

이중 블록 공중합체를 이용한 비상용성 고분자 접합면의 접착강도에 관한 연구

정연호 · 강두환 · 강호중[†]

기능성 고분자 신소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과
(1998년 6월 19일 접수)

Adhesion Strength of Immiscible Amorphous Polymer Interfaces with Diblock Copolymer

Youn Ho Jeong, Doo Whan Kang, and Ho-Jong Kang[†]

Center for Advanced Functional Polymers

Department of Polymer Sci. & Eng., Dankook University, Seoul 140-714, Korea

[†]e-mail : hjkang@ns.dankook.ac.kr

(Received June 19, 1998)

요약: PS-*b*-PMMA 이중 블록 공중합체가 표면 처리된 비상용성 무정형 고분자체인 polystyrene/poly(methyl methacrylate) (PS/PMMA)계의 접착조건에 따른 접착강도의 변화를 butt joint 실험을 통하여 살펴보았다. PS/PMMA계는 Flory-Huggins interaction parameter의 낮은 온도의존성으로 인하여 계면접착력에 대한 온도영향이 적음을 확인하였으며 압력을 올려도 접착강도가 증가하지 않는 임계압력이 존재함을 알 수 있었다. Entanglement 분자량 이상의 분자량을 가진 이중 블록 공중합체의 첨가 시 공중합체의 양쪽 분자쇄들이 각각 시편의 동종 고분자와 엉킴 구조를 형성함으로써 접착강도가 증가하였고 이중 블록 공중합체의 분자량이 작을수록 분자쇄의 빠른 확산에 의하여 단시간이내에 높은 접착강도에 도달하였다. 접착계면의 파단 시 PS의 표면에서는 응집 파괴현상이 일어남을 확인하였다.

ABSTRACT: Adhesion strength in the immiscible polystyrene/poly(methyl methacrylate) (PS/PMMA) interfaces treated with PS-*b*-PMMA diblock copolymer was measured as a function of processing conditions by butt joint tests. Welding temperature is not an important factor to control the adhesion strength because Flory-Huggins interaction parameter for this system has low temperature dependency. It was verified that there is a critical pressure to promote adhesion strength. As diblocks were segregated to each side, the adhesion strength increased rapidly due to the formation entanglements of diblock copolymer with each bulk polymer. Some cohesive failure of PS on the PMMA side was found by the fracture surface analysis of PS and PMMA.

Keywords: diblock copolymer, butt joint, adhesion strength, cohesive fracture.

서 론

고분자-고분자의 계면접착력은 고분자의 블렌딩 시 상용성의 증가와 고분자 welding 및 healing 공정의 접착력 증가를 위해서는 우선적으로 고려되어야 한다. 특히 비상용성 고분자-고분자 계면의 경우 계면 접착력은 각 고분자의 계면을 통하여 상호간의

entanglement에 좌우되며 이는 계면에 존재하는 고분자쇄의 수와 분자량 및 분자량 분포, 그리고 접촉계의 Flory-Huggins interaction parameter 등 많은 변수들에 의해 영향을 받게 된다.

최근 들어 비상용성 고분자-고분자 계면의 증가를 위하여 이들 계면 사이에 화학성 및 반응성 상용화제를 첨가하여 이들 상용화제가 계면접착력에 미치는

영향에 대한 연구가¹⁻⁷ 매우 활발하다. 특히 각 블록이 한쪽 계면의 단일중합체와 상용성을 가진 이중 블록 공중합체를 사용하는 방법은 그 동안 주된 연구대상이 되어왔다. 이 경우 이중 블록 공중합체의 사용에 의하여 계면장력이 감소되며 따라서 각 단일중합체 사이의 접착력을 증가시킨다. 하지만 비록 블록 공중합체가 계면장력을 감소시키더라도 각 단일중합체의 entanglement 분자량(M_e)보다 큰 분자량을 가진 블록 공중합체만이 효과적으로 기계적 강도를 증가시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.⁸

대부분의 이들 연구는 wedge cleavage,⁹ compact tension,¹⁰⁻¹² double cantilever beam과¹⁰⁻¹³ 같은 접착강도 측정방법에 의하여 수행되어 왔다. 본 연구에서 사용한 butt joint 방법은¹⁴ 실험적으로 얻어진 계면에서의 인장강도를 이론적으로 해석할 수 있는 방법이 없으며 실험상 파괴 현상이 계면에서 발생하지 않을 수도 있다는 문제점에 의하여 다른 측정방법에 비하여 등한시 되어져 왔다. 하지만 실제 산업현장에서 접합계면에 가해지는 힘은 인장력인 경우가 많고 따라서 접착강도로서 인장강도를 직접 측정하는 butt joint¹⁴ 측정방법의 중요성이 대두되고 있다.

