic acid로 중화하였을 때보다 입도가 감소함을 확인하였는데 이는 중화제의 반대이온(counter ion) 크기 차이 때문으로 여겨지며 hydrazine으로 사슬연장하였을 때 가장 작은 입도값을 나타내었다.

Abstract: Isophorone diisocyanate (IPDI), polytetramethylene glycol 1000 (PTMG1000), and *N*-methyl diethanol amine (MDEA) were applied to prepare cationic polyurethane water dispersions (PUD). Various neutralizers and chain extenders were introduced in order to investigate property changes, such as particle size, viscosity, T_g , tensile strength, and water swellability, depending on chemical structure of those chemicals. While the PUDs neutralized by acetic acid showed a typical elastomeric behavior, the others used with hydrochloride presented crystalline behavior. Among chain extenders isophorone diamine (IPDA) provided the best mechanical property. The particle size of the PUD neutralized with HCl was smaller than that with acetic acid. It is believed that this is attributed to the size difference of counter ions. The PUD chain-extended with hydrazine had the smallest particle size.

Keywords: cationic, water dispersion, polyurethane, chain extender, neutralizer.

서 론

폴리우레탄은 1937년 개발된 이래로 지금까지 꾸준한 연구, 개발을 통해 대표적인 열가소성 탄성체로 자리 잡았으며 내마모성, 강인성, 유연성, 내구성 등 우수한 물성을 가진 성형 플라스틱, 도료 및 접착제로 매우 폭넓게 사용되는 중요한 고분자 재료 중 하나이다.¹⁻⁵

폴리우레탄은 폴리올의 강한 소수성으로 인해 전통적으로 유기용매를 사용하는 용액중합법에 의해 제조되어 왔다. 그러나 유기용매를 사용하여 폴리우레탄을 제조하면 유해한 용매의 방출에 따른 대기오염 등의 환경 문제를 피할 수 없어 물을 사용하는 환경 친화적인 수분산 폴리우레탄으로의 대체가 활발히 진행되고 있다.⁶

수분산 폴리우레탄은 도입되는 폴리올의 타입과 분자량, 이소시아

네이트, 사슬연장제 등의 변화에 따라 형성되는 기계적, 열적 성질 등이 매우 다르게 나타난다.⁷⁻¹¹ 일반적으로 고분자 사슬에 이온성기를 도입하여 수분산된 폴리우레탄을 제조하며, 이로 인해 수분산 상에서 입자들이 안정성을 유지하게 되는데, 이러한 도입된 이온기의 종류 및 함량에 따라서 분산체의 입도와 점도 및 분산안정성 등이 크게 영향을 받는 것으로 보고되고 있다.¹² 수분산 폴리우레탄은 입자표면에 나타나는 이온성 작용기에 따라 음이온성과 양이온성의 폴리우레탄으로 구분되며 이는 용도와 pH parameter와 같은 사용 환경의 조건에 따라 선택적으로 사용된다. 음이온성 수분산 폴리우레탄의 경우 카르복실산을 염기로 중화한 이온성 작용기를 가지는 타입이 제조의 용이성이나 최종물성 면에서 유리하여 상업적으로 각광받고 있다. 이에 반해 양이온성 수분산 폴리우레탄은 음이온성 폴리우레탄에 비해 수계에서 상전이 현상이 느리게 진행되고 분산안정성이 떨어지는 단점이 있어 제조와 응용은 상당히 제한적이었으며 연구 또한 현저히

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hyungjk@kongju.ac.kr

적은 실정이다.

