

사슬연장제인 Trimethyl Hexane Diol, 1,6-Hexane Diol 이 Hydroxy Terminated Polybutadiene우레탄 탄성체의 물성에 미치는 영향

홍 명 표·최 영 보·노 만 균·문 탁 진*

대전 기계창, 대전우체국 사서함 35호, * 고려대학교 재료공학과
(1986년 7월 11일 접수)

Effects of Trimethyl Hexane Diol and 1,6-Hexane Diol as a Chain Extender on the Physical Properties of Hydroxy Terminated Polybutadiene Urethane Elastomers

Myung Pyo Hong, Young Bo Choi, Man Khyun Rho, and Tak Jin Moon*

Daejeon Machine Depot, P.O.Box 35, Daejeon 300, Korea

**Department of Materials Science and Eng., Korea Univ., Seoul 132, Korea*

(Received July 11, 1986)

Abstract : The mechanical properties of urethane elastomer prepared from hydroxy terminated polybutadiene(HTPB), trimethylhexanediol(TMHD), and hexamethyldiisocyanate (HDI) were studied. As the concentration of chain extender was increased, the value of tensile strength, modulus, and hardness were enhanced due to the increase in the number of polar urethane groups, while the rupture strain was decreased. The enhanced mechanical properties for samples prepared from 1,6-HD were found to be stemmed from the crystallinity in the elastomer and from the hydrogen bond which acts as a hard segment. The crystallinity was confirmed by X-ray diffraction and DSC. The molecular weight between crosslinks of elastomer were also investigated from the Mooney-Rivlin equation. The phantom theory gave better agreement than affin's with the experimental data.

서 론

폴리우레탄 탄성체는 보통 열가소성으로 유리전이 온도가 영도 이하인 연한 블록과 상온보다 높은 유리전이 온도를 갖는 단단한 블록의 공중합체이다. 연한블록 사이에 단단한 블록들은 구역구조를 형성하고 있어 물리적인 가교의 구실을 하여 연한 블록의 전이점과 단단한 블록의 전이점 사이의 온도에서 고무와 같은 성질을 보여 준

다. 이때 연한 블록은 폴리에스테르, 폴리에테르 등의 긴 선형 고분자이고 단단한 블록은 극성이 강한 우레탄 그룹과 벤젠고리 등으로 되어 있다.

이와는 달리 hydroxy terminated polybutadiene (R-45M, 이하HTPB)은 분자당 관능기가 2.5~2.8로 디이소시아네이트와 반응시킬 경우 화학적 가교를 갖는 망목구조의 탄성체를 이룬다. 이들은 열가소성 우레탄 탄성체들 보다도 사용온도 범위가 넓으며 용매에 용해 되지 않는 장점을 지

니고 있다. 특히 HTPB로 제조된 우레탄 탄성체는 저온 유리전이 온도가 낮아 우수한 저온 물성을 지니고 있으며, 주사슬이 비극성인 부타디엔으로 이루어져 있어 수분에 대한 안정성도 우수하며 전기 절연성도 뛰어난 것으로 알려져 있다. 또한 이들의 프리폴리머는 점도가 낮은 관계로 고체입자들을 많이 충전시킬 수 있고 주조에 의한 제조가 가능하며 제조장치 및 공정이 간편한 장점을 지니고 있다.^{1,2}

이들의 이용은 전선의 피복재, 접착제, 밀폐재, 탄성체, 추진제의 바인더등 다양하게 이용되고 있다.^{1,3-5} 그러나 HTPB 자체로서는 디이소시아네이트와 반응시켜 좋은 기계적 성질을 내지는 못하나 $-NH_2$, $-OH$ 등을 양단에 포함한 사슬연장제를 이용한다든지, 이들의 농도를 조절 사용함으로써 다양한 기계적 성질을 지닌 탄성체를 제조할 수 있다.⁶⁻⁸ 여기서 아민의 경우는 이소시아네이트와 반응이 빠른 관계로⁷⁻⁹ bulk로 반응시키기 어렵고 보통 디올을 사슬 연장제로 많이 사용한다.

본 실험에서는 HTPB에 경화제로써 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)를 사슬 연장제로서, 2,2,4-트리메틸헥산디올(TMHD)과 1,6-헥산디올(1,6-HD)을 사용하여 탄성체를 제조한 후 TMHD와 1,6-HD에 따른 기계적 성질 변화 및 가교화 밀도를 비교 고찰하였다.