본 연구에서는 이중 블록 공중합체로 계면이 처리된 비상용성 고분자계인 PS/PMMA 계면의 접착강도를 butt joint 방법을 사용하여 측정하고 이들 공중합체의 구조 및 접합조건이 접착강도에 미치는 영향에 대하여 확인하여 보았다.

실 험

시료 및 시편 제작. 본 실험에서는 미원유화의 PS GP-150 ($M_w=28.0 \times 10^4$, MWD=2.4)과 LG화학의 PMMA HI835S ($M_w=12.0 \times 10^4$, MWD=2.0)를 시편제조용 시료로 사용하였다. 시료는 rod형 테프론 다이를 설치한 Killion사의 25 mm single screw extruder를 통해 rod형으로 압출한 후 선반가공을 통해 길이 30 mm, 직경 10 mm의 봉상형 시편으로 가공하였다. 가공한 시편은 각 시료의 T_g 이상의 온도인 110 °C 및 120 °C의 진공 건조기 내에서 24시간동안 방치하여 압출 및 선반가공 시의 잔류응력을 제거하였다. PS-*b*-PMMA는 한국과학기술 연구원에서 음이온 중합으로 합성되었으며 대칭구조

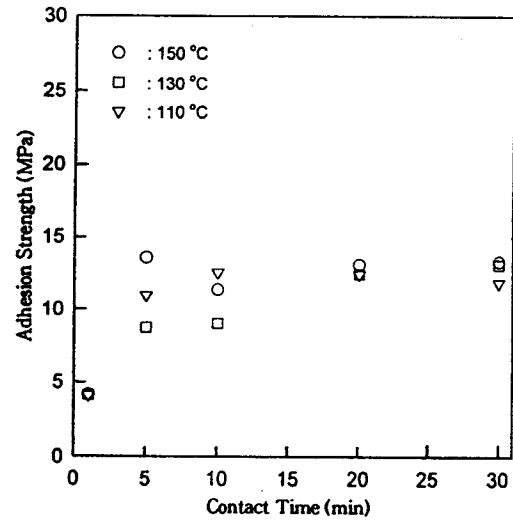
를 가진 분자량이 5.0×10^4 , 15.0×10^4 g/mol인 공중합체를 사용하였다. 이때 각각의 polydispersity는 1.04와 1.05였다.

실험 방법. 전보에서 사용된¹⁵ adhesion test cell을 영국 LLOYD사의 인장시험기 LR10K에 장착하여 접합 및 접착강도 측정실험을 수행하였다. 시편을 테스트셀 내에 넣은 후 1분간을 시편과 셀의 열적평형 도달시간으로 준 후, 일정압력을 가하여 정해진 압력이 시편에 가해지는 시간부터 접착시간으로 잡았다. PS-*b*-PMMA 이중 블록 공중합체는 톨루엔에 녹여 10wt%의 용액으로 제조하였고 용액을 PS시편의 표면에 마이크로 피펫을 사용하여 일정량 도포한 후 80 °C의 진공 건조기에서 2시간 이상 방치하여 용매를 완전히 제거하였다. 블록공중합체가 일정한 두께로 도포되지 못하는 문제점에 기하는 데이터의 부정확성을 줄이고자 반복실험을 수행하여 결과를 얻었다. 블록공중합체가 도포된 PS와 PMMA를 접착 온도, 압력, 접촉시간 및 공중합체의 양과 분자량 등의 가공조건에 변화를 주며 실험을 진행하였다. 각각의 조건 하에서 접착된 시편은 test cell에서 꺼낸 후 상온으로 완전히 냉각시킨 후 시편을 인장시험 grip에 고정시켜 상온하 인장시험을 통하여 인장강도를 측정하였다. 측정기준은 rod형 물질의 접착강도 측정방법인 ASTM D2095를 사용하였고 butt joint 실험의 측정값의 재현성확보 등 문제점을 최소화하기 위하여 반복실험을 통해 측정값의 정확성 및 반복성을 확인하였으며 10 mm/min의 인장속도로 접착강도를 측정하였다.

