

Poly(ethylene oxide)와 Polyglutarimide 블렌드의 열적, 분광학적, 형태학적 성질에 관한 연구

황 석 호[†] · 이 영 철 · 정 재 창* · 이 상 원**

한국생산기술연구원 화학공정기술연구팀, *현대전자 메모리연구소, 선형공정1실, **송실대학교 화학공학과
(1996년 10월 31일 접수)

The Study on Thermal, Spectroscopic, and Morphological Properties of Poly(ethylene oxide) and Polyglutarimide Blend System

Seok-Ho Hwang[†], Youngchul Lee, Jeachang Jung*, and Sang-Won Lee**

Chemical Process Technology Team, KITECH, Seoul 153-023, Korea

**Memory R&D Division, Hyundai Electronics Industries Co., Ltd, Ichon 467-701, Korea*

***Dept. of Chemical Engineering, SoongSil University, Seoul 156-743, Korea*

(Received October 31, 1996)

요약: Polyglutarimide (PGI) (이미드화된 poly(methyl methacrylate))와 poly(ethylene oxide) (PEO)의 블렌드를 DSC, FT-IR 및 편광현미경을 이용하여 상용성을 조사하였다. 블렌드의 전조성에서 PGI에 의한 T_g 가 145 °C 부근에서 관측되었으며, 블렌드의 평형용융온도가 PGI 함량이 증가할수록 약간 감소하였다. 블렌드의 결정화도는 PGI의 함량에 비례하여 'rule of mixture'에 준하는 형태를 보여주었으며 반면에 블렌드내 PEO의 결정화도는 PGI 함량에 따라 급격히 감소하는 현상을 발견할 수 없었고 약간의 결정화도 감소(약 6.5%)만을 보여주었다. 블렌드내의 PEO결정 밴드(948, 964, 1343, 1359 cm^{-1})는 PGI 함량이 40 wt%까지 증가하여도 변화가 없었으나 60 wt% 이상에서는 PEO결정 밴드가 미약하게 관측되었다. PGI의 함량이 60 wt%까지 증가하여도 구정성장속도는 큰 차이를 보이지 않았다. 편광현미경을 통해 PEO구정 형태를 PEO/PGI 블렌드 모두에서 볼 수 있었다.

ABSTRACT: Miscibility of polyglutarimide (PGI) (imidization PMMA) and poly(ethylene oxide) (PEO) was investigated by DSC, FT-IR and optical polarizing microscope. The glass transition temperature in all blend composition was observed at near 145 °C and the equilibrium melting temperature of blend decreased slightly with increasing PGI content. The crystallinity of blends showed that it decreased according to 'rule of mixture' as PGI content increased. The crystallinity of PEO in the blend did not decrease drastically as PGI content increased but it decreased slightly (about 6.5%). Until the 40 wt% PGI contents, the crystalline band of PEO (948, 964, 1343, and 1359 cm^{-1}) in the blends was detected clearly. But it was detected weakly in more than 60 wt% of PGI. The difference of spherulite growth rate for PEO in the PEO/PGI blends was not observed until the 60 wt% PGI content. From the optical polarizing microscope measurements, PEO spherulite in PEO/PGI blends was detected.

Keywords: polyglutarimide, poly(ethylene oxide), spectroscopic, blends, spherulite growth rate.

서 론

블렌딩에 의한 고분자 재료의 개질방법은 구성 고분자들의 장점을 조합한 새로운 재료를 얻는 방법으로서 많은 연구가 진행되어 오고 있으며 결정성 고분자와 비결정성 고분자의 블렌드가 많은 부분을 차지하고 있다. 예를 들어 화학적 구조가 비슷한 poly(vinylidene fluoride) (PVF₂)-poly(methyl methacrylate) (PMMA)^{1,2} PVF₂-poly(ethyl methacrylate)³ 그리고 poly(ϵ -caprolactone)-poly(vinyl chloride)^{4,5} 등이 있다. 그중 PMMA와 PEO 블렌드계는 많은 연구자들에 의해 연구대상이 되었다. H. Ito 등은⁶ small-angle neutron-scattering을 이용하여 Flory-Huggins interaction parameter를 구하였으며 G. C. Alfonso 등은⁷ 결정동력학을, G. R. Rao 등은⁸ FT-IR을 이용하여 구조를 해석하였다. 또한 C. Solvestre 등은⁹ PMMA의 입체규칙성에 따른 상용화효과를 조사하였다.