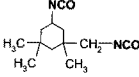
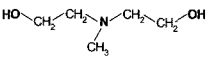
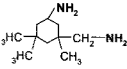
본 연구에서는 IPDI-PTMG1000 분자사슬을 주로 하며 잠재적 양이온성기를 도입하기 위해 *N*-methyl diethanol amine(MDEA)을 반응시켰고 이를 산으로 중화하여 양이온성의 수분산 폴리우레탄을 제조하였다. 이때 중화제와 사슬연장제의 종류를 변화시켰고 그에 따른 입도, 점도, 유리전이 온도(T_g), 인장강도 및 필름의 수 팽윤도를 측정, 비교함으로써 양이온성 폴리우레탄 수분산체의 제조와 응용에 기초적인 지식을 제공하고자 하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에 사용된 재료를 Table 1에 열거하였다. 디이소시아네이트로는 TCI사의 isophorone diisocyanate(IPDI)를 사용하였고 촉매로 사용된 dibutyl tin diacrylate(DBTDL)는 별도의 정제 없이 사용하였다. Polyether diol은 Aldrich사의 수평균 분자량이 1000인 TERATHANE®1000 polyether glycol(PTMG 1000)을 사용하였고 친수성 도입을 위한 양이온성 ionomer로는 Acros Organics사의 *N*-methyl diethanol amine(MDEA)을 사용하였는데 PTMG1000과 MDEA는 반응하기 전에 60 °C에서 12시간 감압 상태에서 degassing하여 수분 등을 충분히 제거한 후 사용하였다. 중화제는 Kanto Chemical사의 acetic acid(AA)와 Acros organics사의 hydrochloric acid(HCl)를 사용하였으며 사슬연장제는 Deajung Chemical사의 1,4-butane diol(1,4-BD)과 Junsei사의 ethylene diamine(EDA), 1,6-hexane diamine(1,6-HDA), hydrazine 그리고 TCI사의 isophorone diamine(IPDA)를 정제 없이 사용하였다. 그 밖에 NCO 정량을 위한 시약들로 각각 Acros Organics사의 4-dimethylaminopyridine, J. T. Baker사의 acetic anhydride, Yakuri Chemicals사의 di-*n*-butyl amine, Deajung Chemical사의 hydrochloric acid, Alpha Chemical사의 bromophenol blue, Deajung Chemical사의 toluene을 정제 없이 사용하였다.

양이온성 수분산 폴리우레탄의 제조. Figure 1은 본 연구에서 실시

Table 1. Materials Used for Preparation of PUDs

Reagent name	Molecular structure	Molecular weight (g/mol)
IPDI		222.29
PTMG1000	$HO-(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_n-OH$	1000
MDEA		119.16
AA	CH_3COOH	60.05
HCl	HCl	36.46
1,4-BD	$HO-CH_2CH_2CH_2CH_2-OH$	90.12
EDA	$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$	60.1
1,6-HAD	$H_2N-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-NH_2$	116.21
Hydrazine	H_2N-NH_2	50.06
IPDA		170.3

한 중화제와 사슬연장제의 변화에 따른 양이온성 수분산 폴리우레탄의 대략적인 반응식이다. 합성방법을 간단히 설명하면 다음과 같다. Mechanical stirrer와 condenser, 그리고 질소 가스 투입구를 장치한 500 mL 4구 중합반응 용기를 oil bath를 이용하여 일정한 온도로 유지한 뒤, 건조된 질소기체를 주입하여 반응용기의 내부를 질소분위기로 조성하였다. 반응기 내부의 온도를 80 °C로 유지시킨 뒤 정해진 양의 IPDI와 PTMG1000을 투입하여 교반한 후 일정시간마다 NCO기를 정량하여 이론상의 NCO%에 도달하면 친수성기를 가지고 있는 MDEA를 투입하였다. 반응물의 점도가 급격히 증가하면 온도를 40 °C까지 낮춘 후 소량의 아세트산을 투입하여 용해시켰다. 한 시간 이상 반응시킨 후 NCO 정량을 하여 이론상의 NCO%에 도달함을 확인한 뒤 중화제를 투입하여 3시간 동안 중화시킨 후 이온화된 프리폴리머를 제조하였다. 제조된 프리폴리머를 수분산시키기 위해 stirrer를 서서히 고속 회전시키면서 증류수를 dropping funnel로 적하하였다. FTIR을 이용하여 NCO 흡수피크를 확인 후 사슬연장제를 증류수와 함께 적하하였고, NCO 흡수피크가 완전히 사라진 후에 실험을 종료하여 최종고형분의 함량이 25 wt%인 수분산 폴리우레탄을 합성하였다. 투입량에 있어서 NCO/OH의 당량비를 1.2로 고정하였고 PTMG와 MDEA의 몰비는 0.33:0.67로 고정하였다. 중화제는 MDEA와 동일한 몰비로 투입하였고 사슬연장제는 IPDI의 0.17 mol%로 조정하였다. Table 2에 중화제 및 사슬연장제에 따른 수분산 폴리우레탄의 이름을 나타내