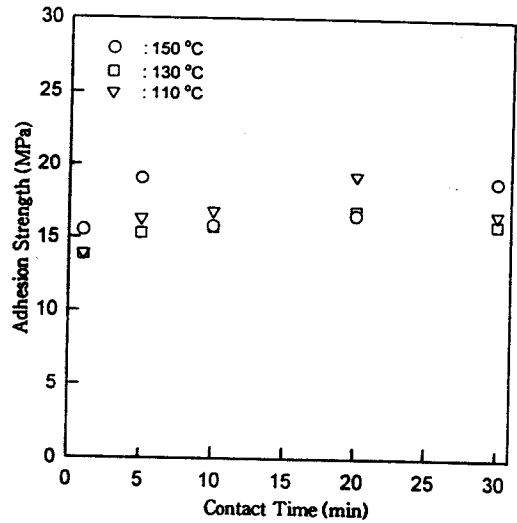
주사전자현미경 (SEM) MODEL JSM-5200을 사용하여 $\times 75 \sim \times 5000$ 의 배율로 각 실험조건에 따라 처리된 시편의 표면 및 접착 후에 파괴된 계면의 표면을 분석하였다.

결과 및 고찰

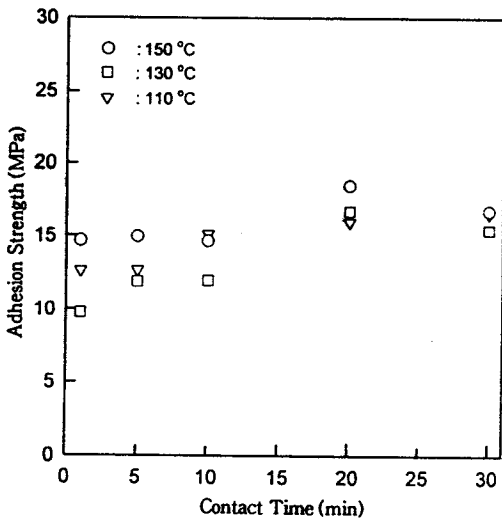
PS/PMMA계의 접착강도 변화. Fig. 1은 비상용성 고분자인 PS와 PMMA 그리고 PS-*b*-PMMA로 표면 처리된 PS와 PMMA를 5 MPa의 압력으로 유리전이온도이상의 각 온도에서 welding시킨 경우 접착온도가 접착강도에 미치는 영향을 나타낸다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 접착강도는 기존의 동중



(a)



(b)



(c)

Figure 1. Effect of molecular weight of PS-*b*-PMMA diblock copolymer on the adhesion strength of PS/PMMA interfaces. (a) without copolymer, (b) with copolymer having $M_w = 5.0 \times 10^4$, and (c) with copolymer having $M_w = 15.0 \times 10^4$.

고분자계의¹⁵ 실험에서 보여진 PS/PS계인 경우, 105 °C에서 약 16 MPa정도의 접착강도에서 평형에 도달한 결과에 비해 상대적으로 낮은값을 나타냄을 알 수 있으며, 이는 비상용성 고분자계에서는 계면에서 각 고분자쇄간의 확산현상이 거의 일어나지 않기

때문으로 사료된다. 또한 각 온도에서 접촉 초기에 강도의 증가를 보이며 시간이 경과함에 따라 거의 평형상태를 유지함을 볼 수 있다. 특히 110 °C에서 150 °C까지 온도가 증가함에 따른 평형상태에서의 접착강도의 변화가 크게 나타나지 않는다. 이러한 경향은 비상용성 고분자계에서 계면이 평형상태가 될 때 파괴 에너지의 Flory-Huggins interaction parameter (χ) 의존성으로¹⁶ 설명할 수 있다. 평형상태에서 파괴 에너지는 $1/\chi$ 에 비례한다. χ 는 보통 온도 (T)의 함수로 PS/PMMA에서는¹⁷ 아래와 같이 나타내어진다.

$$\chi = A/T + B = 3.902/T + 0.0284$$

이 식에서 보는 바와 같이 PS/PMMA계에 대한 χ 는 A 값이 작기 때문에 파단강도는 매우 낮은 온도 의존성을 보임을 알 수 있다.

