

LLDPE와 ter-PP의 블렌드

II. 유변특성과 기계적 물성

조 규 철* · 박 인 하* · 최 순 자†

*주) 유공 대덕기술원, 인하대학교 화학공학과

(1995년 6월 29일 접수)

LLDPE and ter-PP Polymer Blends

II. Rheological and Mechanical Properties

Kyuchoel Cho*, Inha Park*, and Soonja Choe†

*Taedok Institute of Technology, Yukong Ltd., Taejon, Korea

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon, 402-751, Korea

(Received June 29, 1995)

요 약 : LLDPE (ethylene-octene-1 copolymer)에 순수 폴리프로필렌 고분자의 투명성, 내충격성 및 열융합성 등을 개선한 상업용 ter-PP (ethylene-propylene-butene-1 terpolymer)를 함량별로 압출 블렌딩하여 이들의 유변학적, 기계적 물성에 관한 연구를 RMS, 모세관 레오미터, UTM 등을 이용하여 수행하였다. 유변학적 분석 결과 소량의 ter-PP가 함유된 블렌드는 용융점도의 감소, 전단응력과 최종하중의 저하를 초래하여 가공성 향상을 가져올 수 있는 가능성을 보였으며 압출부하가 현저하게 감소되었다. 기계적물성의 경우 블렌드 함량에 따라 (i) LLDPE가 많은 부분, (ii) LLDPE/ter-PP의 비가 비슷한 부분, (iii) ter-PP가 많은 부분으로 그 영역을 3개로 구분할 수 있었다. (i)과 (iii)영역에서는 파단점 인장강도와 신장률이 약간 떨어지는 반면, (ii)영역에서는 이들 물성이 급격히 저하하는 비상용성 블렌드의 특성을 나타내었다. 그러나, 항복점에서의 인장강도와 굴곡강도는 ter-PP 함량에 따라 비례적으로 향상되어, LLDPE/ter-PP 블렌드에서 20%의 ter-PP가 함유된 블렌드는 가공성, 기계적 물성 및 가격저하 면에서 상호 보완하는 장점이 있는 블렌드 조성비로 사용될 가능성이 있다.

Abstract : Rheological and mechanical properties of commercial LLDPE (ethylene-octene-1 copolymer) and ter-PP (ethylene-propylene-butene-1 terpolymer) blend system which was mixed in a twin screw extruder were investigated by RMS, capillary rheometer and UTM. The result of melt rheological properties showed that an incorporation of ter-PP in the blends induced a reduction in melt viscosity, shear stress and final load, thereby the processability could be improved by an addition of ter-PP. The load of extrusion decreased with the addition of ter-PP. Tensile and flexural behaviors may be divided into three regions depending on the blend compositions: (i) LLDPE rich phase, (ii) the intermediate and (iii) ter-PP rich phase. In the regions of (i) and (iii), there are some possibilities of synergistic effect on the blend despite the slightly weakened mechanical properties with favorable processability. In region (ii), the ultimate tensile strength and elongation at break were dramatically dropped, indicating an immiscible characteristics. Among the LLDPE/ter-PP blends, 80/20 ratio has a merit to be used with an advantage in mechanical properties, processability, and production cost.

Keywords : polymer blend, LLDPE, ter-PP, rheology, mechanical property.

서 론

LLDPE(ethylene-octene-1 copolymer)와 ter-PP(ethylene-propylene-butene-1 random terpolymer)의 상용성에 관한 연구결과¹ 비상용성의 거동을 나타내었다. 일반적으로 비상용성 블렌드는 두 상간의 접착력이 미흡하여² 기계적물성의 저하를 초래하게 되어 폴리머블렌드의 응용 범위를 제한 시키기는 하지만 가공성개선, 물성보강, 원가절감 및 폐플라스틱의 재생처리 등의 필요성에 의하여 상업적으로 많은 관심의 대상이 되고 있다.