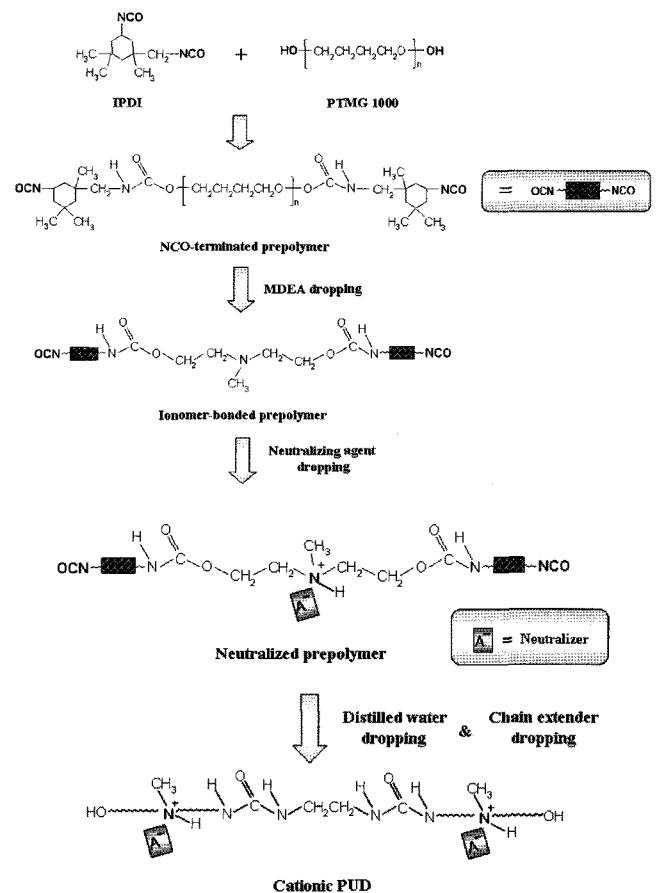


Figure 1. Reaction scheme of aqueous dispersion of cationic polyurethane.

Table 2. PUDs Designations According to Neutralizer and Chain Extender

Sample designations	Neutralizer	Chain extender
PUA-1	AA	1,4-BD
PUA-2	AA	EDA
PUA-3	AA	IPDA
PUA-4	AA	1,6-HDA
PUA-5	AA	hydrazine
PUH-1	HCl	1,4-BD
PUH-2	HCl	EDA
PUH-3	HCl	IPDA
PUH-4	HCl	1,6-HDA
PUH-5	HCl	hydrazine

었다.

양이온성 수분산 폴리우레탄의 분석.

폴리우레탄의 합성 및 구조. 수분산 폴리우레탄 제조 시 반응도중 반응물 내의 이소시아네이트(-N=C=O) 작용기의 존재 여부와 함량 변화를 확인하고 폴리우레탄 합성 여부를 알아보기 위해 FTIR을 이용하였다. KRS-5 disc에 수분산된 폴리우레탄을 얇게 도포하여 60 °C 오븐에서 건조하여 수분과 용매를 제거한 뒤 이를 FTIR spectrum 1000(Perkin Elmer)을 이용하여 resolution 2 cm⁻¹로 6회 스캔하였다. 또한 수분산 폴리우레탄의 제조에서 반응과정에 따른 이소시아네이트 함량을 측정하기 위하여 ASTM D2572-97 방법에 따른 이소시아네이트 역적정법으로 확인하였다.

