

相互浸透하는 高分子構造

金 聖 喆

韓國科學技術研究所 合成樹脂研究室

Interpenetrating Polymer Networks

Sung-Chul Kim

*Plastics Laboratory, Korea Institute of Science and Technology
Seoul 132, Korea*

Abstract

The interpenetration of polymer networks (IPN's) is a new way of combining different polymer systems. The synthesis and properties of IPN's have been actively studied in recent years. A review on the synthesis, morphology, physical and mechanical properties of IPN's is presented in this paper.

1. 序 論

構造나 특성이 다른 두가지 이상의 高分子物質을 化學的, 物理的 方法으로 結合하는 것은 오래전부터 Copolymers (random, block 이나 graft 共重合物)나 Polyblends (solution, emulsion 이나 melt 에 의한 混合物)의 形態로 產業界나 學界에서 研究되어 왔다. 이들 方法은 高分子物質의 各種用途에 要求되는 柔軟性, 引張 및 衝擊強度, 耐候 및 耐藥品性, 耐燃性等이나 高分子物의 加工性을 向上시키는 方法으로 널리 使用되어 왔다. 相互浸透하는 高分子構造 (Interpenetrating Polymer Networks 혹은 IPN's)는 이러한 高分子物들의 새로운 結合方法으로서 1967年以後 活潑히 研究되어 왔으며 아직 그 浸透效果 (interpenetrating effect)에 對한 理論이 體系化되어 있지는 않고 商業적으로 應用되지

는 않았으나 이 方法이 不溶, 不融의 熱硬化性 樹脂를 結合하는데 利用된다는 것에 最近 相當한 關心을 끌고 있다.

IPN's의 概念은 有機化學에서 1960年 以來 合成되기 始作한 catenane의 概念에서 出發하였다. Catenane은 두가지 cyclic compound의 topological 異性體로서 그 分子들의 三次元 空間에서의 配置가 서로 다르다. 卽 두 cyclic compound가 化學的 結合없이 chain 狀으로 얹혀 있는 것을 말한다. (Fig. 1) IPN은 polymeric catenane 으로서 우리가 架橋結合된 高分子構造 (cross-linked network)를 볼때 이들이 macrocycle 로 連結되어 있는 것을 生覺하면 쉽게 그 概念을 알 수 있다. 따라서 IPN의 定義는 두가지 이상의 crosslinked network의 混合體로서 한 network에 속한 chain이 化學的 結合없이 다른 network의 chain과 永久的으로 얹혀 있는 것으로 그 두 network의 分離는 각 network을 形

成하고 있는 化學結合을 破壞시키지 않고서는 不可能한 狀態라고 말할 수 있다.

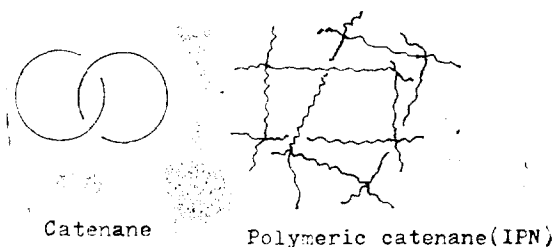


Fig. 1. Schematic diagrams of catenane and IPN.

2. Catenane의 合成

有機 cyclic compound들이 chain 같이 物理적으로 結合되어 있는 狀態를 合成한다는 idea는 오래전부터 生覺되어 왔으며 1900년에서 1912년 사이에 Willstätter가 言及한 것으로 報告되어 있다¹⁾. 이러한 catenane (catena는 회람어로 chain의 뜻)의 合成은 1950年末까지 이루어지지 않았으나 Polysiloxane²⁾이나 polymeric phosphonitrile³⁾의 合成에서 그 存在가 推定되어 왔다. Catenane의 最初의 合成은 Wasserman⁴⁾에 의해 1960年 報告되었으며 catenane 에로의 誘導合成이 Schill⁵⁾에 의해 1964年 이루어졌고 Vetter와 Schill⁶⁾에 의해 mass spectrum으로 그 構造가 確認되었다. 한편 飽和 hydrocarbon의 Fisher-Herschfelder model에 의하면 Fig. 1.에 表示한 簡單한 catenane의 形成에 적어도 20個以上の 炭素를 가진 cycloalkane이어야 하는 것으로 알려졌다¹⁾.

Catenane의 合成은 (1) 統計的인 方法 (statistical method), (2) directed synthesis와 (3) Möbius strip에 의한 方法으로 分類할 수 있다.