폴리올레핀의 가공시 수지에 가해지는 전단속도는 회전성형은 약 $10^{-2} \sim 10^0 \text{ sec}^{-1}$, 압출성형은 약 $10^2 \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$, 사출성형은 약 $10^3 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ 정도가 되며 각각의 영역에서 유변학적 특성에 관한 연구가 진행되고 있다. 특히 폴리올레핀은 유변학적 연구를 통하여 고분자 물질의 가공성 및 제품품질에 많은 영향을 주는 분자량, 분자량분포, 분지도(degree of branching)등에 대한 정보를 신속·정확하게 얻을 수 있는데, Zeichner와 Patel³은 폴리프로필렌의 경우 한계전단모듈러스(G_c : critical shear modulus)와 한계주파수(ω_c : critical frequency)가 분자량 및 분자량분포에 직접적인 상관관계가 있다는 결과를 발표하였다. 그후 많은 실험이 진행되어 공정중에 점탄성에 관한 정보를 확인하는 기술이 개발되기도 하였다.^{4~6} 또한 폴리올레핀의 압출가공시 가공온도 설정 및 압출부하의 변화 등을 예측하는데 이용되는 모세관 레오미터는 고분자 블렌드에도 사용되는데 Muller등⁷은 LLDPE/LDPE 블렌드에서 전단응력에 따른 점도의 변화는 LDPE의 분자량에 매우 민감하다는 결과를 발표했으며, Lee등⁸은 PP/HDPE와 PP/LDPE 블렌드에서 각각의 고분자가 유사한 분자량과 분자량분포를 가졌음에도 불구하고 HDPE>LDPE>PP 순서로 점도를 보이며 이는 용융상태에서의 유체체적의 차이에서 비롯되는 결과라고 보고하였다. 이밖에 유변특성을 통한 블렌드의 특성 및 이를 이용한 응용연구는 다양하게 진행되어 오고

있다.^{9~13}

폴리올레핀을 블렌딩함으로써 기계적 물성에 끼치는 영향등에 관한 연구는 그 시스템이 상용성 혹은 비상용성의 여부에 관계없이 무관하게 상업적 가치를 지니므로 지속적인 연구가 요구되고 있다. Gupta등^{14, 15}은 HDPE/LLDPE 시스템의 경우 상호 결정화 거동을 보이는 블렌드로써 굴곡강도는 3개의 영역으로 구분되는 특성을 보이나 충격강도는 LLDPE함량에 따라 비례적으로 증가하는 경향을 나타낸다는 결과를 보고하였다. PP/HDPE 시스템의 경우 Bartlett등¹⁶은 PP(용융지수(MI)=5.0)에 HDPE(MI=0.3)를 블렌딩한 시료의 물성은 EP 탄성체(ethylene-propylene elastomer)를 상용화제로 사용한 경우를 제외하고는 연성의 개선이 없다고 보고하였으나, Teh등¹⁷은 PP(MI=20)에 HDPE(MI=13)를 약 10% 혼합할 경우 물성의 상승효과를 나타내는데 이는 HDPE가 PP의 핵형성 속도를 억제하고 핵형성밀도를 최소화하는 HDPE와 PP사이의 결정화거동에 기인한다고 주장하였다.

본 논문은 열분석 결과 한 순수 고분자가 20 wt.% 이하 함유된 블렌드를 제외하고는 비상용성을 보이는 LLDPE/ter-PP 블렌드시스템의 가공성 향상이나 물성보강 또는 기계적 성질 등을 관찰하기 위하여, 전편¹의 연구결과를 기초로 하여 유변학적 거동과, 인장강도 및 굴곡강도 등의 기계적 성질의 변화에 대한 연구를 수행하였다.

실 험

물질 및 시료제조. 사용된 수지는 (주)유공에서 생산되는 제품으로서 LLDPE의 용융지수는 0.91, 밀도는 0.919, 공단량체인 octene-1의 함량은 9.4 wt.%이며, ter-PP의 용융지수는 4.8, 밀도는 0.89, 공단량체인 에틸렌과 프로필렌의 함량은 각각 2.9와 4.7 wt.%이다. 용융지수와 밀도의 측정은 각각 ASTM D-1238, D-1505에 따랐으며, 각 단량체에 관한 분석은 LLDPE는 ¹³C NMR을, ter-

PP는 FTIR을 이용한 것으로 제품 제공자에 의해 측정된 수치이다.

LLDPE/ter-PP의 혼합비율은 질량비로 각각 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80, 0/100로 하였으며, 압출혼련은 2축압출기 (스크류 직경 42 mm, L/D 7, counter rotating)로 바렐 온도를 190/200/210°C에서 스크류의 rpm을 50으로 고정하여 혼합하였으며 상온의 물에서 냉각한 후 제립하여 모세관 레오미터를 이용하여 실험을 수행하였다. RMS를 이용한 유변학적 특성과 기계적 물성 측정을 위한 시편제작은 200°C의 가열 프레스에서 길이 13 cm의 사각 성형판을 217 kgf/cm²의 압력하에서 5분간 유지한 후, 50°C의 다른 프레스에서 3분간 냉각하였다.

