Polymer (Korea) Vol. 26, No. 1, pp 37 44 (2002)

폐 PVC계 고분자 블렌드의 구조 및 물성 연구(I)
-폐 PVC/PE 고분자 블렌드의 모폴로지 및 물성

박재찬、원종찬、최길영、이재흥†、조성만*、김명기*
한국화학연구원 화학소재연구부, *(주)그린폴
(2001년 6월 18일 접수, 2001년 11월 30일 채택)

Morphology and Mechanical Properties of Waste PVC Blends (I)
– Morphology and Mechanical Properties of Waste PVC/PE Blends

Jae Chan Park, Jong Chan Won, Kil-Yeong Choi, Jae Heung Lee†, Sung Man Cho*, and Myoung Ki Kim*
Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yusong, Taejon 305-600, Korea
**GreenPol Co., LTD, Chungnam National University, Yusong, Taejon 305-764, Korea*
†*e-mail: jahlee@krict.re.kr*
(Received June 18, 2001; accepted November 30, 2001)

요 약: 폐폴리염화비닐수지(waste polyvinyl chloride, RPVC)와 폐폴리에틸렌수지(waste polyethylene, RPE)의 블렌드를 용융 혼합으로 제조하였으며 상용화제로서 주쇄는 에틸렌 구조를, 측쇄는 에스터 그룹으로 이루어진 공중합체들을 첨가하여 모폴로지 및 인장특성에 미치는 영향을 조사하였다. RPVC가 연속상인 조성비 85/15 wt%, 중간조성 50/50 wt%, RPE가 연속상인 조성비 15/85 wt%로 RPVC/RPE의 조성비를 변화시켜 이들 조성비에서의 상용화제의 영향을 조사하였다. 모폴로지 관찰로 볼 때 RPVC/RPE 블렌드는 10 μm 이상의 도메인 크기를 보여 상용성이 나쁘며 특히 중간조성에서 가장 나쁜 상용성을 나타내었다. 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체(EVA)와 에틸렌에틸아크릴레이트 메틸메타크릴레이트 그라프트 공중합체(ethylene ethylacrylate - graft - methyl methacrylate copolymer, EEA - MMA)가 상용화제로서 우수한 결과를 나타내었다.

ABSTRACT: The polymer blends of waste polyvinyl chloride (RPVC) and waste polyethylene(RPE) were prepared by melt mixing, and their morphology and tensile properties were evaluated after the copolymers having an ethylene group in backbone and ester group in side position were added as compatibilizers. The blend compositions were varied as follows ; RPVC/RPE 85/15 wt%, where RPVC formed a continuous phase : 50/50, mid composition : 15/85, RPE a continuous phase. The blends revealed a very low compatibility between component polymers because they showed domain sizes greater than 10 μm over all compositions, especially the worst compatibility around mid composition. The blends showed higher compatibility when ethylene vinylacetate copolymer(EVA) and ethylene ethylacrylate - graft - methyl methacrylate copolymers(EEA - MMA) were added.

***Keywords*:** *plastic waste, PVC, PE, blend, compatibility.*

서 론

플라스틱의 사용량이 증가함에 따라 대두되는 가장 큰 문제점은 사용 후 발생되는 폐플라스틱이 환경문제를 야기하는 것으로 폐플라스틱의 처리방법으로는 주로 소각이나 매립 방법이 이용되어지고 있다. 그러나 이 방법들은 유해가스 발생이나 환경에 유해한 첨가제 누출 등의 문제점이 있기 때문에 폐플라스틱을 재가공하여 재활용하는 것이 가장 바람직하다.[1,2]

폴리염화비닐수지(polyvinyl chloride, PVC)는 경질에서 연질까지 다양한 그레이드와 건축재에서 생활용품까지 폭 넓은 용도로 사용되는 범용 플라스틱 소재이다. PVC는 파이프, 창틀 등 내구년한이 긴 용도로도 사용되지만 필름, 전선 등 비교적 내구년한이 짧은 용도로도 다량 사용되므로 폐 PVC의 재활용은 매우 중요한 분야이다. 그러나 폐 PVC는 다른 수지에 비해 열안정성이 매우 나빠 가공 시에 황변 현상이 심하고 분해에 따른 염화수소 가스의 발생으로 자체의 물성 저하 뿐만 아니라 다른 수지의 특성을 크게 훼손하며 가공기기를 부식시키는 단점을 갖고 있기 때문에 폐플라스틱의 재활용에 큰 장애가 되고 있다.[3,4] 따라서 폐 PVC의 재활용은 폐 PE나 폐 폴리에스터(polyethylene terephthalate, PET)와 비교하여[5-7] 볼 때 재활용률이 낮다. 폐 PVC를 소각할 경우에는 부식성이 강한 염화수소가 발생하고 맹독성 유해물질인 다이옥신의 생성 가능이 있기 때문에 환경적인 측면을 고려할 때 재활용하는 것이 바람직하다.[8,9]