입도 측정. 합성된 수분산 폴리우레탄의 평균입자 크기와 입도분포를 Otsuka Electronics사의 Photal PAR-III 모델을 이용하여 dynamic light scattering(DLS) 방법으로 측정하였다. 조건은 clock rate 8(μsec), corre. channel 1024(channel), accum. times 200으로 설정하였으며 pinhole selector는 φ 0.1로 하였다. 투명 셀 안에 증류수를 채우고 수분산 폴리우레탄을 소량 넣어 섞은 후 셀 챔버 안에서 3분간 안정화시킨 후 상온(25 °C)에서 측정하였다.

점도 측정. DV-II +Blookfield viscometer를 이용하여 점도를 측정하였다. 온도를 25 °C로 유지하면서 spindle No.2를 사용하여 150 rpm으로 측정하였다.

유리전이 온도(T_g) 측정. 사슬연장제와 중화제의 변화에 따른 수분산 폴리우레탄의 유리전이 온도(T_g)의 변화를 알아보기 위해 DSC를 이용하여 T_g를 측정하였다. 수분산 폴리우레탄을 유리에 캐스팅하여 60 °C 감압오븐에서 충분히 건조시킨 뒤 필름을 제조하였다. 질소분위기 하에서 승온 속도 5 °C/min, 온도범위 -100~100 °C로 하여 측정하였고, DSC는 TA instruments사의 DSC2010 모델을 사용하였다.

인장강도 측정. 기계적 물성의 측정을 위해 수분산 폴리우레탄을 유리판 위에 캐스팅하여 80 °C 건조오븐에서 충분히 건조시킨 뒤 60 °C 감압오븐에서 하루 동안 진공 건조하여 용매 및 수분을 완전히 제거한 필름을 제조하였다. 필름은 두께가 0.2 mm, 너비가 10 mm, 길이 50 mm로 제작하였고 인장속도 100 mm/min로 하여 인장강도 및 신장률을 측정하였다. 인장강도는 Houns-field사의 H25KS 모델의 만능시험기(UTM)를 이용하여 측정하였다.

수 팽윤도 측정. 건조오븐에서 충분히 건조된 수분산 폴리우레탄 필름의 무게를 재고(처음무게), 그 필름을 하루 동안 물에 담가두어 필

름을 팽윤시킨 뒤 꺼내어 물기를 닦아 무게를 측정하여(나중무게) 무게 변화에 의한 수 팽윤도를 측정하였다.

$$\text{수 팽윤도(\%)} = \frac{\text{나중무게} - \text{처음무게}}{\text{처음무게}} \times 100$$

결과 및 토론

수분산 폴리우레탄의 합성. 폴리우레탄의 합성에서 반응의 완결은 FTIR 스펙트럼 상에서 디이소시아네이트의 -N=C=O기와 폴리올의 -OH기 흡수대의 소멸, 그리고 우레탄의 -NH와 C=O 흡수대의 생성으로부터 확인할 수 있다. Figure 2는 폴리우레탄 프리폴리머의 중화 전후와 사슬연장시킨 수분산 폴리우레탄의 FTIR 스펙트럼이다. Figure 2를 보면 프리폴리머에서 보여지는 2263 cm⁻¹에서 비롯된 이소시아네이트 흡수피크가 반응이 진행될수록 점차 감소하고 수분산이 끝나고 사슬연장시킨 단계에서는 완전히 사라진 것을 확인할 수 있다. 또한 우레탄 결합에 의해 생성된 카르보닐기의 피크가 1720 cm⁻¹에 보여지고 3290 cm⁻¹에 -NH 피크에 대한 흡수피크를 볼 수 있었다. 이와 같이 이소시아네이트 흡수피크의 변화와 우레탄 결합에 의한 카르보닐기와 아미드기의 생성으로부터 수분산 폴리우레탄이 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

