

테트라메틸 비스페놀-A 폴리카보네이트와 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체와의 상용성

김 정 하 · 임 정 철 · 민 경 은

경북대학교 공과대학 고분자공학과

(1993년 7월 6일 접수)

FT-IR Studies on Miscibility of Tetramethyl Bisphenol-A Polycarbonate and Styrene-Acrylonitrile Copolymers

Jeong-ha Kim, Jeong-cheol Lim, and Kyung-eun Min

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received July 6, 1993)

요 약 : 테트라메틸 비스페놀-A 폴리카보네이트, TMPC와 몇가지 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체, SAN과의 블렌드를 제조하고 FT-IR 및 DSC로써 이들의 상용성을 조사하였다. 아크릴로니트릴의 함량이 10% 미만인 SAN은 TMPC와 조성에 관계없이 단일 유리전이 현상을 나타내었으며, 블렌드물에서 카르보닐기에 의한 신축진동 흡수띠가 낮은 주파수로 이동함을 FT-IR로써 확인하였다. 또한 AN함량이 증가함에 따라 LCST현상에 의한 상분리온도가 상승됨을 관찰하였다. 이상의 결과로부터 블렌드 조성성분간의 수소결합 엔탈피를 계산하였으며 이들의 상용성을 이성분 상호작용모델로써 고찰하였다.

Abstract : The miscibility of tetramethyl bisphenol-A polycarbonate(TMPC) with polystyrene(PS) and with styrene-acrylonitrile(SAN) copolymers in various AN content were studied by using FT-IR spectroscopy and differential scanning calorimetry(DSC). The blends of TMPC and SAN having acrylonitrile contents equal to or less than 10% by weight showed a single glass transition which changes monotonously with blend composition. Furthermore, the phase separation temperature of TMPC/SAN blends increased as the AN content in SAN increased up to 10 wt%. The results of FT-IR analysis showed that the carbonyl stretching peak was shifted to lower frequency with blend composition and that the calculated value of enthalpy of hydrogen bonding formation(ΔH) was increased with raising of AN content up to 10 wt%. These results were interpreted by the recent theories of binary interaction model.

서 론

고분자 화합물에 있어서 수소결합은 물질자체의 물리적 성질에 영향을 미칠 뿐 아니라, 서로 다른 화합물간의 상용성의 원인이 되는 것으로 알려져 있어, 이들의 정량화는 많은 관심을 끌고있다.^{1~5} 따라서 최근들어 FT-IR을 이용하여 나일론^{6,7}이나 폴리우레탄^{8,9} 등과 같이 분자내 수소결합을 형성하는 고분자 화합물은 물론, 고분자 블렌드^{10~13}의 경우에도 수소결합의 정량화에 관한 많은 연구가 수행되어 왔다. 특히 카르보닐기를 가지는 고분자는 카르보닐기의 신축진동에 의한 흡수띠가 매우 강하고 다른 흡수띠와 뚜렷이 구별되며, 이들 흡수띠의 위치 이동 및 면적의 변화는 분자간 상호작용의 척도가 되므로 수소결합의 정량에 매우 유용하게 활용되고 있다. 예를들면, MacKnight 등은^{14~16} 저분자 유사체를 이용하여 polybenzimidazole(PBI)/polyimide (PI) 블렌드계에 있어서의 수소결합 형성기구를 해명하였으며, Coleman 등은^{17,18} poly(hydroxy ether of bisphenol-A) (Phenoxy)와 poly(ϵ -caprolactone) (PCL) 블렌드계에서 PCL의 카르보닐기와 Phenoxy의 히드록실기 사이에서의 수소결합을 조사하고, 구성성분 사이의 분자간인력이 Phenoxy 자체의 분자내인력(self-association) 보다 약하다는 것을 보고한 바 있다.

