

염화비닐 수지와 투명 ABS 수지에 의한 고분자 합금 I: 상용성 및 광학적 성질

임 정 철* · 민 경 은†

*영남전문대학 섬유과, 경북대학교 고분자공학과
(1996년 2월 21일 접수)

Polymer Alloy of PVC with Transparent ABS Resin I: Miscibility and Optical Property

J. C. Lim* and K. E. Min†

*Department of Textile Engineering, Yeungnam Junior College, Taegu 705-037, Korea
Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received February 21, 1996)

요약: 용액주조법, 공침전법, 용융혼합법을 이용하여 염화비닐 수지(PVC)와 투명 ABS 수지(Tr-ABS)를 블렌딩시키고 이들 수지의 상용성을 조사하였다. 용액주조법에 의한 블렌드는 두 개의 유리전이온도를 보임으로서 부분적인 상용성을 가진 것으로 나타난 반면, 다른 방법으로 제조된 블렌드는 전 조성에 걸쳐 완전한 상용성을 보여 주었다. 동력학적(DMTA) 특성 및 투과형 전자현미경 조사 결과, 용융혼합법으로 제조된 블렌드에는 주로 PVC와 스티렌-아크릴로니트릴(SAN)로 구성된 혼합기질에 부타디엔 고무입자가 분산되어 있는 것으로 밝혀졌으며, 광학분석 결과 이들은 우수한 광 투과성을 보임으로서 고강도 투명성 고분자 합금으로 응용될 수 있을 것으로 보인다.

ABSTRACT: The miscibility of blends of poly(vinyl chloride), PVC, with transparent acrylonitrile-butadiene-styrene resin, Tr-ABS, which were prepared by solution casting, coprecipitation, and extrusion method, respectively, was examined for glass transition behaviors. While the DSC results of solution-cast blends showed partial miscibility, the blends of PVC/Tr-ABS prepared by coprecipitation and extrusion method were found to be completely miscible at equilibrium. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and transmission electron microscopic data of the melt blends revealed that the butadiene rubber particles are dispersed in the glassy polymer matrix as the case of a rubber-toughened plastics. The transmittance observed by UV-visible spectrophotometer for the specimen made of this polymer alloy is considered to be high enough for making transparent goods.

Keywords: poly(vinyl chloride), transparent ABS, miscibility, polymer alloy, optical property.

서 론

고분자 화합물은 상호간의 제한된 상용특성으로 인하여 많은 경우 불균일계 블렌드를 형성하며, 이들은 균일계 합금이나 또는 출발물질에 비하여 물리적 특

성이 열악하다. 때로 부분적으로 상분리된 불균일계 합금중에는 물성이 우수한 것이 얻어지기도 하는데 고충격성 폴리스티렌(HIPS), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 삼원 공중합체 등이 이에 속한다. 그러나 이러한 고분자 합금은 내충격성이 우수한

반면 분리된 상 계면에서의 굴절률 차이에 기인한 빛의 난반사 현상 때문에 불투명성을 나타낸다.^{1,2}

투명성을 갖는 고분자 재료로는 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 염화비닐수지 (PVC), 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (SAN) 등 비결정성 수지와 폴리카보네이트, 폴리술폰 등의 엔지니어링 플라스틱이 있다.³ 그러나 전자의 범용수지들은 기계적 강도가 낮으며 후자의 엔지니어링 수지들은 물성이 우수한 반면 가격이 비싸 용도의 제한을 받고 있다. 그외에도 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 삼원 공중합체 (MBS) 또는 메틸아크릴레이트를 함유하는 ABS계 공중합체 등이 합성되고 있으나, 불투명성 내충격 재료들과 비교할 때보다 취약한 물성을 가지거나 가격적인 잇점이 거의 없다. 따라서 가격이 저렴하고 투명성을 가지며, 내충격성이 우수한 소재의 개발은 학술적 측면에서는 물론 산업적 측면에서 커다란 관심의 대상이 되고 있다. 고분자 합금이 투명성을 나타내려면 균일상을 형성하거나 불균일상인 경우에는 계면에서의 난반사가 일어나지 않아야 하며,⁴ 내충격성이 우수하려면 외부에서 가해진 충격을 흡수 또는 소산시킬 수 있도록 불균일상을 갖는 것이 바람직하다.⁵ 이러한 양면성을 가진 소재를 개발하기 위하여 가격이 저렴한 범용수지인 PVC와 엔지니어링 수지의 일종인 투명 ABS를 블렌드시켰다.

