

## Polyarylate, SAN, Aliphatic Polyester로 구성된 Polymer Alloy에 관한 연구

정 한 모 · 이 상 원\* · 조 길 원\*\*

울산대학교 화학과 · \*승실대학교 화학공학과 · \*\*포항공과대학 화학공학과  
(1989년 4월 19일 접수)

## Polymer Alloy Containing Polyarylate, SAN, and Aliphatic Polyester

Han-Mo Jeong, Sang-Won Lee,\* and Kil-Won Cho\*\*

*Dept. of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea*

*\*Dept. of Chemical Engineering, Soong Sil University, Seoul 156-743, Korea*

*\*\*Dept. of Chemical Engineering, Pohang Institute of Science & Technology,  
P. O. Box 125, Pohang 790-600, Korea*

(Received April 19, 1989)

요 약 : Polyarylate(PAR)와 polycaprolactone(PCL) 혹은 poly(ethylene adipate) (PEA) 블렌드물은 상분리 거동을 보이거나 부분적 상용정도가 큼을 유리전이 온도( $T_g$ ), 녹는점( $T_m$ ) 등의 열적 성질과 결정화 거동으로 부터 관찰할 수 있었다. 상분리 거동을 보이는 PAR/poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) 계에 PEA를 첨가하는 경우 가해진 PEA의 상용화 효과를 morphology로 부터 관찰할 수 있었다. PAR/SAN/PEA 계는 270-300°C 범위에서 열처리 하는 경우 상분리 정도가 감소함을 관찰 할 수 있었는데, 이는 PAR과 PEA 사이의 transesterification 반응과 반응 생성물의 상용증대 효과에 의하여 PAR-rich상이 SAN-rich상으로 녹아 들어가면서 균일화함에 의한 것으로 생각되며, 이러한 변화는 반응온도가 높을 수록, PAR/SAN비가 작을수록, PEA의 함량이 많을수록 크게 나타났다.

**Abstract :** The blends of polyarylate(PAR)/polycaprolactone(PCL) or PAR/poly(ethylene adipate) (PEA) showed two separate  $T_g$ 's, a sign of phase separation, but the partial miscibility viewed from the thermal properties and crystallization behaviors was large. From the morphologies, the compatibilizing effect of PEA in PAR/poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) blend was observed. The degree of phase separation in PAR/SAN/PEA system was reduced by staying at high temperatures. This phenomenon was thought to be due to the transesterification reaction of PAR and PEA and the improved compatibilizing effect of copolymer obtained from the transesterification reaction. With the transesterification reaction, the PAR-rich phase dissolved into the SAN-rich phase until a homogeneous phase formed, which was more evident at the higher temperature, at the lower PAR/SAN weight ratio, and at the higher content of PEA in the blend.

## 서 론

최근 고분자 재료의 성능, 기능에 대한 요구가 다양한데 비해 이와 같은 요구가 단일 고분자로써는 충족되기 어려우므로, 서로 다른 고분자를 블렌드하여 원하는 물성을 얻는 고분자 합금(polymer alloy)에 관한 관심이 크게 증가하고 있다. 고분자 합금은 구성 고분자 재료의 조합의 다양성과 수백 Å에서 수 μm에 이르는 상분리에 의한 morphology의 다양성 때문에 상업적, 학문적으로 무한한 가능성을 제공하고 있다.<sup>1</sup> Polycaprolactone(PCL) 등의 aliphatic polyester는 poly(vinyl chloride), phenoxy resin<sup>2-4</sup> 범용 고분자뿐만 아니라, polycarbonate(PC),<sup>6</sup> tetramethyl bisphenol-A polycarbonate<sup>5</sup> 등의 엔지니어링 플라스틱에 이르기까지 다양한 고분자와 좋은 상용성을 가지므로, aliphatic polyester의 상용제, 고분자 가소제 등의 이용에 관한 많은 연구결과들이 보고되고 있다.<sup>7-10</sup>

