

Tetramethyl Bisphenol-A Polyarylate와 Poly(hexamethylene sebacate)의 상용성

안 태 완 · 이 무 영 · 정 한 모* · 조 길 원**

서울대학교 공업화학과, *울산대학교 화학과, **포항공과대학 화학공학과

(1993년 1월 13일 접수)

Miscibility of Tetramethyl Bisphenol-A Polyarylate with Poly(hexamethylene sebacate)

Tae Oan Ahn, Muyoung Lee, Han Mo Jeong*, and Kilwon Cho**

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Dept. of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

**Dept. of Chemical Engineering, Pohang Institute of Science and Technology, Pohang 790-600, Korea

(Received January 13, 1993)

요 약 : 합성한 tetramethyl bisphenol-A(TMBPA) 단량체를 사용하여 tetramethyl bisphenol-A polyarylate(TMPAr)를 합성하였다. TMPAr과 poly(hexamethylene sebacate)(PHS)를 methylene chloride를 용매로 사용하여 solvent casting 방법으로 블렌딩하고, 시차주사열량계(DSC)로 유리전이온도(T_g)를 측정하여 상용성을 조사하였다. TMPAr/PHS의 블렌드는 전 조성에서 한 개의 T_g 를 가짐을 확인하였고, 녹는점 내림(melting point depression)방법으로 구한 두 고분자의 상호작용인자 B 값은 $-2.74(\text{cal}/\text{cm}^3)$ 이었다.

Abstract : Tetramethyl bisphenol-A polyarylate(TMPAr) was synthesized with the prepared tetramethyl bisphenol-A(TMBPA) monomer. TMPAr was blended with poly(hexamethylene sebacate)(PHS) by solvent casting and the miscibility of TMPAr/PHS blends was examined with the glass transition behaviour measured by differential scanning calorimetry(DSC). TMPAr was found to be miscible with PHS at all compositions and interaction parameter, B determined from melting point depression method was $-2.74(\text{cal}/\text{cm}^3)$.

서 론

지난 십 여년간 고분자 블렌드에서 상용성을 보이는 많은 계들이 보고되었다.¹⁻³ 일반적으로 고분자를 블렌딩하는 경우 저분자에서와는 달리 엔트로피

의 증가가 작기 때문에 대부분의 계가 상분리 거동을 보이며, 고분자 블렌드가 상용성을 갖기 위해서는 엔탈피의 기여, 즉 두 고분자 간의 수소결합, 이온-이온 결합, 쌍극자-쌍극자 결합 등에 의한 특별한 분자 간의 상호작용이 있어야 한다.

실 험

고분자 블렌드의 상거동은 구성 성분들의 분자구조에 의해 영향을 받으므로 분자구조를 적당히 변형시키면 상용성을 향상시킬 수 있다.^{1,4} 특히 부분적인 상용성을 보이거나 섞일 확률이 큰 블렌드의 경우 약간의 구조 변화에도 상용성의 큰 증가를 보이는 경우가 있다.⁵ 반대로 분자구조의 변형이 상호작용을 감소시켜 상분리를 유도할 수도 있다.

대표적인 예로 bisphenol-A polycarbonate(PC)의 주쇄에 네 개의 메틸기(-CH₃)를 도입한 tetramethyl bisphenol-A polycarbonate(TMPC)는 polystyrene(PS)과 전 조성에서 상용성을 보이나,^{4,6} PC는 상분리 거동을 보인다.⁷ Poly(styrene-co-acrylonitrile)(SAN)과의 블렌드에서 TMPC는 AN의 함량이 13 wt%보다 작은쪽에서 상용성을 보이나, PC는 전 AN 함량 영역에서 상분리 거동을 보이며, AN의 함량이 25~27wt%인 경우 가장 좋은 부분적인 상용성을 가진다.^{6,8} 한편, linear aliphatic polyesters의 CH₂/COO 반복 단위의 몰비가 변하는 경우 PC는 CH₂/COO=2~5에서 상용성을 보이는^{9,10} 반면, TMPC는 CH₂/COO=5 이상에서 상용성을 보인다.¹¹