PVC와 투명 ABS와의 블렌딩에 있어서 투명 ABS 기질 (matrix)의 주요성분인 SAN과 PVC와의 상용성이 일차적 관건인 바, 이에 관한 연구는 비교적 다양한 반면 연구자에 따라 서로 다른 견해를 보이고 있다. R. D. Deanin 등과 H. Breuer 등은 아크릴로니트릴 함량과는 관계없이 SAN이 PVC와 완전한 상용성을 가진다고 보고하였으며,^{6,7} J. C. Huarng 등은 PVC와 SAN은 상용성이 없다는 상반된 견해를 보이고 있다.⁸ Y. J. Shur 등은 27%의 AN을 함유하는 SAN이 PVC와 상용성을 가진다고 하였으며,⁹ J. H. Kim 등은 11-26% AN 함량을 가진 SAN은 PVC와 가장 큰 상용성을 갖는다고 보고하였다.¹⁰ 동일한 계에 대하여 이렇게 다양한 연구 결과가 얻어진 것은 시료의 종류나 블렌딩 방법에 영향을 받기 때문인 것으로 해석되므로,¹⁰ 본 논문에서는 PVC와 투명 ABS 수지를 블렌드시킬 때 블렌딩 방법에 따른 상용성의 변화와 생성 블렌드의 투명성

Table 1. Characteristics of the Polymers Used in this Study

| polymer | acronym | molecular weight | T_g (°C) | maker | grade | |
|---|---------|---------------------------------|------------|-------------------------------|--------|-------|
| poly (vinyl chloride) | PVC | \overline{M}_w | 144800 | Hanyang Co. | P-1000 | |
| | | \overline{M}_n | 70800 | | | 84.9 |
| | | $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ | 2.05 | | | |
| transparent poly(acrylonitrile butadiene-styrene) | Tr-ABS | \overline{M}_w | 99400 | Japanese Synthetic Rubber Co. | ABS-58 | |
| | | \overline{M}_n | 44500 | | | 100.1 |
| | | $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ | 2.15 | | | |

을 우선적으로 조사하였다.

실 험

재 료. 본 연구에서 사용한 PVC는 한양화학에서 시판중인 제품을 사용하였으며, 기본적인 물성은 Table 1에 나타내었다. 투명 ABS (Tr-ABS)는 일본합성고무사 제품으로서 회사측 정보에 의하면 SBR 표면에 메틸아크릴레이트를 그래프트 중합시키고 AN 함량이 약 28 wt%인 SAN과 블렌딩하여 제조한 것으로 부타디엔 고무의 함량이 약 10 wt%인 고강도의 투명성 ABS 수지이다. 분자량은 THF를 용매로 써서 Waters사의 GPC model 510로써 상온에서 측정하였고, Tr-ABS는 200Å의 동공크기 (pore size)를 가진 PTFE 막 여과장치를 써서 고무 입자를 제거시킨 후 분자량을 측정하였다.

블렌드의 제조.

용액주조 블렌드: 용매로 THF를 사용하고 용질인 PVC와 Tr-ABS의 비를 변화시키면서 용액의 최종 농도가 5 wt%가 되도록 상온에서 48시간 교반하여 완전용해시킨 뒤 유리판 위에서 상온 건조시켰다. 대부분의 용매를 휘발시킨 뒤 진공건조기 속에서 잔존 용매를 제거하였는데, 이때 PVC가 열에 의하여 분해되는 것을 최소화하기 위하여 상온에서 1주일간, 80 °C 감압하에서 2주간, 120 °C 감압하에서 12시간 건조시켜 분석하였다.