Statistical method⁴⁾는 catenane이 確率적으로 副產物

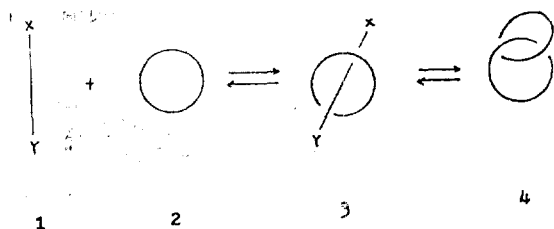


Fig. 2. An illustration of the statistical method.

로서 生成되는 것으로 Lüttringhaus^{7,8)}에 의해 提案된 例中에서 간단한 것을 보면 아래와 같다.

X와 Y 反應基를 가진 鎖狀化合物(1)이 macrocycle (2)의 存在下에서 cyclize될 때 (3)과 같은 conformation을 가지면 catenane (4)가 生成된다. 따라서 그 yield는 (3)과 같은 conformation을 가질 確率에 左右되어 一般的으로 매우 낮다 (Wasserman⁴⁾의 實驗에서는 0.0001%).

Directed synthesis는 Schill^{5,9,10)}에 의하여 追求되어 온 方法으로 temporary linkage와 steric arrangement를 利用하여, cyclization될 때 catenane의 形成만이 可能하도록 誘導하여 合成한다.

또 하나의 方法은 Möbius strip^{1,11)}에 의한 것으로 아래에 例示한 바와 같이 두번 꼬인 strip (5)에서 (6)이 形成되고 temporary linkage가 끊어지면 catenane (7)이 生成된다.

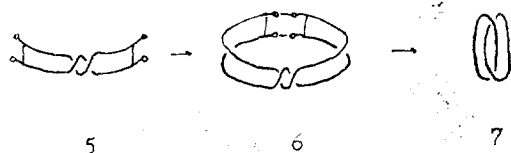


Fig. 3. An illustration of catenane synthesis by Möbius strip.

3. IPN의 製造

IPN의 製造는 catenane의 合成方法中 statistical method에 準하는 것으로 linear한 高分子 chain의 架橋反應 (一種의 cyclization反應으로 볼 수 있다)을 이미 架橋反應이 되어있는 高分子 三次元構造 存在下에서 行하는 것이다. Catenane의 合成과 크게 差異가 나는 것은 catenane의 合成時 特殊한 conformation (Fig. 2.의 (3)과 같은 intra-annular conformation)을 가져야 하고 이러한 conformation을 가질 確率は 分子의 높은 mobility, steric hindrance 등에 의해 매우 낮다. 이에 反하여 高分子 linear chain의 경우는 그 分子量이 매우 높기 때문에 chain의 mobility가 낮아 일단 高分子 linear chain과 crosslinked network이 서로 잘 섞여있으면 그 yield는 매우 높다. 따라서 IPN製造의 경우 그 構成 高分子 component의 相溶性 (compatibility)이 큰 要因이 된다.

IPN의 제조는 (1) Sequential polymerization (段階的重合), (2) Latex blending, (3) Simultaneous polymerization (同時重合)으로 나눌 수 있다.

Sequential polymerization으로 제조된 IPN은 Sequential IPN 또는 SIPN으로 불리우며 1960년 Millar¹²⁾에 의해 처음 보고되었고 1969년 이래 Sperling¹³⁾ 등에 의해 본격적으로 연구되었다. SIPN은 一階段로 架橋化된 高分子構造 (crosslinked network)를 形成시키고 이 다음 段階에서 monomer와 架橋劑의 混合物에 膨潤시킨 후 이 浸透된 混合物을 마지막 段階에서 重合, 架橋化시켜 얻어진다. Sequential 重合法의 短點은 IPN의 組成高分子의 選擇에 制限이 있으며 (한 組成物의 架橋構造가 다른 組成物의 monomer에 膨潤되어야 하는 條件) 또 膨潤되는 限度가 있기 때문에 組成物의 含量을 任意로 變更할 수 없으며, 段階的인 重合에 따른 時間的 要素가 量産化에 不利한 것이다. 段階的 重合의 長點은 各 組成物의 重合, 架橋反應이 分離된 段階에서 일어나기 때문에 그 反應條件에 아무런 制約이 없는 것이며 事實이 方法은 같은 反應 mechanism을 가진 高分子物質의 IPN化 (Polystyrene-Polybutadiene¹⁵⁾ 같이 두 組成物이 不飽和 二重結合을 利用한 架橋反應인 경우)에 唯一한 方法이다. 지금까지 檢討된 SIPN system은 다음과 같다.

