

반응압출의 가공조건에 의한 비상용성 ABS/PPO 블렌드의 충격강도

이창희 · 이상근 · 강성우* · 윤승희* · 김정호* · 최순자†

인하대학교 화학공학과 고분자 공학연구소, *(주)금호 케미칼 R&D센터

(1998년 8월 20일 접수)

Impact Strength of Immiscible ABS/PPO Blend by Various Process Conditions of Reaction Extrusion

Chang-Hee Lee, Sang-Geun Lee, Sungwoo Kang*, Seunghye Yun*, Jung Ho Kim*, and Soonja Choe†

Department of Chemical Eng., Research Institute of Polymer Science and Eng.,

Inha University, Inchon 402-751, Korea

*R&D Center, Kumho Chemicals. Inc., Ichon, Kyung-Gi-Do

†e-mail : sjchoe@dragon.inha.ac.kr

(Received August 20, 1998)

요약: 비상용성 ABS/PPO 블렌드를 상용화제를 사용한 반응압출에 의해 열변형 온도 및 충격강도를 향상시켰다. 가공조건으로는 ABS와 PPO 두 물질에 의한 단순 mixing, ABS, PPO, 상용화제 및 maleic anhydride (MA)로 반응시킨 동시 mixing (A-series로 명시), 그리고 MA로 개질된 PPO에 ABS와 상용화제로 반응시킨 순차적 mixing(B-series로 명시)의 세 가지이다. 사용된 ABS는 아크릴로니트릴, 스티렌 및 부타디엔(BR)의 조성에 따라 ABS-1, ABS-2, ABS-3, ABS-4로 나누었다. 반응조건에 따른 충격강도는 단순 mixing보다는 동시 mixing이, 또 동시보다는 순차적 mixing이 더 높게 나타났다. 이로써 반응압출로 가공될 때, ABS와 상용화제 사이에는 상용성이, MA로 개질된 PPO와 상용화제 사이에는 반응성이 존재하는 메카니즘을 설계할 수 있다. 전체적으로 상용화제(2) 10 wt%와 MA 1 wt%가 함유된 ABS-3B/PPO=50/50이 가장 높은 충격강도(47 kg·cm/cm)와 열변형 온도(110 °C)를 보였으며, 60/40이 다음으로 높았다. 이는 ABS-3에 함유된 agglomerated 고무상이 상용화제와 반응압출시 반응성을 향상시킨 것으로 여겨진다.

ABSTRACT: Enhancement of heat deflection temperature (HDT) and impact strength has been investigated due to the various processing conditions of reaction extrusion. Three processing methods employed were ; the simple mixing of ABS and PPO : the simultaneous mixing of ABS, PPO, compatibilizer and maleic anhydride (called A-series) : the step-wise mixing of the mixtures of ABS, compatibilizer, and the MA-modified PPO (called B-series). The ABS materials which were comprised from acrylonitrile, styrene and butadiene rubber, were divided into four different sorts according to the contents of each component, named as ABS-1, ABS-2, ABS-3 and ABS-4. The ABS-3B/PPO blend prepared by the step-wise mixing showed the highest impact strength. The proposed reaction mechanism was existence of the compatibility between ABS and the compatibilizer, and the reactivity between the MA-modified PPO and the compatibilizer. The highest impact strength (47 kg·cm/cm) and HDT(110 °C) were obtained in ABS-3B/PPO at 50/50 in the presence of 10 wt% compatibilizer(2) and 1 wt% MA, and 60/40 was the next. The agglomerated rubber shape in ABS-3 was believed to enhance the reactivity between the compatibilized ABS and the MA-modified PPO.

Keywords: reaction extrusion, impact strength, heat deflection temperature, ABS terpolymer, PPO(poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)).

