

폴리스티렌 마크로마를 이용한 PAr-g-PS의 합성과 PBT/PPO 합금에서 상용화제로의 이용

안 태 완·임 채 익·정 한 모*†

서울대학교 공업화학과, *울산대학교 화학과

(1995년 5월 25일 접수)

PAR-g-PS from Polystyrene Macromonomer : Synthesis and Its Use in PBT/PPO Alloy as Compatibilizer

Tae Oan Ahn, Chae Ick Yim, and Han Mo Jeong*†

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

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

(Received May 25, 1995)

요 약 : 수평균 분자량이 10,000인 말단에 두개의 히드록시기를 갖는 폴리스티렌(PS) 마크로모머를 사용하여 PS가 그래프트된 polyarylate (PAr-g-PS)를 합성하고 열적성질을 조사하였다. PAr-g-PS는 PAr 영역의 유리전이온도(T_g)와 PS 영역의 T_g 가 분리되어 나타나는 상분리 거동을 보였다. PAr-g-PS/poly(butylene terephthalate) (PBT) 이원블렌드에서 PAr 세그먼트는 PBT와 상용성을 가졌으며, PAr-g-PS는 PBT의 결정화를 방해하였다. PAr-g-PS/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) 이원블렌드에서 PS 세그먼트는 PPO와 상용성을 가졌다. PBT/PPO 블렌드 계에서 PAr-g-PS의 상용화 작용은 열적성질과 모폴로지등으로 부터 관찰할 수 있었다.

Abstract : Polyarylate (PAr) grafted with polystyrene (PAr-g-PS) was synthesized using dihydroxy-terminated polystyrene (PS) macromonomer of which number average molecular weight was 10,000. Phase separation between the PAr-rich phase and the PS-rich phase in the PAr-g-PS was observed from thermal property measured by differential scanning calorimeter. In the PAr-g-PS/poly(butylene terephthalate) (PBT) binary blend, PAr segment was miscible with PBT and crystallization was hindered by PAr-g-PS. In the PAr-g-PS/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) binary blend PS segment was miscible with PPO. The compatibilizing effect of PAr-g-PS in the PBT/PPO blend was observed in thermal property and morphology.

Keywords : PS macromonomer, graft copolymer, blend, compatibilizer.

서 론

블렌딩에 의한 고분자 재료의 개질 방법은 구성 고분자들의 장점을 조합한 새로운 재료를 얻는 방법으로 널리 이용되고 있다. 혼화성이 좋지 못한

고분자들을 사용하여 적정물성을 갖는 블렌드를 얻기 위하여 구성 고분자와 동일한 화학적 구조를 갖거나 상용성이 있는 고분자 블록으로 이루어진 블록공중합체나 그래프트 공중합체를 상용화제로 첨가하는 방법이 흔히 사용된다.¹⁻⁵ 혼화성이 좋지 못

한 A/B 블렌드 계에 A와 B 블록을 갖는 공중합체를 사용하는 것보다 A 혹은 B와 화학적 구조는 다르면서 상용성을 갖는 C 혹은 D 블록을 갖는 공중합체를 사용하는 것이 추가적인 엔탈피항의 기여로 효과적인 상용화 효과를 얻을 수 있음이 보고된 바 있다.⁶⁻⁸

Macromonomer를 사용한 그래프트 공중합체의 합성 방법은 고분자-고분자 또는 고분자-단량체 반응에 의한 방법보다 비교적 화학적 구조가 명확한 그래프트 공중합체를 얻는 방법으로 이용되고 있다.⁹ Poly(butylene terephthalate) (PBT)/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) 블렌드 계는 PBT의 내열성 보완 및 PPO의 내용제성 향상 등을 위한 블렌드 계로 자동차 소재 등으로 이용된다. Polyarylate (PAr)는 PBT와, polystyrene (PS)은 PPO와 상용성을 가지므로,¹⁰⁻¹² PS가 그래프트된 PAr (PAr-*g*-PS)을 PBT/PPO 블렌드 계의 물성향상을 위한 상용화제로 적절히 이용할 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 PS macromonomer를 사용하여 PAr-*g*-PS를 합성하고, PAr-*g*-PS와 PBT 혹은 PPO와의 상용거동 그리고 PAr-*g*-PS와 PBT/PPO와의 상용화거동 등을 관찰하였다.