PC와 poly(ϵ -caprolactone)(PCL)이 상용성이 있다는 사실은 이미 잘 알려져 있으나,^{9,12} polyarylate(PAr)와 PCL의 블렌드는 상분리 거동을 보인다.³ 한편 PAr은 PC와 마찬가지로 SAN의 블렌드는 전 AN 함량 범위에서 상분리 거동을 보이며 AN의 함량이 25wt%인 경우 가장 좋은 부분적인 상용성을 보인다.¹³ 그런데 tetramethyl bisphenol-A polyarylate(TMPar)는 TMPC와 같이 SAN과 상용성을 가지며 AN의 함량이 조금 많은 4~15%에서 상용성을 갖는다.¹⁴ TMPC는 aliphatic polyesters 중 CH₂/COO=7인 경우 가장 좋은 상용성을 보인다.⁹ TMPar은 TMPC와 화학적 구조가 비슷하여 앞에서 기술한 바와 같이 다른 고분자와의 상용성 거동이 유사한 점이 있으므로 CH₂/COO 비가 7인 aliphatic polyester와 좋은 상용성을 가질 것으로 생각되어, 본 연구에서는 TMPar과 poly(hexamethylene sebacate)(PHS) 블렌드의 상용성을 조사하였다.

합 성. TMPar합성에 필요한 tetramethyl bisphenol-A(TMBA)는 2:1 몰비의 2,6-dimethyl phenol(DMP)과 acetone을 사용하여 산 촉매 하에서 합성하였다.¹⁵ 수율은 사용된 DMP 기준으로 약 60%였으며, 녹는점은 165°C이었다.

TMBA와 terephthaloyl chloride/isophthaloyl chloride(50/50)혼합물의 몰비를 1:1로 하여 chloroform(CHCl₃) 중에서 triethyl amine을 acid acceptor로 사용하여 TMPar을 합성하였다.¹⁴ FT-NMR(Bruker, AC-80)에 의한 구조분석 결과를 Fig. 1에 보였다. 합성한 TMPar의 물성은 Table 1에 나타내었다.

블렌딩. 용매로 CH₂Cl₂를 사용하여 solvent casting 방법으로 블렌딩하였다. 즉 TMPar과 PHS를 조성별로 용매에 1시간 동안 교반하면서 완전히 용해시킨 다음, 상온에서 casting하여 대부분의 용매를 증발시킨 후, 60°C에서 72시간 진공 건조하였다. 사용한 PHS의 물성은 Table 1에 나타내었다.

분 석. 분자량은 용매로 HPLC용 tetrahydrofuran(THF)를 사용하여 25°C에서 GPC(Waters 100)로 측정하였으며 표준시료는 PS를 사용하였다.

핵자기 공명분석은 CDCl₃에 시료를 녹여 상온에서 행하였고 내부 표준 물질로는 tetramethyl silane

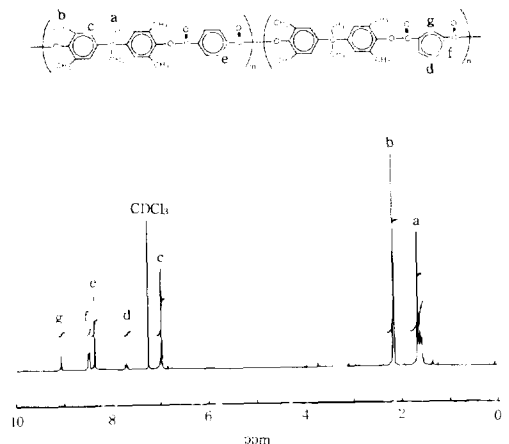


Fig. 1. FT-NMR spectrum of TMPar.

Table 1. Polymer Used in This Study

Designation	Polymer	Density (g/cm ³)	$\bar{M}_w^a$	T_g^b (°C)	T_m^b (°C)	Source
TMPAr	Tetramethyl bisphenol-A polyarylate	1.12 ^b	27,700	225	—	Synthesized
PHS	Poly(hexamethylene sebacate)	1.03 ^c	44,500	-63	75	SPP ^d

^a Determined by GPC at 25 in THF

^b Determined experimentally in this study

^c Ref.11

^d Scientific Polymer Products

을 사용하였다.