공침전 블렌드: 위와 같은 방법으로 PVC와 Tr-ABS의 혼합비가 다른 5 wt% THF 용액을 제조하고, 용매량의 20배 메탄올에 공침전시켜 섬유상의 혼합물을 얻었다. 이들을 여과하고 수차례 과량의 메탄올로 충분히 씻은 후, 80 °C로 유지된 진공건조기에

서 24시간 건조시켜 분석하였다.

용융혼련 블렌드: 먼저 PVC에 5.0 phr의 DOP, 2.0 phr의 에폭시화 대두유, 2.0 phr의 열안정제 (TM-508/BT-107N=1/3), 그리고 가공제로서 0.2 phr의 스테아린산/바륨 스테아레이트 1:1 혼합물을 고속믹서를 써서 1차 건식 혼련하였다. 제조된 PVC 조성물에 감압건조된 Tr-ABS를 적정비율로 섞은 후, 스크류 직경 32/36 mm, 길이 대 직경비 (L/D) 가 38이며 corotating 방식의 독일 Automatik사의 2축 압출기로서 용융혼련시켰다. 이때 실린더의 온도는 150-190 °C로 조절하였고 스크류의 회전속도는 분당 150회이며, 토크는 한계치의 75%, 수지의 온도는 180 °C였다. 압출기의 실린더에서 용융혼련된 수지는 노즐을 통하여 곧바로 냉각수조에서 옹고시켜 펠렛상태로 절단하였다.

열 분석. 유리전이온도 (T_g)는 질소분위기 하에서 DuPont사의 DSC-2000을 이용하여 측정하였다. 시료의 열이력을 완화시키기 위하여 분당 20 °C의 승온속도로 160 °C까지 1차 가열하고 급냉시킨 뒤 동일한 승온속도로 가열할 때 급격한 열용량의 변화시 중간점을 T_g 로 정의하였다. 몇가지 시료에 대하여 2차, 3차 승온시키며 T_g 를 얻은 결과 ± 0.2 °C 내외의 편차를 보였다. 또한 폭 12.7 mm, 두께 3.4 mm의 시편을 사출성형하고 Polymer Lab.사의 DMTA (dynamic mechanical thermal analyzer)를 이용하여 온도범위 -100~140 °C, 고정진동수 1 Hz, 분당 4 °C의 승온속도로 시편의 동력학적 특성을 조사하였다.

투명성. PVC/Tr-ABS 블렌드의 투명성을 관찰하기 위하여 용융혼련 블렌드 조성물을 사출성형하여 두께 3.2 mm의 시편을 얻고 Shimadzu사의 UV-2100로써 가시광선 영역의 투과도를 측정하였다. 이때 시편 표면의 평활도를 유지하고, 표면에서의 광반사를 막기 위하여 시편 표면에 실리콘 유제를 얇게 도포한 후 가시광선 전 영역에서의 투과도를 조사하였다.

결과 및 고찰

유리전이 거동.

용액주조 블렌드: Fig. 1은 용액주조 방법으로 제조

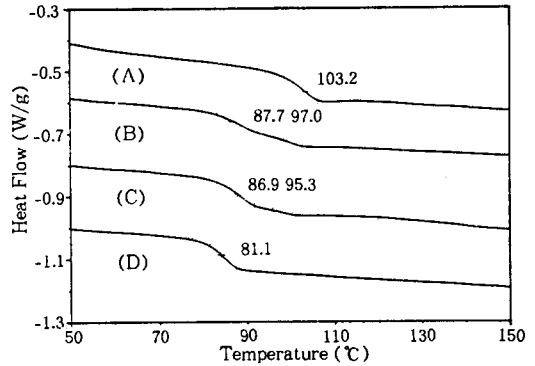


Figure 1. DSC thermograms of solution cast PVC/Tr-ABS blends containing; (A) 100 wt %, (B) 60 wt %, (C) 40 wt %, and (D) 0 wt % Tr-ABS.