Fig. 2는 접착된 PS와PMMA계의 인장시험 시 파괴가 일어난 계면 각각의 표면의 주사전자현미경 사진이다. PS의 표면인 Fig. 2(a)에서는 bulk 고분자 내에서 응집파괴 (cohesive failure)가 일어난 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 본 실험조건 하에서 PMMA표면에서는 나타나지 않으며 Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 PS의 파괴된 입자를 자세히 관찰하기 위해 PMMA의 표면을 고배율로 확대한 사진에서는 PS의 파괴된 입자가 미끄러지는 것처럼 묻어있

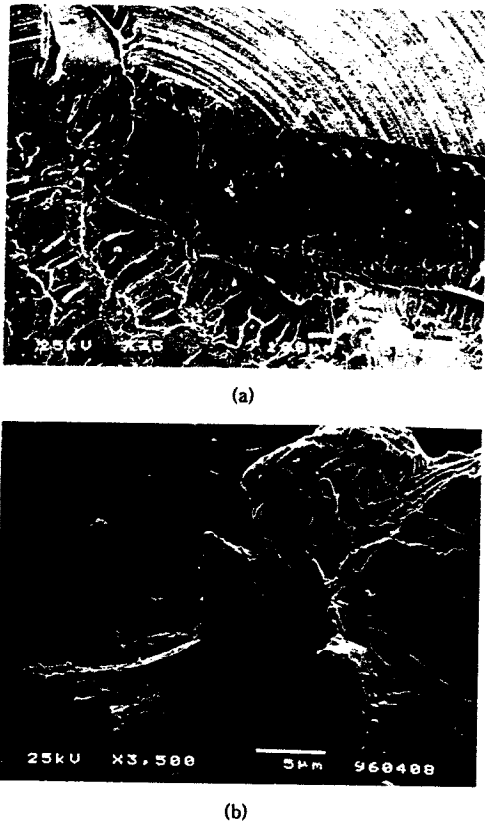


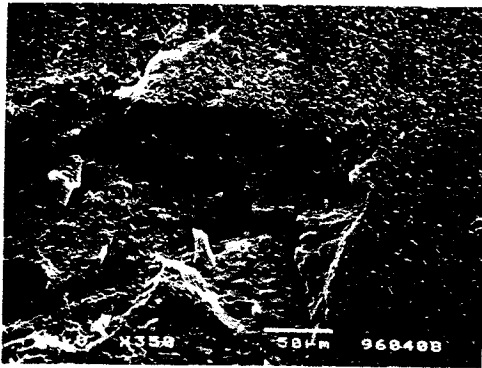
Figure 2. SEM micrographs of fracture surface of PS/PMMA interfaces. Welding conditions: 130 °C-5 MPa-5 min. (a) PS side and (b) PMMA side.

음을 볼 수 있었다. 또한 이 입자가 polystyrene이라는 것을 증명하기 위해 이 PMMA시편을 PS만의 선택적 용매인 cyclohexane 속에 넣어 교반시킨 후 다시 촬영하였다. 이 결과 표면에 붙어있던 입자가 사라진 것을 확인하였고 따라서 이 붙어있는 입자는 polystyrene임을 알 수 있었다. 이러한 현상은 “stick-slip” 현상이라¹⁶ 하며 기존의 많은 연구에서도 동일한 현상이 발생되었다. Willett과 Wool은^{16,18} 응집파괴의 발생은 entanglement 밀도와 상관관계가 있다고 하였으며 낮은 entanglement 밀도를 가진 고분자는 항상 응집파괴를 경험하며 계면의 커다란 변형을 보인다고 하였다. 그리고 Robertson은¹⁹ 용매에 의해 결합된 PS/PMMA계면의 연구에서 craze가 우선적으로 PS 내에서 발생함을 확인하였으며 “좋은 molecule의 접촉”은 crazing에 대한 저항능력을

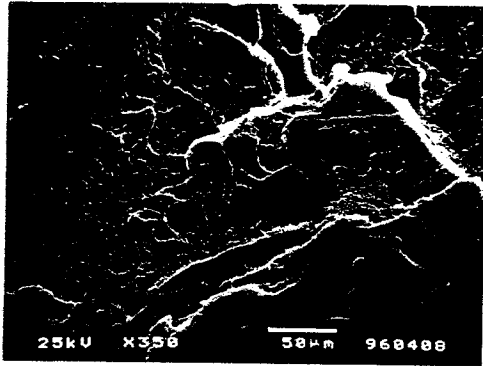
bulk물질과 동일한 수준으로 얻을 수 있다고 하였다. 본 연구결과도 이와 유사한 이유로 설명될 수 있을 것으로 생각된다.