열분석은 Perkin Elmer사의 시차주사열량계 (DSC-7)를 사용하였다. 시료 20 mg이상을 알루미늄 팬에 넣고, 150°C에서 5분간 유지한 후, 20°C/min으로 250°C까지 승온시켰다. 이를 액체질소로 급냉시키고 다시 -150°C에서 250°C까지 20°C/min으로 승온시키면서 유리전이온도(T_g), 녹는점(T_m), 저온 결정화온도(T_{cc})를 관찰하였다. 강온결정화온도(T_{mc})는 시료 5 mg을 100°C에서 10분간 가열한 후, 100°C에서 0°C까지 20°C/min으로 강온하면서 측정하였다. 평형녹는점(T_m^0)을 결정하기 위한 T_m 은 시료 2 mg을 100°C에서 10분간 유지한 다음, 320°C/min으로 결정화 온도(T_c)까지 급냉시켜 30분간 등은 결정화 시킨 후, 0°C에서 100°C까지 20°C/min로 승온하면서 구하였다.

결과 및 고찰

TMPAr/PHS 블렌드의 상거동. 고분자 블렌드의 상용성은 투명도, T_g 의 변화, 녹는점 내림, 기계적 성질의 변화, 미세구조 관찰 등을 이용하여 살펴볼 수 있으며 그 중에서 가장 널리 쓰이고 있는 것이 T_g 의 측정에 의한 방법이다. 상용성이 있는 블렌드 계에서는 각 순수한 성분의 T_g 사이에서 블렌드 조성에 의존하는 한 개의 T_g 가 관찰되나, 상용성이 없거나 부분적인 상용성을 가지는 블렌드 계에서는 각 구성 성분의 T_g 로부터 조금씩 이동된 위치에서 두 개의 독립된 T_g 가 관찰된다.

Fig. 2는 TMPAr/PHS 블렌드의 DSC 측정 결과이다. 블렌드의 전 조성에서 하나의 T_g 를 보이고 있

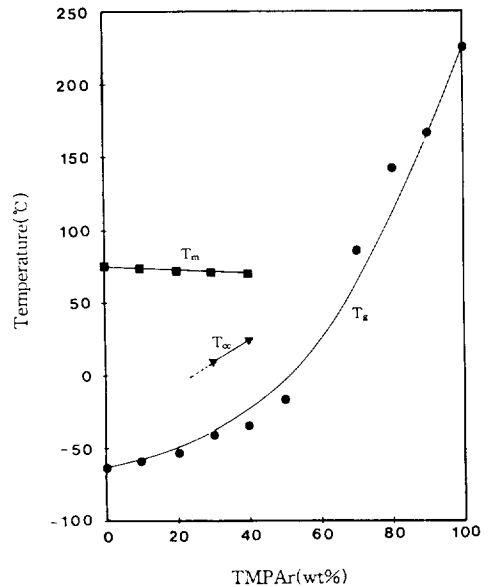


Fig. 2. Dependence of glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), and cold crystallization temperature (T_{cc}) of TMPAr/PHS blends on the weight fraction of TMPAr: (●) T_g , (■) T_m , and (▼) T_{cc} .

다. PHS의 T_m 은 TMPAr의 함량이 40%인 조성까지만 뚜렷이 보이고 있으며 TMPAr의 함량이 증가함에 따라 감소하고 있다. 이러한 결과는 TMPAr과 PHS가 전 조성에서 상용성을 가짐을 보여 준다.

Fig. 3에서 보면 빠른 결정화 거동으로 순수한 PHS에서는 관찰할 수 없었던 T_{cc} 가 TMPAr/PHS=30/70, 40/60에서 보이며 TMPAr의 함량이 증가하면서 증가하는 경향을 보인다. 고분자 블렌드는 통상 amorphous 영역에서 섞이는 것으로 알려져 있으며, crystalline 영역이 관여하는 경우 T_g 가 Fox 등의 관

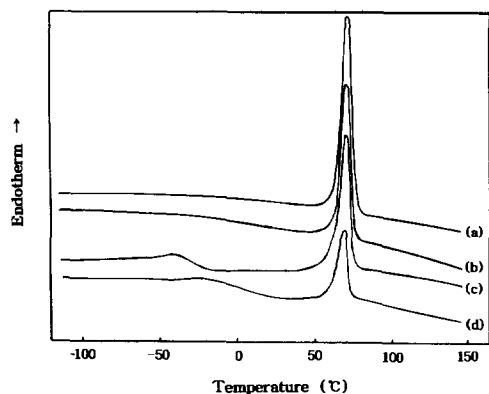


Fig. 3. DSC thermograms on heating of TMPAr/PHS blends : (a) 0/100, (b) 20/80, (c) 30/70, and (d) 40/60.