분석 및 평가. 블렌드수지의 유변특성을 측정하기 위하여 Rheometrics사의 RMS-800/RDS-II와 Instron사의 모세관 레오미터 (모델-3211)를 사용하였다. RMS는 동근판상 (circular plate to plate, diameter 2.5 cm)의 연속적인 전단 모드에서 주파수 범위 10⁻¹~10² rad/sec와 온도 190°C의 운전조건으로 측정하였다. 모세관 레오미터는 길이와 직경이 각각 5.0925, 0.1275 cm인 L/D40의 capillary No. 1708를 사용하여 온도 190°C에서 측정하였으며 모세관벽에서의 전단속도 변화를 위한 플런저 하향속도는 0.2, 0.6, 2.0, 6.0, 20.0 cm/min로 설정하였다.

블렌드수지의 분자량은 Waters사의 고온용 GPC-150C로 용매 tri-chlorobenzene을 이용하여 140°C에서 측정하였으며, 단일 분산상의 폴리에틸렌 표준물질로 용액의 용출시간을 측정하여 만능보정곡선으로 보정하였다.

블렌드의 동력점도와 압출부하는 Brabender사의 Plasti-corder 모델 PL2000을 사용하여 시료 제립과 같은 조건에서 측정하였다.

기계적물성은 Instron사의 universal testing machine (UTM) 모델 4301을 사용하여 시편을 향온·항습실 (23°C, 습도 50%)에서 48시간 방치한 후 인장실험은 ASTM D638-91a, 굴곡실험은

ASTM D790-92의 규격에 따라 하였으며 이때의 크로스헤드 속도는 각각 200과 1 mm/min로 설정하였다.

결과 및 고찰

유변특성과 분자량. RMS의 한계전단 탄성률 (G_c) 및 주파수 (ω_c)값과 분자량에 관한 경향을 파악하기 위하여 LLDPE/ter-PP 블렌드를 GPC의 분석내용과 함께 비교한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1은 전단속도 증가와 함께 증가하는 저장 전단탄성률 G' 과 손실 전단탄성률 G'' 이 서로 교차하는 지점에서의 주파수 (ω_c) 값을 찾아내어 그 값의 역수를 함량별로 도식한 것으로 ω_c 의 변화가 고온 GPC를 사용하여야만 측정가능한 본 시스템의 분자량변화와 유사한 경향을 나타내었다. 이는 $\omega_c = 1/\tau$ (τ : 이완시간) 식에서 τ 는 탄성을 나타낼 수 있는 값이므로 분자량분포가 일정할 경우 분자량의 상대적인 척도가 가능하므로 분자량은 $-\log \omega_c$ 에 비례 한다는 결과^{3, 18}와 일치하는 것으로 LLDPE/ter-PP 블렌드제품의 간접적인 분자량측정 방법으로 활용할 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

Cole-Cole Plot. Cole-Cole 플롯은 일반적으로 반구형의 모양을 기준으로 이통계모드 (bimo-

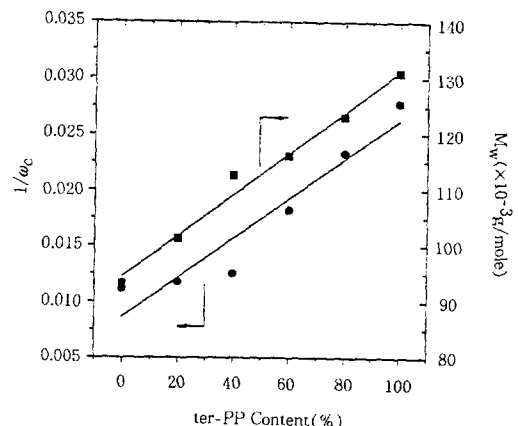


Fig. 1. Correlation of the molecular weight and of the reciprocal critical frequency vs. ter-PP content.