폐 PVC는 폐 플라스틱 중에서 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 다음으로 많은 양이 수거된다. 또한 수거되는 폐 PVC의 일부는 다른 고분자와 섞여서 수거되므로 이들 고분자를 각각 분리하여 재활용하는 것보다는 혼합되어 있는 상태에서 재활용하는 방안이 보다 경제적이다. 특히 혼합된 폐 PVC의 경우 예를 들면 농업용 보온 필름과 같은 경우에는 PE와 PVC 필름이 접착되어 분리가 용이하지 않으므로[10] 주로 소각에 의존하여 처리되고 있는 실정이다. 따라서 폐 PVC를 다른 수지, 특히 폐 PE나 폐 PP 같은 올레핀계 수지와 블렌드의 형태로 재활용하는 것이 바람직하나 일반적으로 이들 성분사이의 상용성이 매우 나쁘기 때문에 물성, 가공성이 떨어져 재활용에 큰 제약이 되고 있다.

폐플라스틱이 아닌 순수 PVC/PE 블렌드의 경우에는 이런 비상용성을 극복하여 물성을 향상시키기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 먼저 기계적, 물리적 물성을 향상시키기 위해 여러 가지 상용화제, 예를 들면, chlorinated-polyethylene (CPE),[11] ethylene-propylene-diene rubber (EPDM),[12,13] styrene-butadiene-styrene terpolymer (SBS),[12] natural rubber (NR),[12] ethylene vinylacetate copolymer (EVA),[14,15] ionomer 등을[15] 사용하여 상용성을 향상시키는 결과가 보고되어 있으며, 또한 dicumyl peroxide와 같은 가교제를 사용하여 계면에서의 가교결합에 의한 계면결합력을 증대시키는 연구도 진행되어 왔다.[16-18]

본 연구에서는 폐 PVC와 폐 PE로 이루어진 고분자 블렌드를 용융 혼합 방법으로 제조하여 조성에 따른 모폴로지 및 인장특성을 조사하고 상용성 향상을 위해 주쇄는 PE와 친화력이 큰 에틸렌 그룹으로 이루어져 있고, 측쇄는 PVC와 친화력이 큰 에스터 그룹으로 되어 있는 공중합체들을 상용화제로 사용하여 각각의 상용화제들이 상용성에 미치는 영향을 관찰하였다. SEM을 통한 모폴로지의 관찰과 인장강도의 측정에 의한 기계적 물성 변화로부터 상용성 향상 정도를 비교 검토하였다.

실 험

재료. 기본 수지인 폐 PVC(RPVC)는 창틀용 스크랩을 분쇄기를 사용하여 지름 2 mm 이하의 크기로 분쇄하여 사용하였고, 폐 PE(RPE)는 폐 공업용 포장팩을 세척한 후 사용하였다. 상용성 향상을 위해 사용한 공중합체, 즉 상용화제의 종류 및 특성은 Table 1에 나타내었다.

혼합. RPVC, RPE 의 조성을 15/85, 50/50, 85/15 wt%로 하여 여기에 Table 2와 같은 중량%로 상용화제를 첨가한 후 잘 섞은 다음 internal mixer인 Haake Rheocord 90을 사용하여 170 ℃의 온도조건에서 60 rpm으로 7분간 용융 혼합하였다. 다음에 180 ℃로 온도가 조절된 프레스에 140×140×2 mm mold에 혼합물을 넣어 3분간 예비 가열한 후 5분간 압력을 주어 쉬이트를 제작하였으며 이로부터 인장강도 시험편을 제작하였다.