PMMA는 여러 가지 물성(표면특성, 투명도, 내후성, 성형성 등)이 대체적으로 좋은 고분자이나 열변형 온도(HDT)가 96 °C, 계속사용온도가 82~94 °C로서 비교적 낮은 내열성이 요구되는 제한된 응용분야에서 사용되어져 왔다. 그러나 1937년 DuPont사에 의해 polyglutarimide가 제안된 이후로 PMMA와 일차아민 또는 암모니아 가스와의 반응을 통해 고분자 주쇄에 glutarimide ring을 가지는 PGI의 여러 합성기술이 개발되었다. PGI는 열변형온도가 약 150 °C 이상, 유리전이온도가 120 °C 이상이며 투명하고 내열강도가 높고 기계적 기능이 우수한 최첨단 신소재이다. 또한 투명성과 기계적 강도가 우수한 것 외에 polycarbonate 이상의 내열성을 보유하고 있는 새로운 engineering plastic으로 주목되어지고 있는 고분자이다.^{11,12}

본 연구에서는 기존에 상용성계로 알려진 PMMA와 PEO 블렌드계 대신에 이미드화된 PMMA, 즉 PGI 주쇄에 있는 glutarimide ring의 존재 하에서 PEO와 상용성이 있는지에 대해 열적, 분광학적, 형태학적으로 조사하였다.

실 험

고분자. PEO는 시약등급으로 Aldrich사에서 구매

하여 사용하였고 분자량은 60000이었다. PGI(Kamax, T-240)는 Autohass사 제품을 사용하였다. PGI의 본성점도는 0.42 dL/g이었고 ¹H-NMR을 이용하여 PGI의 이미드화도를 구하였으며 그 값은 85.1%이었다.

블렌딩. 용매로 chloroform를 사용하였으며 solution casting방법으로 블렌드를 제조하였다. PEO, PGI 그리고 그들의 블렌드들은 상온에서 유리관 위에 필름형태로 증발시켜 제조하였다. 다시 그 필름을 45 °C의 진공오븐에서 2일간 완전 건조시켰다. PEO와 PGI의 블렌딩 비율은 0/100, 20/80, 40/60, 60/40, 20/80, 0/100으로 하였다.

기기분석. 블렌드의 열적 성질은 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 측정하였다. 사용한 기기는 Perkin-Elmer사의 모델 DSC-7을 사용하였다. 기기의 온도와 열량보정은 고순도 indium와 zinc로 보정하였다. 블렌드의 분광학적인 측정을 위해 Perkin-Elmer사의 1760X series FT-IR을 사용하였다. 기기의 resolution은 2 cm⁻¹로 하였고 100회 scan을 하였다. 블렌드내의 PEO구정을 관측하기 위해 CCD camera (SAMSUNG Co. model SAC-410ND)와 hot stage (Thomas, Philla. USA)가 장착된 편광현미경 (Laborlux 12POL S)을 사용하였다.

결과 및 고찰

블렌드의 상용성 여부를 판단할 때 가장 간단한 방법으로 블렌드의 유리전이온도(T_g) 변화를 관측함으로써 확인할 수 있다.¹³ 그러나 PEO와의 블렌드계에서는 PEO의 결정성이 매우 높아서 열분석에 의한 PEO의 비결정질 부분의 T_g 변화를 관측하기는 매우 어렵다.¹⁴ 따라서 PEO/PGI 블렌드계의 상용성 여부는 블렌드내 PGI의 비결정질 부분의 T_g 변화와 평형용융온도 변화를 측정함으로써 조사하였다.

Fig. 1은 PEO/PGI 블렌드를 200 °C에서 3분 동안 어닐링한 후 -50 °C/min의 강온속도로 일정하게 냉각시켜 열이력을 동일하게 한 후 10 °C에서부터 200 °C까지 20 °C/min의 승온속도로 scan하여 얻어진 DSC thermogram을 보여주고 있다. 그림에서 보듯이, PGI의 T_g 가 145 °C에서 뚜렷하게 나타났으며 PEO/PGI 블렌드의 thermogram에서도 145 °C 부