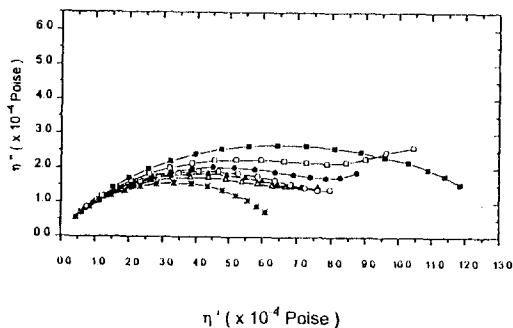


Fig. 2. Cole-Cole plot of LLDPE/ter-PP blends.
 ■ : LLDPE 100 %, □ : LLDPE/ter-PP = 80/20,
 ● : 60/40, ○ : 50/50, ▲ : 40/60, and △ : 20/80, :
 ter-PP 100%.

dality)를 예측하거나¹⁸ 블렌드시스템의 상용성을 판단하는²⁰ 기준으로 이용되기도 한다. Fig. 2는 η' (real part of complex viscosity), η'' (imaginary part of complex viscosity)를 각각 x, y 축에 도식화한 것으로 LLDPE, ter-PP를 제외한 모든 블렌드 조성에서 반구형의 모양이 아닌 결과를 나타내고 있다. Cole-Cole 플롯에서 상용성 여부를 판단하는 기준은 각각의 블렌드 조성에 따라 매끄러운 반원형태를 나타내는가의 여부로 판단하는데 본 실험의 Fig. 2에서는 LLDPE/ter-PP 블렌드가 용융상태에서도 각각의 상이 분리되어 있다는 간접적인 정보가 되고 있다. 그러나 Dumoulin 등²은 LLDPE/PP 시스템이 ZSK 30 (W&P사, 2축압출기)를 사용하였을 경우 상용화제 없이도 블렌드의 50/50 조성에서 부분적인 상용성을 나타낸다는 보고를 하였다. 이와 같이 유사한 블렌드시스템임에도 불구하고 결과해석의 차이를 나타낸 것은 압출과정에서 가혹한 혼련과정이 있는 압출기를 사용하였기 때문에 블렌드의 형태학이 서로 달라서 이러한 결과가 나온 것으로 생각한다.

유변특성과 가공성. 낮은 전단속도 범위에서 변화하는 점도를 Fig. 3에 나타내었는데 대체적으로 전단속도의 증가에 따라 고분자의 점도는 비뉴턴유동 (non-Newtonian flow)을 나타 내었다. 또한 LLDPE에 ter-PP가 첨가되므로써 블렌드의 점도

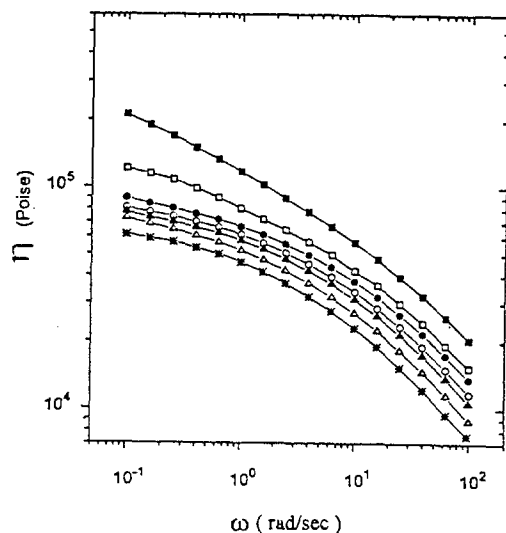


Fig. 3. Frequency dependence of dynamic viscosity at 190°C. The symbols are the same as in Fig. 2.

가 감소하였는데 이는 LLDPE와 ter-PP의 용융 지수가 각각 0.9와 4.8이므로 ter-PP의 흐름이 좋아 용융점도를 저하시키는 것으로 보인다. Fig. 4는 높은 전단속도 범위에서의 점도변화를 나타내었는데 LLDPE에 ter-PP를 첨가할수록 점도가 감소하고 특히 LLDPE/ter-PP가 80/20인 조성비에서 순수 LLDPE에 비하여 점도가 급격히 떨어지며, 20/80의 구성비에서는 ter-PP에 비해 점도의 증가가 미미함을 알 수 있다. 전단속도에 따른 전단응력의 상승을 또한 Fig. 4에 함께 나타내었는데 점도변화에서 보여준 양상과 같이 ter-PP의 함량이 20%인 블렌드에서 전단응력이 급격히 감소한 다음 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 거동으로 미루어 소량의 ter-PP가 함유된 블렌드는 가공성의 향상을 가져올 것이라고 생각된다. 제품을 사용하는 현장에서 압출부하로서 나타낼 수 있는 하중값 (최종하중)의 변화를 전단속도의 함수로서 Fig. 5에 나타내었는데 이 역시 ter-PP의 블렌딩이 동일 전단속도에서 하중값을 감소시키고 있음을 확인해 주고 있다. 특히 전단속도 10^3 sec^{-1} 에서 LLDPE에 20%의 ter-PP가 블렌