실 험

시약 및 시편의 제조

HTPB는 ARCO사에서 구입한 R-45M을 사용하였고 Waters GPC-200에 의하여 측정된 평균 분자량은 약 2,800이었으며, OH기의 분석 결과는 0.78 eq/kg이었다. HTPB는 3시간동안 80℃에서 감압처리한 후 사용하였다. 1,6-HD, TMHD는 Aldrich의 특급시약을 사용하였으며 HDI는 Mobay Chem. Co의 것을 사용하였다. NCO기의 분석 결과는 11.74-eq/kg이었다.

시편은 프리폴리머 방법으로 제조하였으며 lead

octoate 촉매하에서 먼저 HTPB와 HDI를 60℃에서 1시간 진공 교반시킨 후 사슬 연장제를 가하여 10분동안 더 진공 혼합시켰다. 이 혼합액을 테프론 주형에 주조하여 60℃ 오븐에서 24시간동안 경화시켜 탄성체를 제조하였다. 이때 NCO/OH의 비는 1.02로 하였다. 시편은, 사슬 연장제를 사용하지 않은 경우인 HTPB/HDI 와 사슬 연장제로 TMHD를 사용한 경우 HTPB/TMHD/HDI 1/1/2, HTPB/TMHD/HDI 1/2/3, HTPB/TMHD/HDI 1/3/4로 3종이고, 1,6-HD를 사용한 경우 HTPB/1,6-HD/HDI 1/1/2, HTPB/1,6-HD/HDI 1/2/3, HTPB/1,6-HD/HDI 1/3/4로 3종 모두 7종이었다. 여기서 시편의 명명 중 첫 숫자는 HTPB의 몰수, 마지막 숫자는 HDI의 몰수를 의미한다.

시험기기 및 시험 방법

기계적 성질 및 Hysteresis : Instron 1122를 이용하였고 인장 속도는 5cm/min으로 시험하여 인장강도, 파괴신율, 초기 탄성계수를 구하였다.

시편의 크기는 Fig.1과 같다.

경 도 : Durometer Shore A-2를 이용하여 측정하였다.

유리전이 온도 및 융점 : Dupont 910 DSC를 이용하였고 가열 속도는 분당 10℃로 하였다.

결정도 비교 : Rigaku X-ray diffraction을 이용 35kV, 15mA하에서 Cu K_{α} 로 측정 하였다.

응력완화 시험 : Instron 1122를 사용하였으며, 시편의 크기는 12.5(폭)×4(두께)×50(길이)mm이다. 초기인장 속도는 분당 2.5cm이고 chart 속도는 분당 0.5cm로 온도는 20℃하에서 시험하였다. 이때 strain의 측정은 cathetometer로 하였다. 평형은 10~15분 동안 stress가 변하지 않고 일정하

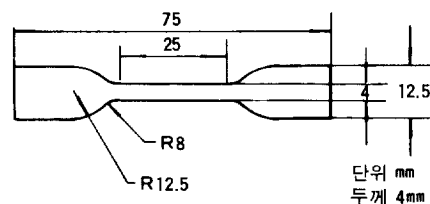


Fig. 1. Dimension of specimen.

게 유지되는 때로 택하였다.

결과 및 고찰

사슬 연장제로 TMHD, 1,6-HD를 사용했을 때 이들의 농도가 인장강도 초기탄성계수, 경도에 미치는 영향을 Fig.2,3,4에 나타내었다.

사슬 연장제의 농도가 증가할 수록 우레탄기의 농도가 증가하게 되며 우레탄기와 같이 큰 응집력(8.74kcal/mole)을 가지는 기는 폴리머 분자에 강한 분자간의 인력 여기서는 수소 결합을 나타내어 단단한 탄성체가 되어 Fig.2,3,4와 같이 인장강도, 초기탄성 계수, 경도가 증가하게 된다.

아래와 같은 식을 이용하여 우레탄기의 농도² 및 단단한 블록의 무게%를 구하여 보면,

$$[U] = \frac{\text{HDI 무게} / \text{HDI의 EW.}}{(\text{HDI} + \text{HTPB 사슬연장제}) \text{무게}} \times \text{밀도} \quad (1)$$

단단한 블록의 무게% =

$$\frac{(\text{HDI} + \text{사슬연장제}) \text{무게}}{(\text{HDI} + \text{HTPB} + \text{사슬연장제}) \text{무게}} \times 100 \quad (2)$$

계산결과는 Table 1과 같다.