Polystyrene-Polystyrene^{12, 14)}

Polystyrene-Poly (ethyl acrylate)¹³⁾

Polystyrene-Polybutadiene¹⁵⁾

Polystyrene-Poly (dimethyl siloxane)¹⁶⁾

Polystyrene-Poly (acrylic acid-co-ethyl acrylate)¹⁷⁾

Poly(methyl methacrylate)-Poly (dimethyl siloxane)¹⁶⁾

Poly (ethyl acrylate)-Poly (styrene-co-methyl methacrylate)¹⁸⁾

Poly (alkyl* acrylate)-Poly (alkyl** methacrylate)^{19) ~22)}

* ethyl, *n*-butyl, *n*-amyl, *n*-hexyl

** methyl, ethyl, *n*-propyl, *n*-butyl, *n*-amyl

Latex blending으로 제조된 IPN은 Latex IPN 혹은 LIPN으로 불리우며 1969년 Frisch²³⁾ 등에 의해 처음 보고된 것으로 架橋劑가 含有된 高分子 latex를 混合한 後 film狀으로 cast하고 各 構成 latex의 架橋化 反應을 同時에 일으켜 硬化시킨다. Latex 混合法의 短點은 架橋化 反應時의 狀態가 이미 數千 옹스트롬에서 數

마이크론의 크기로 相分離가 되어 있는 latex의 混合物이기 때문에 一般적으로 製造된 IPN이 heterogeneous한 狀態이고 따라서 그 相互浸透度 (degree of interpenetration)가 낮다. 이 方法의 또 하나의 短點은 各 組成高分子의 架橋反應을 同時에 行하므로 그 反應 mechanism의 選擇에 있어 各 組成高分子構造間의 化學的 結合 可能性이 없어야 한다는 것이다. 예를 들면 한 組成高分子의 架橋反應은 polyaddition 다른 組成高分子의 架橋反應은 polycondensation을 擇할 수 있다. Latex 混合法의 長點은 IPN의 長點을 塗料에 쉽게 應用할 수 있는 점이다. 지금까지 檢討된 LIPN system은 다음과 같다.

Poly (urethane-urea)-Polyacrylate^{23, 25)}

Poly (urethane-urea)-Polychloroprene^{24, 26)}

Poly (urethane-urea)-Poly (styrene-co-butadiene)^{23, 24)}

Poly(urethane-urea)-Poly(dimethyl siloxane)^{24, 26)}

Poly(dimethyl siloxane)-Poly (styrene-co-butadiene)^{24, 26)}

Poly(dimethyl siloxane)-Polyacrylate^{24, 26)}

Polyacrylate-Poly(styrene-co-butadiene)^{24, 26)}

Simultaneous polymerization으로 제조된 IPN은 Simultaneous Interpenetrating Network 혹은 SIN으로 불리우며 1970년 이래 Frisch²⁷⁾ 등에 의해 연구되었다. SIN은 그 組成高分子의 monomer나 低分子량의 prepolymer들을 各各의 架橋劑와 함께 混合하고 이들 monomer나 prepolymer의 重合, 架橋反應을 同時에 行하여 製造한다. 同時重合法은 Latex 混合法과 같이 各 組成高分子의 架橋反應이 同時에 일어나기 때문에 그 反應 mechanism이 各各달라야 하는 制約이 있으나 産業化에 容易하고 各 組成物의 含量을 임의로 調節할 수 있는 것이 長點이다. 지금까지 報告된 SIN system은 다음과 같다.

Polyurethane-Epoxy²⁷⁾

Polyurethane-Polyacrylate^{28~31)}

Polyurethane-Polyester³²⁾

Polyurethane-Polystyrene^{33, 34)}

Polyurethane-Poly (methyl methacrylate)^{35~39)}

IPN의 製造에서 가장 큰 問題가 되는 것은 生成된 IPN의 相互浸透度로서 이는 前述한 바와 같이 組成高分子物間의 相溶性과 그 製造方法에 關係된다. 一般

의으로 잘 알려져 있는 바와 같이 고분자의 혼합은 熱力學的으로 볼때 大部分 吸熱過程이고 그 혼합에 依한 entropy의 gain이 낮아 大部分 相溶性이 나쁘며 따라서 完全한 IPN의 構造는 Millar¹²⁾의 Polystyrene SIPN 같이 同一한 高分子 system이거나 그 化學的 構造가 類似的한 system에 限定되어 있고 其他 IPN은 部分的인 相互浸透가 이루어 질 뿐이다. IPN의 製造方法에 따른 相互浸透度의 差異는 高分子의 分子量에 따라 그 相溶性이 달라지고 (分子量이 낮을 경우 그 混合時의 entropy gain이 分子量이 높을 경우보다 크기때문에 相溶性이 向上된다) 相互浸透 (interpenetration 혹은 interlocking)가 일어나면 相分離를 抑制하기 때문에 熱力學的인 平衡에 達하지 못하는 것에 基因한다. 이러한 點에서 볼때 前述한 세가지 製法中 同時重合法이 가장 높은 相互浸透도를 얻을 수 있다. 卽 同時重合法의 monomer나 低分子量의 prepolymer의 混合은 그에 對應하는 高分子物의 混合보다 相溶性이 훨씬 有利하여 homogeneous한 狀態를 얻기가 容易하며, 重合反應이 일어나면서 相溶性이 떨어져 相分離가 일어나게 되는데 이러한 過程中에 相互浸透가 同時에 일어나므로 그 相分離를 抑制할 수 있게 된다.