입도. Figure 3은 중화제와 사슬연장제 종류에 따른 수분산 폴리우레탄의 입도를 나타낸 것이다. HCl로 중화한 폴리우레탄보다 AA로

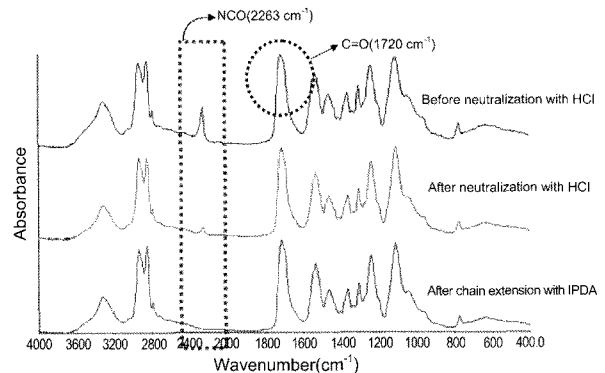


Figure 2. FTIR spectra of polyurethanes during reaction.

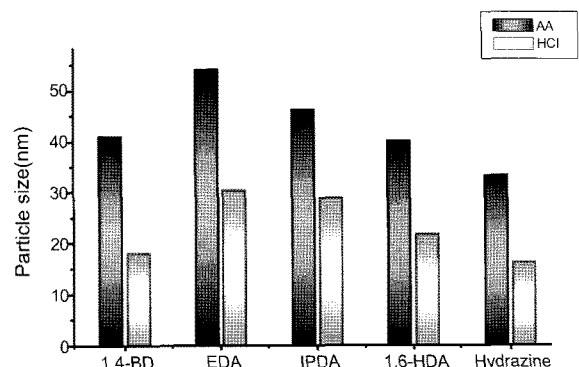


Figure 3. Average particle size of PUDs with different neutralizers.

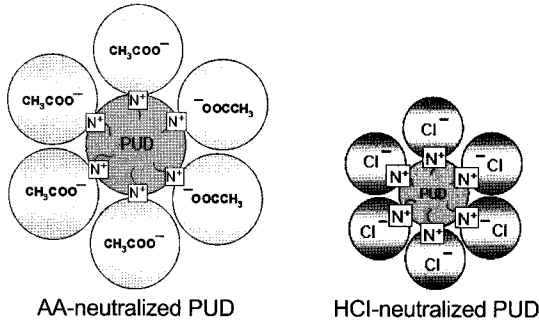


Figure 4. Schematic drawing of effect on the size of counter ions for the dispersion of polyurethane with AA and HCl.

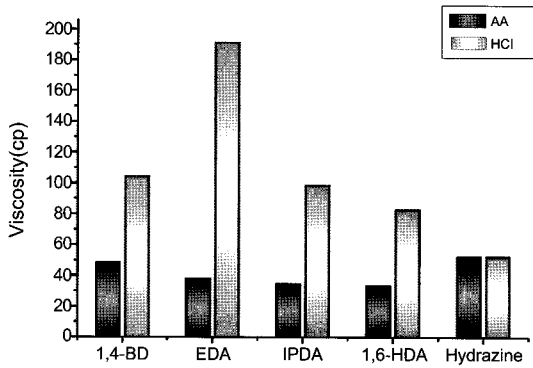


Figure 5. Viscosity of PUDs with different neutralizers.