일반적으로 가전제품이나 자동차 내장재 등에 사용되고 있는 styrene/acrylonitrile(SAN)수지류는 가공성, 전기적 특성은 polystyrene(PS)와 유사하며 기계적 강도와 내열성 등은 보다 우수한 반면 내충격성은 낮다. 이를 개선하기 위하여 내충격성이 우수한 물질과의 블렌딩이 폭넓게 시도되고 있다.^{19~21} Kunori 등은²² PS는 PC와는 상용성이 없으나, PC/SAN 블렌드계에서는 약 25~27 wt%의 아크릴로니트릴(AN)을 함유하는 SAN이 가장 큰 상용성을 보임을 보고하였다. Show 등은²³ PC의 구조를 일부 변화시킨 tetramethyl bisphenol-A polycarbonate(TMPC)가 PS와 상용성을 보임을 발표하였고, Fernandes 등은^{24,25} TMPC/SAN 블렌드계에 있어서 공중합체내

의 AN 함량이 약 11 wt% 이하에서는 균일계 블렌드를 형성하며, 상분리온도 또한 TMPC/PS 블렌드계 보다 약 100°C 가량 증가함을 보고하였다.

본 연구에서는 상기 Fernandes 등의 열분석에 의한 연구결과를 토대로, 이들 TMPC/SAN 블렌드의 수소결합 분율을 FT-IR을 이용하여 비교 조사하였다. 특히 AN의 함량을 달리하는 여러가지 SAN 공중합체를 사용하여, TMPC/PS계 블렌드에 AN이 첨가될 때 구성성분간의 상호작용을 수소결합 엔탈피(ΔH)로써 정량화 하였다.

실 험

본 연구에서 사용한 TMPC 및 PS 그리고 여러가지 SAN 공중합체는 시판중의 시료들로서 D. R. Paul 교수로부터 공급받았으며, 이들의 제반성질을 Table 1에 나타내었다. 몇가지 SAN 공중합체의 점도값(η)은 분자량(\bar{M}_n , \bar{M}_w)을 알고 있는 고분자와의 상대적인 값을 비교하기 위하여 측정하였다.

블렌드는 TMPC와 PS 및 여러가지 SAN 공중합체들의 비가 80/20~20/80 wt%이고, 총무게가 0.2 g인 여러가지 혼합 시료를 20 ml 염화메틸렌 용매에 각각 용해시켜 1 wt%의 용액을 만들고 이를 용액주조하여 제조하였다. 특히 IR측정용 필름은 Beer-Lambert 법칙을 만족시킬 수 있도록 하기위하여²⁶ 묽은 용액을 브롬화칼륨(KBr) 단결정에 한방울 분산시켜 제조하였다. 필름의 안정화를 위하여 실온에서 건조시켜 용매를 제거하고, 다시 70°C 이상으로 유지된 진공건조기 속에서 24시간동안 감압건조 시켰다. 열분석시에 사용한 필름은 고분자용액을 알루미늄 접시에 용액주조하여 실온에서 48시간이상 건조시키고 100°C로 유지된 진공건조기에서 4일이상 건조시켜 분석하였다.

유리전이온도(T_g)와 LCST(lower critical solution temperature) 현상에 의한 상분리온도는 시차주사 열분석기(DSC : Du Pont 2000 thermal analyzer)를 사용하여 측정하였다. T_g 는 시료를 실온에서 250°C 까지 20°C/min의 승온속도로 1차 가열한 후 50°C로

급냉시키고, 다시 250°C까지 20°C/min로 2차 가열하면서 열용량 변화(ΔC_p)의 접선에서 결정하였다. 상분리온도는 Lemieux와 Prud'homme의²⁷ 방법에 따라 측정하였다. 즉, TMPC/PS블렌드의 경우는 210°C까지, TMPC/SAN블렌드의 경우는 310°C까지 30°C/min의 승온속도로 1차 가열하여 각각의 온도에서 5분간 유지한 후 액체질소로 급냉시키고, 다시 30°C/min의 승온속도로 처음의 항온온도보다 10°C 더 높은 온도까지 가열하면서 T_g 를 관찰하였으며, 최종온도에서 5분간 유지한 후 액체질소로써 급냉시켜 다시 T_g 를 측정하였다. 이와같이 가열-냉각을 반복하면서 두개의 T_g 를 나타내게 하는 항온(annealing)온도를 상분리 온도로 택하였다.

FT-IR분석은 frequency scale이 2cm⁻¹, 정밀도가 0.2cm⁻¹인 Midac FT-IR 분광기를 이용하여, 1cm⁻¹의 분해능에서 50번씩 scan하여 얻어진 스펙트럼을 평균하였다. 온도변화에 따른 FT-IR 스펙트럼은 본 연구실에서 제작한 승온장치를 이용하여 얻었으며, 이 장치의 온도 오차범위는 ±2°C였다.