실 험

고분자. PBT는 동양 폴리에스터(주)에서 생산하는 TOPEX 4417SG ($M_w=45,000$, $M_n=20,000$)를 phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE) (6:4 w/w) 용매에 녹여 비용매인 메탄올에 재침전시킨 후 다시 메탄올로 수회 세척하고 60°C에서 2일 이상 진공 건조 후 사용하였다. PPO (Aldrich)는 그대로 사용하였다.

단량체 및 중합용 시약. PAr의 단량체인 bisphenol-A (BPA, Aldrich, 99%)와 terephthaloyl chloride (TPC, Aldrich, 99%), isophthaloyl chloride (IPC, Aldrich, 98%)는 별도의 정제 과정 없이 사용하였고, pyridine (Kanto chemical, 1

급)은 활성화된 4Å molecular sieve를 넣어 3일 이상 방치하여 수분을 제거한 후 사용하였다. Hydroxy기 두개를 한쪽 말단에 갖는 스티렌 마크로모노머 (東亞合成化學, HS-10, $M_n=10,000$)는 상온 감압하에서 3일 이상 건조한 후 사용하였다.

용매와 비용매. 중합과 블렌딩에 사용한 용매인 TCE (Yacuri Pure Chemicals, EP급)은 활성화된 4Å molecular sieve를 넣어 3일 이상 방치하여 수분을 제거한 후 사용하였다. 블렌딩에 사용한 용매인 페놀 (Wako Pure Chemical Industry, 특급)은 정제없이 그대로 사용하였다. 고분자에 대한 비용매로 사용한 메탄올은 공업용을 감압 증류하여 사용하였다.

그래프트 공중합체의 합성 및 분석. PAr-*g*-PS는 Fig. 1에 나타난 반응 scheme에 의해 용액중합법으로 합성하였다.^{13,14} 먼저 p몰의 스티렌 마크로모노머와 (p+q)몰의 TPC/IPC 혼합물(1/1 몰비)을 3구 반응조에 넣고 농도가 10 w/v%가 되도록 TCE를 투입하여 스티렌 마크로모노머의 히드록시기 말단을 TPC 혹은 IPC와 반응시켰다. 이 반응은 발열 반응이므로 0°C에서 3시간 동안 반응을 시키고 60°C로 승온시켜 9시간 동안 더 반응시켰다. 부산물로 생성되는 HCl은 2.5몰배의 pyridine을 사용하여 pyridine-hydrochloride염의 형태로 침전시키면서 중합을 촉진 시켰다. Pyridine은 격렬한 반응을 피하기 위하여 천천히 적하였다. 이어서 q몰의 BPA를 투입하고 다시 0°C에서 3시간 동안 반응을 진행 시킨 후 60°C으로 승온하여 45시간 동안 더 반응시킨 후, 용매량의 10배의 메탄올에 반응 용액을 부어 생성 고분자를 침전시켰다. 미반응 단량체와 염을 과량의 메탄올로 세척하고 아세톤으로 추출하여 정제된 그래프트 공중합체를 얻었다.

그래프트 공중합체는 스티렌 마크로모노머의 feed 양이 무게비로 25, 50 그리고 75%가 되도록 하여 세종류를 합성하였고, 이들을 각각 GC25, GC50 그리고 GC75로 명명하였다. 상세한 recipe는 Table 1에 나타내었다. 정제된 그래프트 공중합체의 수율은

폴리스티렌 마크로마를 이용한 PAr-g-PS의 합성과 PBT/PPO 합금에서 상용화제로의 이용

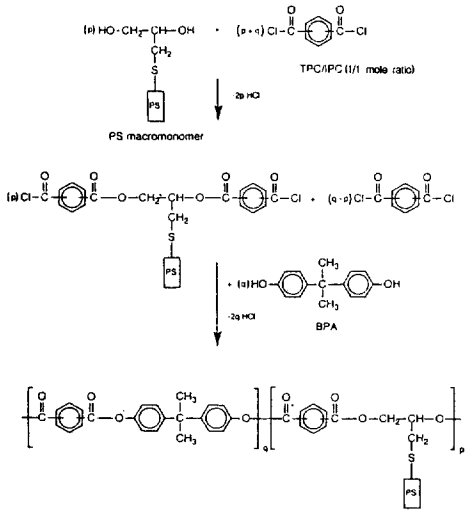


Fig. 1. Schematic representation of PAr-g-PS synthesis.