Polyarylate(PAR)는 isophthalic acid와 terephthalic acid의 1:1 혼합물과 bisphenol-A를 축합 중합 시켜서 만든 고분자로, 고분자 쇠의 대부분이 방향족 환으로 구성되어 있어서 내열성, 난연성, 내충격성 등 기계적 성질이 뛰어난 열가소성의 비결정성 폴리에스테르이며,<sup>11</sup> 유리전이온도( $T_g$ )가 200°C로 비슷한 구조와 성질을 가진 5대 엔지니어링 플라스틱 중의 하나인 PC의  $T_g$ 가 145°C인데 비해 55°C가 높고 열변형온도가 175°C로 PC의 130°C에 비해서 45°C가 높은 뛰어난 내열성을 갖는다. PAR의 경우 poly(ethylene terephthalate)<sup>12</sup> poly(butylene terephthalate),<sup>13</sup> PC<sup>14</sup> phenoxy resin<sup>15</sup> 등 여러가지 고분자와의 상용성에 관한 연구 결과들이 보고되고 있으나, PAR/aliphatic polyester계에 관한 연구 결과는 아직 보고된 바 없다. 따라서 본 연구의 전반부에서는 PCL, poly(ethylene adipate)(PEA) 등 두 종류의 aliphatic polyester와 PAR의 상용정도를 열적성질과 결정화 거동으로부터 조사 하였다. 한편, 본

실험실에서 PAR와 poly(styrene-co-acrylonitrile)(SAN)의 상용성을 조사한 결과 25wt.%의 acrylonitrile(AN)을 포함하는 SAN과 PAR의 상용성이 가장 좋으며, PAR의 조성이 많은 경우 분산 SAN입자는 PAR matrix 중에 1μm정도의 크기로 분산하고 있음을 관찰할 수 있었다.<sup>16</sup> 그러나 PAR/SAN계에 aliphatic polyester인 PEA를 첨가한 경우 상분리 정도가 감소함을 본 연구에서 관찰할 수 있었다. 이러한 PEA의 상용효과는 PAR/SAN/PEA 계를 용융가공하는 경우 PAR과 PEA의 transesterification 반응에 의해 더 커질 것으로 예측되므로, 본 연구의 후반부에서는 PAR/SAN/PEA 계의 transesterification 반응에 의한 열적성질의 변화를 조사하였다.

## 실 험

### 고분자 물질

PAR은 Unitika사의 Arylef U-100( $\bar{M}_n=21,200$ ,  $\bar{M}_w=51,400$ )<sup>11</sup>을, SAN은 한남화학의 Hansan 325 (AN함량: 25wt.%,  $\bar{M}_n=107,900$ ,  $\bar{M}_w=150,500$ )을, PCL( $\bar{M}_w=20,000$ )<sup>8</sup>과 PEA(30±0.01°C, 1,1,2,2-tetrachloroethane 용액(0.50g/dl)에서의 relative viscosity: 1.047)는 Aldrich사 제품을 사용하였다.

### 블렌딩

구성 고분자의 블렌딩은 solution/casting 방법으로 하였다. 즉 해당 조성의 고분자 1g을 용매인 methylene chloride 20ml에 녹인 후 용매를 날려 보내 블렌드물을 필름상으로 얻었으며, 필름을 40°C 진공건조기에서 일주일간 건조한 후 실험에 사용하였다.

### 열적 성질과 Transesterification 반응

열적 성질과 transesterification 반응은 시료 10±0.1mg을 알루미늄 팬에 넣고 Mettler사의 TA 3000 differential scanning calorimeter(DSC)를 사용하여 조사 하였다. PAR/aliphatic polyester 블렌드의 경우 100°C에서 2분간 머문 후

최대속도(340℃ / min)로 -100℃까지 급냉한 다음 20℃ / min로 100℃까지 승온시키면서 aliphatic polyester의  $T_g$ , 저온결정화온도( $T_{cc}$ )를 측정하였고, 250℃에서 2분간 머문 후 20℃ / min로 -50℃까지 냉각시키면서 aliphatic polyester의 용융결정화온도( $T_{mc}$ )를 측정하고 이를 다시 250℃까지 20℃ / min로 승온시키면서 aliphatic polyester의 녹는점( $T_m$ ), PAR의  $T_g$ 를 측정하였다. PAR / SAN / PEA 계에서 PAR과 PEA의 transesterification 반응에 의한 열적 성질의 변화는 시료를 해당 transesterification 반응온도에서 방치시킨 후 최대 속도로 -20℃까지 냉각한 후 20℃ / min로 승온시키면서 조사하였다.