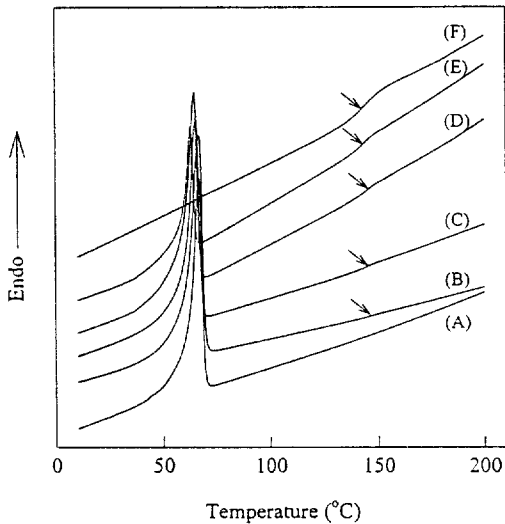


Figure 1. DSC thermograms of PEO/PGI(wt/wt) blends. (A) 100/0, (B) 80/20, (C) 60/40, (D) 40/60, (E) 20/80, and (F) 0/100.

근에서 PGI에 의한 T_g 로 보이는 미세한 T_g 거동을 볼 수 있다. 이 결과로 PEO/PMMA 블렌드계의 상용성이 있는¹⁵ 반면, PMMA를 이미드화시킨 PGI의 PEO/PGI 블렌드계는 상용성이 없음을 시사하고 있다고 볼 수 있다.

Fig. 1에서 보듯이, 블렌드의 T_g 변화거동이 없는 것과는 달리 용융온도가 약간 변하는 것을 관측할 수 있다. 본 연구에서는 용융온도의 변화를 아래 Hoffman-Weeks 식을¹⁶ 이용하여 평형용융온도 변화를 측정하였다 (Fig. 2).

$$T'_m = \frac{T_c}{\gamma} + \left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) T_m \quad (1)$$

여기서, T'_m 과 T_m 은 각각 실험적으로 얻은 용융온도와 블렌드의 평형용융온도이다. γ 는 초기 chain-folded lamella 두께와 마지막 chain-folded lamella 두께 사이에 비례하는 인자이다.

블렌드의 T_g 와 평형용융온도를 Table 1에 정리하였다. PGI의 함량이 증가할수록 블렌드의 T_m 이 70 °C (100 wt% PEO)~66.3 °C (20 wt% PEO)로 약 3.7 °C 감소하는 것을 관측할 수 있었다. 결정질 고분자와 비결정질 고분자 블렌드계가 상용성이 있는 경

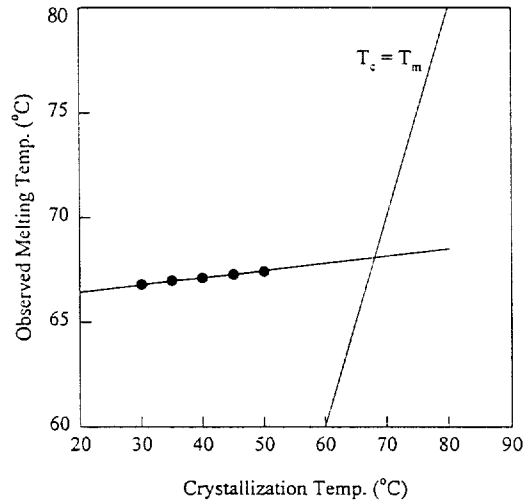


Figure 2. Observed melting temperature (T_c) as a function of crystallization temperature (T_m) for PEO/PGI(60 wt : 40 wt) blend.

Table 1. Glass Transition Temperatures of PGI and Equilibrium Melting Temperatures of PEO in PEO/PGI Blends

PEO/PGI ratio (wt%)	T_g of PGI in blend (°C)	T_m of PEO ^a (°C)
100/0	—	70.0
80/20	146.1	68.4
60/40	144.6	67.9
40/60	144.6	66.9
20/80	144.1	66.3
0/100	145.2	—

^a Equilibrium melting temperatures was calculated by Hoffman-Weeks plot

우, 결정질 고분자의 T_m 의 감소현상을 Nishi와 Wang은 수식화하여 보고한 바 있다.¹⁷ 그러나 PEO/PGI 블렌드계는 앞서 언급한 바와 같이 T_g 거동변화가 없는 것으로 미루어 보아 상용성이 없는 블렌드계임을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 Nishi와 Wang의 수식을 적용하지 않았다. Nylon/ABS와 같은 상용성이 없는 블렌드에서도 결정질 고분자 (nylon)의 용융온도 감소현상이 보고된 바 있다.¹⁸ 따라서 PEO/PGI 블렌드계내에서 용융온도 감소현상은 비결정질 고분자와의 상용성에 의한 것이 아니라 결정성 고분자의 결정크기가 비결정질 고분자인