GC25는 94%, GC50은 89% 그리고 GC75는 83%였다.

블렌딩. 용매로 phenol/TCE (6/4, w/w)를 사용하고 비용매로 메탄올을 사용하여 용매에 녹인 후 비용매에 침전시키는 방법으로 블렌드물을 제조하였다. 용액의 농도는 5 w/v%로 하였고 PPO가 상온에서 잘 녹지 않으므로 용액의 온도를 60°C로 하여 블렌딩 하였다. 이것을 용액의 10배에 해당하는 비용매에 부어 침전시킨 후 흡입 여과하여 침전물을 얻고, 이를 다시 60°C 메탄올에서 5시간 동안 세척하고 60°C 에서 3일간 진공 건조 하였다.

기기분석. 고분자의 화학적 구조를 확인하기 위하여 Perkin Elmer사의 FT-IR spectrometer 725X를 이용하여 적외선 분광 실험을 하였다. 스티렌 마크로모노머와 그래프트 공중합체를 클로로

포름 용매에 2w/v%로 녹여 NaCl window에 캐스팅한 후 건조시켜 분석 하였다.

그래프트 공중합체 중의 PAr 성분과 PS 성분의 조성은 그래프트 공중합체를 CDCl₃ 용매에 녹인 후 내부 표준물질로 tetramethylsilane을 사용하여 Bruker사의 AM 300 FT-NMR로 분석하여 정량하였다.

겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 분석은 Waters사의 LG-240 GPC를 사용하였으며, 분별관은 μ -bondage E-linear 4개를 연결하여 사용하였다. 용매는 THF를, 표준 시료는 PS series를 사용하였다.

공중합체의 점도는 클로로포름을 용매로 사용하여 25°C에서 Ubbelohde 용액 점도계로 측정하였다. 농도를 변화시키며 측정된 점도를 외삽하여 고유점도를 구했다.

그래프트 공중합체와 블렌드물의 열적성질은 Perkin Elmer사의 differential scanning calorimeter로 조사하였다. 알루미늄 팬에 시료 10.0±0.2 mg을 칭량하여 넣고 질소 기류 하에서 측정 하였다. PBT가 함유된 블렌드 물의 경우에는 250°C에서 3분간 열처리한 후 액체 질소에서 급냉 시키고 0°C~250°C까지 20°C/min으로 승온시키면서 유리전이온도와 녹는점을 관찰 하였으며 강온시 PBT가 결정화하는 온도 (T_c)는 250°C로부터 20°C/min으로 강온 시키면서 측정 하였다. PBT가 함유되지 않은 블렌드 물의 경우에는 250°C에서 3분간 열처리한 후 50°C로 냉각시키고 50°C에서 250°C까지 20°C/min의 속도로 승온 하면서 T_g 를 조사하였다.

동적 점탄성 거동은 Polymer Laboratory사의 dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA

Table 1. Recipe for the Synthesis of PAr-g-PS

	PS Macromonomer				BPA		TPC/IPC Mixture	
	mol	feed(g)	mol%	wt%	mol	feed(g)	mol	feed(g)
GC25	1.00 × 10 ⁻³	10	0.71	25	6.97 × 10 ⁻³	15.7	7.01 × 10 ⁻³	14.23
GC50	1.00 × 10 ⁻³	10	2.11	50	2.27 × 10 ⁻³	5.18	3.27 × 10 ⁻³	4.81
GC75	1.00 × 10 ⁻³	10	6.05	75	7.26 × 10 ⁻³	1.68	8.26 × 10 ⁻³	1.68

MK-11)을 사용하여 주파수 1 Hz, 승온 속도 3°C/min로 20°C~240°C의 온도 범위에서 single cantilever bending mode로 측정하였다. 시편은 280°C에서 압축성형하여 제조하였다.

블렌드물의 모폴로지는 액체 질소 내에서 파쇄한 단면을 주사전자현미경 (SEM, Jeol JSM-35)으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

PAr-g-PS 그래프트 공중합체의 분석. 스티렌 마크로모노머와 그래프트 공중합체(GC25)의 IR 스펙트럼을 Fig. 2에 비교하여 나타내었다. GC25는 마크로모노머와는 달리 1730 cm⁻¹ 부근의 C=O

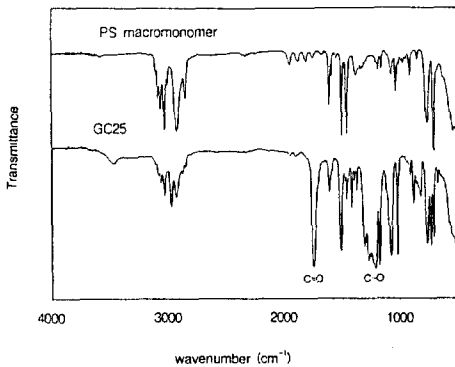


Fig. 2. IR spectra of PS macromonomer and GC 25.