한 블렌드의 2차 가열시의 DSC 열분석 결과로서 Tr-ABS를 함유한 시료들은 각각 두개의 T_g 를 보이므로서 완전한 균일상을 형성하고 있지 않음을 보여준다. 그림에 나타내지는 않았지만 이들 블렌드는 1차 가열시에 비해 PVC 및 Tr-ABS 고유의 T_g 로부터 상당히 안쪽으로 이동하는 거동을 보였으며, 3차 가열시의 T_g 거동은 2차 가열시와 거의 동일하였다. 이것은 성분 고분자간의 친화력에 비해 용매-고분자간의 친화력이 큰 경우에 가끔씩 관찰되는 현상인바,¹⁰ 용액주조법으로 제조된 PVC/Tr-ABS 블렌드는 용매효과에 의해 상분리를 일으키고 있으나, 가열에 의해 고분자 사슬의 유동성이 증가됨에 따라 점차 평형상태로 이동하기 때문인 것으로 생각된다. 하지만 3차 가열시에는 T_g 이동이 거의 없는 것으로서 자발적 확산에 의하여 완전한 상평형에 도달하는 것은 어려움이 있는 것으로 생각된다. 블렌드의 T_g 데이터를 이용하여 Kim 등이 제시한 방법으로¹¹⁻¹³ 상호작용 인자(χ_{12})를 구한 결과 χ_{12} 치는 0.0028 내지 0.0041였으며, 이 방법으로는 균일제 블렌드가 0 (zero)인 점을 감안하면 용액주조법으로 비교적 높은 부분 상용성을 부여할 수 있음을 알았다.

공침전 블렌드: Fig. 2는 THF를 용매로, 비용매로 메탄올을 사용하여 공침전법으로 제조한 PVC/Tr-ABS 블렌드의 열분석 결과이다. 용매를 사용하여 블렌드를 제조하는 온도는 통상적으로 LCST보다 낮아 가열로 인한 상분리 현상을 피할 수 있다는 잇점이 있는 반면, 용매의 휘발속도가 극단적으로 빠르거

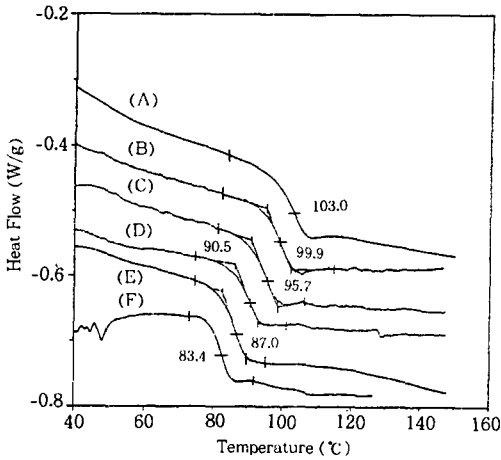


Figure 2. DSC thermograms of precipitated PVC/Tr-ABS blends in methanol containing; (A) 100 wt%, (B) 80 wt%, (C) 60 wt%, (D) 40 wt%, (E) 20 wt%, and (F) 0 wt% Tr-ABS.

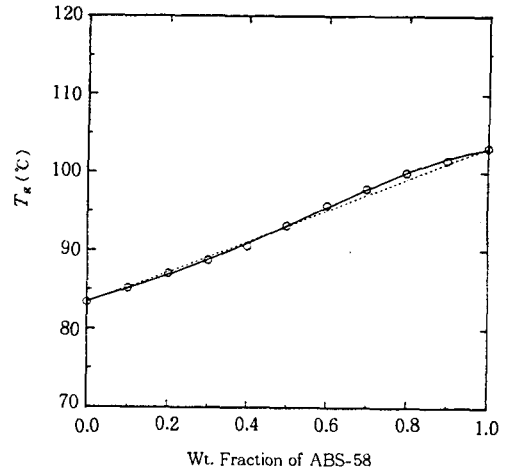


Figure 3. T_g behaviors of precipitated PVC/Tr-ABS blends in methanol.