서 론

세계적으로 고기능성 플라스틱의 개발이 요구되고 있는데 비하여 새로운 물질을 합성하는데 소요되는 많은 개발비의 부담보다는 상용성 고분자 블렌드 시스템을 찾거나 압출기를 이용하여 비상용성 폴리머를 서로 그래프트 시키거나 상용화제를 이용하여 상용성을 증가시켜 내열성 및 기계적 특성을 향상시킨 고기능성 폴리머를 만드는 기술개발이 활발해지고 있다. 이들 중의 한 예가 ABS/PC 시스템으로 현재 인조 대리석의 용도로 상용화된 재료로 사용되고 있다.¹⁻³

반응압출에 의한 acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer (ABS)/poly 2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide (PPO) 수지 개발은 비상용성인 ABS와 PPO를 압출기 내에서 그래프트 반응시켜 현재 널리 쓰이고 있는 Noryl 수지 (MPPO 또는 HIPS/PPO라고도 불림)를 대체할 수 있는 가능성이 있다. PS/PPO 블렌드에 대한 연구는 20여년동안 많은 사람에게 의해 기초 학문적인 측면은 물론 응용 분야까지도 연구되어 왔다.⁴⁻⁷ ABS/PPO 시스템 개발의 가장 큰 장점은 Noryl 수지가 갖고 있는 단점, 즉 낮은 충격강도를 ABS로 보완하면서 PPO를 이용하여 ABS의 단점인 낮은 열변형 온도를 높일 수 있다는 것이다. 이들 두 물질의 장점을 이용하여 단점을 보완할 수는 있으나 ABS와 PPO가 비상용성이므로 상용화제를 찾는 것이 또 다른 관건이다. 또한 ABS/PPO의 개발이 성공적이라면 Noryl에 비해 경제적으로 상당한 파급 효과를 가져올 수도 있다.

그러므로 본 연구에서는 기존의 MPPO (HIPS/PPO 블렌드)수지보다 충격강도, 경도 등 기계적 물성과 내열성 (heat deflection temperature : HDT) 등을 향상시킨 ABS/PPO 수지를 반응성 상용화제와 maleic anhydride (MA)를 이용한 반응압출 (REX) 공정으로 반응조건에 따른 ABS/PPO 블렌드의 물성변화를 측정하고 특히 이들의 열변형 온도와 충격강도 측면에서의 시너지 효과에 관하여 논할 것이다.

실 험

사용한 물질, 고충격 및 고내열성을 갖춘 ABS/

PPO 시스템을 찾기 위하여 사용한 네가지 ABS의 이름과 이들의 조성비가 Table 1에 묘사되어 있다. 또한 이들의 인장강도, 열변형 온도, 용융지수, 및 충격강도도 이 Table에 함께 기록되어 있다. ABS는 (주)금호 케미칼의 제품이며 편의상 이들 시료의 이름을 ABS에 1, 2, 3 및 4를 붙였으며 1에서 4로 갈수록 부타디엔의 함량이 많음을 보이고 있다. 특히 ABS-2와 ABS-3은 구성물인 아크릴로 나이트릴 (AN), 스티렌 모노머 (SM) 및 부타디엔 고무(BR)의 조성비가 같은데 비해 butadiene rubber의 morphology가 각각 bimodal과 agglomerated type으로 서로 달라서 PPO와 반응 블렌딩을 하였을 때 중요한 차이점을 주고 있다. 이 두가지 ABS의 morphology가 TEM (transmission electron microscopy)에 의해 조사되었으며, Fig. 1에 잘 비교되어 있다. 사용한 PPO 수지는 일본 Asahi Chemical의 X-0101을 사용하였으며, $M_n=8934$, $M_w=21895$ 로 polydispersity (분산도)가 약 2.45이다. X-0101의 물성치도 Table 1의 하단에 열거되어 있다.