주사 전자현미경(SEM)

Casting한 시료 혹은 casting한 시료를 290℃에서 일정기간 녹인 후 상온으로 서서히 식혀 만든 시료를 액체질소에 담겨 충분히 냉각시킨 뒤 파쇄하여 그 단면을 SEM으로 관찰하였다. 파쇄단면은 ion sputter(JFC-1100)로 300Å 두께의 금을 씌운 뒤 Jeol사의 SEM(JSM-35CF)를 사용하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

PAR / Aliphatic Polyester 블렌드

PAR / PEA, PAR / PCL 블렌드물의 필름은 상온에서 불투명하였으며, PEA 혹은 PCL의  $T_m$  이상에서도 불투명성은 없어지지 않았다. 이는 PAR과 aliphatic polyester의 블렌드물에서 두 구성 고분자가 상분리를 하고 있음을 정성적으로 보여 준다.<sup>17</sup> 이러한 상분리 현상을 보이는 PAR / PEA, PAR / PCL 블렌드물의 상용정도를 열적 성질과 결정화 거동으로부터 자세히 조사 하였다.

열적 성질 : Fig. 1에 PAR / PEA, PAR / PCL 블렌드물에서 구성 고분자의  $T_g$  변화를 도시하였는데 PAR의  $T_g$ 는 aliphatic polyester의 함량이 증가함에 따라 감소하고, aliphatic polyester의

$T_g$ 는 PAR의 함량이 증가함에 따라 증가하는 부분적 상용성을 관찰할 수 있었다. PCL의 경우 DSC로 정확한  $T_g$ (-68℃로 보고)<sup>5</sup>를 관찰할 수 없었으며, 이러한 결과는 상분리 거동을 보이는 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) / PCL 계에서도 보고된 바 있다.<sup>5</sup>

한편 Fig. 2에는 PAR / aliphatic polyester 블렌드물에서 aliphatic polyester의  $T_m$ 변화를 도시하

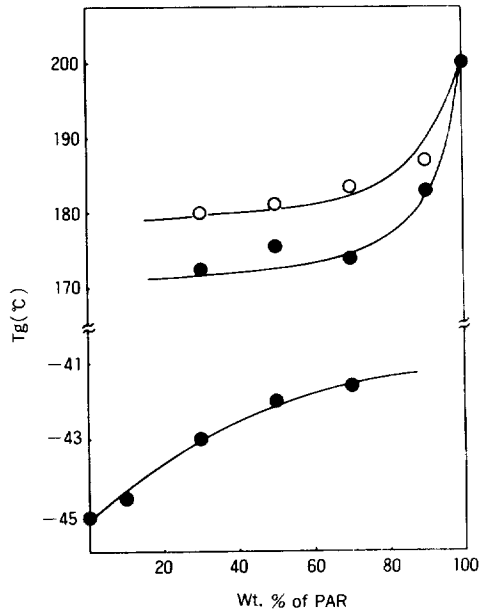


Fig. 1.  $T_g$  of PAR / aliphatic polyester blend : (●) PEA, (○) PCL.

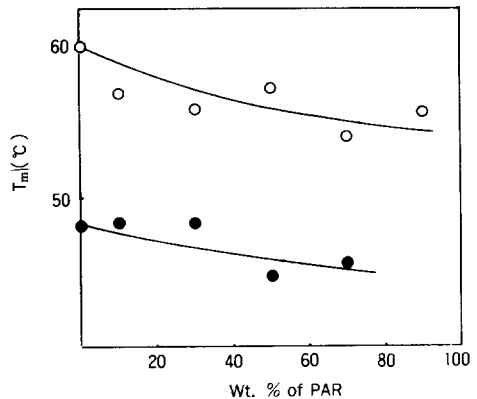


Fig. 2.  $T_m$  of aliphatic polyester in PAR / aliphatic polyester blend : (●) PEA, (○) PCL.

었는데 PAR의 함량이 증가함에 따라  $T_m$ 이 감소하는 경향을 보이고 있으며 이러한  $T_m$ 감소는 두 구성 고분자의 비결정 영역에서의 부분적 상용성에 의한 것으로 설명할 수 있다. 즉, 고분자 블렌드에서 구성 고분자의 상용성에 의한 희석효과에 기인하는 녹는점 내림의 크기는 다음 식(1)로 나타낼 수 있다.<sup>18</sup>

$$T_m^* - T_m = -T_m^* \left( \frac{V_{2u}}{\Delta H_{2u}} \right) B v_1^2 \quad (1)$$