결과 및 고찰

열적 성질. TMPC와 PS 블렌드 그리고 TMPC와 AN 함량이 서로 다른 SAN 공중합체들과의 블렌드들은 AN 함량이 10 wt% 이하일 때 투명한 필름을 형성하였으며, Fig. 1과 같은 T_g 거동을 나타내는 반면, 이보다 AN 함량이 더 큰 SAN 공중합체의 경우에는 두개의 T_g 를 가지는 것이 확인되었다. 이것은 Fernandes등²⁴의 연구결과와 일치하는 것으로서, 한계량 이하의 AN이 함유된 SAN은 TMPC와 완전한 상용성을 가짐을 의미한다. 한편 TMPC/PS 블렌드의 상분리 현상은 Shaw등에²³ 의해 최초로 보고되었고, Fernandes등은²⁴ 육안관법으로 TMPC/SAN계 블렌드의 cloud point를 측정한 바 있다. 그러나 이들 고분자 블렌드에서는 구성성분들의 굴절률(TMPC, RI=1.608; PS, RI=1.59; SAN, RI=1.57)이 비교적 유사하므로 측정자에 따라 오차가 포함될 수 있으므로, DSC를 사용하여 이들 블렌드

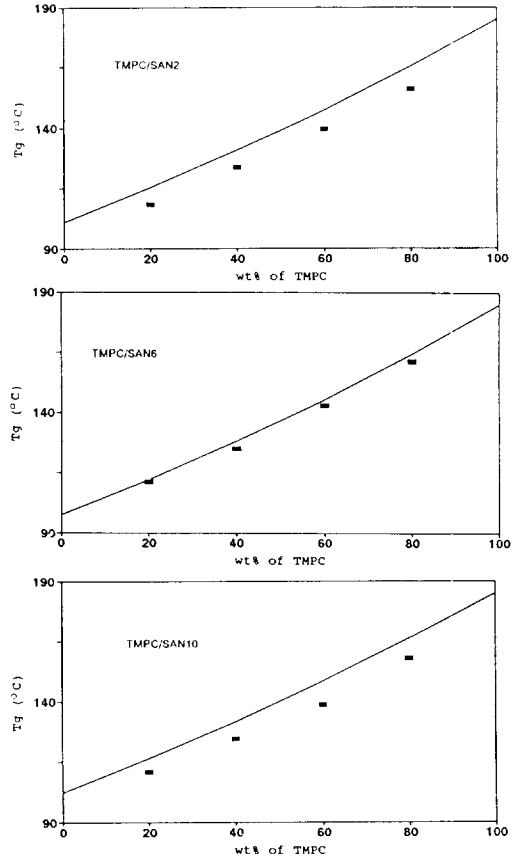


Fig. 1. Glass transition behavior for TMPC blends with various SAN copolymers.

들의 상분리온도를 측정하고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이때 AN 함량이 각각 5.7, 9.5 wt%인 SAN6, SAN10/TMPC 블렌드는 열분해가 일어나는 것으로 판단되는 온도(350°C 이상)에서도 상분리가 관찰되지 않았으며, TMPC/PS 블렌드보다 TMPC/SAN2 공중합체와의 블렌드가 더 높은 상분리 온도를 보여주었다. 이렇게 AN 함량이 10 wt% 이상에서 두개의 T_g 를 보이는 현상과 LCST 거동으로부터 TMPC와의 블렌드에 있어서 PS에 AN의 함유량이 증가됨에 따라 구성성분간의 상호작용이 증가하다가 다시 감소함을 알 수 있었다.

FT-IR 분석. TMPC의 IR 스펙트럼에서, 카르보닐기의 신축진동은 블렌딩시 PS나 SAN의 α -양성자와의 상호작용에 의하여 면적 및 위치의 변화가 나

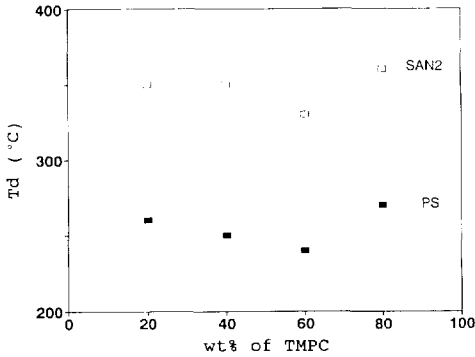


Fig. 2. Phase behavior of TMPC/PS and TMPC/SAN2 blends as a function of composition.