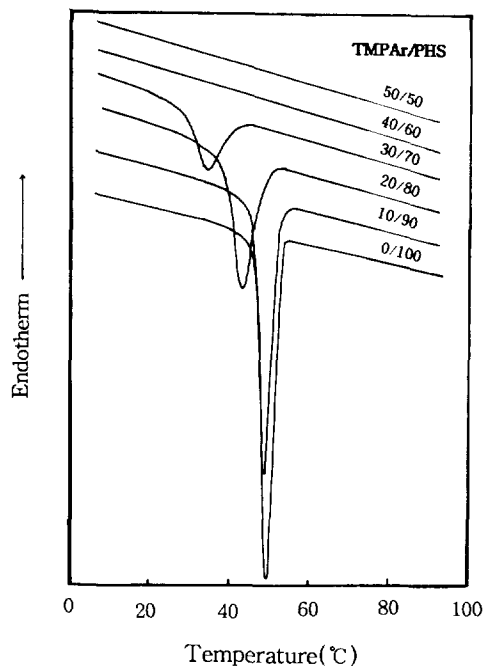


Fig. 4. DSC thermograms on cooling of melt crystallization temperature(T_{mc}) of TMPAr/PHS blends.

계식에서 벗어나는 경우가 있다.^{16,17} 본 연구에서는 가능한 한 이를 방지하기 위해 두 고분자의 T_g 이상에서 질소로 급냉시켰다. 한편 polyester 블렌드의 경우 degradation 반응, transesterification 반응 등에 의한 열적 성질의 변화가 우려되나, PHS를 질소 분위기 하에서 50°C에서 550°C까지 20°C/min으로 승온시키면서 열 중량 분석을 해 본 결과 300°C까지 열적 안정성을 보였으며, trimethyl phosphate를 transesterification 반응의 방지제로 사용한 예비 실험 결과 본 분석 조건에서는 그 영향이 크지 않음을 확인하였다.¹⁸

T_{mc} 는 구성 고분자간의 상용성이 있어 분자쇄의 결정화속도가 늦어지는 경우 감소하며 이러한 변화는 T_g , T_m 의 변화보다 예민하게 관찰된다.¹⁹⁻²¹ Fig. 4에서 TMPAr의 함량이 증가함에 따라 T_{mc} 와

강은 결정화열(ΔH_{mc})이 감소하면서 그 구간이 넓어지다가 TMPAr/PHS=40/60에서 완전히 사라지는 경향을 보이고 있다.

이상의 결과를 Table 2에 나타내었다.

녹는점 내림. 상용성이 있는 고분자 블렌드에서 한쪽 성분이 결정성이면 녹는점 내림(melting point depression)을 관찰할 수 있으며 이로부터 두 고분자간의 상호작용인자 B값을 구할 수 있다. 전 조성에서 상용성이 있는 고분자 블렌드에서의 녹는점 감소는

Table 2. Thermal Properties of TMPAr/PHS Blends

Wt% of TMPAr	0	10	20	30	40	50	70	90	100
$T_g(^{\circ}\text{C})$	-63	-59	-54	-47	-33	-20	86	162	225
$T_m(^{\circ}\text{C})$	75.0	74.0	72.0	71.5	70.0	(69.5)			
$T_{cc}(^{\circ}\text{C})$	—	—	—	5	23				
$T_{mc}(^{\circ}\text{C})$	49.2	48.7	43.1	34.2	—	—			
$\Delta H_m^a(\text{J/g})$	126.3	100.9	97.6	97.1	54.3				
$\Delta H_{mc}^b(\text{J/g})$	100.9	96.3	89.0	82.8	—	—			