여기서 interaction energy density B는 다음 식(2)로 표현되며,  $T_m^*$ 는 순수한 고분자의 녹는점,  $T_m$ 은 블렌드물에서의 고분자의 녹는점,  $\Delta H_{2u} / V_{2u}$ 는 순수한 결정의 단위 부피당 녹음열,  $V_{1u}$ 는 타성분의 몰부피, R은 기체상수,  $\chi_{12}$ 는 Flory Huggins interaction parameter,  $v_1$ 은 타성분 고분자의 부피분율이다.

$$B = \frac{R T_m \chi_{12}}{V_{1u}} \quad (2)$$

따라서 식(1)로부터 두 고분자간 상용성이 좋아 유효한 타 성분의 부피분율  $v_1$ 이 커지고, interaction parameter  $\chi_{12}$ 값이 음으로 큰 값을 가질수록 녹는점 내림이 클 것임을 알 수 있다. 따라서 Fig. 2에서 나타난 aliphatic polyester의  $T_m$ 감소는 PAR과 aliphatic polyester가 부분적 상용성을 가짐을 보여주며,  $T_m$ 감소 정도가 5°C 전후로 그 값이 PAR과 비슷한 구조인 tetramethyl bisphenol-A polycarbonate의 aliphatic polyester와의 블렌드물의 경우 상분리가 없는 miscible한 계에서 관찰한  $T_m$ 감소 정도와 큰 차이를 보이지 않는다.

**결정화 거동 :** Fig. 3에 250°C에서 용융시킨 PAR/PCL 블렌드물을 20°C/min로 강운시킬 때 PCL이 결정화하는  $T_{mc}$ 를 나타내었는데, PAR의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이고 있는데 이는 PAR의 함량이 많을수록 PCL의 결정화에  $T_m$ 으로부터 큰 과냉각 정도가 필요함, 즉 PCL의 결정화가 PAR에 의해 지연됨을 보여

준다. 한편 PEA의 경우는 결정화 속도가 느려 뚜렷한  $T_{mc}$ 를 관찰할 수 없었다. Fig. 4에는 PAR/PEA 블렌드물을 100°C에서 용융시킨 후 -100°C까지 급냉한 후 20°C/min로 승온시킬 때 PEA가 결정화하는  $T_{cc}$ 의 변화를 도시하였는데 PAR의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 비결정 상태의 PEA가  $T_g$ 이상에서 결정화하기 위한  $T_g$ 로부터의 overheating 정도가 PAR의 함량이 많을수록 큼, 즉 PEA의 결정화가 PAR에 의해 지연됨을 보여 준다. 한편 PCL의 경우는 결정화 속도가 커, 급냉 중 결정화가 일어나므로  $T_{cc}$ 를 관찰할 수 없었다.

고분자 블렌드물에서 구성 고분자의 결정화 속도는 상용성이 좋은 계에서는 타 성분 고분자의 함량이 증가함에 따라 타 성분의 희석효과에 의해 감소하는 경향을 보이나,<sup>18,19</sup> 상용성이 좋지 못하여

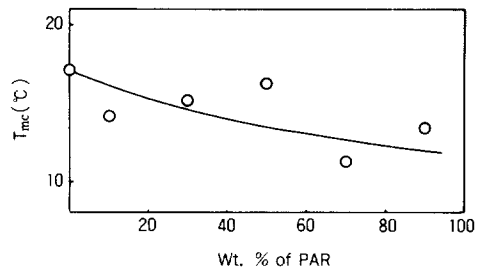


Fig. 3.  $T_{mc}$  of PCL in the blend with PAR.

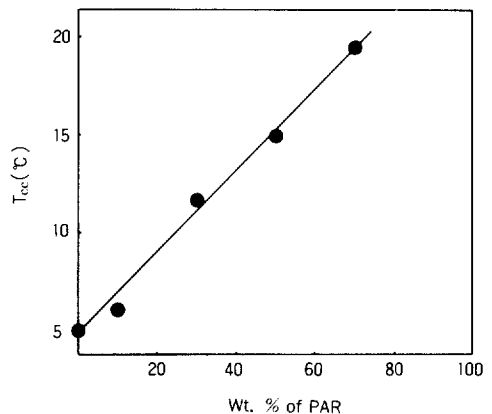


Fig. 4.  $T_{cc}$  of PEA in the blend with PAR.