타날 것이 예상되었다. 그러므로 먼저 실온에서 TMPC/PS 블렌드계의 카르보닐 신축진동 거동을 조사한 결과, PS를 첨가함에 따라 장파장쪽으로 이동함을 확인하였다. 이때 상용성을 보이는 TMPC/SAN계 블렌드는 TMPC/PS계 보다 장파장쪽에서의 이동폭이 컸으며, Fig. 3에는 그중 한가지 블렌드의 IR 결과를 나타내었다. 이러한 현상은 다른 블렌드계에서도²⁹ 관측되는 현상으로서, 카르보닐기가 α-양성자와 수소결합을 형성하므로써 약한 에너지로도 신축진동을 할 수 있기 때문에 장파장 이동이 일어나는 것으로 해석되고 있다.^{28,29}

카르보닐기의 수소결합 분율 : FT-IR을 이용한 고분자의 정량분석은 Beer-Lambert 법칙을 기초로 하며, 다성분계의 경우에는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$A = \sum a_i b_i c_i \quad (1)$$

A = 흡수세기 a = 몰흡광계수
b = 시료의 두께 c = 구성성분의 농도

그러나 다성분계에서는 여러가지 상호작용에 의해서 흡수피이크들이 복잡하게 겹치게 되므로, Gaussian 함수 또는 Lorentzian 함수를 이용한 합성 스펙트럼을 만들고 이를 해석하면 정량적인 관계를 유추할 수 있다. 이때 Gaussian 함수를 이용하면 비대칭형 스펙트럼과 거의 일치하는 합성 스펙트럼이 얻어지는 반면, Lorentzian 함수로부터는 좌우대칭형의 스펙트럼이 만들어진다. 본 실험의 경우 카르보닐기

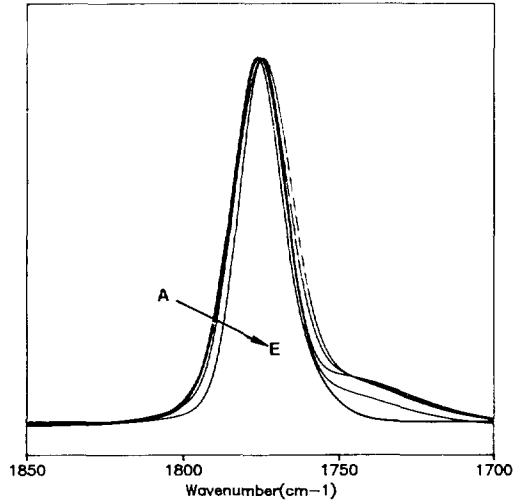


Fig. 3. FT-IR spectra in carbonyl stretching region recorded at 20°C of TMPC/SAN6 blends containing : (A) 100, (B) 80, (C) 60, (D) 40, and (E) 20 wt% TMPC.

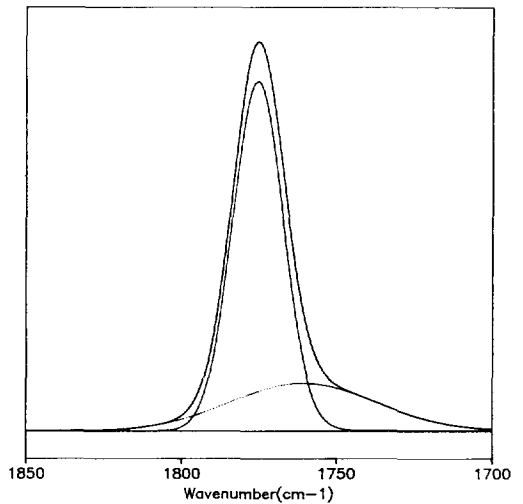


Fig. 4. Curve resolved spectra of the carbonyl stretching region recorded at 20°C of TMPC/PS(80 : 20 wt %) blends.