그러나, 우레탄기의 농도가 TMHD의 경우와

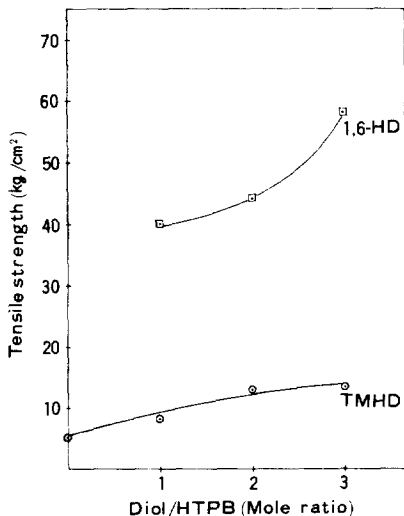


Fig. 2. Effect of diol/HTPB mole ratio on tensile strength.

1,6-HD의 경우가 거의 유사함에도 불구하고 1,6-HD를 이용한 경우가 훨씬 큰 측정값을 보인 이유는 TMHD를 이용 제조한 탄성체는 무정형이었고, 1,6-HD를 사용한 경우는 탄성체내에 결

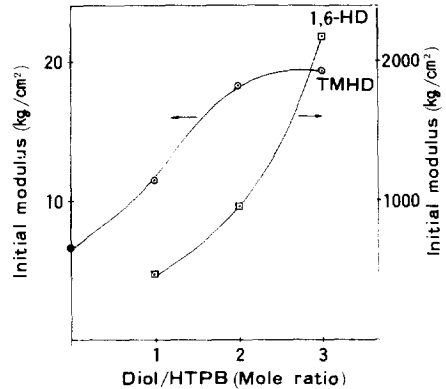


Fig. 3. Effect of diol/HTPB mole ratio on initial modulus.

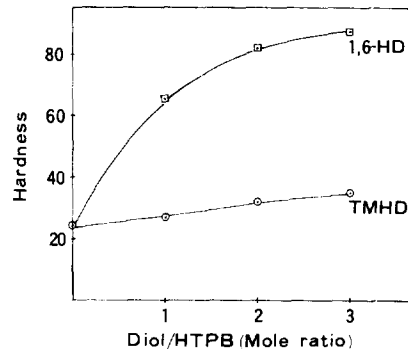


Fig. 4. Effect of diol/HTPB mole ratio on hardness.

Table 1. Urethane Conc. and wt% Hard Segment

Sample Name		[u] × 10 ⁴ mole/cm ³	Hard Segment Wt%
HTPB/HDI		7.02	6.7
	1/1/2	12.44	16.4
	1/2/3	17.08	24.6
HTPB/TMHD/ HDI	1/3/4	21.06	31.3
	1/1/2	12.68	15.2
	1/2/3	17.78	22.6
HTPB/1,6HD/ HDI	1/2/3	22.40	28.9
	1/3/4		

정이 존재하기 때문이다. 결정의 존재 유무는 DSC와 X-ray diffraction을 이용하여 확인하였다. 이들에 대한 DSC곡선 및 X-ray Diffraction intensity 결과는 각각 Fig.5,6에서 나타내었다. Fig.5에서

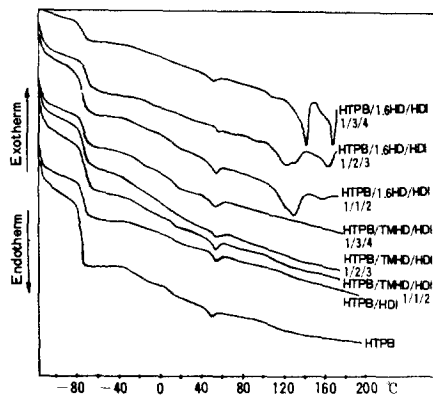


Fig. 5. DSC curves (heating rate : 10°C/Min.).

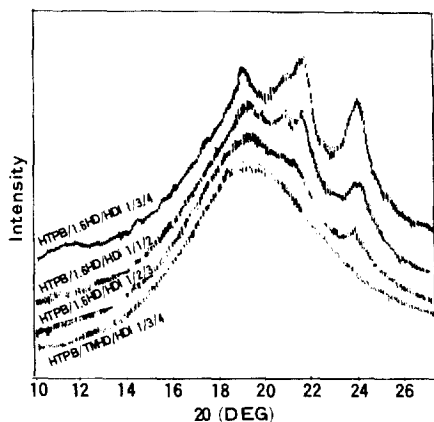


Fig. 6. Effect of diol/HTPB mole ratio on X-ray diffraction intensity.