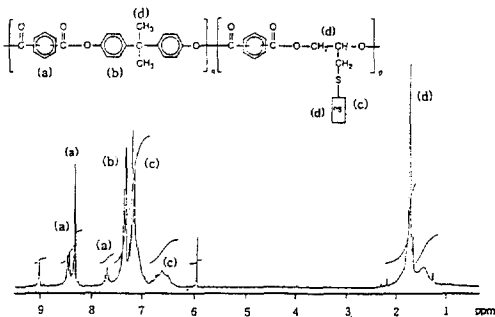


Fig. 3. NMR spectrum of GC25.

신축피이크, 1280 cm⁻¹ 부근의 C-O 신축피이크를 가짐을 볼 수 있다.

Fig. 3에 GC25의 NMR 스펙트럼을 나타내었다. 7.6, 8.2 그리고 8.6 ppm에서 나타나는 IPC의 방향족 프로톤 피이크와 8.1 ppm 부근에 나타나는 TPC의 방향족 프로톤 피이크, 6.6, 7 ppm 부근에서 나타나는 BPA의 방향족 프로톤 피이크, 7.6, 6.7 ppm 부근에서 나타나는 스티렌의 방향족 프로톤 피이크 그리고 1.7 ppm 부근에서 나타나는 지방족 프로톤 피이크들이 나타남을 볼 수 있다. 이들 피이크로부터 정량한 PS 세그먼트의 함량을 Table 2에 나타내었는데, feed 양보다 약간 큰 값을 가짐을 볼 수 있다.

GPC로 분석한 그래프트 공중합체의 분자량을 Table 2에 나타내었는데, 그래프트 공중합체 중 PS 세그먼트의 함량이 증가할수록 분자량이 약간 감소하는 경향을 보인다. 또 스티렌 마크로모노머와 그래프트 공중합체의 수평균 분자량이 각각 10,000, 20,000~30,000 수준이므로 그래프트 공중합체 중에는 PS가지가 1~2개 정도 포함되어 있을 것으로 추측할 수 있다. 이러한 결과는 스티렌 가지가 입체장애로 인하여 동일 사슬속에 이웃하여 위치하기가 쉽지 않음에 기인하는 것으로 생각된다.¹⁵

PAr-g-PS 그래프트 공중합체의 열적 성질. Fig. 4에 그래프트 공중합체들의 DSC thermogram을 나타내었는데, 세가지 그래프트 공중합체 모두에서 PS와 PAr 성분의 상분리 거동에 의한 두개의 분리된 유리전이 거동이 나타남을 볼 수 있다.¹⁶ 낮

Table 2. Characteristics of PAr-g-PS

	GC25	GC50	GC75
wt% of PS in feed	25	50	75
wt% of PS by NMR	28.5	48.5	77.7
M _n ^a	26,000	22,000	20,000
M _w ^a	38,000	36,000	32,000
M _w /M _n ^a	2.41	1.86	2.32
Intrinsic viscosity(dL/g)	0.245	0.213	0.198

^aObtained by GPC analysis.