의 피이크는 모두가 비대칭형이므로 Gaussian 함수로써 분석하였으며, 일례로 80/20 wt% 조성을 가진 TMPC/PS 블렌드계는 Fig. 4와 같이 두개의 피이크로 분리된다. 이때 1775 cm⁻¹부근의 흡수띠는 수소결합에 관여하지 않는 카르보닐 피이크, 1760 cm⁻¹부근의 흡수띠는 수소결합을 형성하는 카르보닐기의

Table 1. Polymers Used in This Study

Acronym	Polymer	Acrylonitrile content(wt %)	T _g (°C) ^a	Molecular weight	Source (Trade name)
TMPC	Tetramethyl bisphenol-A polycarbonate	—	185	η _{rel.} = 1.29 ^b	Bayer
PS	Polystyrene	—	100	—	Fina oil (Cosden 500)
SAN2	Poly(styrene-co-acrylonitrile)	2.0	101	M _n = 93,500 M _w = 204,000 η = 0.7 cp ^c	Asahi chem.
SAN6	Poly(styrene-co-acrylonitrile)	5.7	98	M _n = 87,700 M _w = 212,000	Asahi chem.
SAN10	Poly(styrene-co-acrylonitrile)	9.5	102	η = 8.5 cp ^c	Asahi chem.

^a in this study

^b MeCl₂(C=5 g/l) at temperature T=25°C²⁴

^c % solution viscosity in MEK²⁴

피이크로 해석되므로¹⁷ 이들 면적비로부터 수소결합 카르보닐기의 분율을 계산하였으며, 모든 블렌드들에 대한 계산결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 전 블렌드계에 걸쳐 AN 함량이 증가함에 따라 수소결합 분율이 점차 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이들 결과로부터 TMPC/SAN계 블렌드의 상용성 증진은 분자간 수소결합의 증가에 의한 것으로 생각하였다.

온도의 영향: 온도변화가 수소결합 분율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 80/20 wt% 조성을 가진 TMPC/PS 블렌드계에 대하여 실온에서 170°C까지의 온도범위내에서 IR 스펙트럼을 얻고, 온도변화에 따른 카르보닐기 피이크의 변화 스펙트럼을 Fig. 5에 나타내었다.(이때 산소존재하에서 TMPC는 열분해로 판단되는 변색 및 발연현상을 나타내므로 이보다 높은 온도에서는 분석을 할 수 없었다.) 1775 cm⁻¹부근의 비수소결합 카르보닐기의 피이크는 온도가 증가함에 따라 점차 세기가 감소하는데 비해, 1760 cm⁻¹부근의 수소결합 카르보닐기의 피이크는 비록 미약하나마 증가한다. 이들 스펙트럼을 분석하여 온도증가에 따른 수소결합 카르보닐기 분율을 계산한 Table 3의 결과에 의하면, 온도가 증가함에 따라 수소결합 카르보닐기의 분율은 점차 증가하다가, 블렌드계의 T_g(150°C) 이상에서는 다시 감소하는 경향을 보인다. 한편 AN 함량이 서로다른 여러가지 TMPC/SAN 공중합체 블렌드계에 대한 온도증가에 따른 수소결합

Table 2. Curve-Fitting Results of the TMPC/SAN Blends

wt %	H-bonded carbonyls		non H-bonded carbonyls		fraction of H-bonded carbonyls (%)
	freq. (cm ⁻¹)	area	freq. (cm ⁻¹)	area	
TMPC : PS					
8 : 2	1759.6	3.80	1755.3	10.48	26.6
6 : 4	1762.6	3.47	1776.8	9.24	27.3
4 : 6	1766.7	1.41	1775.5	3.63	28.0
2 : 8	1773.3	4.96	1775.4	9.33	34.7
TMPC : SAN2					
8 : 2	1761.5	1.98	1776.9	4.96	28.5
6 : 4	1765.5	1.77	1775.8	4.40	28.6
4 : 6	1765.3	1.83	1775.6	4.34	29.7
2 : 8	1771.6	2.69	1775.3	4.95	35.2
TMPC : SAN6					
8 : 2	1759.2	1.83	1774.3	4.37	29.5
6 : 4	1755.2	1.79	1775.8	4.44	28.7
4 : 6	1765.8	1.65	1775.6	3.55	31.7
2 : 8	1759.3	0.95	1775.3	1.84	34.1
TMPC : SAN10					
8 : 2	1765.2	2.82	1775.9	6.34	30.8
6 : 4	1769.4	3.80	1775.6	7.73	32.9
4 : 6	1769.7	1.91	1775.2	3.47	35.5
2 : 8	1769.6	2.83	1774.9	4.73	37.4