Table 1. Types and Properties of Compatibilizers

polymer	company	grade	MI (g/10 min)	comonomer (wt%)
EVA1[a]	Dupont	Evaflex	2	vinyl acetate (25)
EVA2	Hanwha Chemical	EVA	1.8	vinyl acetate (19)
EMA[b]	Chevron Chemical	Poly - eth	2.4	methyl acrylate (20)
EEA[c]	Nippon Unika	DQDJ	6	ethyl acrylate (18)
EAA[d]	Dow Chemical	Primacor	300	acrylic acid (20)
EEA - MMA[e]	Nippon Oil & Fats	Modiper	3.4	methyl methacrylate (30)
ionomer[f]	Dupont	Surlyn	2.8	methacrylic acid Na salt (15)
CPE[g]	Dow Chemical	CPE	-	chlorinated ethylene[h]
EVA - MA[i]	Dupont	Fusabond MC	2.5	maleic anhydride
LLDPE - MA[j]	Dupont	Fusabond MB	1.5	maleic anhydride

[a]EVA : ethylene vinylacetate copolymer.
[b]EMA : ethylene methylacrylate copolymer.
[c]EEA : ethylene ethylacrylate copolymer.
[d]EAA : ethylene acrylic acid copolymer.
[e]EEA - MMA : ethylene ethylacrylate-graft-methyl methacrylate copolymer.
[f]Ionomer : ethylene - methacrylic acid Na salt copolymer.
[g]CPE : chlorinated polyethylene.
[h]Chlorine content : 36 wt%.
[i]EVA - MA : ethylene vinylacetate - graft - maleic anhydride copolymer.
[j]LLDPE - MA : linear low density polyethylene - graft - maleic anhydride.

Table 2. Composition of Compatibilizers (wt%)

compatibilizer	RPVC/RPE 15/85	RPVC/RPE 50/50	RPVC/RPE 85/15
EVA1	1	1	1
EVA1	3	3	3
EVA1	5	5	5
EVA1	10	10	10
EVA2	-	5	-
EMA	5	5	5
EEA	5	5	5
EAA	5	5	5
EEA - MMA	5	5	5
Ionomer	-	5	-
CPE	-	5	-
EVA - MA	-	5	-
LLDPE - MA	-	5	-

분석. 표면 경도는 Shore D를 사용하여 측정하였고 밀도는 density meter를 사용하여 측정하였다. 열적 성질은 DSC(TA Instrument DSC 2910), TGA(TA Instrument TGA 2950)를 이용하여 질소 기류하에서 10 ℃/min의 속도로 승온하며 측정하였다. 시험편으로 제조한 블렌드의 기계적 물성은 상온에서 Instron 8516을 사용하여 crosshead speed 50 mm/min으로 인장강도 및 신율을 측정하였다(ASTM D638). 모폴로지의 분석은 쉬이트를 액체질소에서 급냉하여 파단하고, 조성물 중에 함유된 PVC를 tetrahydrofuran(THF)으로 추출한 후 SEM으로 파단면을 관찰하였으며 PVC가 주성분을 이루고 있는 RPVC/RPE 85/15 블렌드의 모폴로지는 추출과정 없이 직접 파단면을 관찰하였다.

결과 및 고찰

폐플라스틱 원료의 특성 및 물성. 폐플라스틱을 재활용하는데 중요한 인자로는 균일한 폐플라스틱 원료의 수급과 이의 특성을 정확히 규명하여 사용하는 것으로 본 연구에서는 창틀용 PVC 스크랩과 공업용 PE 팩 폐기물을 조성분 고분자 원료로 사용하였으며 이들의 특성을 Table 3 및 Figure 1에 나타내었다.

RPVC는 Figure 1(a)의 DSC 분석 결과에 나타난 바와 같이 유리전이온도(T_g)가 80 - 85 ℃ 부근으로 가소제가 거의 포함되지 않은 것으로 관찰되었다. 무기 또는 금속화합물의 첨가제 함량을 알아보는 실험으로 가열로에서 800 ℃까지 RPVC를 가열하고 잔류량을 조사한 결과 약 6 wt%의 잔류물이 관찰되었다. Figure 1(b)의 TGA 분석을 통한 관찰에서 RPVC는 300 ℃ 이하의 저온에서부터 1차 분해가 일어나는 것을 알 수 있으며 이는 염화수소가스가 발생하기 때문이다.

RPE는 공업용 포장팩 폐기물로서 Figure 1(a)의 DSC 측정 결과 용융온도(T_m)가 109.7 ℃인 LDPE와 120 ℃인 LLDPE로 구성된 그레이드로 분석되었다. 190 ℃, 2160 g에서 측정한 RPE의 용융지수는 0.95 g/10 min이었으며, RPVC와 RPE에 대한 기본 물성인 경도, 인장강도 및 신율은 Table 3에 나타낸 바와 같다.