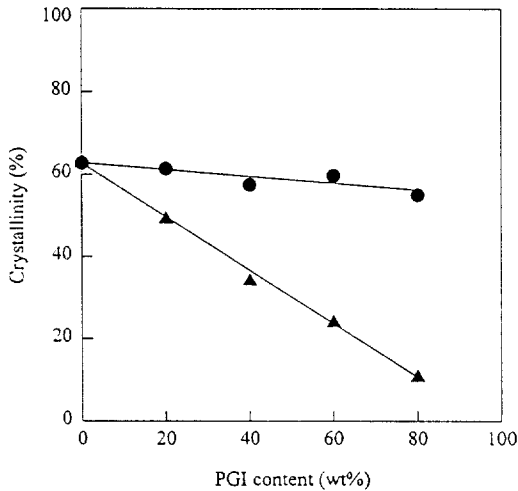


Figure 3. Crystallinity values of $\chi_c(\text{PEO})$ (●) and $\chi_c(\text{blend})$ (▲) for PEO/PGI blends.

PGI가 첨가됨으로 인해 상대적으로 작아져 일어나는 현상으로 생각된다.

블렌드내 PEO상의 결정화도와 블렌드의 결정화도는 아래식에 의해 계산하였다.

$$\chi_c(\text{PEO}) = \frac{\Delta H(\text{blend}) \times 100}{[\Delta H^*(\text{PEO}) \times \text{weight fraction of PEO}]} \quad (2)$$

$$\chi_c(\text{blend}) = \frac{\Delta H(\text{blend})}{\Delta H^*(\text{PEO})} \times 100 \quad (3)$$

여기서 $\Delta H^*(\text{PEO})$ 는 PEO 단결정 엔탈피로서 51 cal/g이며,¹⁹ $\Delta H(\text{blend})$ 는 실험적으로 구한 블렌드의 엔탈피값이다.

식 (2)와 (3)에 의해 계산되어진 두 가지 결정화도를 Fig. 3에 나타내었다. 만약 PEO와 PGI가 서로 상용성이 있다면, 블렌드의 결정화도는 PGI 함량이 증가함에 따라 'rule of mixture'에서 아래부분으로 이탈할 것이며, 블렌드내 PEO상의 결정화도 역시 PGI 함량이 증가할수록 감소할 것이다. 그러나 블렌드의 결정화도는 PGI의 함량에 비례하여 'rule of mixture'에 준하는 형태를 보여주고 있다. 또한 블렌드내 PEO상의 결정화도는 PGI 함량에 따라 급격히 감소하는 현상을 발견할 수 없었고 약간의 결정화도 감소(약 6.5%)만을 보여주고 있다. 이런 현상은 비

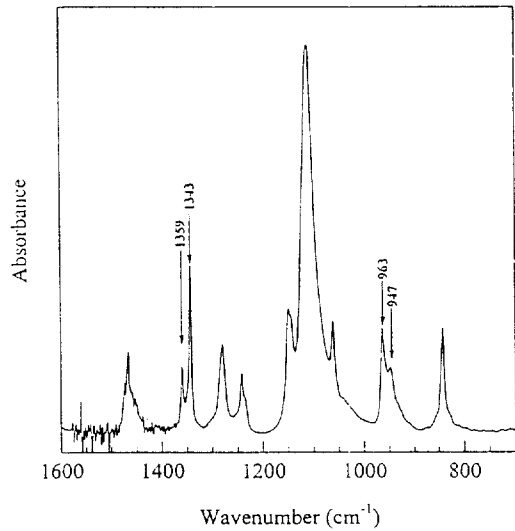


Figure 4. FT-IR spectrum between 700~1600 cm^{-1} of pure PEO.

상용성 블렌드계에서 흔히 일어나는 현상으로 PEO/PGI 블렌드계는 비상용성계임을 간접적으로 증명하고 있다.