^a the heat of fusion on heating

^b the heat of crystallization on cooling

형태학적인 효과(morphological effect)와 희석 효과(diluent effect)²²에서 기인되며, 형태학적인 효과를 없애기 위해 Hoffman-Weeks 식²³이 사용된다. 그 식은 다음과 같다.

$$T_m^\circ - T_m = \Omega(T_m^\circ - T_c) \quad (1)$$

여기서 T_m° 는 평형 녹는점, T_m 은 T_c 에서 등온 결정화 시킨 경우 관찰되는 녹는점을 말한다. Ω 는 안정 계수로 결정의 크기와 결정화도에 의존한다. 만약 Ω 가 T_c 에 무관하다면, T_m° 는 T_m 을 T_c 에 대해 도시하여 $T_m^\circ = T_c$ 직선과 만나는 점으로부터 구할 수 있다.

Fig. 5에 PHS와 TMPAr/PHS 블렌드의 평형 녹는점을 구하기 위해 시도한 Hoffman-Weeks plot을 나타내었다. 관찰되는 녹는점(T_m)이 등온 결정화 온도(T_c)가 증가함에 따라 직선적으로 증가하고 있다. 블렌드에서 PHS의 평형 녹는점(T_{mb}°)은 TMPAr의 함량이 증가함에 따라 감소하고 있다. 이것은 TMPAr/PHS 블렌드 계가 상용성이 있다는 또다른 증거가 된다. 결정된 평형 녹는점은 Table 3에 나타내었다.

식(2)는 Scott의 열역학적 이론으로부터²⁴ Nishi와 Wang²⁵이 상용성이 있는 고분자 블렌드에서 평형 녹는점 내림과 상호작용인자 B값사이의 관계를 유도한 식으로 엔트로피 부분은 무시한 것이다.

$$T_m^\circ - T_{mb}^\circ = -B \cdot \frac{V_{2u}}{\Delta H_{2u}} \cdot T_m^\circ \phi_1^2 \quad (2)$$

여기서 $\Delta H_{2u}/V_{2u}$ 는 100% 결정성 성분의 단위 부피당 녹음열, ϕ_1 는 비결정성 고분자의 부피분율, T_m° 와 T_{mb}° 는 각각 순수한 결정성 고분자와 블렌드 물의 평형 녹는점이다. 따라서 Hoffman-Weeks plot으로부터 구한 평형녹는점을 사용하여 $\Delta T_m (= T_m^\circ - T_{mb}^\circ)$ 을 ϕ_1^2 에 대해 도시하면 그 기울기로부터 B 값을 구할 수 있다.

Fig. 6은 ΔT_m 을 ϕ_1^2 에 대하여 도시한 것으로 기울기는 0.07321, 절편은 0.00247이다. 부피분율을 부피분율로 바꾸기 위해 측정한 밀도를 사용하였으

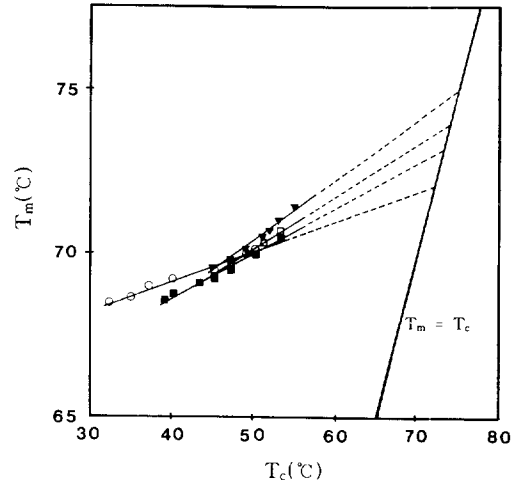


Fig. 5. Hoffman-Weeks plots for TMPAr/PHS blends : (▼) 100, (□) 90, (■) 80, and (○) 70 weight percent PHS.