반응성 상용화제로 쓴 물질은 SM과 AN의 copolymer에 glycidyl methyl methacrylate (GMA)를 modify시킨 terpolymer이다. 이 상용화제는 (주)금호 케미칼에서 직접 과상중합 방법으로 제조하였으며 합성한 상용화제는 분자량 170000~180000, 분산도가 2.5, 그리고 T_g 가 100~110 °C로 측정되는 물질이다. 상용화제를 합성할 때 사용된 GMA (CAS 등

Table 1. Characteristics of the Used Chemicals

sample	content (wt%)	tensile strength (MPa)	heat deflection temp.(°C)	melt index (200 °C, 21.6kg)	impact strength (kg·cm/cm)
ABS-1	AN: 20, SM: 60 BR: 20	480	85	50	18
ABS-2	AN: 15, SM: 45 BR: 40 (bimodal BR)	360	75	15	22
ABS-3	AN: 15, SM: 45 BR: 40 (agglomerated BR)	350	77	9	23
ABS-4	AN: 15, SM: 35 BR: 50	320	73	6	27
PPO	Asahi Chem. X-0101	840	145	0.52	5

AN: Acrylonitrile, BR: Butadiene Rubber, SM: Styrene monomer.

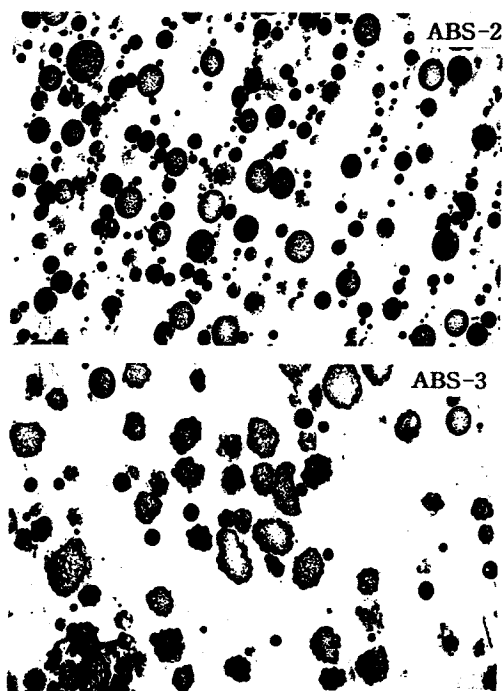
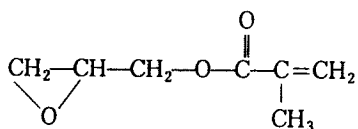


Figure 1. Comparison of phase morphology of butadiene rubber in ABS-2 and ABS-3 by TEM.

특번호 106-91-2)는 무색의 액체로서 분자량 142, 비중은 1.074, 순도 95%로 다음의 화학구조를 갖고 있다.



상용화제는 합성할 때 GMA의 함량을 달리하여 GMA 함량이 2 wt% 함유된 시료를 상용화제(2)라 부르고, GMA가 10 wt% 함유된 terpolymer 상용화제를 상용화제(10)으로 불렀다.

가공할 때 사용한 반응 압출기는 Haake Rheocord Fisions 9000과 W&P ZSK-25 이축 압출기를 사용하였으며, 단축 압출기를 사용할 경우 나카다니 32φ 압출기를 사용하였다(단순 혼합에 두 가지 압출기를 사용하여 HDT와 충격강도를 비교함). 압출기의 반응조건은 270 °C와 70 rpm이었다. 아래에 열거한 세가지 방법으로 반응압출에 의한 시료를

제조하였다. 먼저 ABS와 PPO를 블렌드 조성별로 넣어 혼합시켰는데 두 가지 순수 고분자 이외에는 아무것도 첨가하지 않아 이를 단순 블렌딩이라 불렀다. 두번째로 같은 mixer를 이용하여 모든 시료인 ABS, PPO, 상용화제와 MA를 한꺼번에 넣고 반응시켰고(A-series), 세번째로 시료 PPO와 MA(maleic anhydride)를 먼저 넣어 반응시킨 후 상용화제와 ABS를 넣어 mixing(B-series)하여 시료를 제조하였다.

기기 분석. JOEL JEM-1220의 TEM을 이용하여 ABS의 상 형태학을 관찰하였다.