4. IPN의 物性

(1) Morphology와 glass轉移溫度

大部分의 IPN은 前述한 바와 같이 一部 相分離가

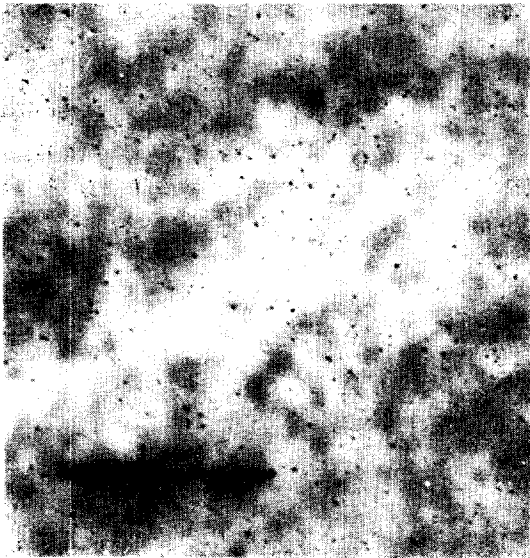


Fig. 4. Electron micrograph of PU-PMMA 75/25% SIN.

일어나 heterogeneous하기 때문에 그 morphology가 物性에 미치는 影響이 크다. IPN morphology는 電子顯微鏡으로 觀察되었으며 Kato⁴⁰⁾의 OsO₄에 依한 staining方法이 利用되었다. IPN morphology는 組成高分子의 相溶性, 製造方法에 影響을 받는데 지금까지 製造된 IPN은 그 分散相(dispersed phase)의 크기가 數마이크론²⁶⁾ (LIPN)의 경우에서 完全히 homogeneous한 狀態까지 (PS-PS SIPN¹²⁾) 報告되어 있고 이에 따라 相互浸透되는 性質이 다르다. 卽 分散相의 크기가 千옹스트롬 以上의 경우는 分散相의 boundary에서 部分浸透가 된 狀態이며, 그 크기가 50~100 옹스트롬의 경우는 分散相 domain의 크기가 架橋構造의 crosslink사이의 거리와 비슷하여 super-molecular mixing⁴¹⁾이 일어난 狀態이고 homogeneous한 IPN¹²⁾의 경우 完全한 相互浸透가 일어난 molecular level의 mixing이 이루어진다.

SIPN의 경우 첫단계에서 形成된 network이 連續相을 이루기 쉬우며 그 分散相 domain의 크기가 처음 形成된 network의 crosslink density에 따라 變한다. 卽 SBR-PS의 SIPN에서 SBR의 crosslink density가 높을수록 分散相인 PS의 domain크기가 작아진다⁴²⁾

SIN의 경우는 組成高分子의 network이 同時에 이루어 지므로 그 連續相과 分散相의 區分이 SIPN의 경우보다 不明確하여 分散相도 完全히 分散되어 있지 않고 局部的으로 連結되어 있다^{35,36)} (Fig. 4). 同時重合法에서 相互浸透가 相分離를 抑制한다는 것은 Kim^{35,36)} 등에 依해 證明되었다. 그들은 Polyurethane-Poly

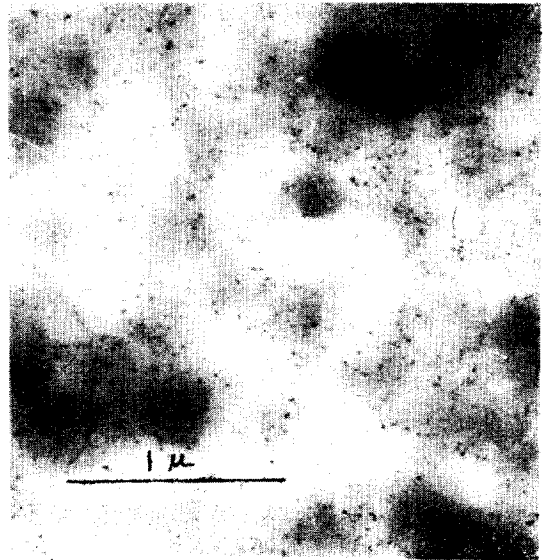


Fig. 5. Electron micrograph of crosslinked PU-linear PMMA 75/25% pseudo-IPN.