비상용성 고분자계인 PS/PMMA계의 접착력을 증가시키기 위해 PS-*b*-PMMA 이중 블록 공중합체를 사용하였다. 계면의 접착력이 증가되기 위해서는 사용 공중합체가 entanglement 분자량, M_e 사이의 평균 분자량보다 큰 block 분자량을 가지고 있어야 한다.⁸ Ferry의²⁰ 보고에 의하면 PS와 PMMA의 M_e 는 각각 18.1×10^3 과 10×10^3 으로 나와있다. 따라서 본 실험에서는 접착강도의 증가에 효과가 있을 것으로 사료되는 분자량 5.0×10^4 과 15.0×10^4 의 블록 공중합체를 사용하였다. Fig. 1(b)는 비상용성 고분자계인 PS/PMMA계의 계면에 분자량 5.0×10^4 인 블록 공중합체를 첨가한 경우에 각 온도에서의 접착강도의 변화를 나타낸 것이다. 전반적으로 공중합체를 첨가하지 않은 경우보다 높은 접착강도를 나타내고 있다. 이러한 결과는 계면에 존재하는 블록 공중합체가 계면에서 각각의 단일중합체의 동종 분자쇄들과 엉킴구조를 형성함으로써 인한 결과이다. 그리고 접착강도는 접촉시간 5분 이내에 빠르게 증가하며 그 이후 강도는 더 이상 증가하지 않고 평형상태가 됨을 알 수 있다. Fig. 1(c)는 분자량 15.0×10^4 인 블록 공중합체를 첨가한 경우의 접착강도를 나타낸 것으로서 공중합체를 첨가한 경우 접착강도는 증가하나 접촉초기에는 분자량 5.0×10^4 에 비해 낮음을 알 수 있다. 이러한 이유는 공중합체의 분자량이 큼으로 인하여 확산속도가 분자량이 5.0×10^4 인 공중합체를 사용하는 것에 비하여 상대적으로 느려 계면을 통하여 다른 분자쇄로의 엉킴구조 형성이 느리기 때문으로 생각된다. 그러나 저분자량 사용에서와 마찬가지로 접촉시간이 경과함에 따라 접착강도는 평형상태에 도달함을 알 수 있다. 또한 Fig. 1(b)와 Fig. 1(c)에서 보는 바와 같이 공중합체를 사용하지 않은 PS/PMMA 비상용성 계면의 접착 시와 마찬가지로 공중합체를 첨가한 경우에도 접착강도의 온도의존성은 나타나지 않는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 분자량 15.0×10^4 인 블록 공중합체를 계면에 첨가하여 접착시킨 후 인장실험 후의 파괴가 발생한 표면의 주사전자현미경 사진이다. Fig. 2에서와 마찬가지로 PS의 표면에서 응집파괴가 발생하였으며



(a)



(b)

Figure 3. SEM micrographs of fracture surface of PS/PMMA interfaces having PS-*b*-PMMA diblock copolymer ($M_w = 15 \times 10^4$). Welding conditions: 130 °C-5 MPa-5 min. (a) PS side and (b) PMMA side.

PMMA의 표면에는 PS의 부분으로 보이는 입자가 붙어있음을 확인할 수 있었다. 그리고 블록 공중합체를 계면에 첨가하지 않는 PS/PMMA 계면에 비하여 용집 파괴 현상이 증가되고 있음을 알 수 있고 이는 계면을 통과한 각 고분자쇄의 엉킴구조형성의 증가에 기인된 현상으로 설명할 수 있다.

가공조건에 따른 PS/PMMA 계면의 접착강도의 변화. Fig. 4는 PS/PMMA계의 welding 시의 압력 변화에 따른 접착강도를 나타낸 것이다. 압력의 증가에 따른 접착강도의 증가현상은 나타나지 않는다. 두 계면이 완전히 밀착될 수 있는 최소 압력이 접착 시 요구되며 그 이상의 압력은 접착력을 증가시키는 변수로 작용하지 않음을 알 수 있다. 이로서 계면에 가해지는 압력이 계면에 존재하는 분자 세그먼트

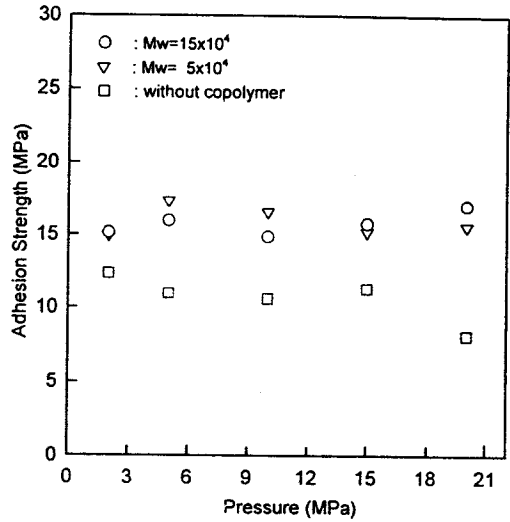


Figure 4. Effect of pressure on the adhesion strength of PS/PMMA interfaces. Contact time and temperature are 10 min, 110 °C, respectively.