LLDPE와 ter-PP의 블렌드 II. 유변특성과 기계적 물성

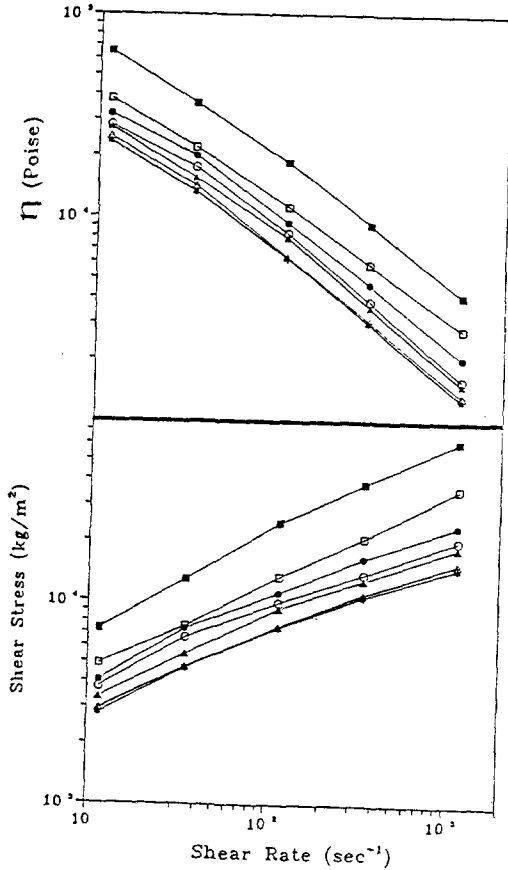


Fig. 4. Comparison of viscosity and shear stress vs. shear rate for LLDPE/ter-PP blends. The symbols are the same as in Fig. 2.

딩 될 경우 하중이 650 kg에서 400 kg으로 크게 감소되어 가공성의 향상을 예시해 준다. 이와 같이 LLDPE보다 다소 큰 분자량을 지닌 ter-PP의 전단응력이 LLDPE보다 낮아 블렌드의 가공성이 향상 되는 것은 ter-PP가 상대적으로 짧은 가지를 많이 가져 거대분자를 나타내는 가우시안 코일 길이 (Gaussian coil size)²⁰를 작게하기 때문이라고 생각된다. 실질적인 가공부하 개선에 관한 평가를 위하여 시료 제조를 위한 압출시 ter-PP 함량에 따라 변화하는 압출부하(torque)를 Fig. 6에 나타내었는데 RMS나 모세관 레오미터 실험결과로부터 예상했던 바와 같이 LLDPE/ter-PP 80/20 시스템에서 가공부하가 급격히 떨어지는 변화를 보이는

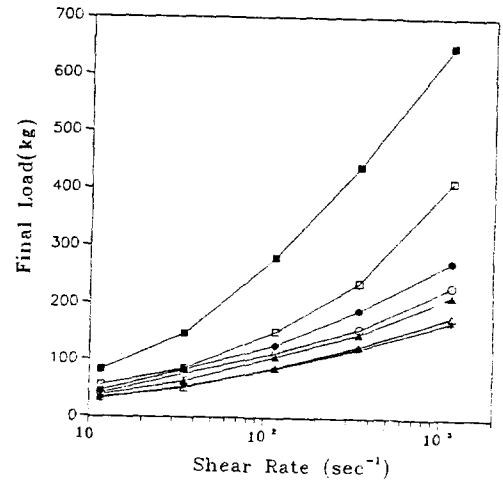


Fig. 5. Comparison of final load vs. shear rate for LLDPE/ter-PP blends. The symbols are the same as in Fig. 2.