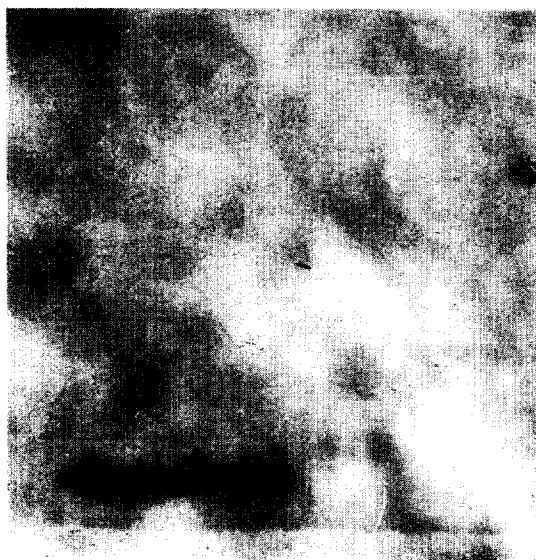


Fig. 6. Electron micrograph of linear PU-crosslinked PMMA 75/25% pseudo-IPN.

(methyl methacrylate) IPN을 同時重合法으로 製造하고 이에 對應하는 pseudo-IPN (두 組成高分子中 하나만 架橋反應이 된 構造)과 linear-blend (두 組成高分子가 모두 linear한 混合體)를 SIN 製造時와 同一한 條件으로 製造하여 그 相互浸透의 影響을 檢討하였는데 SIN (Fig. 4)의 경우 pseudo-IPN (Fig. 5와 Fig. 6) 이나 linear-blend (Fig. 7)보다 훨씬 微細한 domain을 가지고 있는것이 報告되었다.

IPN의 glass轉移溫度(T_g)는 DSC, Rheo-vibron, Torsion Pendulum등에 의해 測定되었다. IPN morphology에 따라 glass轉移溫도의 變化도 틀려지는데 LIPN같이 分散相이 數마이크론의 경우 各 組成高分子의 T_g 가 그대로 觀察되었으며²⁶⁾, 그 相互浸透가 일어난 程度에 따라 두개의 T_g 가 觀察되나 안쪽으로 shift 된 것^{15,21,36)}, 하나의 broad한 T_g ¹⁹⁾, 하나의 sharp 한 T_g ³¹⁾가 觀察되었다. Polyurethane-poly(methyl methacrylate) SIN에서는 PU, PMMA의 T_g 가 各各 觀察되었으나 안으로 shift 되었고 이에 對應하는 pseudo-IPN이나 linear-blend에서는 이러한 shift가 觀察되지 않아 相互浸透를 立證하는 한 方法으로 提案되었다³⁶⁾.

(2) 物理的 性質

IPN의 物理的 性質로서 分析된 것은 apparent crosslink density와 그 比重이다. IPN의 apparent crosslink

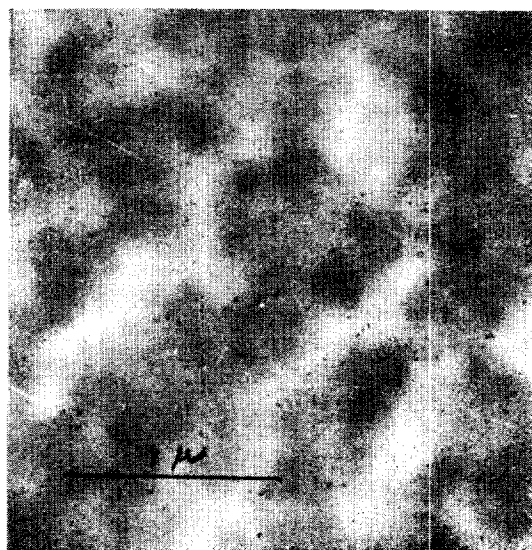


Fig. 7. Electron micrograph of linear PU-linear PMMA 75/25% blend.