Table 3. Properties of Waste PVC and PE

properties	RPVC	RPE
hardness (Shore D)	79	48
tensile strength (MPa)	42	21
elongation (%)	150	800

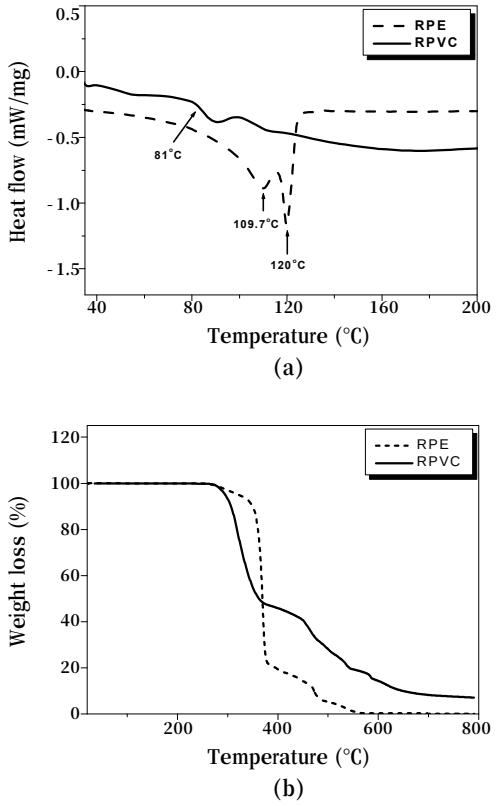


Figure 1. (a) DSC curves and (b) TGA curves of RPVC and RPE.

모폴로지. RPVC/RPE 블렌드의 조성비 변화에 따른 상분리를 관찰하기 위하여 SEM으로 파단면의 도메인 크기와 분포상태를 분석하였다. RPVC가 연속상을 이루지 않는 경우(RPVC/RPE : 15/85 및 50/50)는 RPVC를 THF로 녹여낸 후 파단면의 모폴로지를 관찰하였으며, RPVC가 연속상을 이루는 경우(RPVC/RPE : 85/15)에는 모폴로지 변형을 방지하기 위하여 녹여내지 않고 직접 관찰하였다. Figure 2에서 관찰되는 바와 같이 RPVC/RPE의 조성이 15/85에서는 약 10 μm 내외의 PVC 도메인이 뚜렷이 분산되어 있으며, 50/50 조성에서는 20~30 μm 크기의 큰 PVC 영역이 약간 연속적인 모양을 이루고 있어 상전이가 일어나는 조성으로 보인다. 85/15인 조성에서는 모폴로지를 정확히 관찰하기 어려우나 적은 양이 들어간 PE가 길게 늘어난 10~15 μm 크기의 도메인과 5 μm 내외의 둥근 도메인이 혼재되어 있다. 이처럼

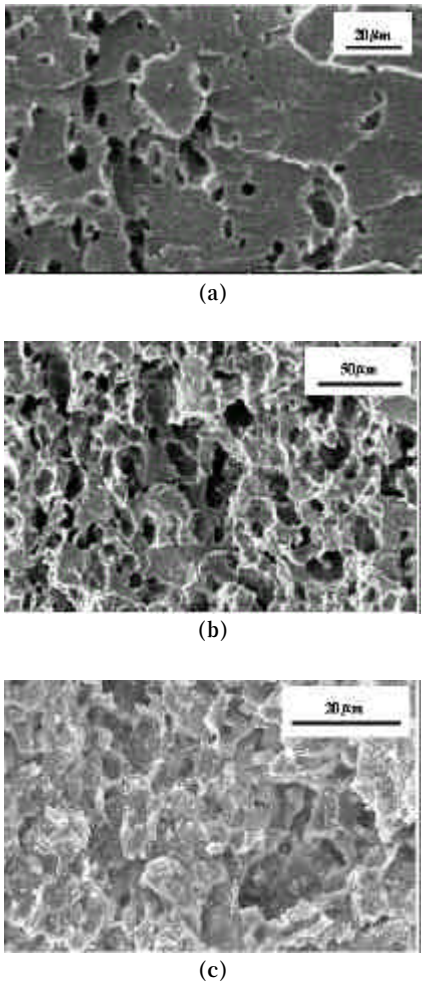
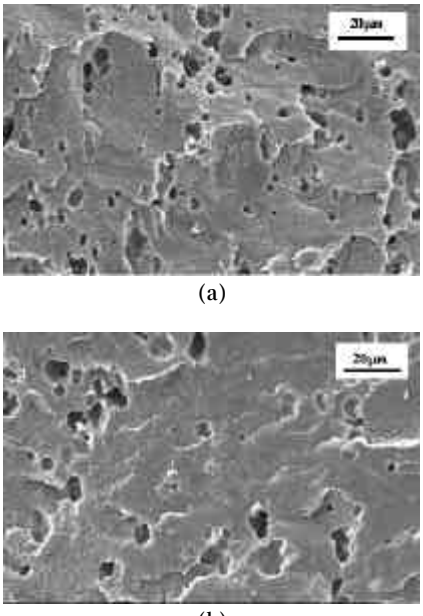


Figure 2. SEM micrographs of RPVC/RPE blends with different compositions. (a)RPVC/RPE 15/85, (b) RPVC/RPE 50/50, and (c) RPVC/RPE 85/15.