나 비용때로써 공침전을 시키는 경우에는 구성성분 고분자간의 충분한 확산이 일어나지 못한 상태에서 균일상으로 응고(freeze)되는 경우가 있어 상용성을 판단하는데 장애가 될 수 있다.¹⁴ 그러나 이러한 문제는 T_g 보다 높은 온도까지 가열하여 평형상태로 만든 후 냉각시켜 다시 분석함으로써 최소화할 수 있다. 이를 위하여 시료를 160 °C까지 가열하고 5분간 유지한 뒤 얼음물로 급냉시켜 얻은 thermogram을 Fig. 2에 나타내었는데, 용액주조법으로 제조한 경우인 Fig. 1과는 달리 전 조성에서 하나의 T_g 를 보여 주고 있다. 이러한 T_g 데이터를 PVC와 Tr-ABS의 조성에 따라 플롯한 결과를 Fig. 3에 나타내었고, Fox 식에 의한 계산치(점선)와 측정된 실험치(실선)가 실험오차 범위내에서 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다. 이로써 PVC/Tr-ABS 공침전 블렌드는 평형에서 균일상을 형성하는 상용성 계임을 알 수 있으며, 용액주조 블렌드가 부분적인 상용성을 보임은 평형에 도달하지 못했기 때문인 것으로 판단되었다.

용융혼련 블렌드: 용매를 이용한 블렌드계의 열분석 결과는 상용성의 여부를 비교적 정확하게 알게 하는 잇점을 가진 반면, 용융혼련시 얻어지는 블렌드의 상거동은 실용화 측면에서 매우 중요하다.¹⁵ 따라서 용융혼련 블렌드를 제조하고 이들의 열분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 경우에도 공침전법에서의와

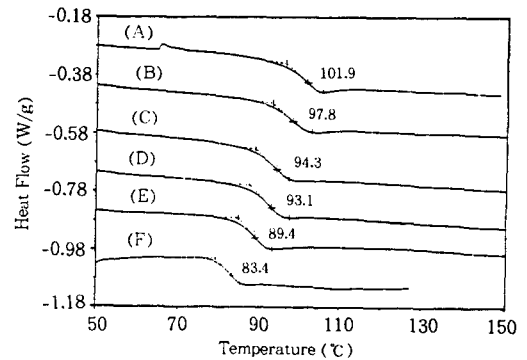


Figure 4. DSC thermograms of melt blended PVC/Tr-ABS blends containing; (A) 100 wt%, (B) 80 wt%, (C) 60 wt%, (D) 40 wt%, (E) 20 wt%, and (F) 0 wt% Tr-ABS.

마찬가지로 전 블렌드 조성에서 하나의 유리전이온도를 보이고 있음으로 PVC/Tr-ABS 블렌드계는 완전하게 섞이는 계임을 알 수 있었다.

한편 Tr-ABS에는 부타디엔 고무입자가 분산되어 있으므로 이들이 상용성에 미치는 영향을 고려하기 위하여 용융혼련 블렌드들을 DMTA 분석하고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 의하면 모든 시료는 -67 °C 부근에서 tan δ 피크를 보여주고 있으며, 조성에 따라 89.5~109.5 °C영역에서 또 하나의 커다란 damping 현상을 보이고 있다. 이것은 모

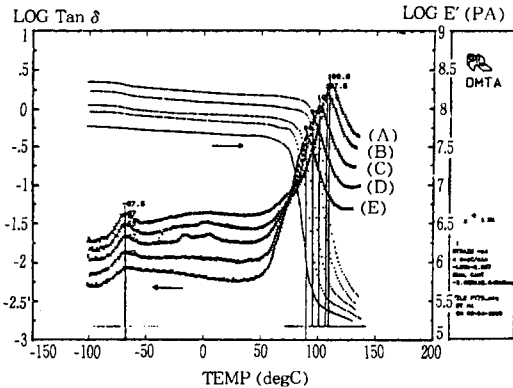


Figure 5. DMTA curves of melt blended PVC/Tr-ABS blends; (A) 100 wt %, (B) 90 wt %, (C) 70 wt %, (D) 50 wt %, and (E) 30 wt % Tr-ABS.