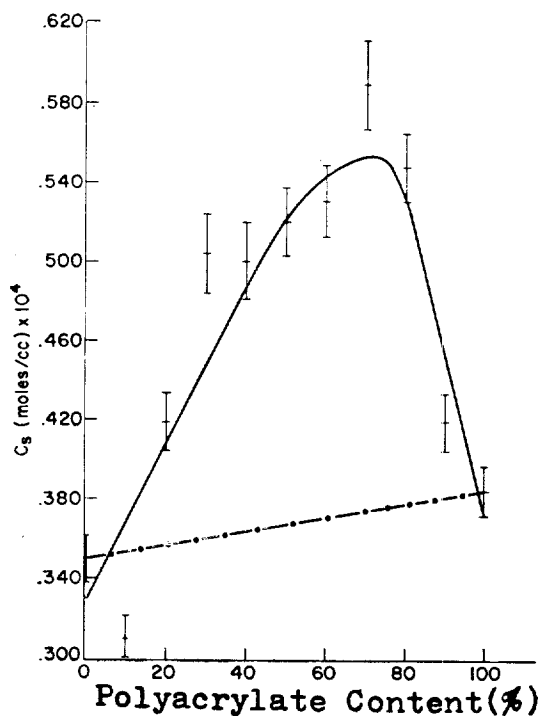


Fig. 8. Apparent crosslink density (C_s) Vs. polyacrylate content for the poly (urethane-urea)-polyacrylate LIPN: (—) experimental; (---) computed.

density는 Cluff⁴³⁾의 equilibrium swelling된 狀態에서의 壓縮 modulus를 測定하는 方式으로 얻어졌으며 Millar는 그의 PS-PS SIPN에서 各 組成物의 crosslink density에 基準한 理論值보다 훨씬 높은 apparent crosslink density를 얻었다. 이는 IPN에서의 相互浸透가 化學的인 架橋結合과 同一한 役割을 하는 것으로 解析되었다. 이러한 現象은 Frisch^{25, 26)} 등에 依해서도 觀察되었다 (Fig. 8).

Polyurethane-PS나 Polyurethane-PMMA의 heterogeneous한 SIN에서 Kim³⁷⁾은 그 比重이 各 組成物의 比重에 根據한 理論值보다 높은 것을 觀察하였으며 이들 SIN에 對應하는 pseudo-IPN이나 linear-blend에서는 이러한 現象이 發見되지 않았다. 이는 상온에서 rubbery한 Polyurethane과 상온에서 glassy한 PS나 PMMA 構造가 相互浸透될 때 rubbery한 chain은 glassy한 周圍에 싸이게 되고 glassy한 chain은 rubbery한 周圍에 싸이게 되어 그 specific volume들이 그 chain 자체로 domain을 形成할 때 보다 낮아지는 것에 基因한다. 이러한 現象은 最近 Kwei⁴⁴⁾에 依해 IPN system이 아닌 서로 相溶性이 좋은 linear한 PS-Poly(vinyl methyl ether)의 混合物에서 觀察되어 提案되었으며 實驗적으로 立證되었다.

(3) 機械的 性質

IPN中 常溫에서 고무狀의 物質과 glass狀의 物質을 結合하는 것은 工業적으로 매우 重要하다. 이들은 大部分 heterogeneous하고 그 morphology나 含量比의 變化에 따라 high impact plastics에서 leathery state, filler-reinforced elastomer로 變化되기 때문에 이들에 對한 機械的 性質이 主로 檢討되어 왔다. 相互浸透의 效果는 homogeneous한 IPN system에서는 그 physical entanglement crosslinks의 增加로 因한 引張強度의 向上이 알려져 있으나^{30, 33, 45)}, heterogeneous한 system에서는 그 效果가 이렇게 一次的인 것이 아니고, 잘 알려져 있는 filler에 依한 強化效果나 고무狀 粒子에 依한 耐衝擊強化效果를 더욱 補強하는 것으로 알려졌다. 即 相互浸透에 依해 그 連續相, 分散相간의 接着力을 強化시키고 그 分散相 domain의 크기를 줄여 二次的인 效果를 나타낸다.^{34, 35, 39)}

IPN의 modulus變化를 그 組成高分子의 modulus로 나타내기 爲해 여러가지의 理論的인 composite model들이 檢討되었다.

Kerner⁴⁶⁾의 model은 分散相과 連續相의 區分이 明確

하고 인접한 分散相간의 影響이 없을 때 使用되며 그 結果式은 다음과 같다.

$$\frac{G}{G_m} = \frac{(1-V_i)G_m + (\alpha + V_i)G_i}{(1 + \alpha V_i)G_m + \alpha(1-V_i)G_i}$$

$$\alpha = 2(4 - 5\nu_m) / (7 - 5\nu_i)$$

여기서 G , G_m , G_i 는 各各 composite, 連續相, 分散相의 shear modulus이며 V_i 는 分散相의 volume fraction, ν_m 과 ν_i 는 各各 連續相과 分散相의 Poisson比이다. Sperling¹³⁾등은 PS-Poly(ethyl acrylate) SIPN의 modulus變化가 Kerner의 model에 付合되는 것을 報告하였고 Frisch^{25, 26)}등은 Kerner의 model과 그 方法이나 結果과 類似한 Takayanagi model⁴⁸⁾이 Poly(urethane-urea)-Polyacrylate LIPN의 modulus變化에 付合되는 것을 觀察하였다.