보듯이 사슬 연장제를 사용하지 않고 HTPB와 HDI로 만든 탄성체 HTPB/HDI, 사슬연장제를 사용하여 제조한 TMHD계 3종은 모두 흡열 peak가 나타나지 않는 것으로 보아 무정형상이고 부타디엔의 연한 블록의 전이는 영하 75°C~80°C에서 나타났으며 1,6-HD를 사용한 시편 3종 모두는 140°C~160°C에 걸쳐서 용해되는 흡열 peak를 볼 수 있다. 이 결과로부터 TMHD를 사용한 경우는 무정형이고 1,6-HD를 사용한 경우는 결정이 존재함을 알 수 있다. 또한 X-ray Diffraction 결과 TMHD를 사용한 경우는 무정형 peak가 나타났으며, 1,6-HD를 사용한 경우 결정의 peak가 나타났으며, 1,6-HD의 농도가 증가할 수록 결정도가 높아짐을 그림에서 볼 수 있다.

1,6-HD를 사용한 경우 그 구조는 Fig.7과 같이 생각할 수 있다. 1,6-HD를 사용한 경우 단단한 블록내에서 나이론의 아마이드와 같이 수소결합이 규칙적으로 형성되어 있어 결정이 되기 용이하나 TMHD를 사용한 경우는 2,2,4 위치의 트리메틸로 인한 입체장애로 결정이 형성되기 어렵다. 1,6-HD를 사용한 경우는 화학적 가교 결합과 결정으로 인한 물리적 가교 결합이 혼합되어 있으며, 이 경우 morphology는 Fig.8과 같이 추측할 수 있다. 다음으로 인장시험중 파괴 신율의 결과를 보면 Fig.9 와 같다. TMHD를 사용한 경우는 diol/HTPB의 몰비가 증가할 수록 파괴 신율이 증가한다. 몰비가 2이상되면 파괴신율은 감소현상을 보이고 있고, 1,6-HD의 경우는 몰비가 증가할 수록 파괴신율은 계속 감소하는 현상을 보이고 있다.

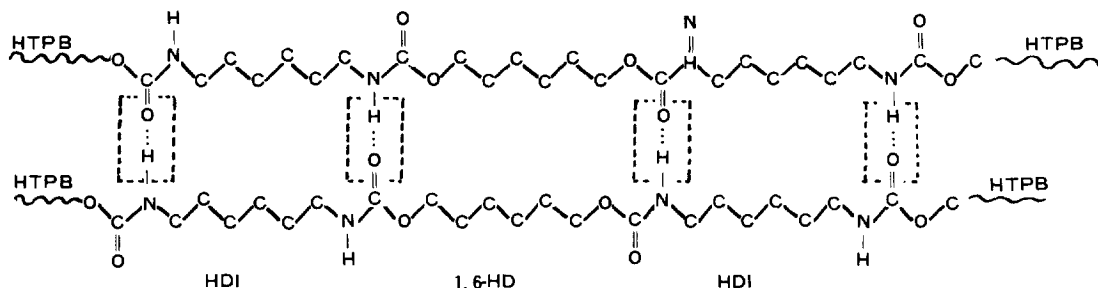


Fig. 7. Structure of elastomer prepared from HTPB/1,6-HD/HDI.

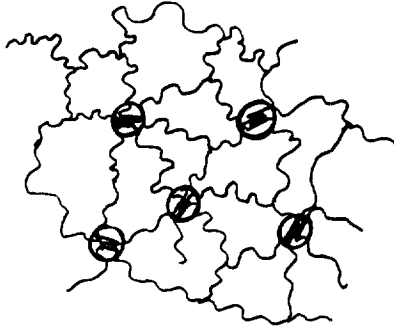


Fig. 8. Possible morphology of elastomer prepared from HTPB/1,6HD/HDI.

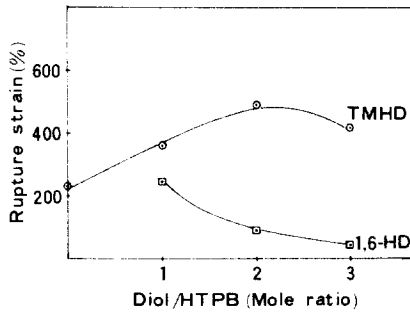


Fig. 9. Effect of diol/HTPB mole ratio on rupture strain.