블렌드의 상용성 여부를 판단하는 또다른 방법으로 FT-IR이 사용되어지고 있다.^{20,21} 단일고분자의 FT-IR 스펙트럼의 특성밴드(결정밴드, 관능기밴드 등)가 다른 고분자와 혼합되어, 2차결합에 의한 상용성이 존재한다면 특성밴드에 변화가 일어나 이러한 결과로 두 고분자간의 상용성을 확인할 수 있다. 순수한 PEO의 전형적인 결정conformation은 7/2 helix 구조를 가진다. Fig. 4는 순수한 PEO용액을 KBr 디스크에 떨어뜨린 후 상온에서 24시간 동안 건조시킨 순수한 PEO의 전형적인 FT-IR 스펙트럼을 보여주고 있다. 순수한 PEO에 대한 FT-IR 스펙트럼 특성밴드는 기존에 이미 잘 알려져 있다.: 1343 cm^{-1} 과 1359 cm^{-1} 에 나타나는 이중밴드는 CH_2 의 wagging motion에 의한 것이며, 948 cm^{-1} 과 964 cm^{-1} 밴드는 CH_2 rocking에 의한 것이다. 또 843 cm^{-1} 밴드는 CH_2 rocking과 C-O-C deformation에 의한 것으로 알려져 있다.²² 이와 같은 밴드들은 순수한 PEO의 결정상태의 특성을 나타내며 chain conformation 변화에 민감한 것으로 알려져 있다. 따라서 이들 특성밴드를 측정함으로써 PEO/PGI 블렌드의 상용성 여

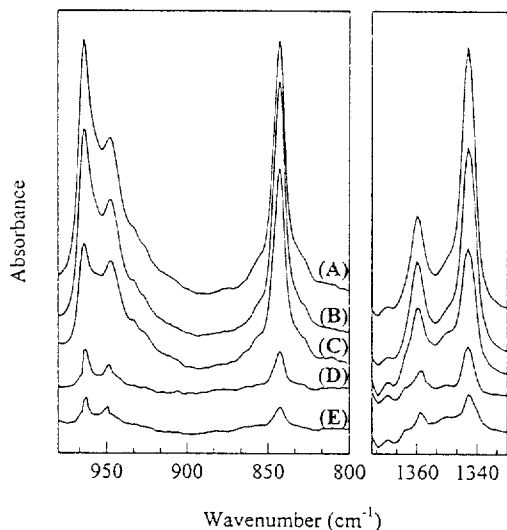


Figure 5. Scale expanded FT-IR spectra in the range of 1330~1375 cm^{-1} and 800~980 cm^{-1} for PEO/PGI (wt/wt) blends. (A) 100/0, (B) 80/20, (C) 60/40, (D) 40/60, (E) and 20/80.

부를 간접적으로 판단할 수 있다.

Fig. 5는 PEO/PGI 블렌드로부터 얻은 FT-IR 스펙트럼 ($1330\sim 1375\text{ cm}^{-1}$ 와 $800\sim 980\text{ cm}^{-1}$)을 보여주고 있다. 좌측 그림에서 보듯이, 948과 964 cm^{-1} 밴드는 PGI 함량이 40 wt% 까지 변화없이 뚜렷하게 보여주고 있으나, 60 wt% 이상의 스펙트럼은 미약한 밴드로서 보여주고 있다. 앞의 열분석을 통하여 PEO/PGI 블렌드계가 비상용성임을 감안한다면 PGI 함량이 60 wt% 이상에서 두 특성밴드가 미약한 것은 PEO/PGI 블렌드 (40:60)에서 연속상이 PEO상에서 PGI상으로 전환되어 상대적으로 블렌드내에 PEO상의 농도를 저하시켜 블렌드내 PEO의 결정밴드를 측정하는데 FT-IR 스펙트럼의 세기를 약화시키는 것으로 생각된다. 이런 현상은 Fig. 5에서도 같은 현상을 보여주고 있다.

이런 결과는 두 고분자간에 비상용성으로 인해 PEO/PGI 블렌드계내에서 PEO의 chain conformation 변화를 초래할만한 PGI 작용기의 인력이 존재하지 않기 때문이라고 할 수 있다.

Fig. 6은 PEO/PGI (80:20) 블렌드를 서로 다른 결정화온도 (T_m)에서 시간과 구정의 직경에 대한 전형적인 그림을 보여주고 있다. 그림에서 보듯이, 시

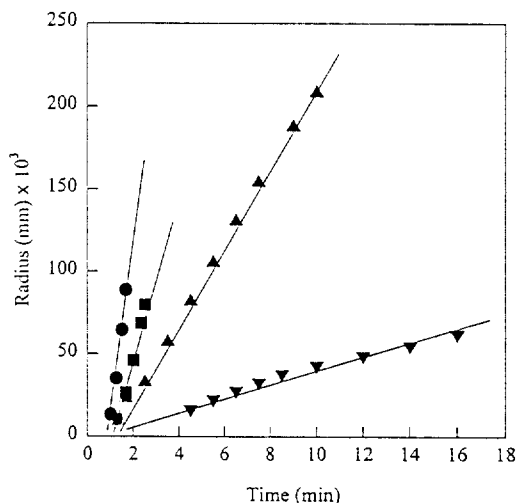


Figure 6. Radial growth of PEO spherulite versus crystallization time for PEO/PGI (80 wt : 20 wt) blend at different crystallization temperatures. ●: 50 °C, ■: 52 °C, ▲: 54 °C, and ▼: 56 °C.