(chain segments)들의 확산성을 촉진시켜 엉킴구조의 형성을 촉진시키는 촉진제역할을 한다는 가정은 잘못된 것임을 알 수 있다. 그림에도 알 수 있듯이 블록 공중합체를 첨가한 경우에도 블록 공중합체의 첨가에 따른 접착강도의 증가는 확인할 수 있으나 압력변화가 접착강도에 미치는 영향은 역시 나타나지 않음을 알 수 있다.

Fig. 5는 계면에 도포한 이중 블록 공중합체/톨루엔 용액의 양에 따른 접착강도의 변화를 나타낸 것이다. 용액의 양을 달리하여 표면에 도포한 후 용매를 진공오븐에서 완전히 증발시킨 다음 welding시킨 것으로 이때의 welding조건은 5 MPa의 압력을 10분 동안 가해주었다. 본 실험에서는 확산속도가 빠른 분자량 5.0×10^4 의 이중 블록 공중합체를 사용하였다. 그림에서 보는 바와 같이 계면에 도포한 용액의 양이 증가할수록 즉 공중합체의 양이 증가할수록 접착강도가 증가하나 $6 \mu\text{L}$ 이상을 도포한 경우부터는 평형상태에 도달하여 더 이상 증가하지 않음을 볼 수 있다. 이 때 계산한 공중합체의 두께는 $7.64 \mu\text{m}$ 이었다.

Fig. 6과 Fig. 7은 PS/PMMA 계면에 첨가된 블록 공중합체의 용액을 용매를 증발시키지 않고 그대로 접착시킨 경우, 용매에 의한 PMMA의 표면 가소화 현상이 공중합체의 확산에 미치는 영향을 보여주

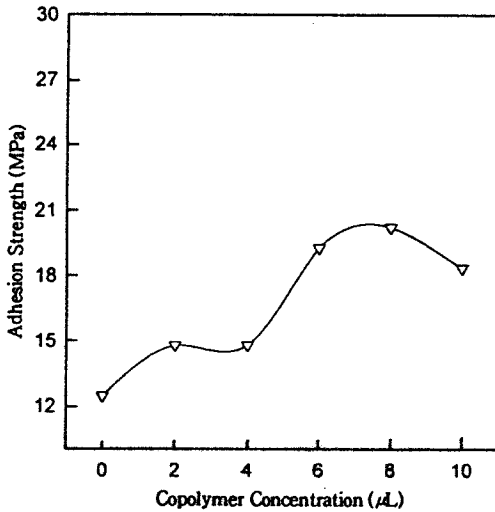
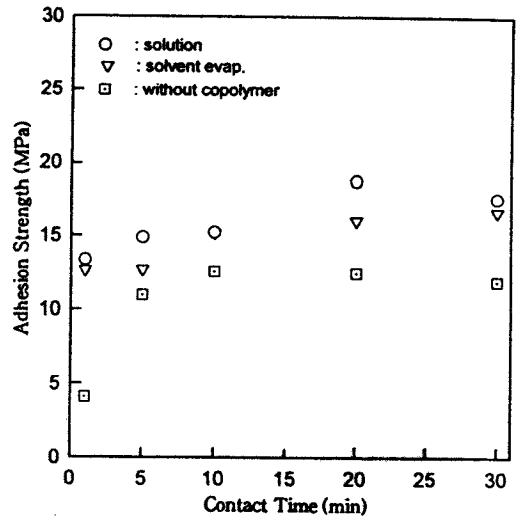
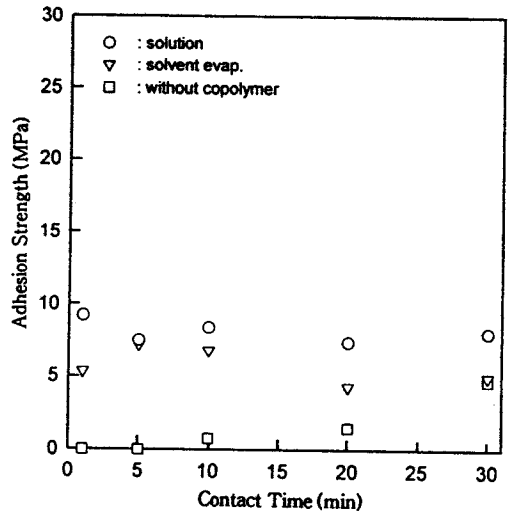