카르보닐기의 분율은 Table 4에 나타내었으며, 이들의 변화추이를 Fig. 6에 도시하였다. 온도가 증가함에 따라서 전 블렌드계에서 수소결합 분율은 증가하고 있으며, PS나 SAN 공중합체의 T_g(110°C) 이상에

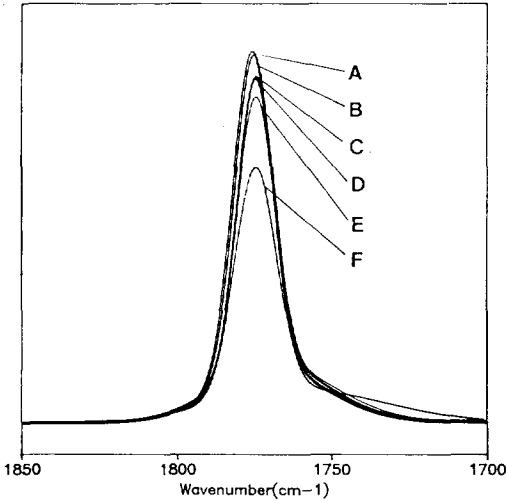


Fig. 5. FT-IR spectra in carbonyl stretching region of 80 : 20 wt% TMPC/PS blends recorded as a function of increasing temperature : (A) 50, (B) 70, (C) 90, (D) 110, (E) 130, (F) 150°C.

Table 3. Fraction of H-bonded Group in Various Temperatures^a

T(°C)	H-bonded carbonyls		non H-bonded carbonyls		fraction of H-bonded carbonyls (%)
	freq. (cm ⁻¹)	area	freq. (cm ⁻¹)	area	
20	1759.6	3.80	1775.3	10.48	26.6
50	1767.4	3.95	1776.1	10.03	28.3
70	1767.5	3.99	1775.7	9.49	29.6
90	1767.1	4.01	1775.2	8.96	30.9
110	1765.4	4.88	1774.6	9.41	32.3
130	1765.8	4.27	1774.7	8.10	34.5
150	1765.9	4.58	1744.8	7.74	37.2
170	1766.4	4.67	1774.6	8.00	36.7

^a TMPC/PS(80 : 20 wt%)

서는 수소결합 분율이 급격히 증가하다가, 블렌드계의 T_g인 150°C 이상에서는 더 이상의 증가를 보이지 않는다. 이러한 현상은 분자사슬간의 유연성의 변화에 의한 것으로서, 성분 고분자의 T_g 이상에서는 유연성이 증가하여 쉽게 수소결합이 형성되는데 반해 블렌드의 T_g 이상에서는 분자의 주쇄들의 요동(fluctuation)으로 인하여 수소결합이 방해받기 때문인 것으로 생각되고 있다.³⁰

열역학적 고찰 : 온도변화에 따른 수소결합 분율의

Table 4. Fraction of H-bonded Carbonyl Group of Various AN Contents^a

T(°C)	Fraction of H-bonded carbonyls(%)			
	TMPC/PS	TMPC/SAN2	TMPC/SAN6	TMPC/SAN10
20	26.6	28.5	29.5	30.8
50	28.3	29.9	28.0	31.9
70	29.6	29.5	29.3	33.5
90	30.9	30.8	31.7	36.4
110	32.3	32.5	32.7	37.9
130	34.5	35.3	35.1	39.7
150	37.2	35.4	38.0	42.5
170	36.7	34.0	37.4	43.1

^a 80 : 20 wt % composition

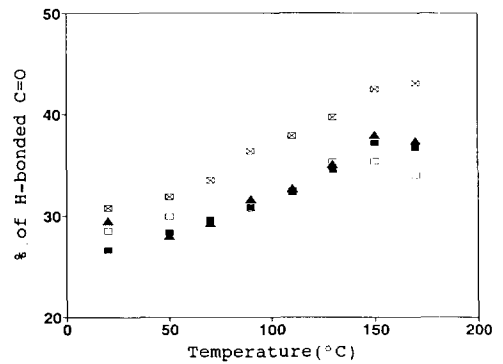
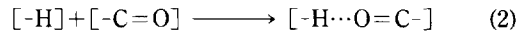


Fig. 6. Temperature dependence of hydrogen-bonded carbonyl fraction for the blends(80 : 20 wt%) : (■) TMPC/PS, (□) TMPC/SAN2, (▲) TMPC/SAN6, and (⊠) TMPC/SAN10 blends.