TMHD를 사용한 경우는 사슬연장체의 농도가 증가할수록 가교점사이의 분자량이 증가하게 되며 가교점 사이의 분자량 증가는 파괴신율과 직접 비례관계가 있다고 알려져 있다. 그 결과 파괴신율은 증가하게 되나, 역으로 사슬 연장체의 농도가 증가할수록 수소 결합의 증가로 단단한 탄성체가 되어 파괴신율이 감소하게 된다. 따라서 파괴 신율은 증가하다 감소하는 현상을 보인다. 그러나 1,6-HD를 사용한 경우는, 가교점 사이의 분자량 증가효과 보다는 수소 결합 및 결정의 효과가 훨씬 능가하므로 TMHD의 경우와는 달리 계속 감소 현상을 보인다. TMHD를 사용하여 제조한 탄성체와 1,6-HD를 사용하여 제조한 탄성체의 경우 전형적인 hysteresis curve를 Fig.10에 소개하였다. 그 결과 TMHD를 사용한 경우 즉 무정형인 탄성체인 경우는 hysteresis 실험결과 에너지 감소가 작았고 1,6-HD를 사용한

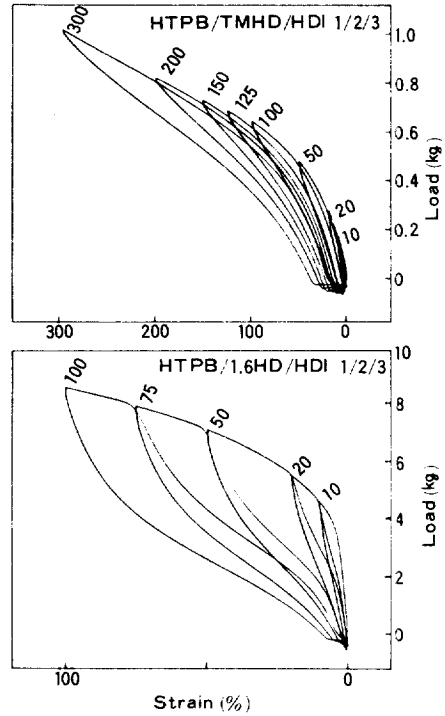


Fig. 10. Typical hysteresis curves.

경우는 에너지 감소가 훨씬 큼을 보여주고 있고 특히 1,6-HD를 사용한 경우는 stress-softening 현상이 일어났으며, 이것은 stress를 가하였다 풀었다 하는 과정에서 생기는 수소 결합의 파괴로 설명된다.

다음으로 1,6-HD를 사용한 경우와 TMHD를 사용한 경우 탄성체의 팽윤도를 측정하였다. 팽윤도 측정에 사용한 용매로는 디메틸 프름 아마이드(DMF)를 사용하였다. DMF로 상온에서 7일간 팽윤시킨 결과, 1,6-HD를 사용한 경우 결정이 이루어져 있기 때문에 용매의 침투가 어려워 팽윤이 잘 되지 않았다. 그러므로 다음과 같이 팽윤시켜 팽윤도를 측정하였다.

DMF의 비점이 1,6-HD로 제조한 탄성체내 결정의 융점과 거의 일치하여 끓는 DMF속에 시편을 넣고 1.5시간 가열한 후 100℃오븐에서 15시간 보관후 팽윤도를 측정하였다. TMHD를 사용한 탄성체의 경우는 무정형이므로 용매의 침투가 용이하여 상온에서 팽윤시켜도 되었으나 1,6-HD를

사용한 탄성체와 동일한 조건에서 비교하기 위하여 위와 같은 방법으로 처리하여 팽윤도를 측정하였다. 이때 끓는 DMF 하에서 탄성체들이 분해되는지 조사하기 위하여 TGA로 시험한 결과 분해 현상은 나타나지 않았다. Fig.11에서의 결과와 같이 동일한 diol/HTPB의 몰비에서 1,6-HD를 사용한 탄성체와 TMHD를 사용한 탄성체의 팽윤도는 아주 유사하였다. 이것은 극성인 용매 DMF가 우레탄기에 좋은 용매가 되어 수소 결합의 효과를 배제한 망목상만의 구조를 나타낸 결과이므로 이들의 화학적인 가교점 사이의 분자량은 거의 유사하다고 생각된다. 또한 이들의 화학적인 가