든 블렌드계가 크게 두 개의 상으로 이루어져 있으며, 고무입자는 SAN 수지와 PVC와의 혼합물 기질에 섞이지 않은 채 독립적인 상을 형성하고 있음을 의미한다. 따라서 용융혼련법으로 제조된 PVC/Tr-ABS 블렌드는 서로가 상용성을 가지고 있으며, 유리상의 기질 고분자에 고무상 고분자 화합물이 독립적으로 떠 있는 2성분계 블렌드임을 알 수 있었다.

전자현미경 분석. PVC/Tr-ABS 블렌드에 있어서 SAN과 PVC 수지로 형성된 균일상 혼합물에, 고무입자가 독립상으로 존재하고 있다는 사실은 Fig. 6에 나타난 투과형 전자 현미경 사진에서 더욱 명확히 알 수 있다. Fig. 6은 PVC/Tr-ABS가 각각 50%씩 함유된 용융블렌드물을 microtoming하고 OsO₄로써 staining하여 관찰한 것이다. 사진에서 고무입자는 검은색의 구형으로 뚜렷하게 보이는 반면 기질 고분자는 상분리를 일으킨 흔적이 없다. 비록 PVC나 고무입자가 제외된 Tr-ABS의 유리상 기질이 OsO₄에 staining되지 않는다 하더라도 이들간의 전자밀도 차이로 인하여 PVC가 많이 존재하는 영역은 어두운 상을 형성하게 되므로 명암의 구분이 가능하다.^{16,17} 하지만 Fig. 6에서는 기질 성분들이 분리된 상을 형성하지 않았음을 관찰할 수 있으며, 이는 PVC가 Tr-ABS의 기질과 상용성이 있다는 증거가 된다.

투명성. 일반적으로 고무보강형 고분자 합금의 경우 충격강도 등 기계적 성질은 증가하는 반면 연속상과 분산상의 계면에서 빛의 산란이 일어나므로 불투

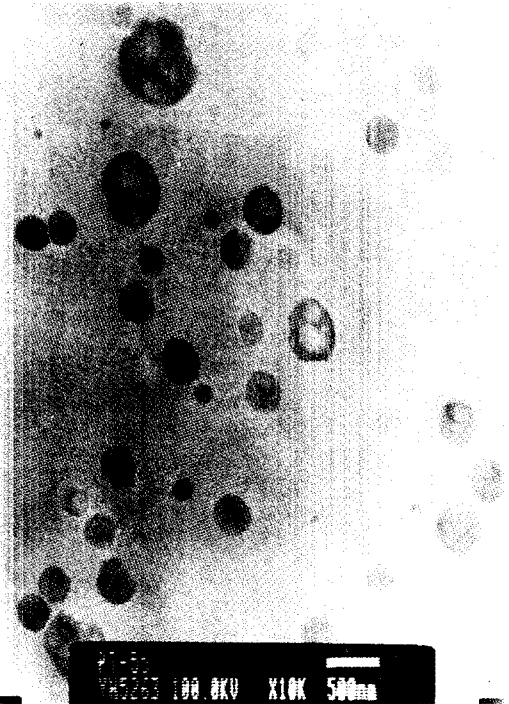


Figure 6. TEM result of PVC/Tr-ABS blends containing 50 wt % Tr-ABS resin.

명한 경우가 많다. 다성분 고분자 블렌드에서 투명한 재료를 제조하기 위한 방법은; ① 상분리가 없는 균일상을 형성, ② 불균일상이라도 가시광선 영역보다 작은 분산상을 가짐, ③ 분산상의 크기가 크더라도 구성성분간의 굴절률이 유사, ④ 250 μm이하의 두께를 갖게 하는 등 크게 네가지로 요약된다.⁴