결과로부터 수소결합시의 평형상수 K를 결정하므로서 수소결합 상호작용 엔탈피를 구할 수 있다.³⁰ 즉, TMPC의 카르보닐기와 PS나 SAN공중합체의 α-양성자가 1 : 1 수소결합을 형성한다면 이때 아래와 같은 반응식을 가정할 수 있으며,



이때 평형상수 K는,

$$K = \frac{[-H \cdots O=C-]}{[-H][-C=O]} \quad (3)$$

가 되므로 여기에 각각의 몰농도와 카르보닐기의 수소결합 분율을 도입하면,

$$K = \frac{x}{([H^- - x]([-C=O] - x))} \quad (4)$$

단, $x = f_H[-C=O]$

f_H = 수소결합 카르보닐기의 비율

평형상수 값을 얻을 수 있다. 또한 평형상수 K와 Gibbs 자유에너지와의 상관관계를 van't Hoff 플롯하면 기울기에서 ΔH 를, 그리고 절편에서 ΔS 를 구할 수 있다. 본 실험에서는 T_R 부근 온도에서의 수소결합 엔탈피를 결정하였는데 T_g 에서는 구성성분 주쇄의 유연성 증가로 인하여 수소결합이 가역적으로 일어날 것이라 예상하였기 때문이다.³⁰

80 : 20 wt% 조성에서의 TMPC/PS 블렌드계와 TMPC/SAN 공중합체 블렌드계의 Van't Hoff 플롯 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 결과로부터 TMPC/PS 블렌드계에의 수소결합 형성엔탈피는 약 1.5 Kcal/mol 정도로 비교적 약한 상호작용을 갖는 블렌드계임을 알 수 있었다. 반면에 TMPC와 SAN 공중합체 블렌드계에 있어서는 AN 함량이 증가함에 따라서 유리전이온도 부근의 기울기가 점차 증가하며, 수소결합 상호작용에 기인한 엔탈피도 TMPC/SAN2계는 2.7, TMPC/SAN6계는 2.9, 그리고 TMPC/SAN10계는 4.8 Kcal/mol로 각각 증가함을 알았다. 이것은 TMPC/SAN 블렌드계들은 AN 함량이 약 10 wt% 이하일 경우에는 AN 함량이 증가함에 따라 TMPC/PS 계보다 상용성이 더 크다는 것을 의미한다.

이상에서 관찰된 결과들은 AN 같은 공단량체들이 일정량이 PS에 첨가될 때 더욱 상용성이 증가됨을 보여준다. 이것은 TMPC/SMMA 공중합체 블렌드계에서 관찰된 결과와 거의 유사하다.³⁴ 즉 TMPC는 PS와 균일계 블렌드를 형성하지만, 공단량체로 MMA가 도입됨에 따라 구성성분간 인력이 증가하였다가 다시 감소하는 경향을 보인다. PC/SAN 블렌드의 경우에 있어서는, PC는 PS와 상용성이 없지만 PS주쇄에 AN이 함유됨에 따라 부분적인 상용성을 갖기 시작하고, AN의 함량이 약 25 wt%일 경우에 가장 큰 상용성을 가진다는 것이다.³⁵ 반면에 TMPC는 PS와는 물론 SAN 공중합체와도 상용성을

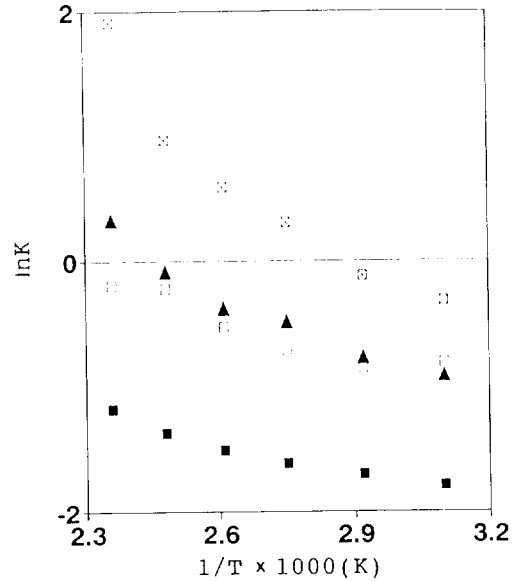


Fig. 7. Relationships of $\ln K$ vs. T^{-1} based on the data obtained from (■) TMPC/PS, (□) TMPC/SAN2, (▲) TMPC/SAN6 and (⊗) TMPC/SAN10 blends.