저온부터 T_g 근처까지의 transition region에서 일어나는 고분자 점탄성 거동과 열적 특성을 살피기 위해 Polymer Lab.의 DMTA Mk III를 사용하였다. 이때 사용한 시료는 2 mm×8 mm×30 mm의 bar type의 시료를 compression molding을 이용하여 제조하였으며 bending에 의한 dynamic mechanical 실험을 하였다. 유리전이온도(T_g)와 결정 용융온도(T_m)의 거동을 위하여 Perkin-Elmer DSC-7의 DSC를 질소분위기 하에서 승온속도 20 °C/min로 가열한 후 quenching하여 관찰하였다.

충격강도는 미국 Dynatup(POE 2000 TM)사의 notched izod impact strength tester를 사용하여 ASTM D256 규격에 따라 실온에서 충격실험을 하였다. 사용한 시료는 3 mm×10 mm×64 mm bar type으로 시료의 중간에 notch를 내고 충격을 가하였다.

열변형온도는 Yasuda Seiki사의 내열 test기를 이용하여 6.4 mm×12.5 mm×120 mm bar type으로 18.6 kg의 하중으로 실시하였다.

결과 및 고찰

DMTA에 대한 분석. ABS/PPO 블렌드 시스템에 대한 기초조사로 ABS-2/PPO와 ABS-3/PPO 두 시스템에 대한 DMTA 결과 중 대표적인 thermogram이 Fig. 2에 도시되었다. Fig. 2a에 ABS-2와 ABS-3 그리고 PPO의 thermogram 중 storage modulus인 E' 이, Fig. 2b에는 $\tan \delta$ 의 값으로 도시되었는데, ABS-2의 T_g 가 125 °C, β 전이가 -75 °C이고, ABS-3의 T_g 가 120 °C이고 β 전이는 -75 °C

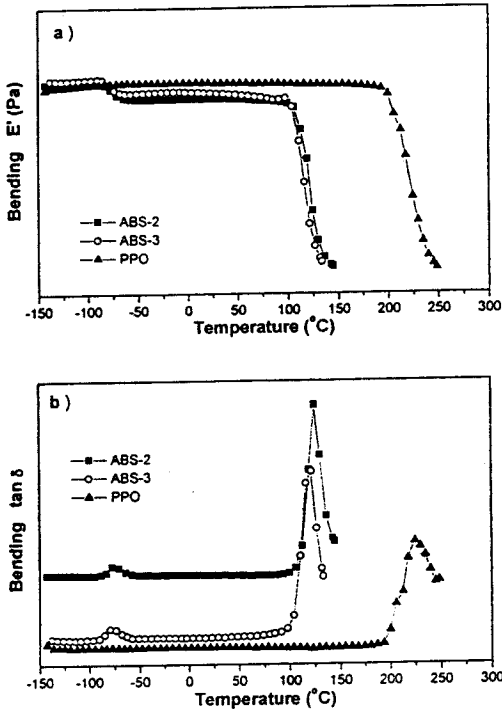


Figure 2. DMTA thermogram of ABS-2, ABS-3, and PPO.

에서 측정되었으며, PPO의 T_g 는 230 °C에서 나타났다. 같은 조성을 갖는 ABS-2와 ABS-3의 유리전이온도가 다른 것은 두 물질의 rubber 상이 서로 다른데서 기인한 것으로 여겨진다.