투과형 전자 현미경 사진에 의하면 Tr-ABS에 분산된 고무입자의 크기는 최대 0.5 μm을 넘지 않으며, PVC와 Tr-ABS는 상용성이 있어 균일상을 형성하는 것으로 보이므로 이들은 투명성을 보일 것이 기대된다. 이를 확인하기 위하여 조성이 서로 다른 시편의 광학사진을 촬영하고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 여기서 PVC/Tr-ABS 블렌드는 전 조성에 걸쳐 배면에 배치한 흑색 사각형이 육안으로 식별될 수 있는 투명성을 보임을 확인하였다. 그러나 블렌드로부터 제조된 시편들은 순수한 PVC나 Tr-ABS에 비해 투명성이 일부 저하되어 있다. 이것은 블렌드의 제조과정에서 PVC의 완전한 용융이 상당히 어려운 점, 반드시 가해져야 하는 안정제 등에 의

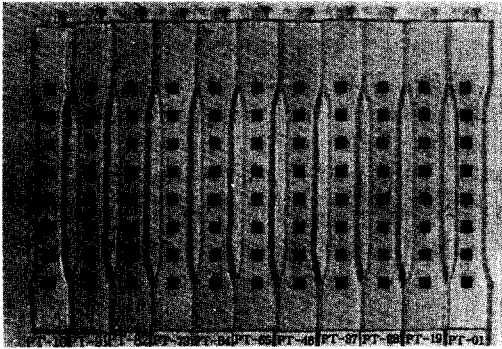


Figure 7. Photograph of PVC/Tr-ABS blends with thickness of 3.2 mm specimen.

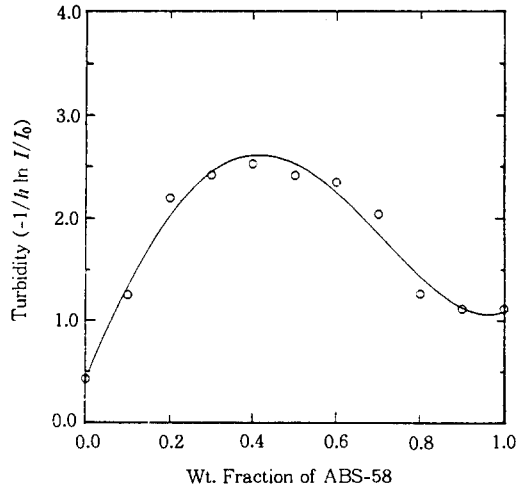


Figure 9. Turbidity of PVC/Tr-ABS blends at 600 nm.

조사하고 다음의 관계식을 이용하여 탁도 (turbidity: τ)로 환산하여 Fig. 9에 표시하였다.

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\tau h) \text{ 또는 } \tau = -\frac{1}{h} \ln \frac{I}{I_0}$$

윗 식에서 I_0 는 입사광의 강도, I 는 투과광의 강도, 그리고 h 는 시편의 두께를 의미 한다.¹⁸ 이때 탁도가 클수록 시편은 불투명함을 의미하므로 Fig. 9의 결과는 Fig. 7의 결과와 마찬가지로 순수한 PVC나 Tr-ABS에 비해 블렌드들은 투명성이 일부 감소하였음을 알 수 있다. 그러나 이 경우에도 최대탁도가 2.52 cm^{-1} 를 넘지 않는 것은 이들 블렌드가 투명성이 비교적 우수한 소재라는 것을 의미한다.⁸

결론

1. PVC와 Tr-ABS의 용액주조 블렌드는 부분적인 상용성을 보였으나, 이는 용매로 사용한 THF와 고분자 화합물간의 친화력이 고분자 화합물간의 친화력보다 커서 부분적인 상분리를 일으켰기 때문인 것으로 생각되며 PVC와 Tr-ABS는 전 조성에 걸쳐 상용성을 나타낸다.