은 온도에서의 유리전이 거동은 PS 세그먼트의 함량이 증가함에 따라 T_g 에서의 열용량 변화 (ΔC_p)가 증가하는 경향을 보이는 것으로 보아 PS 영역에 의한 T_g ($T_{g,PS}$)로 생각된다. $T_{g,PS}$ 가 마크로모노머의 T_g (95°C)에 비해 높게 나타나는 것은 중합에 의해 사슬의 유연성이 감소하였기 때문으로 생각된다. 그래프트 공중합체 중 구성 고분자의 상대적 함량 변화에 의해 $T_{g,PS}$ 가 크게 변화하지 않는 것은 두 성분 사이에 부분적 상용성이 크지 않음을 보여준다.^{14,16} 한편 높은 온도에서의 유리전이 거동은 PAr 세그먼트의 함량이 증가함에 따라 C_p 가 증가하는 경향을 보이는 것으로 보아 PAr 영역의 T_g ($T_{g,PAr}$)로 생각된다. $T_{g,PAr}$ 은 PAr 단일중합체의 T_g (190~200°C)보다 낮게 나타나며, PAr 성분이 감소함에 따라 온도가 감소하는 경향을 보인다. PAr 성분 감소에 따른 $T_{g,PAr}$ 의 감소는 PAr 세그먼트 평균길이의 감소와 PAr 영역으로 녹아 들어오는 PS 세그먼트 함량 증가 등이 원인일 수 있다. 후자의 경우 $T_{g,PAr}$ 의 C_p 감소가 수반되어야 하는데,¹⁷ 이러한 변화 경향이 뚜렷하지 않는 것으로 보아 PAr 세그먼트의 평균길이 감소가 주요원인으로 생각된다.

PPO와 PAr-g-PS 그래프트 공중합체 이원 블렌드의 열적성질. PPO/그래프트 공중합체 이원 블렌드의 열적성질을 DSC로 조사하여 대표적인 DSC thermogram을 Fig. 5에 나타내었는데 170°C 부근의 한개의 T_g 와 PPO의 함량이 증가함에 따라 높은 온도로 이동하여 나타나는 또 다른 한개의 T_g 를 관찰할 수 있다. 170°C 부근의 T_g 는 ΔC_p 가 GC25의 함량이 감소함에 따라 감소하는 경향으로 보아 PAr 영역의 T_g 로 생각되며, 또 다른 한개의 T_g 는 PPO와 GC25의 상대적 함량에 따라 PPO 단일중합체 T_g 로부터 GC25의 PS 영역 T_g 까지 순차적으로 변화하는 것으로 보아 PPO/PS 혼합영역의 T_g 로 판단된다. 이러한 결과들은 PPO와 GC25 중의 PS 세그먼트는 상용성을 가지며, PPO/PS 혼합영역과 PAr 영역이 상분리 되어 있음을 보여준다. PPO/GC25의 조성이 9/1인 경우는

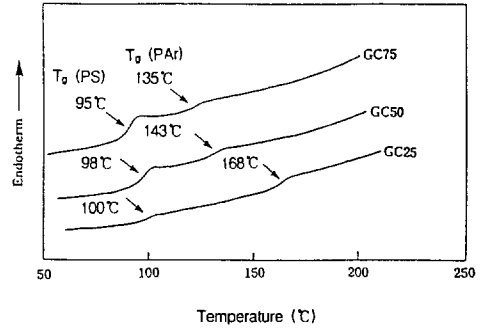


Fig. 4. DSC thermograms of PAr-g-PS obtained on heating.

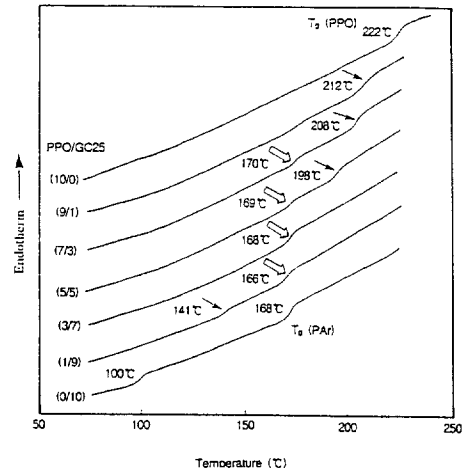


Fig. 5. DSC thermograms of PPO/GC25 binary blends obtained on heating.

PAr 세그먼트 함량이 적어 PAr 영역의 T_g 가 뚜렷이 관찰되지 않으며, 조성이 3/7인 경우는 PAr 영역의 T_g 와 PPO/PS 혼합영역의 T_g 가 한 위치에서 겹쳐 나타난 것으로 생각된다. PPO/PS 혼합영역의 이러한 상용거동은 다른 두 종류의 그래프트 공중합체와 PPO 블렌드물에서도 동일하게 관찰되었으며, PPO와 PAr-g-PS의 상대적 조성 변화에 따른 PPO/PS 혼합영역의 T_g 변화거동을 요약하여 Fig. 6에 나타내었다.

