

반응성 상용화제를 이용한 PC/Styrene계 공중합체 블렌드의 상용성

오 종 만 · 노 익 삼*

인하대학교 공과대학 고분자공학과

(1995년 11월 2일 접수)

Studies on the Compatibility of PC/Styrenic Copolymer Blends Systems Using Reactive Compatibilizer

Jong Man Oh and Icksam Noh*

Dept. of Polymer Science & Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received November 2, 1995)

요 약: Polycarbonate (PC)와 styrene계 공중합체와의 블렌드계에 반응성 상용화제로 소량의 poly(butylene terephthalate) (PBT)와 5%의 oxazoline기를 함유한 polystyrene (oxazoline-PS)을 사용한 경우 상용성의 변화를 조사하였다. PC/poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) 블렌드의 조성율 50:50으로 일정하게 하고 PBT와 oxazoline-PS의 함량을 각각 2.5 phr, 3 phr을 사용한 경우 상용성이 크게 증가함을 dynamic mechanical property, morphology, 용융점도와 weld-line 강도의 변화 등으로부터 관찰 할 수 있었다. 이러한 결과는 PC/poly (acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS) 블렌드에서도 관찰할 수 있었다.

ABSTRACT: To enhance the compatibility of polycarbonate (PC) blends with styrenic copolymers, small amount of poly(butylene terephthalate) (PBT) and oxazoline-polystyrene (contains 5% -oxazoline group) were added as reactive compatibilizer. It was observed that the compatibility of PC/poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) added by 2.5 phr PBT/3 phr oxazoline-PS was increased in the 50/50 blend ratio. The same result was obtained in the blend of PC/ABS.

Keyword: polycarbonate, styrenic copolymer, blend, compatibility, reactive compatibilizer.

서 론

고분자의 블렌딩에 의한 개질 방법은 블렌드에 사용한 고분자 사이에 상용성이 있을 경우, 각각의 고분자가 지닌 단점을 보완할 수 있을 뿐만 아니라 블렌드계 중, 각 고분자들의 조성 변화를 통하여 사용 목적에 부합되는 여러 가지 성질을 디자인할 수 있다는 관점에서 고분자 학문의 주요한 영역을 차지하고 있으며 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁻⁴ 그러나 상용성이 있는 고분자 블렌드계는 그리 많지 않다. 고분자 블렌드에서 상용성의 정도는 고분자간의 interaction force에 의해서 좌우되며 interaction force의 증가

를 통해 compatible system을 유도할 수 있으며 아울러 좋은 물성을 얻을 수가 있다. 고분자 블렌드에서 고분자간의 상용성과 interaction 증가에 관한 연구는 interactive group을 첨가하거나,⁵⁻¹⁰ 특별히 합성된 상용화제, 개질제 또는 제3의 고분자를 첨가하는 방법 등을 통해 이루어져 왔다.¹¹⁻¹⁴

Polycarbonate (PC)는 널리 사용되는 엔지니어링 플라스틱으로 polysulfone, polyamide, polyester, polyethylene, polypropylene, poly(methyl methacrylate) 등 여러 고분자와의 블렌드에 대한 연구가 많이 이루어져 왔다. 특히, SAN과 ABS와 같은 styrene계 공중합체와의 블렌드는 PC의 단점인 흐름

성, 충격강도의 두께 의존성, 내약품성 등과 ABS의 단점인 기계적, 열적 성질을 상호 보완할 수 있는 특징으로 인해 이미 상용화되어 사용되고 있으며 또한 다양한 방향으로 연구가 진행되고 있다.^{11,15-21} 상기 블렌드는 블렌드 조성의 배합 비율에 따라 부분적으로 상용성을 가지고 있으며 상용성의 정도는 각 조성의 배합 비율에 의해 차이가 있는 것으로 보고되어 있다.^{16,18,19}

본 연구에서는 PC/SAN, PC/ABS 블렌드계의 상용성을 향상시키기 위하여 블렌드 조성비율을 일정하게 하고 상용화제로 소량의 poly(butylene terephthalate) (PBT)와 oxazoline기를 함유한 polystyrene (oxazoline-1'S)을 동시에 첨가하여 용융 혼련 중에 각 고분자 간의 반응을 유도하였다. 반응성 상용화제에 의한 각 고분자간의 상용성 변화를 평가하기 위해 storage tensile modulus(E')와 $\tan \delta$ 의 측정, morphology 관찰, 열처리 전후의 점도 변화 및 사출 성형품의 weld-line 강도를 측정 조사하였다.