同時重合法으로 製造된 SIN은 그 分散相과 連續相의 區分이 不明確하고 인접한 domain과 局部的으로 連結되어 있어 그 domain간의 影響이 클 뿐 아니라 組成物의 含量變化에 따라 phase inversion이 일어나기 때문에 Kerner의 model은 適用될 수 없다. Budiansky model⁴⁷⁾은 이러한 domain간의 影響을 감안한 것으로 그 結果式은 다음과 같다.

$$\frac{V_1}{1 + \delta(G_1/G - 1)} + \frac{V_2}{1 + \delta(G_2/G - 1)} = 1$$

$$\delta = \frac{2(4 - 5\nu)}{15(1 - \nu)}$$

여기서 G , G_1 , G_2 는 各各 composite, 組成物 1, 2의 shear modulus이고 V_1 , V_2 는 組成物 1, 2의 volume fraction, ν 는 composite의 Poisson比이다. Kim^{35, 38)}등은 Polyurethane-PS나 Polyurethane-PMMA SIN의 modulus가 Budiansky model에 따르는 것을 報告하였다.

IPN의 機械的 性質中 興味있는 것은 그 化學的 構造가 類似한 acryl系 IPN^{18, 20, 41)} (例로서 Poly(ethyl acrylate)-Poly(methyl methacrylate) SIPN)의 dissipation factor, $\tan \delta$ 의 變化이다. 이들 IPN들은 그 分散相 domain의 크기가 매우 微細하며 glass 轉移溫度가 各 組成物 T_g 의 中間에서 매우 broad하게 나타나기 때문에 그 $\tan \delta$ 도 0-100°C 範圍안에서 거의 一定하고 높아 ($\tan \delta$ 值가 0.5程度) 防音, 防振用 塗料로서의 活用可能性이 크다.

5. IPN의 工業的 應用

IPN의 큰 長點은 不溶, 不融의 熱硬化性樹脂들을 結合할 수 있는 唯一한 方法이라는 點이다. 이의 工業的

利用은 아직 이루어 지지 않고 있으나 Epoxy등의 變弱한 熱硬化性樹脂의 耐衝擊性 向上, 高衝擊 acryl系 自動車塗料의 開發, 防音 및 防振塗料의 開發等이 現在 活發히 研究되고 있고 熱硬化性 elastomer의 強度向上 等에도 그 應用可能性이 크다고 하겠다.