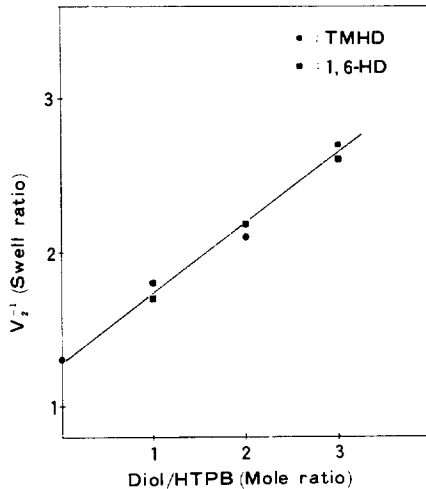


Fig. 11. Effect of diol/HTPB mole ratio on swell ratio. (Specimens were boiled in DMF for 1.5hr and stored in DMF at 100°C for 15hr)

교점 사이의 분자량(Mc)이 얼마나 되는지 측정하기 위하여 응력완화 시험을 하였으며, Mooney Rivlin식¹²을 적용시켜 2C₁으로부터 Mc를 구하였다.

$$F^* = \frac{F}{A_0(\lambda - \lambda^{-2})} = 2C_1 + 2C_2/\lambda \quad (3)$$

$$2C_1 = \rho / Mc \cdot RT \phi_{gel}^{2/3} \quad (4)$$

여기서 2C₁ 및 2C₂는 (F*)와 1/λ대하여 1차 식으로 표현되며 2C₁은 절편 2C₂는 기울기에 해당되는 Mooney Rivlin 상수이다. 즉 Affine 가정에서는 2C₁이(4)식으로 표현되며 전단 탄성 계수에 해당되며 가교화 밀도에 직접 관계 된다고 잘 알려져 있다. 위의 식에서 A₀는 시편의 단면적 F는 힘, λ는 신율로서 1+ε에 해당되며, R은 기체상수, T는 절대온도, ϕ_{gel}은 겔의 부피분율 Mc는 가교사이의 분자량이다. 응력완화 시험을 한후 Mooney Rivlin식에 plot한 결과는 Fig.12,13에 나타나 있으며, 이 결과 HTPB/HDI계에서 고려하여 볼때 Mc가 약 18,000정도로 나타났다.

관능기 2.6, 분자량 3,000 정도의 HTPB의 망상구조의 모델을 생각할때 예측한 Mc의 5,000~6,000정도와는 차이가 많이 났다. 이 이유는 Affine 모델인 (4)식을 적용하였기 때문이다. 그러나 탄성체를 무한대로 신장시킨 경우 즉, λ가 무한대인 경우는 Phantom 모델이 적합하다고 Folry, Mark,^{13~16} 등 많은 사람들에 의하여 연구되었다.

Phantom 모델인 경우 (4)식에 structure factor가

Table 2. Results from Mooney Rivlin Plot

Sample name		2C ₁ (kg/cm ²)	2C ₂ (kg/cm ²)	V _e /V _{gel} × 10 ⁴ (mole/cm ³)	Mc (g/mole)	ϕ _{gel}	ρ
HTPB/HDI		1.149	0.766	1.581	5800	82.27	0.9198
HTPB/TMHD/HDI	1/1/2	1.086	0.949	1.497	6240	82.00	0.9341
	1/2/3	1.010	1.287	1.350	7000	85.81	0.9477
	1/3/4	0.865	1.539	1.119	8600	90.14	0.9615
HTPB/1,6-HD/HDI	1/1/2	1.9	23.0			72.96	0.9391
	1/2/3	2.2	34.2			72.73	0.9614
	1/3/4	2.6	58.4			72.90	0.9855

더 고려된 식을 적용시킨다.

$$2C_1 = (\rho / Mc) RT \phi_{gel}^{2/3} A \phi \quad (5)$$

Structure factor $A \phi$ 는 다시 $1-2/f$ 로 표현되며 f 는 가교점에서의 사슬의 수를 의미한다. 본 탄성체에서는 가교점에서 사슬의 수가 3이므로 $A \phi$ 는 $1/3$ 로 되어 HTPB/HDI계에서 가교점 사이의 분자량은 약 5,800으로 추정된다. 이 값은 망상구조의 모델에서 볼 때 타당한 값으로 생각된다. $2C_1$ 및 $2C_2$ 는 최소사승법으로 구하였으며, 그 결과는 Table 2와 같다.