Figure 5. The change of adhesion strength of PS/PMMA interface by the amount of PS-*b*-PMMA diblock copolymer ($M_w=5 \times 10^4$). Contact time, pressure and temperature are 10 min, 5 MPa 110 °C, respectively.

고 있다. Fig. 6은 분자량이 15.0×10^4 인 공중합체의 접착강도 변화를 나타낸다. Fig. 6(a)의 110 °C에서의 결과를 보면 접착강도는 공중합체의 첨가 없이 접착시킨 경우보다는 증가하나 용액상태로 접착한 경우, 용매를 제거하고 표면에 공중합체만 남기고 접착시킨 경우와 접착강도 면에서 별 차이가 나타나지 않는다. 이러한 이유는 접착온도가 톨루엔의 비등온도 이상이고 시편의 접착 시 가해지는 응력의 증가로 인해 톨루엔이 시편외부로 증발되고 따라서 용매의 효과보다는 분자쇄의 유동성에 더 기인하기 때문으로 생각된다. Fig. 6(b)는 PMMA의 유리전이온도보다 낮은 100 °C에서 실험한 결과이다. 보는 바와 같이 110 °C보다 낮은 접착강도를 보이며 용액상으로 접착시킨 경우 뚜렷하게 증가되는 경향은 보이지 않는다. 즉 분자량이 큰 이종 블록 공중합체의 사용 시 용매에 의한 표면 가소화가 접착강도에는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. Fig. 7은 동일한 조건으로 분자량 5.0×10^4 인 블록 공중합체를 접착시킨 경우이다. 110 °C의 경우 분자량 15.0×10^4 과 별 차이가 없이 유사한 경향을 나타낸다. 그러나 100 °C의 경우에 공중합체를 용액상으로 접착시킨 경우의 접착강도가 용매를 제거한 경우에 비해 뚜렷하게 증가함



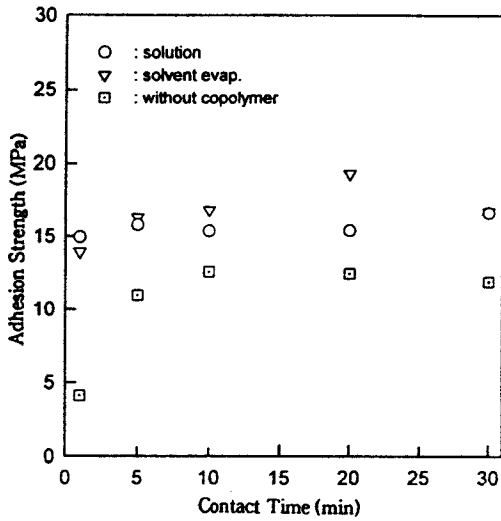
(a)



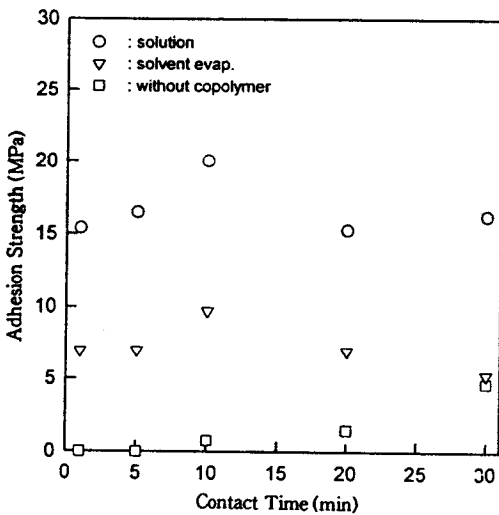
(b)

Figure 6. Effect of solvent residue of PS-*b*-PMMA diblock copolymer ($M_w=15.0 \times 10^4$) solution on adhesion strength of PS/PMMA interface at (a) 110 °C and (b) 100 °C. Contact pressure is 5 MPa.