나타내지만 AN 함량이 5~11 wt%일 때 가장 큰 상호작용을 가지는 것으로 알려져 있다.^{23~25} 이와 같은 결과들은 단간에 여러곳에 보고된 바 있는 이성분 상호작용 모델(binary interaction model)로써 설명할 수 있다.^{31~33} 즉, 이미 보고한 TMPC와 SMMA 공중합체 블렌드계의 경우에서의와 같이, 공중합체내의 단량체 S와 AN 사이에 분자간 반발력이 작용하므로써 TMPC/PS 블렌드에 비해 TMPC/SAN2, 6, 10 등의 블렌드들은 보다 높은 상용성을 보이는 것으로 해석된다.³⁴

참 고 문 헌

1. M. M. Coleman, J. F. Graf, and P. C. Painter, "Specific Interaction and The Miscibility of Polymer Blends", Technomic Publishing Company, Lancaster, Pennsylvania, 1991.
2. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1979.
3. C. D. Han, "Polymer Blends and Composites in

- Multiphase Systems*", ACS, Wasington, D. C., 1984.
4. D. R. Paul and S. Newman(Eds.), "Polymer Blends, Vols. I and II", Academic Press, New York, 1979.
 5. L. A. Utracki and R. A. Weiss, "Multiphase Polymer: Blends and Ionomers", American Chemical Society, Washington, D. C., 1989.
 6. D. Garcia and H. W. Starkweather, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 537 (1985).
 7. S. E. Howe, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **18**, 1676 (1985).
 8. G. A. Senich and W. J. Macknight, *Macromolecules*, **13**, 106 (1980).
 9. K. H. Lee, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **19**, 2149 (1986).
 10. T. K. Kwei, E. M. Pearce, F. Ran, and J. P. Chen, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1597 (1986).
 11. F. E. Fowkes, D. O. Tischler, J. A. Wolfe, and M. J. Halliwell, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 547 (1984).
 12. F. Cangelosi and M. T. Shaw, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 669 (1983).
 13. T. Suzuki, E. M. Pearce, and T. K. Kwei, *Polymer*, **33**, 198 (1992).
 14. S. J. Choc, D. J. Williams, F. E. Karasz and W. J. Macknight, *Macromolecules*, **21**, 231 (1988).
 15. P. Musto, F. E. Karasz, and W. J. Macknight, *Polymer*, **30**, 1012 (1989).
 16. P. Musto, F. E. Karasz, and W. J. Macknight, *Polymer*, **32**, 3 (1991).
 17. E. J. Moskala and M. M. Coleman, *Polymer*, **24**, 251 (1983).
 18. S. E. Howe and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **19**, 72 (1986).
 19. T. O. Ahn, Y. J. Lee, and S. M. Lee, *J. Macromol. Sci-Phys.*, **B29(1)**, 91 (1990).
 20. Y. S. Soh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 371 (1992).
 21. L. H. M. Krings, G. H. W. Buning, and E. Nies, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 225 (1992).
 22. T. Kunori and P. H. Geil, *J. Macromol. Sci-Phys.*, **17**, 543 (1980).
 23. M. T. Shaw, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 449 (1974).
 24. A. C. Fernandes, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **27**, 1788 (1986).
 25. A. C. Fernandes, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **27**, 1799 (1986).
 26. M. M. Coleman and P. C. Painter, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C16**, 1975 (1978).
 27. E. Lemieux and R. E. Prud'homme, *Macromolecules*, **21**, 2148 (1988).
 28. D. F. Varnell, J. P. Runt, and M. M. Coleman, *Polymer*, **24**, 37 (1983).
 29. M. M. Coleman and J. Zarian, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 837 (1979).
 30. E. J. Moskala, S. E. Howe, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **17**, 1671 (1984).
 31. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polymer*, **25**, 487 (1984).
 32. R. P. Kambour, J. T. Bendler, and R. C. Bopp, *Macromolecules*, **16**, 753 (1983).
 33. G. T. Brinke, F. E. Karasz, and W. J. Macknight, *Macromolecules*, **16**, 1827 (1983).
 34. K. E. Min and D. R. Paul, *Macromolecules*, **21**, 28 (1987).
 35. J. D. Keitz, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3131 (1984).