PBT와 PAr-g-PS 그래프트 공중합체 이원 블렌드의 열적성질. Fig. 7에 여러가지 조성의

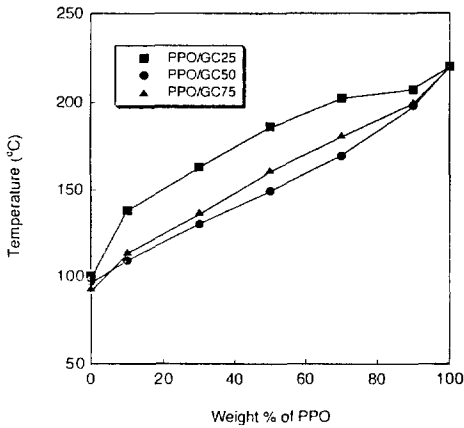


Fig. 6. Glass transition temperatures of PPO/PS phase in PPO/Par-g-PS binary blends.

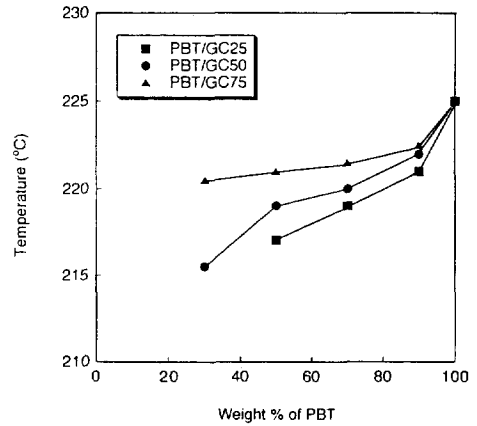


Fig. 8. Melting temperatures of PBT in PBT/Par-g-PS binary blends.

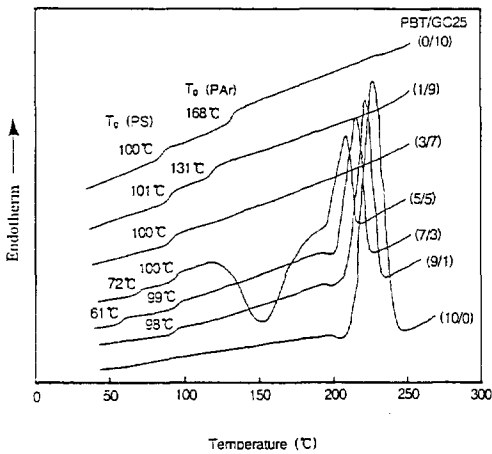


Fig. 7. DSC thermograms of PBT/GC25 binary blends obtained on heating.

PBT/GC25 블렌드의 DSC thermogram을 나타내었다. 100°C 부근의 PS 영역의 T_g 와 블렌드의 조성에 따라 GC25중 PAr 영역의 T_g 사이에서 순차적으로 변하는 PAr/PBT 혼합영역의 T_g 가 나타남을 볼 수 있다. 이러한 유리전이 거동은 PBT와 다른 그래프트 공중합체와의 블렌드에서도 유사하게 관찰되었으며, 이는 그래프트 공중합체중 PAr 세그먼트와 PBT가 상용성을 가지며, PAr/PBT 혼합영역과 PS 영역이 상분리됨을 보여준다.

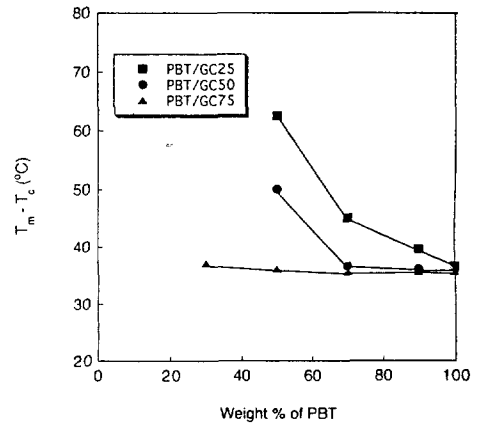


Fig. 9. Supercooling necessary for the crystallization of PBT in PBT/Par-g-PS binary blends.