ABS와 PPO, 그리고 ABS/PPO의 조성비가 다른 모든 블렌드 중 반응조건이 다른(동시 mixing : A series와 순차적 mixing : B series) 시료에 대해 DMTA를 이용해 실험하였는데, 약간의 온도차이는 있으나 ABS-2나 ABS-3의 T_g 가 129~123 °C로, β 전이가 -70~-75 °C에서 나타나고 PPO의 T_g 가 225~228 °C에서 나타나고 있어 별다른 차이를 보이지 않는다. 특히 ABS-2나 ABS-3가 공통적으로 PPO의 함량이 증가할수록 ABS의 T_g 가 각각 125에서 116 °C로, 그리고 120에서 115 °C로 낮아지고 있으나 PPO의 T_g 는 별 변동이 없었다. 이는 상용화제나 MA가 ABS의 희석제 역할을 하여 ABS의 T_g 는 약간 감소되는 반면, PPO의 T_g 에는 아무런 영향을 끼치지 않는 것으로 사료된다. 또한 충격강도 측정에서 현저히 다른 값을 보여 주었던 반

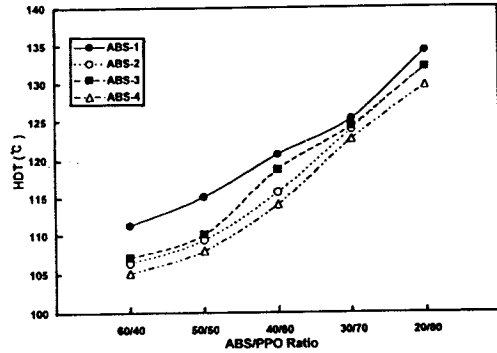


Figure 3. Heat deflection temperature of various ABS/PPO blends by simple mixing.

응압출의 다른 조건에서 만들어진 시료의 T_g 는 DMTA의 thermogram상에서 별 차이를 주지 못했다.

열변형온도와 충격강도. REX에 의한 고내열 및 내충격성 그레이드 개발을 위하여 이들을 단순 블렌딩하여 기초조사를 시행하였다. Fig. 3에는 ABS 종류에 따른 단순 블렌드 ABS/PPO 조성별 열변형온도(HDT)가 그려져 있다. Table 1에서 보여지듯이 ABS 분류에서 AN의 함유량은 일반적으로 고정되어 있고 SM과 BR의 함량과 BR의 고무 모양에 따라 열변형온도가 다르게 나타났는데 BR의 함량이 많을수록 HDT의 값이 낮아졌다. 그러나 사용된 조성비인 50~80%의 PPO가 함유된 블렌드의 HDT는 거의 혼합물의 법칙인 선형에서 그리 벗어나지 않는 결과를 보여 ABS-1, ABS-2와 ABS-3에서 60% 이상의 PPO가 섞인 경우 120 °C 이상의 HDT를 보였다.

단순 블렌드의 ABS/PPO 조성 비율별로 측정된 충격강도를 Fig. 4에 나타내었는데 이 그림에서 나타난 바와 같이 ABS-1과 ABS-2 시스템은 블렌드 조성에 관계없이 충격강도의 향상이 없는 반면, ABS-3와 ABS-4 시스템은 단순 블렌드에 의한 고충격 그레이드로서 가치가 있는 것으로 나타났다. 이는 ABS-3에 함유된 BR가 agglomerate상이고 ABS-4에서는 고무 함유량이 50%이어서 벗어난 결과로 여겨진다. 특히 ABS-3 시스템은 ABS/PPO의 조성이 70/30에서부터 30/70에 이르기까지 충격강도가 15 kg·cm/cm 이상으로 ABS-4보다 높은 고충격 그레이드의 가능성을 보여주고 있다. ABS-4가 BR함

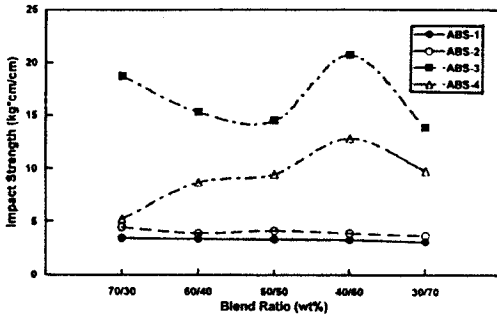


Figure 4. Impact strength of ABS/PPO blends by simple mixing.