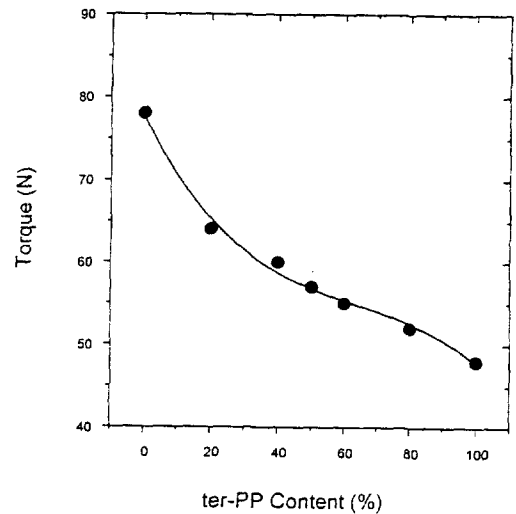


Fig. 6. Dependence of Brabender torque on ter-PP content in LLDPE/ter-PP blends.

데 이 변화는 20/80의 조성비에서 20% LLDPE가 ter-PP의 압출부하를 상승시키는 변화보다 커져서 LLDPE에 소량의 ter-PP가 함유된 블렌드가 원가절감이나 가공성에 유리한 조건을 줄 수 있다고 생각된다.

기계적 물성. 블렌드제품의 물성에 관한 특성을 나타내는 인장실험에서의 하중-변형 커브를 Fig. 7

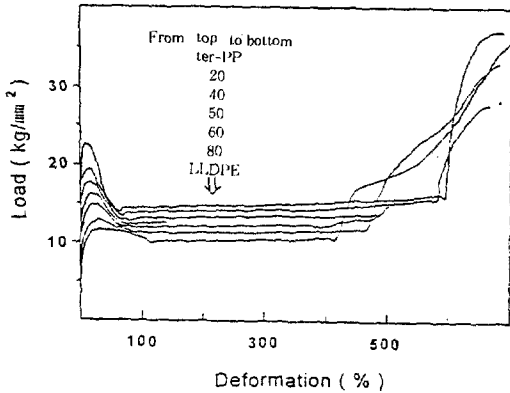


Fig. 7. Load-deformation curves in LLDPE/ter-PP blend : Bottom to top.

LLDPE 100%, (bottom), LLDPE/ter-PP=80/20, LLDPE/ter-PP=60/40, LLDPE/ter-PP=50/50, LLDPE/ter-PP=40/60, LLDPE/ter-PP=20/80, ter-PP 100%(top).

에 도시하였는데 각각의 항복점 인장강도는 ter-PP함량에 따라 비례적으로 증가하였으며 LLDPE, ter-PP, 그리고 블렌드조성이 LLDPE/ter-PP=80/20 또는 20/80인 경우 항복점보다 과단점이 매우 큰 거동을 나타내고 신율이 큰 반면에, 각각의 혼합비율이 유사한 60/40, 50/50과 40/60의 조성비를 갖는 블렌드는 신율 및 과단점 강도가 순수 LLDPE 혹은 ter-PP보다 저하되는 현상을 보이고 있다. 이를 자세히 살펴보기 위하여 Fig. 8을 도시하였는데, ter-PP함량의 증가에 따라 좁은 편차를 지니면서 항복점의 인장강도가 직선적으로 증가하는 경향을 나타내고 있는데 이는 일반적인 LLDPE/PP 시스템과 유사한 결과^{7, 21}를 보이고 있다. Figs. 9와 10은 과단점의 인장강도와 신율을 각각 나타내었는데, (i) LLDPE가 많은 부분, (ii) LLDPE/ter-PP의 함량이 비슷한 부분, (iii) ter-PP가 많은 부분의 3개의 영역으로 구분할 수 있다. 즉 ter-PP의 함량이 적거나 (i), 많은 부분 (iii)에서는 순수 고분자보다 과단점에서의 인장강도가 약간 떨어지는 반면 신율은 순수 구성요소와 같은 반면, 40~60%의 ter-PP가 함유된 블렌드는 두 가지 특성이 현저하게 떨어지고 있다.

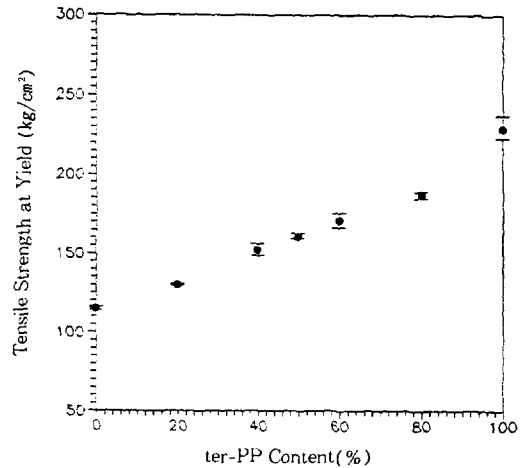


Fig. 8. Variation of tensile strength at yield with error bars in LLDPE/ter-PP blends.