실 험

재 료. 본 연구에 사용한 PC는 일본 Teijin社의 M_n 이 22,000인 것을, SAN은 LG화학의 acrylonitrile (AN) 함량이 28%인 것을, ABS는 LG화학의 butadiene 함량이 25%이며 SAN 상에서의 AN 함량이 28%인 것을 사용하였다. 용융 혼련 중 반응을 유도하기 위한 반응형 상용화제로는 M_w 가 20,000인 LG화학의 PBT와 polystyrene (M_n : 70,000)에 oxazoline 기능이 5% 함유된 일본촉매사의 RPS 1005를 사용하였다.

이상의 모든 수지의 형상은 펠렛상이며 용융 혼련 중 블렌드의 열안정성 유지와 원활한 가공을 위해 소량의 산화방지제와 올레핀계 왁스를 각각의 조성물에 동일하게 사용하였다.

블렌딩. 각각의 조성물을 Werner Pfleider ZSK-40 twin extruder L/D: 42, screw지름: 40 mm)를 이용하여 240 °C에서 180 rpm으로 혼련하고 펠렛으로 만들었다. 각 조성물의 혼합비율은 Table 1에 나타내었다.

시편의 제작. 시료를 100 °C에서 3시간 건조한 후 Battenfield 75 on 사출기를 이용하여 (사출온도 :

Table 1. Formulation of Blends Sample

(Unit : part)

	CODE	PC	SAN	ABS	PBT	Oxazoline-PS
PC/SAN blends	PS-1	50	50		-	-
	PS-2	50	50		-	3
	PS-3	50	50		2.5	-
	PS-4	50	50		2.5	3
	PS-5	50	50		2.5	5
	PS-6	50	50		5	3
PC/ABS blends	PA-1	50		50	-	-
	PA-2	50		50	-	3
	PA-3	50		50	2.5	3
	PA-4	50		50	2.5	5
	PA-5	50		50	5	5

250 °C, 금형온도 : 60 °C) 물성 측정을 위한 제반 시편을 제작하였다.

Dynamic Mechanical Properties. 시편의 dynamic mechanical property를 측정하기 위해 Rheometric社의 RMS 800을 이용하였다. 시편의 크기는 63×12.5×3 mm, 진동수는 1 Hz, 승온속도는 2 °C/min으로 일정하게 하고 -100 °C에서 200 °C까지 변화시키면서 E' , $\tan \delta$ 를 측정하였다.

Morphology. 두 수지간의 상용성을 관찰하기 위하여 시편을 액체 질소로 냉각한 후, 파쇄한 단면에서 PC 상을 선택적으로 추출할 목적으로 30% NaOH용액에 65 °C에서 침지하여 PC성분을 에칭한 후, ion sputtering으로 표면을 Au처리 (두께 : 약300 Å)하여 JEOL社의 SEM으로 표면을 관찰하였다.

유동성. 조성물의 상용성 정도는 조성물을 일정한 온도에서 일정시간 체류시킨 전후의 유동성 차이에 의해 관찰될 수 있다. Rheometric社의 capillary rheometer를 이용하여 동일 조성물을 250 °C에서 각각 0분, 30분간 체류시킨 후, 전단율을 6.84에서 1280.21/sec까지 변화시키며 전단율 변화에 따른 점도를 측정하였다.

Weld-line 강도. Weld-line시편 제작은 시편 금형의 양단에 gate를 만들고 상기의 사출기를 이용하여 동일 조건에서 성형, 시편을 제작한 후, UTM을 이용하여 cross head speed를 5 mm/sec로 일정히 하여 weld-line강도를 측정하였다. Fig. 1에 weld-line 시편 제작 금형의 도면을 나타내었다.

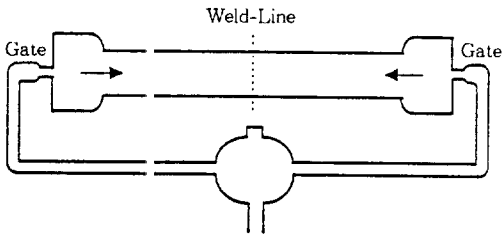
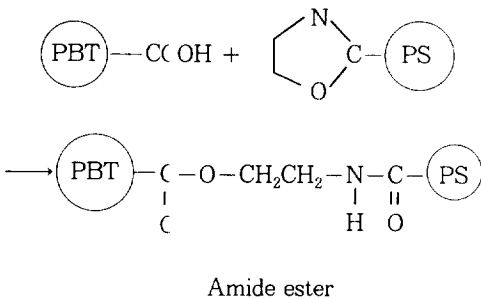


Fig. 1. Schematic diagram of mold for the weld-line test specimen.