유량이 50%임에도 불구하고 40%의 BR을 가진 ABS-3 시스템의 충격강도가 더 높은 것은 앞에서 설명하였듯이 ABS-3에 함유된 BR의 morphology가 agglomerated된 모양이기 때문으로 여겨진다.

4개의 그레이드 중 내충격강도를 보이면서 고열변형온도에 적용되는 공통 그레이드로 ABS-2, ABS-3이며 ABS-4도 잠정적으로 선택되어 이들 시스템에 상용화제와 MA를 넣어 REX에 의한 두 가지 반응 조건 (동시 mixing과 순차적 mixing)으로 만들어진 시료에 대하여 연구하였다.

먼저 상용화제에 적절한 양의 GMA가 함유된 시스템을 선정하기 위하여, Fig. 5에는 상용화제에 GMA의 함량이 각각 2와 10 wt%인 상용화제(2)와 상용화제(10)를 10 wt%씩 ABS-2B/PPO 시스템에 첨가시키고 MA의 함량을 변화하면서 측정된 충격강도를 도시하였다. 상용화제(10)이 10 wt% 첨가되었을 때는 ABS-2B/PPO 시스템의 조성별 충격강도 값이 거의 변화가 없으나, 상용화제(2)에 대해서는 현저한 상승효과를 볼 수 있다. 이는 PPO에 1 wt%의 MA를 먼저 반응시킨 후 상용화제(2)나 상용화제(10)과 ABS-2를 넣어 반응시킬 때 개질된 PPO와 적당량의 GMA가 함유된 반응성 상용화제만이 반응압출에 의한 시너지 효과를 주는 것으로 판단된다.

앞의 그림에서 10 wt%의 상용화제(2)와 1 wt% MA 하에서 최대의 충격강도 값을 보였으므로 이들 각 시스템의 블렌드 조성비 60/40, 50/50, 40/60에 대해 MA를 1 wt%로 고정시키고 상용화제(2)의 함량에 따른 충격강도를 Fig. 6에 도시하였다. 이 그림에서 보여지듯이 상용화제(2)의 여러 가지 함량 중

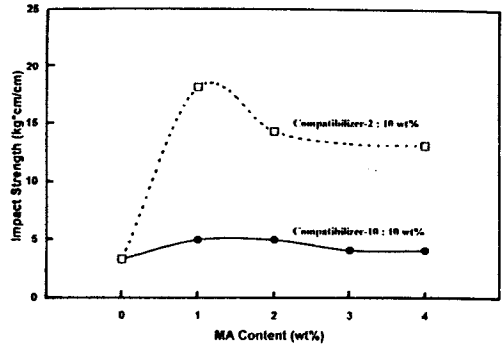


Figure 5. MA dependence of impact strength of ABS-2B/PPO=50/50 with different amount of compatibilizer.

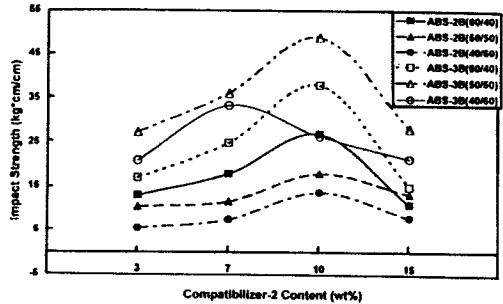


Figure 6. Compatibilizer(2) dependence of impact strength in ABS-2B/PPO and ABS-3B/PPO with 60/40, 50/50, and 40/60 compositions.

에서 10 wt% 함유되었을 때 최대의 충격강도가 나타나고 있음을 볼 수 있는데, 특히 ABS-3B/PPO의 조성이 50/50와 60/40일 때 최대의 값을 나타내었다.