중화한 폴리우레탄의 입도가 큰 것을 확인할 수 있다. 이것은 Figure 4와 같은 그림을 통해 더 쉽게 이해할 수 있는데 중화제인 AA와 HCl의 사용에 있어 각각의 반대 이온의 크기에 의해 물에 분산된 폴리우레탄의 입자 크기가 달라짐을 도식화한 것이다. 이는 중화제의 종류에 따른 반대 이온의 크기에 의한 효과로 HCl의 염소 이온보다는 AA의 초산 이온의 크기가 크기 때문에 HCl로 중화한 폴리우레탄보다 AA로 중화한 폴리우레탄의 입도가 더 큰 것이라고 여겨진다. 이는 반대 이온의 종류에 따른 계면활성 효과의 영향으로 염소 이온보다 초산 이온의 이온화도가 작기 때문에 폴리우레탄 사슬 내 양이온과의 중화정도가 작고 그에 따른 양이온의 계면활성 효과가 줄어들어 입도가 증가하는 것으로도 추측된다. 사슬연장제 중에서는 EDA로 사슬연장시킨 폴리우레탄의 입도가 가장 컸고 hydrazine으로 사슬연장했을 때 가장 작은 입도값을 나타내었다.

점도. 일반적으로 점도는 입도, 입자분포, 고형분의 함량 그리고 온도 등의 영향을 받는다. 또한 코팅이나 접착제로 사용할 경우 작업성에 영향을 미치는 중요한 인자중의 하나이다.¹³ Figure 5는 중화제와 사슬연장제에 따른 수분산 폴리우레탄의 점도를 그래프로 나타낸 것이다. 입도와는 반대로 AA로 중화한 경우의 폴리우레탄이 HCl로 중화하였을 때보다 점도가 낮은 것을 확인하였다. 이 또한 반대 이온의 원자크기에 의한 효과로 보여지며 반대 이온의 크기가 작을수록 입자 크기가 감소하여 입자의 총 부피 분율이 증가하였기 때문인 것으로 여겨진다. 분산상의 부피 분율에 대한 점도 의존성은 다음 식 (1)으로 나타낸다.

$$\frac{\eta}{\eta_s} = 1 + k_1\phi + k_2\phi^2 + \dots \quad (1)$$

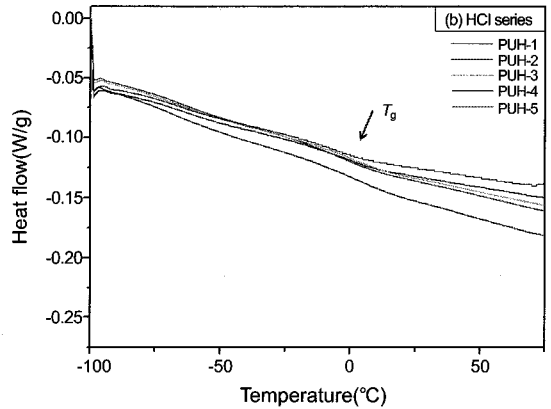
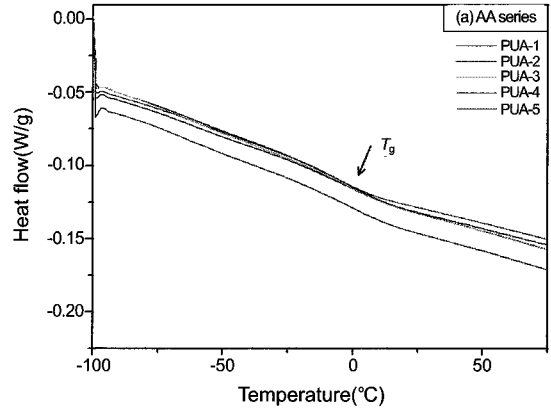


Figure 6. DSC thermograms of PUDs with different neutralizers and chain extenders: (a) AA series; (b) HCl series.

여기서, ϕ 는 분산상의 부피 분율, η 는 분산상의 점도, η_s 는 매질의 점도, k 는 상수 값이다.¹⁴

식에 따르면 에멀션에서 분산상의 부피 분율이 증가할수록 매질인 물의 점도보다 에멀션의 점도가 증가하는 것을 알 수 있다.