Fig.12에서 볼 때 사슬연장제의 농도가 증가할수록 $2C_1$ 의 값은 감소하였으나 기울기인 $2C_2$ 의 값은 증가하였다. $2C_2$ 의 증가는 수소 결합의 증가로 인하여 이상고무의 거동에서 점차 벗어남을 알 수 있다. Fig.13에서 1,6-HD를 사용한 경우는 $2C_2$ 의 값이 상당히 큼을 알 수 있고 $2C_1$ 의 값은 사슬연장제의 농도가 증가할수록 작아져야 하나 역으로 증가하였다. 이것은 X-ray diffraction 결과에서도 보았듯이 사슬 연장제의 농도가 증가할수록 결정도가 증가하여 Fig.8과 같이 결정이 가교화에 참여 혹은 충전제로 작용하는 것으로 생

각된다. 따라서 잘 알려진 Guth-Smallwood식에 본 실험결과를 적용시켜 TMHD의 전단탄성 계수 $2C_1$ 으로 부터 1,6-HD의 전단 탄성계수를 계산하여 실험치와 비교하여 보았다.¹⁷⁻¹⁹

$$G/Go = 1 + 2.5 \phi + 14.1 \phi^2 \quad (5)$$

여기서 ϕ 는 충전제의 부피분율이고, G 는 충전제가 함유된 복합체의 탄성 계수, Go 는 충전제가 함유되어 있지 않은 순수 바인더의 탄성계수이다. Fig.11의 결과에서도 나타나 있듯이 1,6-HD의 경우와 TMHD의 경우로 제조된 탄성체의 Mc 가 유사하다고 보고 TMHD로 제조한 탄성체는 무정형이므로 충전제가 포함되어 있지 않은 순수 바인더의 경우로 생각하고 이것의 탄성계수를 Go 로 놓고 1,6-HD로 제조한 탄성체는 결정을 함유하고 있으므로 TMHD로 만든 탄성체내에 충전제가 들어 간것으로 생각하고 이것의 탄성계수를 G 로 생각하였다. 이 결과는 Table 3에 나타나있다.

이상과 같은 결과로 1,6-HD를 사용한 경우 사슬 연장제의 농도가 증가할수록 $2C_1$ 의 증가현상은 이미 잘 알려진 사실과 같이 결정들이 탄성체

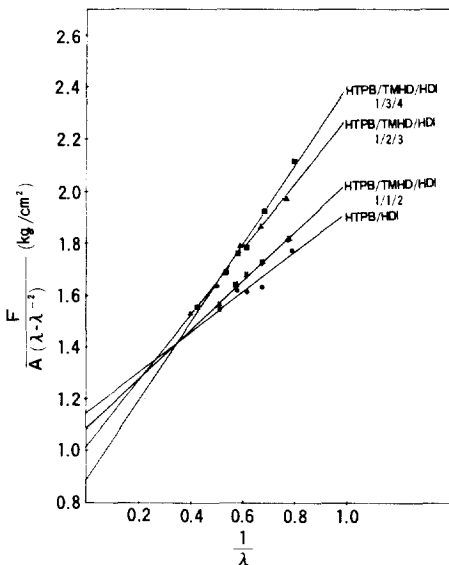


Fig. 12. Reduced stress plotted against $1/\lambda$ at 293°K .

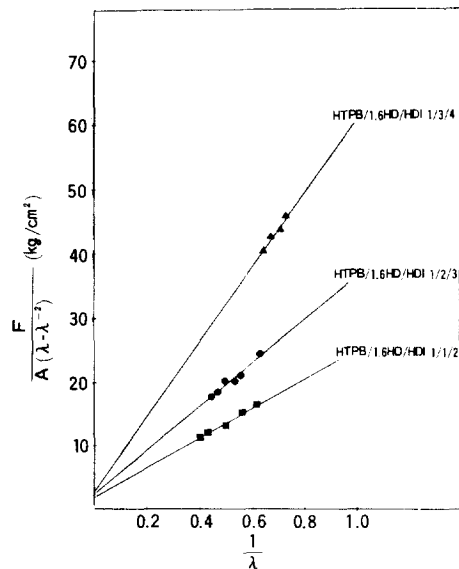


Fig. 13. Reduced stress plotted against $1/\lambda$ at 293°K .