간에 따라 측정된 구정의 직경을 직선으로 fitting하여 구정성장속도, $G = dR/dt$,를 구하였다.

만약 PEO/PGI 블렌드계가 상용성이 존재함으로서 블렌드내 PEO상의 구정성장속도가 용융상태에서 블렌드의 조성변화로 인하여 영향을 받는다면, PEO상의 구정성장속도는 PGI의 함량에 직접적으로 비례하여 시간에 따라 감소할 것이다. 그러나 본 PEO/PGI 블렌드계는 구정성장속도가 PGI 함량에 관계없이 시간에 따라 감소하지 않는 것이 관측되었다. 이러한 현상은 용융상태에서 PGI 분자는 PEO 분자와의 친화력보다는 자신끼리 친화력이 더 커서 상분리를 일으켜 PGI의 fibril이 성장하고 있는 PEO상의 구정 fibrils 사이에 끼여들어 구정성장을 방해하지 못하고 있는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 여러 조성하의 블렌드를 주어진 결정화온도에서 시간에 대한 구정직경을 보여주고 있다. 그림에서 보듯이, PGI의 함량이 60 wt%까지 증가하여도 구정성장속도를 나타내는 직선기울기가 큰 차이를 보이지 않고 있다. 이것은 앞의 Fig. 6의 설명과 같이 블렌드의 용융상태에서 PGI가 상분리로 인한 단일영역을 형성하여 PEO fibrils이 결정을 형성하는데 큰 영향을 받지 않는 것으로 생각된다.

순수한 PEO와 PEO/PGI 블렌드의 구정성장속도

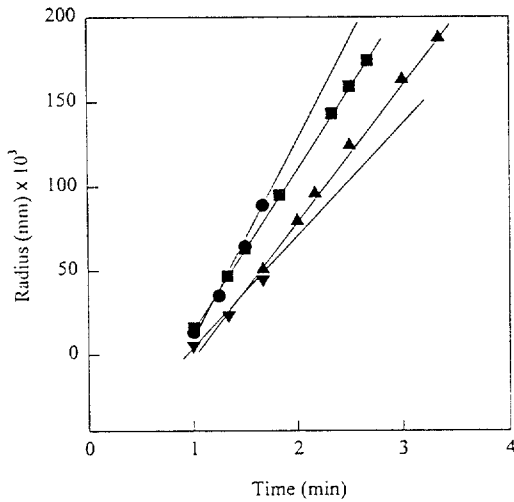


Figure 7. Radius of spherulites of PEO as a function of time at crystallization temperature of 50 °C for the following PEO/PGI(wt/wt) blend compositions. ● : 100/0, ■ : 80/20, ▲ : 60/40, and ▼ : 40/60.

를 온도의 함수로 Fig. 8에서 보여주고 있다. 그림에서 보듯이, PEO/PGI 블렌드는 결정화온도가 증가함에 따라 구정성장속도가 점차적으로 감소하는 것을 보여주며, 온도에 따른 구정성장속도 감소경향이 순수한 PEO 거동과 유사한 것을 볼 수 있다. 이런 결과는 순수한 PEO와 블렌드내에 있는 PEO상의 구정은 같은 메커니즘에 의해 성장하며, PGI가 PEO fibril이 결정을 형성하는데 속도론적으로 영향을 미치지 못함을 보여준다고 할 수 있다. PGI 함량이 증가하여도 블렌드내의 PEO상의 구정성장속도가 큰 차이가 나지 않고 있음을 Fig. 8에서 보여주고 있다. 이런 현상은 PEO/PGI 블렌드의 비상용성으로 인해 블렌드내에서 PEO상의 결정형성에 PGI의 영향이 거의 없는 것으로 생각된다.