Table 3. Equilibrium Melting Temperature for PHS (T_m°) and TMPAr/PHS Blends(T_{mb}°)

Sample	T_{mb}° (°C)
PHS	75.0(T_m°)
PHS/TMPAr(90/10)	73.9
PHS/TMPAr(80/20)	73.1
PHS/TMPAr(70/30)	72.1

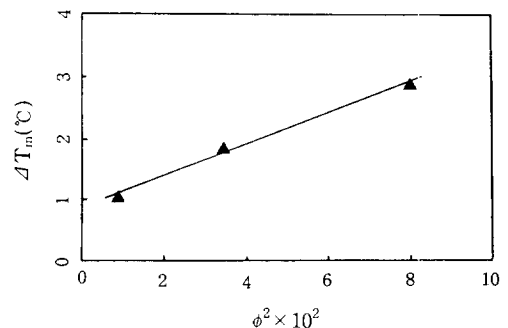


Fig. 6. Plot of the equilibrium melting point depression vs. the square of the volume fraction of TMPAr.

며, 기울기와 $\Delta H_{2u}/V_{2u} = 37.38(\text{cal}/\text{cm}^3)$ 를²⁶ 사용하여 $B = -2.74(\text{cal}/\text{cm}^3)$ 을 얻었다. 한편, 식(2)에 따르면 절편이 0이어야 한다. 그러나 Fig. 6에 보듯이 절편이 양의 값을 가지는 것은 두 폴리머가 섞이면서 발생하는 엔트로피 효과에 기인하는 것으로 생

Table 4. Calculated Values of Solubility Parameter(δ)

Polymer	$\delta((\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2})$
PAr	11.71
TMPAr	9.44
PHS	9.23
PE	8.03

각 된다.^{24, 27}

TMPAr/PHS 블렌드의 상용성 해석. 일반적으로 용해도 상수는 두 구성 성분 물질의 상용성을 예측하는 하나의 지표로서 사용될 수 있다. 본 연구에서도 TMPAr, PAr, PHS와 polyethylene(PE)의 용해도 상수값을 Hoy등이 제안한 바와 같이 group contribution 방법에 의해 계산하였고,²⁸ 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

TMPAr의 용해도 상수값이 PAr보다 작음을 볼 수 있는데 이는 PAr의 주쇄에 메틸기가 도입됨으로써 hydrophobicity가 증가되었음을 나타낸다. 또, $|\delta_{\text{PAr}} - \delta_{\text{PHS}}| = 2.48(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, $|\delta_{\text{TMPAr}} - \delta_{\text{PHS}}| = 0.21(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 로 PAr보다 TMPAr의 용해도 상수값이 PHS의 용해도 상수값에 훨씬 더 근접하고 있으며 이로부터 TMPAr/PHS 블렌드 계가 PAr/PHS 블렌드 계보다 상용성이 더욱 클 것으로 예측할 수 있다.

한편, 분자간에 수소 결합과 같은 큰 상호작용이 존재하지 않는 블렌드 계에 있어서 상용성은 일반적으로 분자내 반발 효과(intramolecular repulsion effect)로 설명할 수도 있다.²⁹ PHS를 (CH_2) 와 (COO) 의 불규칙 공중합체(random copolymer)라고 가정하면, TMPAr과 PHS사이의 상호작용인자 B는 각 성분의 B_{ij} 값과 공중합체 내의 각 반복 단위의 부피 분율 Φ_i 값을 이용하여 다음 식(3)과 같이 표현된다.

$$B = B_{\text{TMPAr-CH}_2} \cdot \Phi_{\text{CH}_2} + B_{\text{TMPAr-COO}} \cdot \Phi_{\text{COO}} - B_{\text{CH}_2\text{-COO}} \cdot \Phi_{\text{CH}_2} \cdot \Phi_{\text{COO}} \quad (3)$$