Table 3. Comparison of Experimental Shear Modulus and Calculated Shear Modulus Prepared from HTPB/1,6HD/HDI

Sample Name		ψ Hard Segment Vol. %	G/Go	TMHD 2C ₁ Go(kg/cm ²)	Calc. G(kg/cm ²)	Exptl. G(kg/cm ²)	Deviation (%)
HTPB/1,6-HD/HDI	1/1/2	12.0	1.51	1.086	1.64	1.9	13.7
	1/2/3	18.0	1.90	1.010	1.92	2.2	12.7
	1/3/4	23.0	2.31	0.865	2.00	2.6	23.1

* Results from table 2.

내에서 충전제의 효과로 작용되어 탄성계수를 증가시켰다고 본다.

결 론

가) 사슬 연장제의 농도를 증가시킴으로 우레탄기의 농도증가로 인장강도, 초기탄성계수, 경도가 증가하며 파괴신율은 감소한다. 그러나 TMHD를 사용한 탄성체의 파괴 신율은 사슬 연장제의 농도 증가에 따라 증가하다가 감소하는 현상을 보였다. 이것은 사슬 연장제의 증가로 인한 수소 결합의 증가보다도 가교점 사이의 분자량 증가가 더 크게 작용하였기 때문이다.

나) TMHD보다 1,6-HD를 사용하여 제조한 탄성체의 경우가 인장강도, 초기탄성계수, 경도가 높게 나타났으며 파괴신율은 감소하였다. 그 이유는 TMHD를 사용한 탄성체는 무정형이고 1,6-HD를 사용한 탄성체는 내부에 결정을 함유하고 있기 때문이다.

다) 사슬 연장제의 농도를 증가시킴으로 Mooney-Rivlin 상수 2C₂의 값이 크게 증가하여 이상 고무의 거동으로부터 크게 벗어난다.

라) Mooney-Rivlin 상수 2C₁으로부터 가교점 사이의 분자량 Mc를 구할때 Aiffine모델보다 Phantom모델을 적용하는 것이 타당하다.

마) 1,6-HD를 이용하여 제조한 탄성체의 2C₁은 TMHD를 이용하여 제조한 탄성체의 2C₁보다 컸으며 이것은 결정들로 기인된 것이며 이 결정들은 충전제의 역할로 작용된 것으로 보아 Guth-Smallwood식에 적용시킨바 일치하였다.

감사의 글 : 본 연구의 일부는 고려 대학교 교수 연구 조성 지원에 의하여 이루어진 것이며, 이에 대한 감사를 드린다.

참 고 문 헌

1. J. A. Verdol, *Rubber. Age*, **98**, 57(1966).
2. Y. Minoura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1817 (1978).
3. R. Y. Yee and A. Adicoff, *ibid*, **21**, 3223 (1978).
4. L. Mc Gee, *AIAA Paper*, **78**, 173(1978).
5. P. L. Smith, *ibid*, **71**, 708(1971).
6. J. H. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethane Chemistry and Technology" Part II, Inter-science Publishers, N.Y.(1964).
7. E. N. Doyle, "The Development and Use of Polyurethane Products", McGrawHill Book Co., N.Y.(1971).
8. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers," Appl. Sci. Publishers London(1982).
9. J. H. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethane Chemistry and Technology", Part I, Inter-science Publishers, N.Y.(1962).
10. John P. Consaga and D. M. French, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2941(1971).
11. R. Swquela, J. Prudhomme, *Marcromolecules*, **11**, 1007(1978).
12. L. R. G. Treloar, "The Physics of Rubber

- Elasticity", Clarendon Press Oxford,(1975).
13. J. E. Mark, *Rubber Chem. and Tech.* **55**, 762(1981).
14. P. H. Sung and J. E. Mark, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 507(1981).
15. M. A. Llorento and J. E. Mark, *J. Chem. Phys.*, **71**, 682(1979).
16. Flory, P.J., *ibid*, **66**, 5720(1977).
17. J. J. Aklonis, W. J. Macknight, Mitchel shen, "Introduction to Polymer Viscoelasticity", Wiley-Interscience, N.Y.(1972).
18. G.Holden, E. T. Bishop, N.R. Legge, *J.Polym. Sci.*, Part C, **26**, 37(1969).
19. A. V. Tobolsky, H. F.Mark, "Polymer Science and Materials", Wiley-Interscience, N.Y. (1971).