2. PVC는 Tr-ABS와 전 조성에 걸쳐 상용성을 보이나, PVC와 Tr-ABS와의 블렌드는 PVC와 고

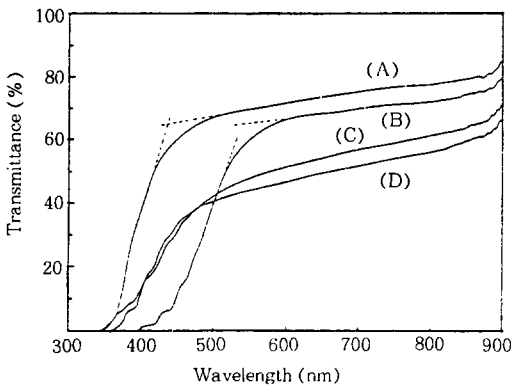


Figure 8. UV-Visible spectra of PVC/Tr-ABS blends in methanol containing; (A) 0 wt%, (B) 100 wt%, (C) 60 wt%, and (D) 40 wt% Tr-ABS.

한 불투명성 착물 생성,¹⁷ 또는 PVC ($n=1.539$)와 Tr-ABS의 기질 SAN (AN함량 28 중량%, 계산치 $n=1.57$)과의 굴절률 차이로 인하여 고무입자의 표면에서 부분적인 광산란 등을 원인으로 생각할 수 있으며,¹⁸ 이에 대해서는 보다 많은 연구가 수행되어야 할 것이다.

한편 고분자 재료들은 일반적으로 400 nm이하 단 파장의 빛을 투과하기 어려운 것으로 알려져 있으므로, 조성을 달리하는 몇가지 시편(두께 3.2 mm)에 대한 광투과도를 측정하고 Fig. 8에 나타내었다. PVC는 450 nm, Tr-ABS는 550 nm 이하에서 투과율이 급격히 감소하고 있으나 블렌드의 투과율은 그 사이값에서 급격히 감소하고 있다. 조성에 따른 투명도를 명확히 알기 위하여 600 nm 파장에서 투과도를

무입자를 제외한 ABS의 기질과의 혼합물에 평균 0.5 μm 미만 크기의 고무입자가 분산되어 있는 2성분계 블렌드이다.

3. PVC/Tr-ABS 블렌드는 평균 500 nm이상의 가시광선을 50% 이상 투과시키며 블렌드의 조성에 따라 조금씩 차이가 있기는 하지만 600 nm에서의 투과도는 2.52 이하이다. 따라서 PVC/Tr-ABS 블렌드는 투명성을 갖는 고분자 합금으로서의 이용이 가능할 것으로 보인다.

감사의 글: 이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

1. C. B. Buckanill, "Toughened Plastics", Applied Science, London, 1977.
2. M. J. Folkes and P. S. Hope, "Polymer Blends and Alloys", Blackie, London, 1993.
3. J. M. Charrier, "Polymeric Materials and Processing", Hanser, New York, 1991.
4. A. Tse, R. Laakso, E. Baer, and A. Hiltner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1205 (1991).
5. K. Solc, "Polymer Compatibility and Incompatibility, MMI Press, New York, 1982.
6. R. D. Deanin and C. Moshar, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc.: Div. Polym. Chem.*, **15**, 403 (1974).
7. H. Hreuer, F. Haaf, and J. Stabenow, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B14**, 387 (1977).
8. J. C. Huarng, K. Min, and J. L. White, *Polymer Eng. Sci.*, **28**, 1085 (1988).
9. Y. J. Shur and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1321 (1976).
10. J. H. Kim, J. Barlow, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **27**, 2211 (1989).
11. W. N. Kim and C. M. Burns, *Macromolecules*, **20**, 1876 (1987).
12. W. N. Kim and C. M. Burns, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 1409 (1990).
13. Y. S. Soh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 371 (1992).
14. A. Robard, D. Patterson, and G. Delmas, *Macromolecules*, **10**, 706 (1977).
15. L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Marcel Dekker, New York, 1974.
16. M. Heimendahl, "Electron Microscopy of Materials", Academic Press, New York, 1980.
17. V. E. Malpass, R. P. Petrich, and J. T. Lutz, Jr., "Encyclopedia of PVC", 2nd Ed., vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1988.
18. D. W. van Krevelen, "Properties of Polymers, Their Correlation with Chemical Structure: Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions", Elsevier Science Pub., New York, 1990.