일반적으로 상용성이 있는 블렌드계의 구정성장속도는 Turnbull-Fisher 식으로²³ 나타낼 수 있다. 하지만 PEO/PGI 블렌드계는 앞에서 언급한 바와 같이 비상용성 블렌드계이어서 더 이상 Turnbull-Fisher 식을 통한 분석을 행하지 않았다.

Fig. 9는 편광현미경을 통해 본 PEO/PGI 블렌드계내에서 PEO상의 구정을 보여주고 있다. 40 wt% PGI 함량까지 PEO상의 구정은 뚜렷하게 구정의 형태를 보여주고 있어 블렌드내에서 PEO상이 독자적

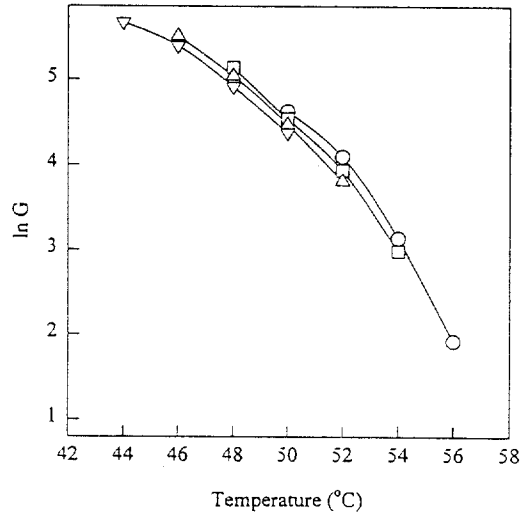


Figure 8. Growth rate of spherulites vs. crystallization temperature for PEO/PGI (wt/wt) blends at indicated composition. ○ : 100/0, □ : 80/20, △ : 60/40, and ▼ : 40/60.

으로 영역을 형성하고 그곳에서 fibril이 PEO결정을 형성하는 것으로 생각된다. 그러나 60 wt% 이상의 PGI 함량일 경우 PEO상의 구정은 선명하지 못하지만 어느 정도 구정의 형태를 보여주고 있다. 이런 결과는 앞서 분광학적 방법에서 언급한 바와 같이 연속상이 PEO에서 PGI로 전환되면서 상대적으로 블렌드내에 PEO상의 농도가 적어져 커다란 구정을 형성할만한 공간이 작아진 이유라고 생각된다.

결론

PEO와 PGI를 용액블렌딩방법에 의해 블렌드를 제조하여 열적, 분광학적, 편광현미경을 통한 방법으로 상용성을 조사하였다: i) 열분석을 통하여 블렌드의 T_g 변화가 없었으며 결정화도 역시 상용성 블렌드계에서 볼 수 있는 큰 변화는 없었다, ii) 분광학적 분석에서 PEO결정을 나타내는 스펙트럼 특성밴드가 블렌드 전조성에서 관측되어 PGI가 PEO결정형성에 방해되지 않고 있음을 알았다, iii) 또한 블렌드내 PGI가 존재하여도 PEO상의 구정성장속도에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다. 위의 세 가지 결과로 보아 PMMA를 이미드화시킨 PGI는