Fig. 7에서 PBT의 T_m 은 GC25의 양이 증가함에 따라 감소하며 GC25의 함량이 30 wt% 이상인 경우 T_m 피크가 관찰되지 않는다. Fig. 8에 이러한 PBT의 T_m 변화거동을 나타내었는데 그래프트 공중합체 중 PBT와 상용성을 갖는 PAr 세그먼트의 함량이 많을수록 PBT의 T_m 감소가 현저함을 볼 수 있다. PAr/PBT 블렌드에 관한 연구보고들에 의하면 PAr/PBT 조성비가 8/2인 경우도 온도강하가 그다지 크지 않는 PBT의 T_m 이 관찰되었다.^{11,18} 따라서 본 연구의 결과는 PAr에

비해 PAr-g-PS의 PBT 결정화에 대한 방해효과가 더 큼을 보여준다.

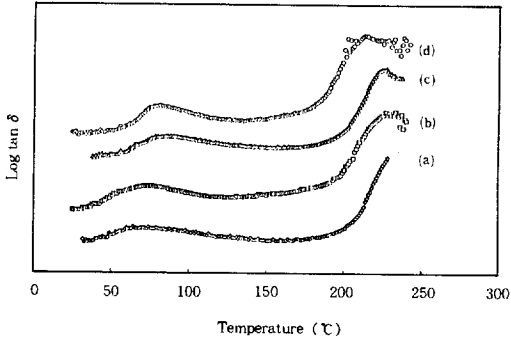


Fig. 10. Damping peaks of PBT/PPO (60/40) blends compatibilized by (a) 0, (b) 3, (c) 6, and (d) 10 phr of GC 50.

Fig. 9에 PBT/그라프트 공중합체 블렌드의 조성변화에 따른 PBT의 결정화에 필요한 과냉각정도 ($T_m - T_c$)의 변화를 도시하였다. 그라프트 공중합체의 함량이 증가함에 따라 ($T_m - T_c$)가 증가하며, 그 증가 정도가 GC25 > GC50 > GC75의 순서로 커짐을 볼 수 있다. 이 결과 역시 그라프트 공중합체의 PBT 결정화에 대한 방해효과를 보여준다.

PAr-g-PS의 상용화 효과. Fig. 10에 PBT/PPO (60/40) 블렌드에 GC50을 상용화제로 첨가한 경우 damping peak의 변화를 도시하였는데, GC50의 함량이 증가함에 따라 PBT 영역의 damping peak는 높은 온도로, PPO 영역의 damping peak는 낮은 온도로 이동하면서 두 damping peak가 근접해짐을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 PAr-

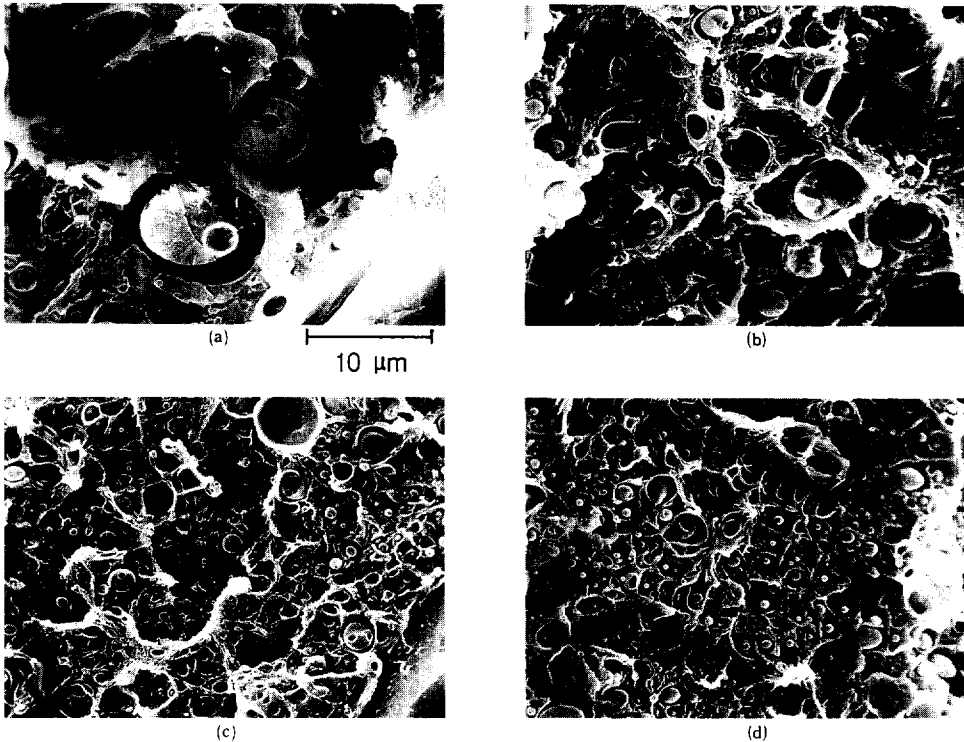


Fig. 11. SEM micrographs of PBT/PPO (60/40) blends compatibilized by (a) 0, (b) 3, (c) 6, and (d) 10 phr of GC 50.

g-PS 중 PAr 세그먼트는 PBT와 PS 세그먼트는 PPO와 각각 상용성을 가지면서 PAr-*g*-PS가 두 고분자의 혼화성을 증대시킴에 따른 결과로 생각된다.