유리전이 온도(T_g). Figure 6에 중화제와 사슬연장제에 따른 수분산 폴리우레탄의 DSC thermogram을 나타내었다. 모든 수분산 폴리우레탄에서 T_m 은 관찰되지 않았고 0 °C 근처에서 T_g 가 나타났지만 AA series와 HCl series의 뚜렷한 차이는 보이지 않았다.

인장강도. 중화제와 사슬연장제의 종류에 따른 수분산 폴리우레탄 필름의 인장강도 값을 Table 3에, 그에 따른 응력-변형 곡선을 Figure 7에 나타내었다. Amine계로 사슬연장을 한 수분산 폴리우레탄에서 AA로 중화한 경우 인장강도 곡선은 전형적인 elastomer의 경향을 보이는 반면, HCl로 중화한 경우에는 결정성 고분자의 경향을 보이는 것을 확인하였다. 이는 중화제의 산도가 실제 이오노머인 암모늄염을 형성하는 정도에 있어 큰 영향을 미치는데 강산일수록 암모늄염의 생성에 유리하다. 그에 따라 이들이 상분리 구조인 벌크상태에서 더욱 강하고 넓은 범위의 소위 'hard domain'이라 부르는 유사결정영역을 형성하는데 도움을 주어 결정성 고분자와 유사한 거동을 보인 것으로 추측된다. 그러나 diol계 사슬연장제인 1,4-BD로 사슬연장을 한 경우에는 중화제의 종류에 따른 큰 차이를 보이지 않았다. 이러한 점은 양이온성 수분산 폴리우레탄에 있어 기계적 성질은 사슬연장제의 영향이 중화제의 영향보다 더 크다는 점을 시사한다. 그리고 amine계 사슬연장제의 종류에 따른 차이는 사슬연장제 각각의 분자량 및 분자 구조 차이에 기인한 것으로

Table 3. Tensile Strength and Elongation of PUDs

Sample	Tensile strength(N/m ²)	Elongation(%)
PUA-1	40.8	493.3
PUA-2	15.1	743.3
PUA-3	33.2	806.7
PUA-4	24.8	819.3
PUH-1	32.4	406.7
PUH-2	27.9	443.3
PUH-3	45.0	523.3
PUH-4	44.0	520.0

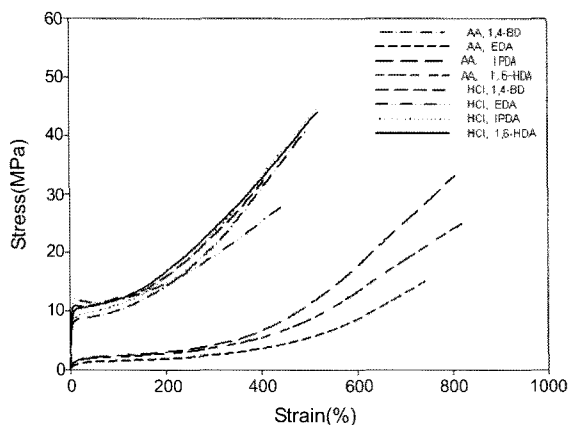


Figure 7. Stress-strain curves of PUDs with different neutr-alizers and chain extenders.

Table 4. Water Swellability and pH of PUDs

Sample	pH	Swellability to H ₂ O(%)
PUA-1	4.47	5.7
PUA-2	4.9	9.3
PUA-3	5.0	5.5
PUA-4	5.03	5.3
PUA-5	4.51	1.2
PUH-1	4.02	
PUH-2	4.55	
PUH-3	4.6	soluble
PUH-4	4.26	
PUH-5	4.06	

로 여겨지며 좀 더 체계적이며 구체적인 구조-물성 연구가 요구된다.