뚜렷한 상분리를 보이는 계에서는 불균일 계면의 기핵형성 촉진효과로 인하여 결정화 속도가 조금 증가하는 경향을 보인다.<sup>20,21</sup> 따라서 Fig. 3, Fig. 4에서 관찰된  $T_{cc}$ 의 증가,  $T_{mc}$ 의 감소는 블렌드물에서 aliphatic polyester의 결정화 속도가 감소함을 보여 주며,<sup>28</sup> 이는 PAR과 aliphatic polyester의 부분적 상용성에 기인함을 알 수 있다. Fig. 5에는 PAR/aliphatic polyester 블렌드물의  $T_{cc}$ 에서의 결정화열 ( $\Delta H_{cc}$ )과  $T_m$ 에서의 녹음열 ( $\Delta H_m$ )의 크기를 나타내었는데 PAR의 함량이 증가함에 따라  $\Delta H_{cc}$ ,  $\Delta H_m$  모두 크게 감소함을 볼 수 있다. 이러한 감소현상 역시 PAR과 aliphatic polyester의 부분적 상용성에 기인하는 것으로 설명할 수 있으며 이러한 거동은 상분리가 없는 tetramethyl bisphenol-A polycarbonate/aliphatic polyester, PC/aliphatic polyester 블렌드계에서도 보고된 바 있다.<sup>5,6</sup> 이상의 결정화 거동으로부터 PAR/aliphatic polyester 블렌드물이 상분리 거동은 보이나, 부분적 상용성이 큰 계임을 알 수 있다.

PAR/SAN/PEA 블렌드

PC/SAN,<sup>10</sup> PC/phenoxy resin,<sup>9</sup> poly(vinyl chloride)/chlorinated poly(vinyl chloride)<sup>8</sup>계와 같이 상분리 거동을 보이는 계에 구성 고분자 모두와 miscible인 제3의 고분자인 PCL등의

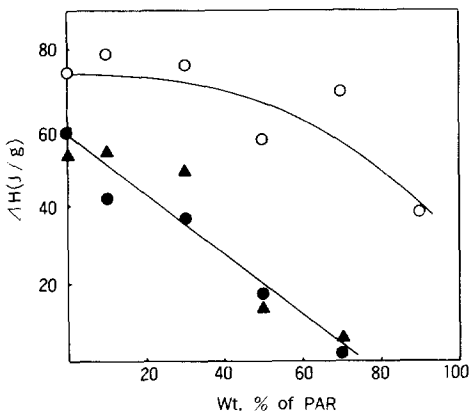


Fig. 5.  $\Delta H_{cc}$ (▲) and  $\Delta H_m$ (●) of PEA, and  $\Delta H_m$ (○) of PCL in the blend with PAR.

aliphatic polyester를 첨가하면 상분리가 없는 균일한 계를 얻을 수 있음이 보고된 바 있다.<sup>22</sup> 본 실험에서 PAR/SAN블렌드의 경우 SAN 중 AN 함량이 25wt.%인 경우 두 고분자의 상용성이 가장 좋으며, PAR의 조성이 많은 경우 PAR matrix 중에 SAN이 1 $\mu$ m정도의 크기로 분산하고 있음을 관찰할 수 있었다.<sup>16</sup> 25wt.%의 AN을 포함하는 SAN과 PEA는 균일상을 형성함은 이미 보고된 바 있으며,<sup>23</sup> 앞에서 PAR과 PEA계는 상분리 거동은 보이나 부분적 상용성이 큰 계임을 관찰하였다. 따라서 PAR/SAN계에 PEA를 첨가하는 경우 상용화 효과가 기대되므로, PAR/SAN계에 PEA를 첨가한 경우 morphology의 변화와 첨가된 PEA와 PAR의 transesterfication 반응이 열적 성질에 미치는 바를 조사하였다.

Morphology : Fig. 6에 PAR/SAN/PEA 블렌드물의 morphology를 SEM으로 관찰하여 나타내었는데 PAR/SAN(중량비 8/2) 블렌드물(Fig. 6(a), (d))의 경우 SAN입자가 PAR matrix 중에 0.5~1.5 $\mu$ m정도의 크기로 분산하고 있음을 관찰할 수 있으나, PEA가 첨가된 경우 (Fig. 6(b), (c), (e)) SAN의 분산입자가 뚜렷이 구분되어 관찰되지 않음을 볼 수 있으며, 이는 가해진 PEA의 상용화 효과에 의한 것임을 알 수 있다.