도메인 크기가 큰 것은 PVC와 PE 사이의 상용성이 매우 나쁘기 때문이며 특히 중간조성에서 가장 나쁜 상용성을 나타내고 있다.

이와 같은 상용성이 낮은 RPVC/RPE 블렌드에 상용화제를 첨가하여 상용성을 증가시키는 실험을 하였는데, 본 연구에서 사용한 상용화제로는 Table 1에 나타난 바와 같이 PE와 친화성을 갖는 에틸렌 그룹이 주쇄를 이루고 PVC와 친화성을 갖는 에스터 그룹이 측쇄를 이루는 공중합체들인 EMA, EAA, EVA, EEA, EEA - MMA, Ionomer, EVA - MA, LLDPE -



(a)

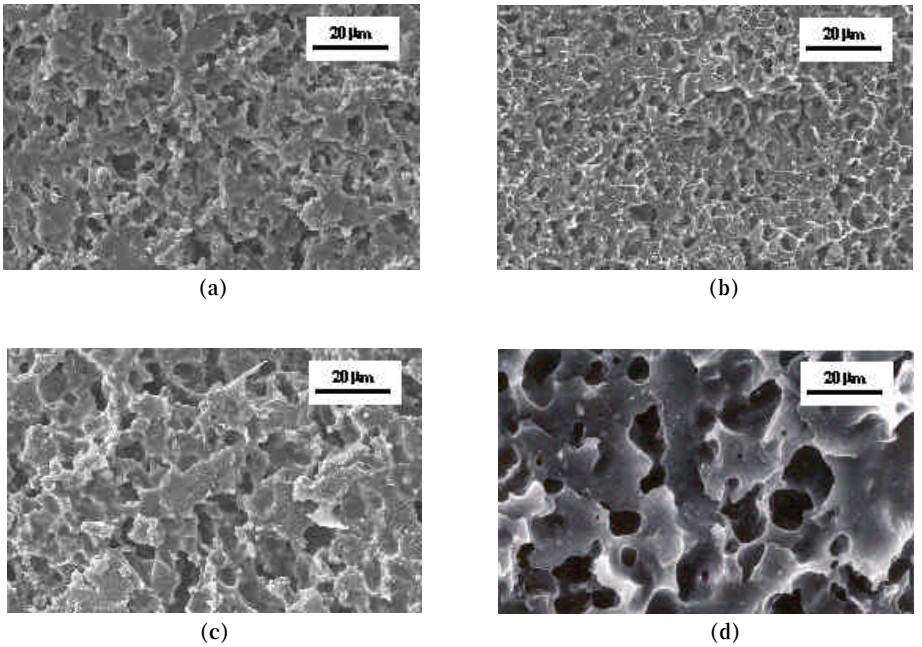
(b)

Figure 3. SEM micrographs of RPVC/RPE 15/85 blends with compatibilizers. (a) EMA 5 wt% and (b) EAA 5 wt%.

MA와 염소 함량이 36 wt%인 CPE를 각각 사용하였다.

Figure 3은 RPVC/RPE 의 조성비가 15/85인 블렌드에 대하여 상용화제 종류에 따른 상용성을 관찰하기 위하여 THF를 용매로 하여 PVC를 추출한 후 SEM으로 PVC 도메인의 크기 및 분포상태를 분석한 사진이다. 도메인이 RPVC로서 단순 블렌드(Figure 2(a))에 비해 공중합체를 5 wt% 첨가할 경우 도메인의 크기가 EMA의 경우 5~10 μm 정도로 작아졌으나 EAA의 경우에는 10~15 μm로 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 즉 EAA보다는 EMA가 상용화제로서 우수한 결과를 보여주고 있다.