文 獻

1. H. L. Frisch and E. Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961), 3789.
2. H. L. Frisch, I. Martin and H. Mark, *Monatsh. Chem.*, **84** (1953), 250.
3. F. Patat and P. Derst, *Angew. Chem.*, **71** (1959), 105.
4. E. Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82** (1960), 4433.
5. G. Schill, *Habilitation Thesis*, Univ. of Freiberg, 1964.
6. W. Vetter and G. Schill, *Tetrahedron*, **23** (1967), 3079.
7. A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzbach and F. M. Henglein, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **613** (1958), 185.
8. A. Lüttringhaus, F. Cramer and H. Prinzbach, *Angew. Chem.*, **60** (1957), 137.
9. G. Schill, *Chem. Ber.*, **98** (1965), 2906.
10. G. Schill, *Dissertation*, Univ. of Freiberg, 1959.
11. E. Wasserman, D. A. Ben-Efraim and R. Wolovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968), 3286.
12. J. R. Millar, *J. Chem. Soc.*, (1960), 1311.
13. L. H. Sperling and D. W. Friedman, *J. Polym. Sci.*, A-2, **7** (1969), 425.
14. K. Shibayama and Y. Suzuki, *Kobunshi Kagaku*, **23**, (1966), 249.
15. L. H. Sperling, D. A. Thomas, M. J. Covitch and A. J. Curtius, *Polym. Eng. Sci.*, **12**, (1972), 101.
16. L. H. Sperling and H. D. Sarge III, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16** (1972), 3041.
17. L. H. Sperling and E. N. Mihalakis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17** (1973), 3811.
18. L. H. Sperling, D. A. Thomas and V. Huelck, *Macromolecules*, **5** (1972), 340.
19. L. H. Sperling, D. W. Taylor, M. L. Kirkpatrick, H. F. George and D. R. Bardman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14** (1970), 73.
20. L. H. Sperling, H. F. George, Volker Huelck and D. A. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14** (1970), 2815.
21. L. H. Sperling, T. W. Chiu, C. P. Hartman and D. A. Thomas, *Intern. J. Polym. Mater.*, **1** (1972), 331.
22. L. H. Sperling, T. W. Chiu and D. A. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, (1973), 2443.
23. H. L. Frisch, D. Klempner and K. C. Frisch, *J. Polym. Sci.*, B, **7** (1969), 775.
24. D. Klempner, H. L. Frisch and K. C. Frisch, *J. Polym. Sci.*, A-2, **8**, (1970), 921.
25. M. Matsuo, T. K. Kwei, D. Klempner and H. L. Frisch, *Polym. Eng. & Sci.*, **10**(6), (1970), 327.
26. K. C. Frisch, D. Klempner and H. L. Frisch, *J. Elastoplastics*, **3** (1971), 2.
27. K. C. Frisch, D. Klempner, S. K. Mukhejee and H. L. Frisch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18** (1974), 683.
28. K. C. Frisch, D. Klempner, T. Antczak and H. L. Frisch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18** (1974), 689.
29. H. L. Frisch, K. C. Frisch and D. Klempner, *Polym. Eng. & Sci.*, **14**(9) (1974), 646.
30. K. C. Frisch, D. Klempner, S. Migdal and H. L. Frisch, *J. Polym. Sci.*, A-1, **12** (1974), 885.
31. K. C. Frisch, D. Klempner, S. Migdal, H. L. Frisch and H. Ghiradella, *Polym. Eng. & Sci.*, **14** (1974), 76.
32. S. C. Kim, D. Klempner and K. C. Frisch, unpublished report to Quaker Oats Co., 1973.
33. S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch and H. L. Frisch, B-4.2, *Intern. Symp. Macromolecules*, IUPAC, Rio de Janeiro, July 1974.
34. S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, H. L. Frisch and H. Ghiradella, *Polym. Eng. & Sci.*, **15**(5) (1975), 339.
35. S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, H. L. Frisch and H. Ghiradella, *Symp. on Elastomers*, ACS, Chicago, Aug., 1975. p. 31.
36. S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, H. L. Frisch and H. Ghiradella, *J. Polym. Sci.* (in press)
37. S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch and H. L.

- Frisch, *J. Polym. Sci.*, (in press).
38. S. C. Kim, D. Klemper, N. W. Tschoegl and K. C. Frisch, *J. Polym. Sci.* (in press).
 39. S. C. Kim, D. Klemper, K. C. Frisch and H. L. Frisch, *Polym. Eng. & Sci.* (in press).
 40. K. Kato, *J. Polym. Sci.*, B, **4** (1966), 35.
 41. L. H. Sperling, Volker Huelck and D. A. Thomas, "Polymer Networks: Structural and Mechanical Properties", edited by A. J. Chompff and S. Newman, Plenum, New York, 435 (1971).
 42. L. H. Sperling, A. A. Donatelli and D. A. Thomas, "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks", Plenum, New York, 375 (1974).
 43. E. J. Cluff, E. K. Gladding and R. Pariser, *J. Polym. Sci.*, **45** (1960), 341.
 44. T. K. Kwei, T. Nishi and R. F. Roberts, *Macromolecules*, **7** (5) (1974), 667.
 45. K. C. Frisch, D. Klemper, H. L. Frisch and H. Ghiradella, "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks", Plenum, New York, 375 (1974).
 46. E. H. Kerner, *Proc. Phys. Soc.*, B, **69** (1956), 808.
 47. B. Budiansky, *J. Mech. Phys. Solids*, **13** (1965), 223.
 48. M. Takayanagi, H. Harima and Y. Iwata, *Mem. Fac. Eng.*, Kyushu Univ., **23** (1963), 1.
 43. E. J. Cluff, E. K. Gladding and R. Pariser,

著 者 略 歷

金聖喆博士는 서울工大 化工科 (1967)를卒業한 後 泰光産業 및 KIST에서 勤務한 바 있으며 1971년에 University of Detroit의 Polymer Institute에 留學하여 Polymer Engineering專攻으로 工學博士學位 (1975)를 授與받았다. 現在 KIST의 合成樹脂研究室에 先任研究員으로 在職中이다.

金博士의 主要研究分野는 Polyurethane의 合成 및 property evaluation이며 *Polymer Eng. & Sci.*, *J. Polymer Sci.* 등에 이미 8편의 論文을 發表하고 있다.