Transesterfication 반응 : 상분리 거동을 보이는 폴리에스테르/폴리에스테르 블렌드물을 고온에서 열처리 하는 경우 구성 고분자 사이에 transesterfication 반응이 일어나면서 상용성이 증대됨을 관찰할 수 있다.<sup>13,25</sup> 따라서 PAR/SAN/PEA 계를 용융 블렌딩 하는 경우 PAR과 PEA 사이에 transesterfication 반응이 일어나고, 이에 따른 열적 성질과 상용정도의 변화가 예측된다.<sup>24~26</sup> Fig. 7에 열처리 시간에 따른  $T_g$ 의 변화를 도시하였는데 시간이 경과함에 따라 PAR-rich 상의  $T_g$ 는 감소하고, SAN-rich 상의  $T_g$ 는 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 PAR과 PEA의 transesterfication 반응과 transesterfication 반응결과 생성된 PAR-PEA 공중합체의 상용성

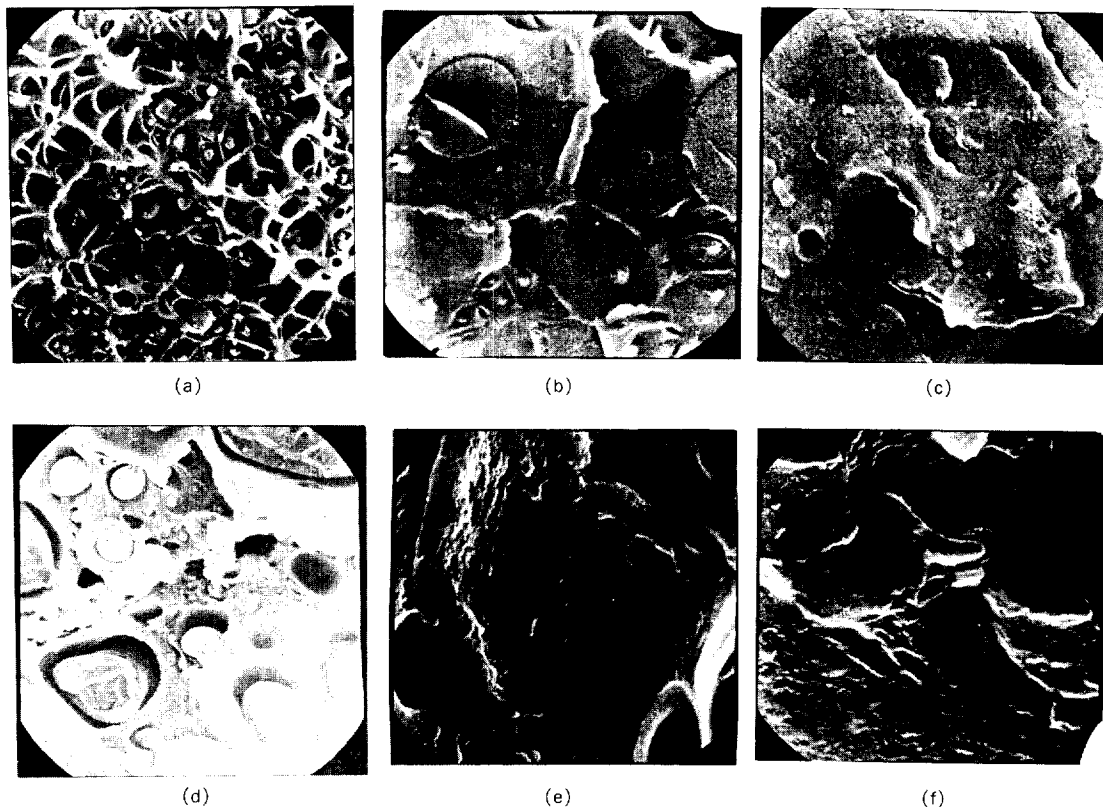


Fig. 6. Scanning electron microphotographs of cryogenically fractured surfaces for PAR/SAN/PEA blend : (a)8/2/0, cast film, (b)8/2/1, cast film, (c)8/2/2, cast film, (d)8/2/0, melted at 290°C for 1 min, (e)8/2/0.5, melted at 290°C for 2min, (f)8/2/0.5, transesterified at 290°C for 15 min ( $\times 5000$ ).

증대효과에 의한 것으로 생각할 수 있다. 또  $T_g$  변화정도는 PEA의 함량이 많고, 반응온도가 높을 수록 크게 나타남을 볼 수 있다. PAR/SAN/PEA의 중량비가 5/5/2인 경우 반응온도가 280°C, 290°C, 300°C일 때 각각 30, 25, 20분 이후에는 PAR-rich상의  $T_g$ 를 관찰할 수 없었으며, 반응물은 투명(황변된)하였다.