Figure 4는 RPVC/RPE 50/50 조성의 블렌드의 경우에서 여러 가지 상용화제에 따른 파단면의 모폴로지를 관찰한 것으로 RPVC가 약간 늘어난 모양의 둥근 분산상을 이루고 있다. 연속적이면서도 길쭉한 도메인을 갖고 있는 동일 조성의 단순 블렌드(Figure 2(b))에 비해 EVA(Figure 4(a)) 또는 그라프트 공중합체인 EEA - MMA(Figure 4(b))의 경우에는 도메인의 크기가 크게 작아진 5 μm 내외로서 단순 블렌드와 비교해 보았을 때 상당한 상용성의 증가를 나



(a) (b)

(c) (d)

Figure 4. SEM micrographs of RPVC/RPE 50/50 blends with various compatibilizers. (a) EVA1 5 wt%, (b) EEA - MMA 5 wt%, and (c) EAA 5 wt%, and (d) EVA - MA 5 wt%.

타내었으나 카르복실산 그룹을 갖고 있는 EAA(Figure 4(c)) 또는 무수말레인산 그룹을 갖고 있는 EVA-MA(Figure 4(d))의 경우에는 10~15 μm의 도메인 크기로서 상용성의 증가가 상대적으로 작음을 알 수 있다. 모폴로지에 의한 상용성을 비교해 볼 때 에스터 그룹을 갖는 공중합체가 카르복실산이나 무수말레인산 그룹을 갖고 있는 공중합체보다 우수한 상용성을 나타내었다.

블렌드의 물성. Figure 5는 RPVC/RPE 블렌드의 조성에 따른 밀도와 표면 경도를 나타낸 것으로 RPVC 함량이 증가함에 따라 밀도와 경도는 대략 일정하게

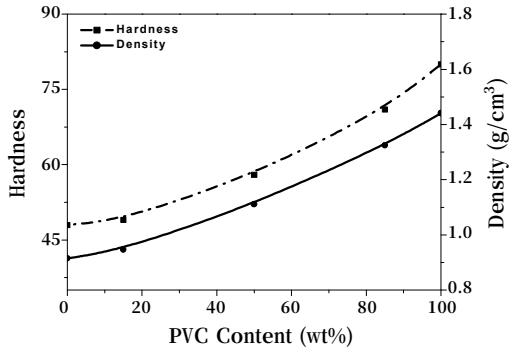


Figure 5. Hardness and density of RPVC/RPE blends as a function of composition.

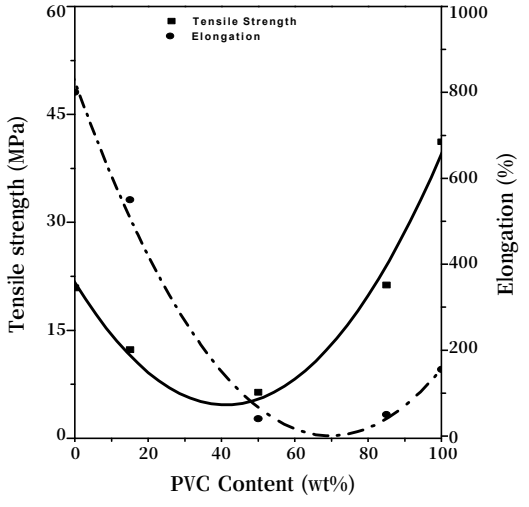


Figure 6. Tensile strength and elongation of RPVC/RPE blends as a function of composition.

증가하고 있다. RPVC/RPE 블렌드의 인장 특성을 측정한 결과 Figure 6에 나타낸 바와 같이 중간조성에서 최저점을 보였다. 이는 RPVC와 RPE가 상용성이 없기 때문이며 전형적인 비상용계의 특성을 보여주고 있다.

여러 가지 상용화제가 첨가되었을 때 각각의 조성에서의 기계적 물성을 인장강도에 의해 알아보았다.

Figure 7은 단순 블렌드와 상용화제 5 wt%를 사용하였을 때 각 조성에서의 물성변화를 보여주고 있다. SEM사진에서 RPE가 연속상을 이루는 모폴로지를 나타낸 Figure 7(a)의 RPVC/RPE 15/85는 상용화제 첨가여부에 관계없이 물성의 차이가 거의 없었으나 단지 EMA를 상용화제로 사용한 블렌드에서 인장강도가 약간 증가한 것으로 관찰되었다. 또한 RPVC가 연속상을 이루는 Figure 7(b)의 RPVC/RPE 85/15 블렌드에서는 EMA를 제외하고 대부분의 상용화제의 경우 약 10% 이상의 인장강도 증가를 나타내며, 특히 비닐아세테이트 함량이 많은 EVA1과 그라프트 공중합체인 EEA-MMA를 사용한 경우 인장강도가 매우 향상된 것을 관찰할 수 있었다. 이는 블렌드의 조성에 따라 같은 상용화제라도 그들의 역할을 충분히 하는 것과 하지 못하는 것으로 연속상의 종류에 따라 상용화제를 달리 선정해야 됨을 알 수 있었다.