또한 상용화제(2)를 10 wt%로 고정시켰을 때 최적의 MA의 양을 얻기 위하여 MA의 양을 변화시킨 후의 각 시스템의 충격강도를 측정하였다. Fig. 7에는 ABS-2B/PPO와 ABS-3B/PPO의 블렌드 조성이 60/40, 50/50, 40/60에 상용화제(2)를 10 wt% 넣고 MA를 0에서 4 wt%까지 변화를 주면서 반응시킨 시편의 충격강도를 나타내었는데 10 wt% 상용화제(2)와 1 wt%의 MA에서 최대의 충격강도가 나타났다. 그러나 단순 블렌드의 충격강도 변화에서 보여준 바와 같이 ABS-3B/PPO가 다른 시스템보다 월등히 높은 충격강도를 보여주고 있어 결국 BR의 agglomerated된 상이 단순 블렌딩이나 REX에 의한 mixing에 지대한 영향을 끼친 것으로 사료된다.

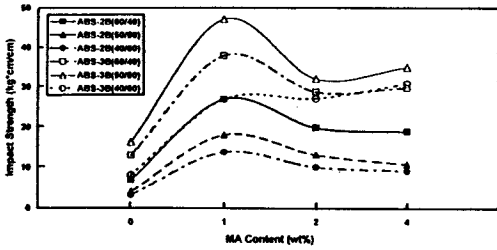


Figure 7. Impact strength of ABS-2B/PPO and ABS-3B/PPO as a function of MA content with 10 wt % compatibilizer(2).

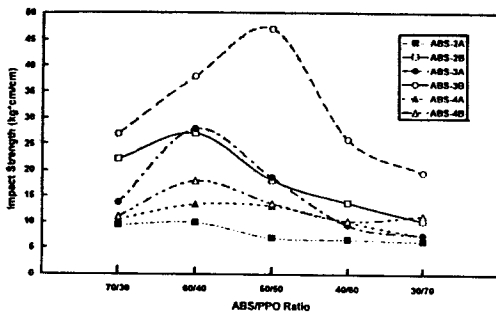


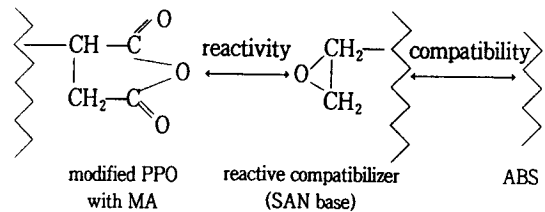
Figure 8. Impact strength of ABS/PPO with 10 wt % compatibilizer(2) and 1 wt % MA.

위의 결과를 종합해 볼 때 GMA를 2 wt% 함유시킨 상용화제(2) 10 wt%와 MA가 1 wt% 함유되었을 때 최대의 상용화제 역할을 하는 것으로 나타나, 상용화제(2)를 10 wt%씩 넣고 MA를 1 wt%씩 첨가하여 반응압출시킨 ABS-2/PPO와 ABS-3/PPO 및 ABS-4/PPO의 반응별 및 조성별 충격강도를 Fig. 8에 묘사하였다. 앞에서 설명하였듯이 사용된 네가지 system에 대해서는 단순 블렌딩에 의한 충격강도와 HDT 실험결과가 다른 시스템보다 좋았기 때문에 상용화제와 MA를 첨가할 경우 동시 mixing (각 시스템에 A로 표시)한 것과 순차적 mixing (각 시스템에 B를 첨가해 표시)한 두 가지 반응조건에 따른 충격강도를 모두 측정하였다. 놀랍게도 ABS-4/PPO 시스템은 이들 두 소재가 단순블렌드에 의해 만들어진 후 나타났던 충격강도 값에 비해 별 향상 없이 단순 혼합에 의한 값과 거의 가까운 결과를 보였다. 반면에 ABS-2 시스템의 경우는 ABS-2B/PPO가 60/40인 조성비에서 단순 블렌드나 ABS-2A/PPO에서 보여주었던 값보다 상승된 충격강도