Fig. 11에는 PBT/PPO (60/40) 블렌드에 GC50을 첨가하는 경우 모폴로지의 변화를 나타내었다. GC50이 첨가되지 않은 경우 PBT 매트릭스에 분산된 PPO 분산상이 2~5 μm 정도의 크기를 가지나, GC50이 첨가된 경우 그 크기가 감소함을 볼 수 있으며, 이는 GC50의 상용화 효과를 정성적으로 보여준다. 그러나 GC50이 5~10 phr 정도 가해진 경우도 상분리가 뚜렷하면서 계면의 접착력이 그리 좋지 못함을 보여 주는데, 이는 다른 상용화제에 비해 상용화 효과가 상대적으로 작음을 보여 준다.^{13,14}

결 론

PS 마크로모노머를 사용하여 합성한 PAr-*g*-PS는 PAr 영역의 T_g 와 PS 영역의 T_g 가 분리되어 나타나는 상분리거동을 보였다.

PAr-*g*-PS 중 PAr 세그먼트는 PBT 단일중합체와 그리고 PS 세그먼트는 PPO 단일중합체와 상용성을 가졌으며, PBT/PAr-*g*-PS 이원블렌드에서 PAr-*g*-PS에 의한 PBT의 결정화 방해거동을 관찰할 수 있었다.

PBT/PPO 블렌드 계에 PAr-*g*-PS를 첨가한 경우 PBT와 PPO의 T_g 가 근접해지며, 분산상의 크기가 감소함을 관찰할 수 있었는데, 이는 PAr-*g*-PS의 상용화 효과에 기인하는 것으로 생각된다.

감사의 글 : 본 연구는 1994년도 신소재분야 학술연구 조성비 지원에 의한 결과임.

참 고 문 헌

1. D. Lausberg, K. Muhlbach, and C. Taubitz, *Angew. Macromol. Chem.*, **162**, 53 (1988).
2. M. Wagner and B. A. Wolf, *Polymer*, **34**, 1460 (1993).
3. D. G. Peiffer and M. Rabeony, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1283 (1994).
4. T. Kobayashi, M. Satō, N. Takeno, and K.-I. Mukaida, *Eur. Polym. J.*, **29**, 1625 (1993).
5. S. C. Tang, C. P. Hu, and S. K. Ying, *Polym. J.*, **22**, 70 (1990).
6. W. H. Jo, H. C. Kim, and D. H. Baik, *Macromolecules*, **24**, 2231 (1991).
7. C. Auschra, R. Stadler, and I. G. Voight-Martin, *Polymer*, **34**, 2081 (1993).
8. T. Ouhadi, R. Fayt, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **24**, 973 (1986).
9. Y. Tezuka, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 471 (1992).
10. P. P. Huo and P. Cebe, *Macromolecules*, **26**, 3127 (1993).
11. M. Kimura and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **21**, 367 (1983).
12. C. G. Bazuin, L. Rancourt, S. Villeneuve, and A. Soldera, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **31**, 1431 (1993).
13. T. O. Ahn, J. H. Kim, J. C. Lee, H. M. Jeong, and J. Y. Park, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **31**, 435 (1993).
14. T. O. Ahn, Y. C. Ha, M. H. Oh, S. S. Lee, S. W. Lee, and H. M. Jeong, *J. Macromol. Sci., Phys.*, in press.
15. D. G. Peiffer and M. Rabeony, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1283 (1994).
16. T. O. Ahn, H. M. Jeong, S. M. Lee, and Y. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **13**, 309 (1989).
17. W. N. Kim and C. M. Burns, *Macromolecules*, **20**, 1876 (1987).
18. T. O. Ahn, S. Lee, H. M. Jeong, and K. Cho, *Angew. Makromol. Chem.*, **192**, 133 (1991).