TMPAr/PHS 블렌드계에서도 특별한 분자간 상호작용이 존재하지 않으며, PHS 내부에서 (CH_2)

unit와 (COO) unit간의 상호작용인자 $B_{\text{CH}_2\text{-COO}} = 286(\text{cal}/\text{cm}^3)$ 으로³⁰ 그 반발효과가 매우 크다. 또한 정성적으로 PAr보다 hydrophobic한 TMPAr이 (CH_2) unit에 더 나은 친화력을 가질 것으로 예상할 수 있으며, 정량적으로 용해도 상수값을 계산한 결과로도 $|\delta_{\text{TMPAr}} - \delta_{\text{PE}}| = 1.41(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 이고 $|\delta_{\text{PAr}} - \delta_{\text{PE}}| = 3.68(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 로 ΔH_m 에 대한 Hildebrand와 van Laar의 표현으로부터 유도된 $B_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2$ 의 관계를 이용하여 $B_{\text{TMPAr-CH}_2} = 1.99(\text{cal}/\text{cm}^3)$ 와 $B_{\text{PAr-CH}_2} = 13.54(\text{cal}/\text{cm}^3)$ 의 값을 얻을 수 있다. 식(3)에서 PHS 내부의 (CH_2) unit와 (COO) unit간의 큰 반발력과 분자간 상호작용에 큰 기여($\Phi_{\text{CH}_2} > \Phi_{\text{COO}}$)를 하는 $B_{\text{TMPAr-CH}_2}$ 값의 감소로부터 TMPAr/PHS 블렌드 계의 상호작용인자 B값이 $(-)$ 값을 가지는 것으로 생각된다.

결론

TMPAr과 PHS 블렌드는 전 조성에서 상용성을 보였다. 이는 PAr에 비해 TMPAr이 hydrophobicity가 커서, PHS와의 용해도 상수값이 접근함으로써 기인되는 상호작용의 증가와 PHS 내에서 CH_2 unit와 COO unit간의 반발효과로 인해 상용성이 생긴 것으로 생각된다. 녹는점 내림 방법으로 구한 TMPAr/PHS 블렌드 계의 상호작용인자 B값은 $-2.74(\text{cal}/\text{cm}^3)$ 이었다.

참고 문헌

1. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, 'Polymer-Polymer Miscibility', Academic Press, New York, 1979.
2. D. R. Paul and S. Newman(Eds.), 'Polymer Blends', Academic Press, New York, 1978.
3. Leszek A. Utracki, 'Polymer Alloys and Blends', Oxford University Press, New York, 1990.
4. M. T. Shaw, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 449 (1974).
5. E. M. Pearce, T. K. Kwei, and B. Y. Min, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A21**, 1181 (1984).

6. A. C. Fernandes, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **27**, 1788 (1986).
7. T. Kunori and P. H. Geil, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B18(1)**, 93 (1980).
8. J. D. Keitz, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3131 (1984).
9. C. A. Cruz, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Macromolecules*, **12**, 726 (1979).
10. C. A. Cruz, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 589 (1979).
11. A. C. Fernandes, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **27**, 1799 (1986).
12. J. M. Jonza and R. S. Porter, *Macromolecules*, **19**, 1946 (1986).
13. T. O. Ahn, Y. J. Lee, and S. M. Lee, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B29(1)**, 91 (1990).
14. B. U. Nam and Dalho Um, *Polymer(Korea)*, **16(6)**, 729 (1992).
15. J. Y. Jho, Ph. D. Dissertation, University of Michigan, 1990.
16. L. M. Robeson, W. F. Hale, and C. N. Merriam, *Macromolecules*, **14**, 1644 (1981).
17. E. M. Woo, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1971 (1984).
18. T. O. Ahn, S. Lee, H. M. Jeong, and K. Cho, *Angew. Macromol. Chem.*, **192**, 133 (1991).
19. T. T. Wang and T. Nishi, *Macromolecules*, **10**, 421 (1977).
20. E. Martuscelle, F. Riva, C. Sellitti, and C. Silvestre, *Polymer*, **26**, 270 (1989).
21. S. M. Lee, Ph. D. Dissertation, Seoul National University, Seoul, 1992.
22. P. B. Kim and J. P. Runt, *Macromolecules*, **17**, 1520 (1984).
23. J. D. Hoffman and J. J. Weeks, *J. Chem. Phys.*, **14**, 4310 (1965).
24. R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **17**, 279 (1949).
25. T. Nishi and T. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
26. M. K. Neo and S. H. Goh, *Polymer*, **15**, 3203 (1992).
27. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939).
28. D. W. Van Krevelen, 'Properties of Polymers', Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1990.
29. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polymer*, **25**, 487 (1984).
30. E. M. Woo, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **26**, 763 (1985).