을 알 수 있다. 이러한 결과는 용매의 비등점보다 낮은 100 °C에서 용매에 의해 가소화된 표면에서 분자량이 15.0×10^4 인 공중합체를 사용한 경우와 비교하여 분자쇄의 빠른 확산성으로 인하여 보다 많은 분자쇄들이 엉킴구조를 형성하게 되고 이와 아울러 표면의 가소화에 의한 표면의 거칠침 정도의 증가는 두 계면



(a)



(b)

Figure 7. Effect of solvent residue of PS-*b*-PMMA diblock copolymer ($M_w = 5.0 \times 10^4$) solution on adhesion strength of PS/PMMA interface at (a) 110 °C and (b) 100 °C. Contact pressure is 5 MPa.

의 접촉면적을 증가시켜 많은 수의 분자 세그먼트들이 엉킴구조를 형성할 수 있기 때문인 것으로 사료된다.

결론

이중 블록 공중합체로 계면 처리된 비상용성 고분

자계인 PS/PMMA 계면의 접착강도를 butt joint 방법을 사용하여 측정하고 이들 공중합체 및 접합조건이 접착강도에 미치는 영향에 대하여 확인하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PS/PMMA계는 Flory-Huggins interaction parameter의 낮은 온도의존성으로 인하여 온도증가에 따른 접착력의 변화가 적으며 또한 임계압력이상에서 더 이상의 압력의 증가는 접착강도에 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다.

2. 접착된 계면의 파단 시 PS의 표면에서 응집 파괴 현상이 발견되었으며 이러한 응집파괴현상은 이중 블록 공중합체가 첨가된 PS/PMMA 계면에서 더 두드러짐을 알 수 있었다.

3. 각 고분자의 entanglement 분자량 이상의 분자량을 가진 공중합체는 계면에서 각각의 세그먼트가 동종의 bulk 고분자 속으로 확산, 엉킴구조를 형성함으로써 접착강도가 증가되고 특히 저분자량 공중합체의 경우 빠른 확산에 의해 임계 접착강도에 빨리 도달함을 확인할 수 있었다.

4. 사용 용매가 접착강도에 미치는 영향은 공중합체의 분자량이 작은 경우 용매의 가소화에 의한 접촉면적의 증가와 빠른 분자쇄의 확산속도에 의하여 접착강도가 증가됨을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구에 사용된 PS-*b*-PMMA 공중합체를 만들어 주신 한국과학기술연구원 김정안 박사님께 감사드립니다.

참고 문헌

1. H. R. Brown, K. Char, and V. R. Deline, *Macromolecules*, **26**, 4155 (1993).
2. K. R. Shull, K. I. Winey, E. L. Thomas, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **24**, 2748 (1991).
3. C. Creton, E. J. Kramer, and G. Hadziioannou, *Macromolecules*, **24**, 1846 (1991).
4. S. Koizumi, H. Hasegawa, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **23**, 2955 (1990).
5. K. Cho, H. R. Brown, and D. C. Miller, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **28**, 1699 (1990).
6. C. Scott and C. Macosko, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **32**, 205 (1994).

7. Y. Lee and K. Char, *Macromolecules*, **27**, 2603 (1994).
8. C. Creton and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **25**, 3075 (1992).
9. K. M. O' Connor and R. P. Wool, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **30**, 389 (1985).
10. K. Jud, H. H. Kausch, and J. G. Williams, *J. Mater. Sci.*, **16**, 204 (1981).
11. R. P. Wool and K. M. O'Connor, *J. Appl. Phys.*, **52**, 5953 (1981).
12. R. P. Wool, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 307 (1983).
13. R. P. Wool, B. L. Yuan, and O. J. McGarel, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1340 (1989).
14. ASTM Glossary of ASTM Definition, 2nd Ed., Philadelphia, 1973.
15. Y. H. Jeong, D. W. Kang, and H. J. Kang, *Polymer (Korea)*, **21**, 755 (1997).
16. J. L. Willett and R. P. Wool, *Macromolecules*, **26**, 5336 (1993).
17. T. P. Russell, A. Menelle, W. A. Hamilton, G. S. Smith, S. K. Satija, and C. F. Majkrzak, *Macromolecules*, **24**, 5721 (1991).
18. K. L. Foster and R. P. Wool, *Macromolecules*, **24**, 1397 (1991).
19. R. E. Robertson, *J. Adhesion*, **4**, 1 (1972).
20. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd ed., Wiley, New York, 1980.