Figure 7(c)의 RPVC/RPE 50/50 조성비에서는 상용화제를 사용한 것과 사용하지 않은 것의 인장강도의 변화가 확연하게 관찰되었다. 50/50 조성비에서는 상용화제로 EVA1, EEA, EEA-MMA가 사용되었을 때 단순 블렌드에 비해 약 2배의 인장강도가 증가한 것으로 관찰되었다. 이는 단순 블렌드의 상용성이 매우 안 좋아 연속상과 도메인 사이에 계면 접착이 나빠 이때의 계면에 상용화제가 첨가됨에 따라 다른 조성에 비해 보다 큰 인장강도를 나타낼 수 있었던 것으로 생각되어진다. 비닐아세테이트 함량이 많은 EVA1 (VA:25 wt%)이 비닐아세테이트 함량이 적은 EVA2 (VA:19 wt%)보다 물성이 우수하며, 카르복실산을 갖는 공중합체(EAA, ionomer)가 가장 떨어지는 경향을 나타내었다.

Figure 8은 상용화제로 우수한 특성을 나타내는 비닐아세테이트 함량 25%인 EVA1을 상용화제로 하여 RPVC/RPE의 조성비가 85/15, 50/50, 15/85인

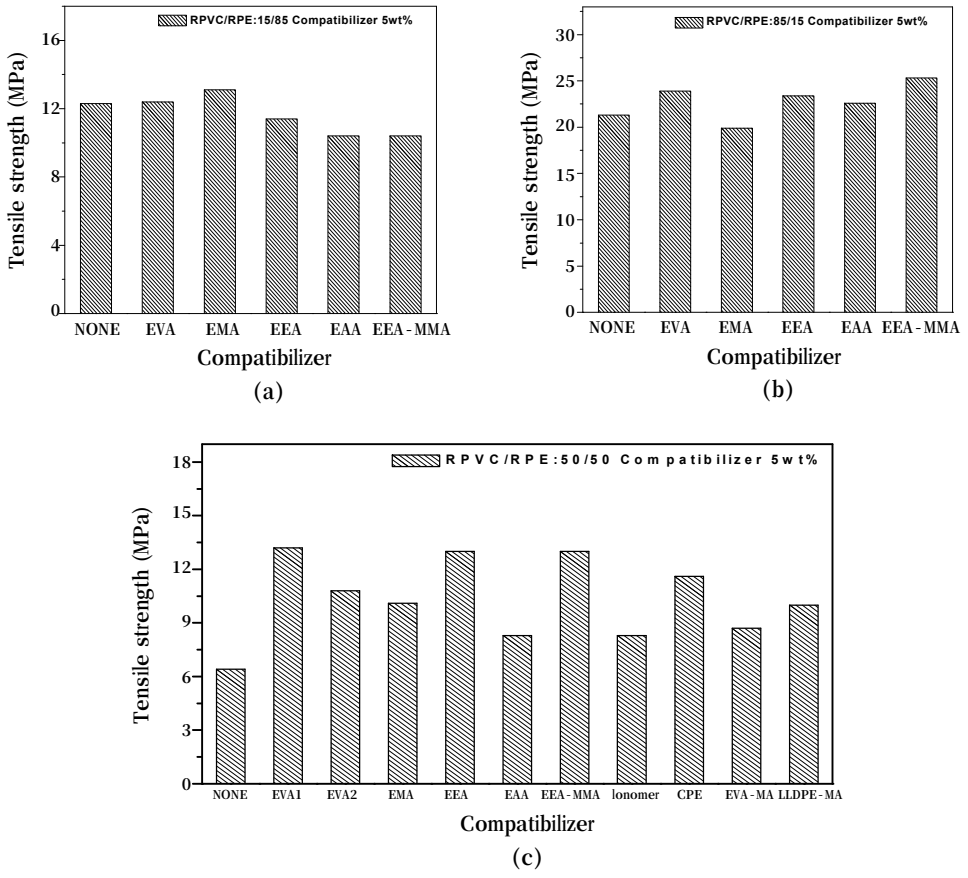


Figure 7. Tensile strength of RPVC/RPE blends with various compatibilizers. (a) RPVC/RPE 15/85, (b) RPVC/RPE 85/15, and (c) RPVC/RPE 50/50.