27 kg·cm/cm를 나타내었다. 이는 ABS-2B 시스템이 ABS-4B에 비해 상용화제와 MA 존재 하에서 반응성과 상용성이 작용할 수 있는 적절한 site (stoichiometric ratio에 의한 반응)가 있어 현저한 상승효과를 보이고 있는 결과로 해석된다. ABS-2와 같은 조성비를 갖고 있으면서 부타디엔 형태가 agglomerate상인 ABS-3/PPO는 ABS-2 시스템보다 월등히 큰 값의 충격강도를 나타내었다. 특히 50/50 조성에서는 ABS-3A/PPO가 18 kg·cm/cm인 충격강도가 ABS-3B/PPO에서는 47 kg·cm/cm로 현저한 상승효과를 나타냈다. 또한 ABS-3B/PPO 60/40에서도 38 kg·cm/cm의 높은 충격강도 값을 나타내었다. 특히 ABS-3B/PPO에서는 실험한 모든 블렌드 시스템 중에서 순차적 mixing에 의한 반응압출의 시너지 효과가 가장 상승된 것으로 보이는데, 이는 agglomerated 상의 BR의 모양과 깊은 관계가 있는 것으로 여겨진다.

이와 같이 반응압출시킨 ABS/PPO의 반응조건과 상용화제의 양에 따른 충격강도의 현저한 차이는 이들 반응물들에 존재하는 반응 메카니즘 때문으로 여겨진다. 그러므로 MA로 개질된 PPO와 반응성 상용화제 사이에는 반응성이, 그리고 반응성 상용화제와 ABS 사이에서는 상용성이 존재하리라 생각되는데 이 제안된 반응 메카니즘을 도시하면 다음과 같다.

PPO



결론

AN, SM, BR의 함량이 서로 다른 네 가지의 ABS terpolymer를 이용하여 PPO와 반응압출에 의해 제조된 비상용성 ABS/PPO의 열변형온도와 충격강도를 관찰하였다. Butadiene rubber상이 agglomerated된 ABS-3B/PPO가 가장 높은 충격강도와 열변형온도를 나타내는 블렌드 시스템으로 관찰되

었고, 이 중에서 블렌드 조성비가 50/50, 그 다음으로는 60/40과 40/60이 높은 것으로 나타났다. 이는 ABS-3에 함유된 BR의 상 형태학이 agglomerate 되어 ABS와 GMA가 함유된 상용화제가 MA로 개질된 PPO와 반응할 때 반응성이 향상되어 빚어진 결과로 여겨진다.

비상용성 ABS/PPO 시스템이 상용화제(2) 10 wt%와 MA 1 wt%에서 가장 높은 충격강도를 보이는 것은 ABS와 상용화제 사이에는 상용성 (compatibility)이, 그리고 MA로 개질된 PPO와 상용화제 사이에는 반응성 (reactivity)이 존재하는 반응 메카니즘이 존재할 뿐만이 아니라 이들이 서로 반응할 수 있는 당량비가 작용한 결과로 추측된다. 충격강도를 높게 가져다주는 화학적 상호작용이나 상 형태학적인 측면의 연구결과가⁸ 곧 발표될 예정이다.

감사의 글: 본 연구는 1996-1998년도 통상산업부 공업 기반 기술 과제로 금호케미칼의 위탁 과제로 연구되었음에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Suarez, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3253 (1984).
2. M.-P. Lee, A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer*, **33**, 675 (1992).
3. B. I. Chaudhry, E. Hage, and L. A. Pessan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1605 (1998).
4. A. Maconnachire, R. P. Kambour, D. M. White, S. Rostani, and D. J. Walsh, *Macromolecules*, **17**, 2645 (1984).
5. J. Jachowicz, M. Icryszewski, and M. Mucha, *Macromolecules*, **17**, 1315 (1984).
6. J. R. Fried, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **11**, 150 (1978).
7. J. Ko, Y. S. Park, and S. Choe, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **36**, 1981 (1998).
8. C.-H. Lee, S. W. Kang, S. H. Yun, and S. Choe, *J. Appl. Polym. Sci.*, communication.