Fig. 7에서 PAR/SAN/PEA의 중량비가 5/5/2인 경우 PAR-rich상의  $T_g$ 가 162°C가 되기 까지 transesterification 반응시간에 따라 PAR-rich상의  $T_g$ 는 거의 선형으로 감소하고 있으므로, PAR-rich상의  $T_g$ 가 162°C가 되기까지 필요한 시간  $t$ 와 에스테르 교환반응의 속도상수  $k$  사이에는 다음 식(3)이 성립한다.<sup>27</sup>

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \approx \frac{1}{t} \quad (3)$$

따라서  $\ln t$ 를  $\frac{1}{t}$ 에 대해 도시하면 (Fig. 8) transesterification 반응의 활성화에너지 값, 40.3 kcal/mol을 구할 수 있다.

Fig. 9에는 transesterification 반응시간에 따른 SAN-rich상의  $T_g$ 에서의 열용량의 변화( $\Delta C_p$ , SAN 1g당)와 PAR-rich상의  $T_g$ 에서의  $\Delta C_p$ (PAR 1g당)을 도시하였는데, 시간에 따라 SAN-rich상의  $\Delta C_p$ 는 증가하고, PAR-rich 상의  $\Delta C_p$ 는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이와같은 경향은 transesterification 반응 생성물에 의한 상용성 증대 효과로 인하여 PAR-rich상이 SAN-rich상으

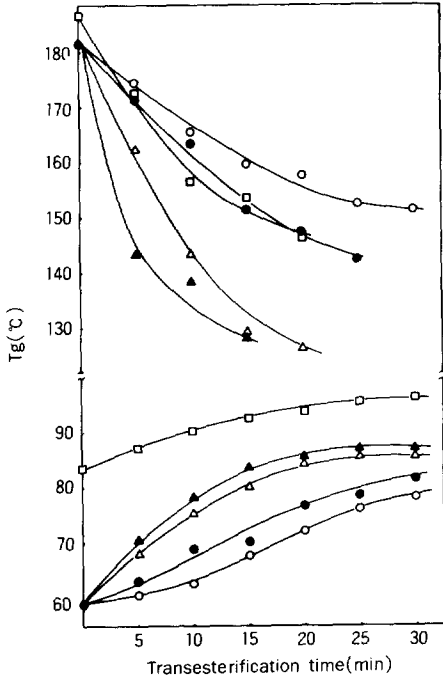


Fig. 7. Variation of  $T_g$  with transesterification time in PAR/SAN/PEA blend : (○)5/5/2, 270°C, (●)5/5/2, 280°C, (△)5/5/2, 290°C, (▲)5/5/2, 300°C, (□)5/5/1, 290°C.

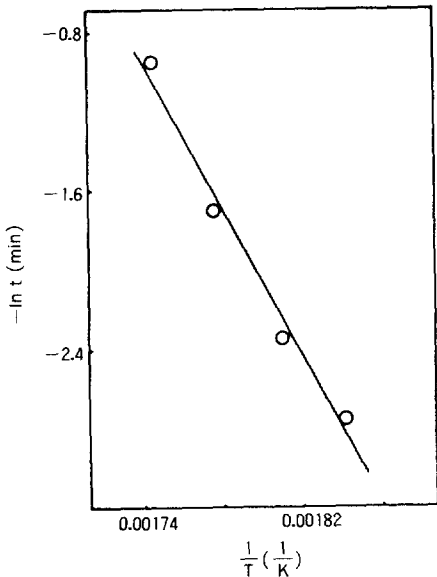


Fig. 8. Arrhenius plot to determine activation energy for PAR-PEA ester interchange reaction.

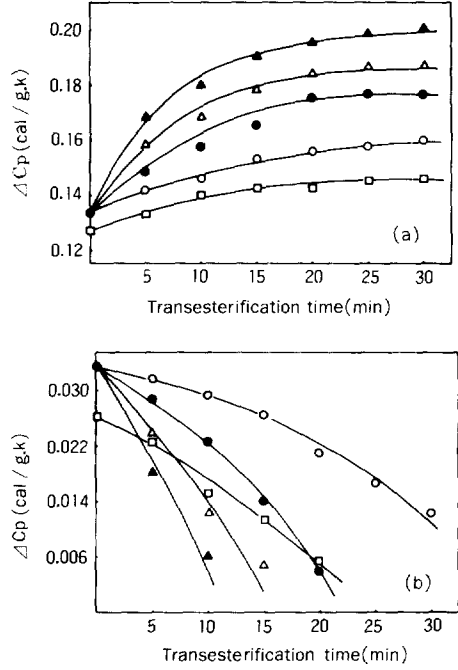


Fig. 9. Variation of  $\Delta C_p$  of (a)SAN-rich phase and (b)PAR-rich phase with transesterification time in PAR/SAN/PEA blend : notation is the same as in Fig. 7.