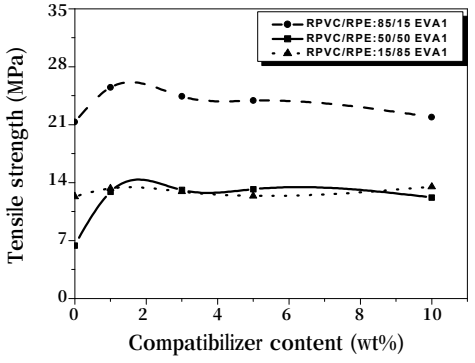


Figure 8. Tensile strength of RPVC/RPE blends with different contents(wt%) of EVA1(vinyl acetate : 25 wt%).

블렌드에 상용화제의 함량을 1, 3, 5, 10 wt%로 변화시켜 이들 조성에서의 기계적 물성치를 관찰한 결과로서 85/15, 50/50 조성의 블렌드에서 상용화제가 1~3 wt% 첨가됨에 따라 인장강도는 급격히 증가하나 그 이상의 함량에서는 인장강도가 일정하거나 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 RPE가 연속상을 이루는 15/85 조성에서는 상용화제로서의 역할을 못하고 있음을 알 수 있다. 즉 EVA1을 상용화제로 사용할 때 적은 양(5 wt% 이하)을 사용해도 향상된 기계적 물성을 얻을 수 있었다.

결 론

RPVC의 재활용 기술을 개발하기 위해 RPE와 용융 블렌드하여 기계적 물성과 모폴로지를 조사하였다.

이들 조성분의 단순 블렌드는 상용성이 매우 나빠 중간조성에서 인장강도가 매우 낮고 20 μm 이상의 매우 큰 도메인이 관찰되었다. 상용성을 증가시키기 위해 조성분 고분자와 친화성이 있는 에스터 그룹을 갖는 공중합체를 5 wt% 첨가하여 관찰한 결과 RPVC가 주성분인 경우에는 효과가 있었으나 RPE가 주성분인 경우에는 상용화제로서의 효과가 크지 않았다. 모폴로지와 인장강도의 연구 결과 RPVC/RPE에 대한 좋은 상용화제로는 에스터 그룹을 갖고 있는 EVA1과 EEA - MMA이었고, 상용화제로서의 역할이 떨어지는 것은 카르복실산을 갖는 산 또는 염인 EAA와 Ionomer 이었다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부 산업폐기물 재활용 기술개발 사업의 "폐 PVC 재활용 기술개발(KN - 0013)"에 의하여 연구된 것으로 관계제위 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. J. Ehrig, "Plastics Recycling", Hanser Publishers, New York, 1992.
2. *Modern Plastics Int'l.,* Sept., 20 (1990).
3. K. S. Minsker, *Polym. Sci. Ser. B,* 42(1 - 2), 44 (2000).
4. Y. Sakata, M. A. Uddin, K. Koizumi, and K. Murata, *Polym. Deg. Stab.,* 53, 111 (1996).
5. A. Ghaffar, G. Scott, and P. Crowther, *Eur. Polym. J.,* 14, 631 (1976).
6. D. R. Paul, C. E. Vinson, and C. E. Locke, *Polym. Eng. Sci.,* 12, 157 (1972).
7. J. Scheirs, "Polymer Recycling: Science, Technology and Applications", John Wiley & Sons, New York, 1998.
8. Y. D. Gong and J. H. Lee, *Chemworld*, 41(2), 46 (2001).
9. 原田 浩, *Plastics,* 49(9), 18 (1998).
10. G. Akovali, C. A. Bernardo, J. Leidner, L. A. Utracki, and M. Xanthos, "Frontiers in the Science and Technology of Polymer Recycling", Ch. 4, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998.
11. H. Peixin, X. Weidong, H. Shiqiang, and C. Shiyuan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 2535 (1997).
12. A. Ghaffar, C. Sadrmohaghegh, and G. Scott, *Eur. Polym. J.*, 17, 941 (1981).
13. M. Hajian, C. Sadrmohaghegh, and G. Scott, *Eur. Polym. J.*, 20, 135 (1984).
14. P. Bataille, C. Jolicoeur, and H. P. Schreiber, *J. Vinyl. Tech.*, 2(4), 218 (1980).
15. A. Ajji, *Polym. Eng. Sci.*, 35(1), 64 (1995).
16. J. Francis and K. E. George, *J. Elast. Plast.*, 24, 151 (1992).
17. C. E. Locke and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.,* 17, 2597 (1973).
18. D. R. Paul, C. E. Locke and C. E. Vison, *Polym. Eng. Sci.*, 13, 202 (1973).