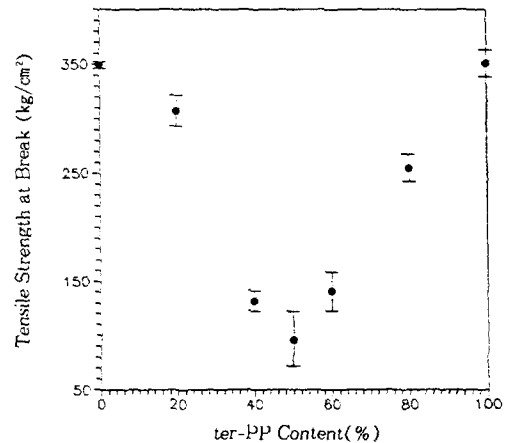


Fig. 9. Variation of tensile strength at break with error bars in LLDPE/ter-PP blends.

즉, LLDPE에 ter-PP를 첨가할 때 각각의 순수 고분자가 풍부한 (i)과 (iii)영역에서는 과단점에서의 인장강도가 약간의 저하를 나타냈으나 가공성 면에서 유리하므로 상호보완의 가능성을 보였고, 두 고분자가 비슷하게 혼합된 부분 (ii)에서는 계면이 쉽게 분리되어 과단점 인장강도와 신율이 급격히 저하되는 전형적인 비상용성 블렌드시스템의 특징을 나타내었다. 이와 같은 결과는 LLDPE/ter-PP 시스템이 비상용성이라는 것을 확인하는 것 외

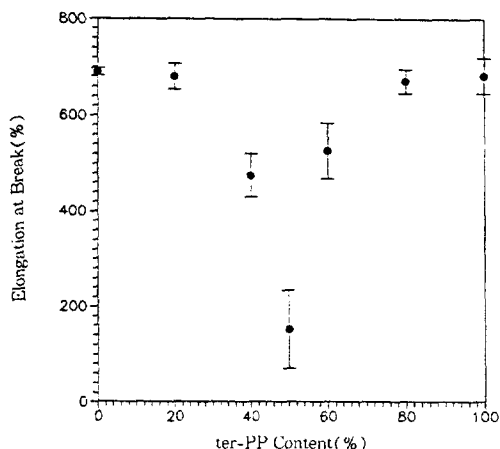


Fig. 10. Variation of elongation at break with error bars in LLDPE/ter-PP blends.

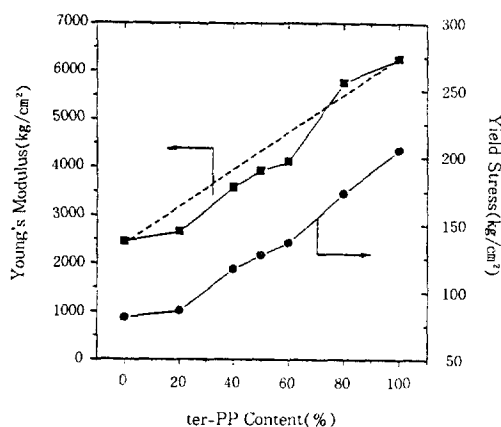


Fig. 11. Variation of flexural modulus and stress at yield with blend composition in LLDPE/ter-PP blends. --- : theoretical values, ■ : experimental Young's modulus and ● : experimental yield stress.

에 (i)과 (iii)영역을 중심으로 가공부하의 저하 및 굴곡강도의 상승 등 각각의 장점을 이용하면 비상용성 블렌드에서도 특정가공성 및 물성의 상승효과(synergistic effect)를 얻을 수 있는 가능성을 제시하고 있다. Fig. 11은 ter-PP함량에 따른 굴곡실험에서의 굴곡강도 혹은 영탄성율 (Young's modulus)과 항복응력을 나타내었는데, Fig. 8와 같이 ter-PP 함량에 따라 두가지 물성 모두 증가하는 거동을 보였다. 굴곡강도는 단순한 혼합법칙

을 나타내는 $E_b = E_1\phi_1 + E_2\phi_2^{22}$ (E, ϕ : 각각 영률과 부피분율, 1과 2: 고분자 1과 2)의 식에 비교적 잘 부합되기는 하지만 이들의 선형거동이 상용성이나 비상용성을 가늠하는 척도가 되지는 못하는 것으로 생각된다.