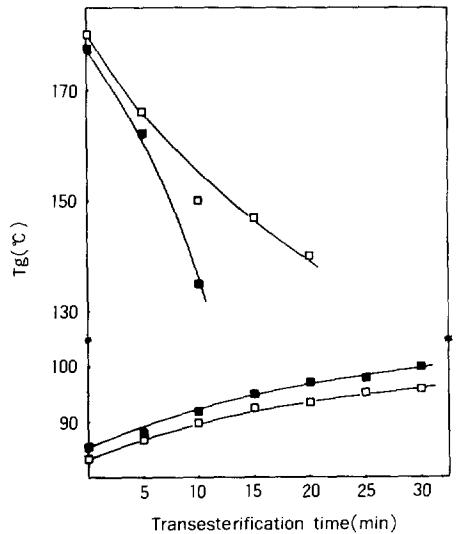


Fig. 10. Variation of  $T_g$  with transesterification time at 290°C in PAR/SAN/PEA blend : (□)5/5/1, (■)3/7/1.

로 녹아 들어가면서 균일화가 이루어지고 있음을 보여 준다. 또 이러한 변화는 PAR/SAN 중량비가 작은 경우 크게 일어남을 Fig. 10에서 볼 수 있다.

이 연구는 1988년도 한국과학재단 연구비 지원에 의한 결과임. 과제번호 : 883-1005-010-1

### 참 고 문 헌

1. A. Toshihiko, *Kobunshi (Japan)*, **37**, 802 (1988).
2. E. M. Woo, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **26**, 763(1985).
3. A. C. Fernandes, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1971(1984).
4. J. E. Harris, S. H. Goh, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 839 (1982).
5. A. C. Fernandes, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **27**, 1799(1986).
6. C. A. Cruz, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 2101(1979).
7. L. M. Robeson, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 587 (1984).
8. B. Ameduri and R. E. Prud'homme, *Polymer*, **29**, 1052(1988).
9. W. H. Christiansen, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 537(1987).
10. V. S. Shah, J. D. Keitz, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 38 63(1986).
11. I. Mondragon and J. Nazabal, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 178(1985).
12. M. Kimura, G. Salee, and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1629(1984).
13. M. Kimura, R. S. Porter, and G. Salee, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 367 (1983).
14. I. Mondragon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 61 91(1986).
15. I. Mondragon, P. M. Remiro, and J. Nazabal, *Eur. Polym. J.*, **23**, 125(1987).
16. T. O. Ahn, Y. J. Lee, S. M. Lee, and H. M. Jeong, *J. Macromol. Sci.-Phys*, in press.
17. S.-C. Chiu, and T. G. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1781(1984).
18. E. Martuscelli, M. Pracella, and W. P. Yue, *Polymer*, **25**, 1097(1984).
19. E. Martuscelli, C. Silvestre, and C. Gismondi, *Makromol. Chem.*, **186**, 2161(1985).
20. E. Martuscelli, F. Riva, C. Sellitti, and C. Silvestre, *Polymer*, **26**, 270(1985).
21. T. O. Ahn and H. M. Jeong, *Polymer (Korea)*, **10**, 245(1986).
22. A. C. Su and J. R. Fried, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1657(1987).
23. A. C. Fernandes, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5357(1986).
24. J. I. Eguiazabal, M. Cortazar, J. J. Iruin, and G. M. Guzman, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B27**, 19(1988).
25. J. I. Eguiazabal, G. Ucar, M. Cortazar, and J. J. Iruin, *Polymer*, **27**, 2013(1986).
26. A. Ausín, I. Eguiazabal, M. E. Muñoz, J. J. Peña, and A. Santamaría, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 529(1987).
27. L. M. Robeson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4081(1985).
28. T. O. Ahn, T. W. Hwang, J. H. Kim, and H. M. Jeong, *Polymer (Korea)*, **11**, 361 (1987).