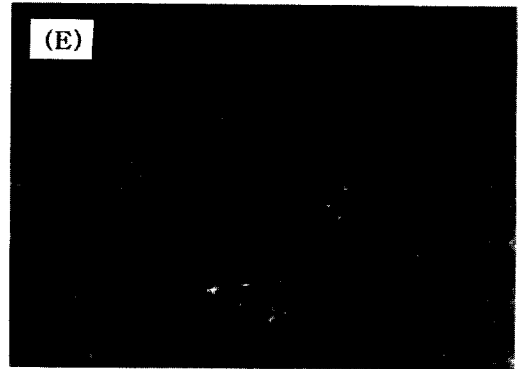
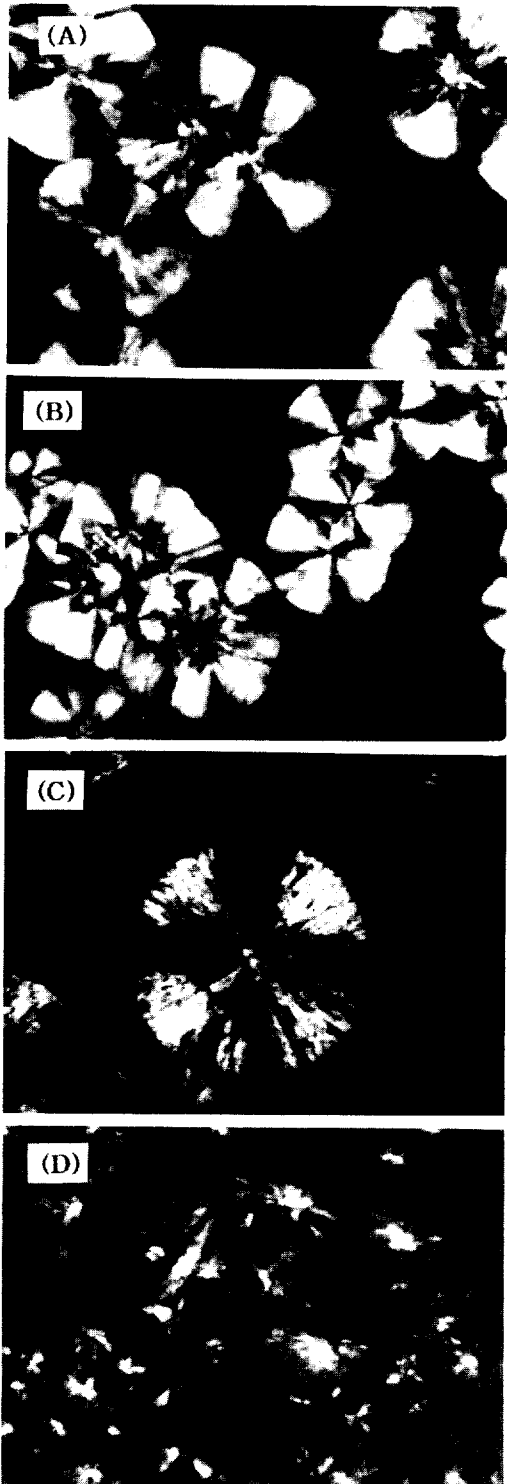


Figure 9. Optical micrographs (crossed polars) of PEO spherulites in PEO/PGI (wt/wt) blends ($T_c=51\text{ }^\circ\text{C}$). (A) 100/0, (B) 80:20, (C) 60:40 (D) 40:60, and (E) 20:80.

PMMA와 달리 PEO와 비상용성 블렌드계를 형성함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. T. Nishi and T. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
2. J. S. Noland, N. N. C. Hsu, R. Saxon, and J. M. Schmitt, *Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.*, **99**, 15 (1971).
3. T. K. Kwei, G. D. Patterson, and T. T. Wang, *Macromolecules*, **9**, 780 (1976).
4. J. V. Koleske and R. D. Lundberg, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **7**, 795 (1969).
5. L. M. Roveson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3607 (1973).
6. H. Ito, T. P. Russell, and G. D. Wignell, *Macromolecules*, **20**, 2213 (1987).
7. G. C. Alfonso and T. P. Russell, *Macromolecules*, **19**, 1143 (1986).
8. G. R. Rao, C. Castiglioni, M. Gussoni, G. Zerbi, and E. Martuscelli, *Polymer*, **26**, 811 (1985).
9. C. Silvestre, S. Cimmino, E. Martuscelli, F. E. Karasz, and W. J. Macknight, *Polymer*, **28**, 1190 (1987).
10. R. M. Kopchik, US Patent 4,246,374 (1981).
11. R. H. Weese and T. M. Yarnell, US Patent 4,217,424 (1980).
12. J. R. Patterson and C. M. Gruber, *J. of Vinyl Technology*, **30**, 158 (1988).
13. D. R. Paul, "Polymer Blend", vol. 2, chap. 12, Academ-

- ic Press, N.Y., 1978.
14. H. Younes and D. Cohn, *Eur. Polym. J.*, **24**, 765 (1988).
 15. S. A. Liberman, A. D. S. Gomes, and E. M. Macchi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2809 (1984).
 16. J. D. Hoffman and J. J. Weeks, *J. Res. NBS*, **66**, 13 (1962).
 17. T. Nishi and T. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
 18. Y. Aoki and M. Watanebe, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 878 (1992).
 19. S. H. Jeon and T. Ree, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1419 (1988).
 20. M. M. Coleman and P. C. Painter, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **20**, 255 (1984).
 21. M. M. Coleman and J. Zarian, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 837 (1979).
 22. E. Jhon, "Miscibility of the Crystalline and Amorphous Polymer Blends", Ph.D. thesis, KAIST (1990).
 23. D. Turnbull and J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **17**, 17 (1949).