수 팽윤도. 팽윤도는 폴리우레탄 필름의 내수성을 확인하기 위함이며 폴리우레탄의 친수성이 높을수록 팽윤도는 증가한다. Table 4는 중화제와 사슬연장제의 변화에 따른 양이온성 수분산 폴리우레탄의 각각의 pH와 물에 대한 팽윤도를 나타낸 것이다. 중화제를 AA를 사용한 경우의 폴리우레탄 필름은 물에 팽윤되는 반면, HCl을 사용한 경우의 폴리우레탄 필름은 물에 용해되어 팽윤도를 측정할 수 없었다. 이는 강산인 HCl이 보다 약산인 AA에 비해 친수화도가 높기 때문이라 여겨진다.

결 론

잠재적 이온성기로 *N*-methyl diethanol amine(MDEA)을 도입하여 양이온성 수분산 폴리우레탄을 제조할때 중화제와 사슬연장제를 변

화시켜 그에 따른 특성을 알아보았다.

HCl과 AA를 사용하여 중화시킨 양이온성 수분산 폴리우레탄을 분석한 결과 AA로 중화하였을 경우의 폴리우레탄이 더 큰 입도값을 나타내는 것을 확인하였다. 이는 중화제의 종류에 따른 반대 이온의 크기에 의한 효과로 여겨진다. 그리고 염소 이온보다 초산 이온의 이온화도가 작기 때문에 사슬 내 중화도가 감소하여 계면활성 효과가 줄어들어 입도가 증가하는 것으로 생각된다. 또한 사슬연장제 중에서는 hydrazine으로 사슬연장하였을 경우 가장 작은 입도값을 나타내었다. 이에 반해 HCl로 중화한 경우 AA로 중화하였을 때보다 점도가 낮은 것을 확인하였다. 이 또한 반대 이온의 효과로 여겨지며 반대 이온의 크기가 작을수록 입자 크기가 감소하여 입자의 부피 분율이 증가하였기 때문으로 여겨진다. 기계적 성질에 있어 인장강도 측정결과 AA를 사용하여 중화한 수분산 폴리우레탄은 전형적인 elastomer의 경향을 보이는 반면, HCl로 중화한 경우는 crystalline polymer의 경향을 보였다. 또한 AA로 중화한 폴리우레탄의 필름은 물에 swelling되는 반면 HCl로 중화한 폴리우레탄은 물에 모두 용해됨을 확인하였다. 이는 강산인 HCl이 보다 약산인 AA에 비해 친수화도가 높은 암모늄염을 제공하기 때문이라 생각된다.

감사의 글: 본 연구는 공주대학교 연구년사업의 지원으로 수행된 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, Hanser Publishers, New York, 1985.
2. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomer*, 2nd ed., Elsevier Science Publishing, New York, 1992.
3. E. N. Doyle, *The Development and Use of Polyurethane Product*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1984.
4. G. Wood, *The ICI Polyurethane Book*, ICI Polyurethane, New York, 1987.
5. H. C. Kong, Y. K. Jhon, I. W. Cheong, and J. H. Kim, *Journal of Adhesion and Interface*, **3**, 9 (2002).
6. S. G. Kang, C. J. Park, J. S. Jang, and H. I. Ryu, *J. Korean. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 46 (2002).
7. D. Dieterich, *Prog. Org. Coat.*, **9**, 281 (1981).
8. T. O. Ahn, S. U. Jung, H. M. Jeong, and S. W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 43 (1994).
9. H. F. Hespe, A. Zembrod, F. J. Cama, and C. W. Lantman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 2029 (1992).
10. H. S. Lee and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **22**, 1100 (1989).
11. D. J. Martin, G. F. Meijs, G. H. Renwick, S. J. McCarthy, and P. A. Gunatillake, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1377 (1996).
12. R. E. Tieback and P. H. Markusch, *J. Coat. Technol.*, **16**, 39 (1986).
13. S. H. Son, I. H. Kim, H. J. Lee, and J. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **21**, 375 (1997).
14. I. R. Rutger, *Rheol. Acta*, **2**, 202 (1962).