결론

LLDPE에 ter-PP를 함량별로 압출블렌딩하여 이들의 유변학적 및 기계적물성에 관한 결과는 다음과 같다.

1. RMS를 이용하여 분자량 분포가 일정한 시스템에서의 G_c 와 ω_c 의 데이터로 부터 블렌드의 분자량의 유추가 가능하였으며, Cole-Cole 플롯 결과, LLDPE/ter-PP 블렌드는 용융상태에서도 비상용성의 거동을 나타내었다.

2. 모세관 레오미터에 의한 유변학적 분석 결과 소량의 ter-PP 블렌드가 용융점도의 감소, 전단응력과 최종부하의 저하를 초래하여 가공성 향상을 가져 왔으며, 특히 LLDPE/ter-PP=80/20 블렌드에서는 조성비에 비하여 압출부하가 월등히 개선된 결과를 나타내었다.

3. 기계적물성의 경우 블렌드 함량에 따라 (i) LLDPE가 많은 부분, (ii) LLDPE/ter-PP가 비슷한 부분, (iii) ter-PP가 많은 부분으로 구분할 수 있는데, (i)과 (iii)영역에서는 과단점에서의 인장강도가 약간 감소하였으나, (ii)영역에서는 이들의 값이 급격히 저하되었다. 반면에 항복점의 응력이나 굴곡강도는 ter-PP 함량에 따라 비례적으로 향상되는 거동을 나타내었다.

4. 따라서 LLDPE/ter-PP 블렌드는 ter-PP가 20% 함유된 조성비에서 순수 LLDPE에 비해 가공부하가 급격히 감소하고 항복점에서 인장강도 및 굴곡강도의 향상을 가져와 LLDPE/ter-PP(80/20)블렌드의 물성 및 가공성의 향상과 원가절감의 측면에서 상호 보완할 수 있는 가능성을 제시하고 있다.

감사의 글 : 본 연구는 1995년 (주) 유공의 연구 지원으로 수행된 결과의 일부이며, 지원기관에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Cho and S. Choe, *Polymer(Korea)*, **19**, 615 (1995).
2. M. M. Dumoulin, C. Farha, and L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1319 (1984).
3. G. R. Zeichner and P. D. Patel, Proceeding of 2nd World Congress of Chem. Eng., **6**, 333, Montreal, Canada (1981).
4. G. R. Zeichner and C.W. Macosko, SPE ANTEC, San Francisco, USA, May, 79 (1982).
5. W. H. Tuminello, SPE ANTEC, 990 (1987).
6. S. Wu, *Polym. Mater. Sci.*, **50**, 43 (1984).
7. A. J. Muller, V. Balsamo, F. Da Silva, C. M. Rosales, and A. E. Saez, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1455 (1994).
8. J. O. Lee, B. K. Kim, C. S. Ha, K. W. Song, J. K. Lee, and W. J. Cho, *Polymer(Korea)*, **18**, 68 (1994).
9. J. N. Ness and J. Z. Liang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 557 (1993).
10. A. Letton and W. H. Tuminello, SPE ANTEC, 997 (1987).
11. V. Choudhary, H. S. Varma, and I. K. Varma, *Polymer*, **32**, 2534 (1991).
12. V. Choudhary, H. S. Varma, and I. K. Varma, *Polymer*, **32**, 2541 (1991).
13. M. M. Dumoulin, L. A. Utracki, and P. J. Carreau, 36th Canadian Chem. Eng. Conference, Sarnia, Ontario, Canada, Oct., 1986.
14. A. K. Gupta, S. K. Rana, and B. L. Deopura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 719 (1992).
15. A. K. Gupta, S. K. Rana, and B. L. Deopura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 477 (1993).
16. D. W. Bartlett, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2351 (1982).
17. J. W. Teh, H. P. Blom, and A. Rudin, *Polymer*, **35**, 1680 (1994).
18. L. A. Utracki, *Am. Chem. Soc., Symp. Ser.*, **395**, 1 (1989).
19. J. J. Aklonis and W. J. MacKnight, in "Introduction to Polymer Viscoelasticity", 2nd Ed., p. 204, Wiley, 1982.
20. J. Rhee, Ph.D. thesis, Northwestern Univ., Illinois, USA, 1992.
21. V. Flaris and Z. H. Stachurski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1789 (1992).
22. B. Paul, *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, **218**, 36 (1960).