결과 및 고찰

열가소성 수지 블렌드의 상용화 방법으로서 흔히 이용되어 온 방법 중의 하나는 블렌드 수지와 화학적으로 동일한 성질을 지닌 블록 또는 그라프트 공중합체를 상용화제로 사용하는 것이지만 이러한 목적에 부합되는 상용화제는 제조상의 한계로 인하여 실용화되어 있는 것이 많지 않다. 그러므로 최근에는 용융 블렌딩시 화학 반응을 할 수 있는 기능을 보유한 반응성 상용화제를 소량 첨가, 압출기 내에서 혼련 중에 상용화제와 수지간의 반응을 유도하여 블렌드의 상용성을 증진시키는 시도가 연구되고 있다.



본 실험에서는 PC/SAN에 반응성 상용화제로서 PBT와 oxazolin-PS를 가하고 압출기 내에서 반응하도록 하였다. PC, SAN과 상용화제인 PBT, oxazoline-PS 사이에 예측되는 반응 메카니즘을 살펴보면, 먼저 상용화제인 PBT와 oxazoline-PS는 용융 혼련시 PBT의 말단기인 carboxyl기와 PS의 oxazoline이 반응하여 아마이드 결합과 에스테르 결합을 형성한다.²⁴

한편 oxazolin-PS와 결합된 PBT는 PC와 혼련

중 에스테르 교환 반응을 일으켜 PC와 결합이 되고 PS는 SAN 상에 쉽게 섞이게 된다. PBT와 PC 수지간의 반응 메카니즘은 alcoholysis, acidolysis 및 에스테르 교환 반응이 있으나 PC와 PBT의 main chain끼리 반응하는 에스테르 교환 반응이 주 반응이다.²²

PC/SAN 블렌드.

Dynamic Mechanical Properties: Fig. 2는 PC와 SAN의 조성을 50 : 50으로 일정하게 하고, 반응성 상용화제에 의한 저장탄성률(E')과 loss tangent($\tan \delta$)의 변화 값을 측정한 그림이다. 블렌드계 내에서 수지간의 상용성 정도는 각 수지의 T_g 의 변화를 통해 관찰 할 수 있다. $\tan \delta$ 의 꼭지점을 각 수지의 T_g 로 볼 때, 상용화제를 전혀 사용하지 않았을 경우에 비해 상용화제인 PBT와 oxazoline-PS의 양을 각각 2.5, 3 phr을 사용하였을 때 PC의 T_g 가 낮은 온도 쪽으로 shift되고 있어 PC상으로 상용화제와 더불어 SAN이 일부 녹아들어가 상용성이 증가되었음을 알 수 있으나 완전 compatible system인 단일 T_g 로는 되지 않았다. 반면에 상용화제의 양을 증가시켰을 경우에도 더 이상의 T_g shift는 관찰되지 않았다. SAN의 T_g 는 변화가 없는데 이는 SAN 상과

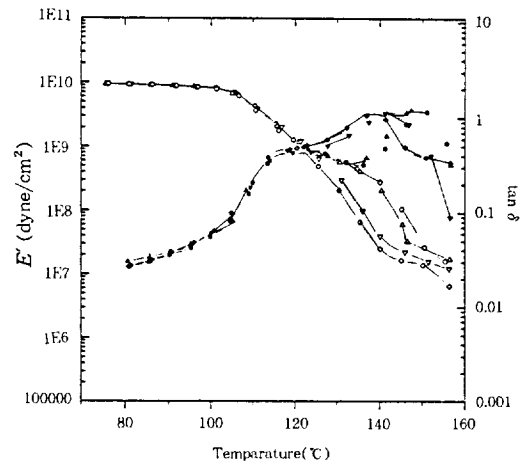


Fig. 2. The effect of the compatibilizer on the storage modulus(E') and $\tan \delta$ for PC/SAN (50/50) blends.

(○, ● : no compatibilize;
△, ▲ : 3 phr oxazoline-PS added;
▽, ▼ : 2.5 phr PBT added;
◇, ◆ : 2.5 phr PBT and 3 phr oxazoline-PS added).

oxazoline-PS 사기에는 반응이 일어나지 않고 단지 물리적으로 섞여 있기 때문이라고 생각된다. 한편, 상용화제를 복합적으로 사용하지 않고 단독으로 사용하였을 경우를 비교해 보면, PBT만을 상용화제로 사용하였을 경우, 전혀 사용하지 않았을 때보다 PC의 T_g 가 낮은 온도 쪽으로 다소 shift되는 결과를 나타내었는데 이는 사용된 PBT가 PC 상과는 에스테르 교환을 일으키고 SAN 상과도 부분적인 상용성을 갖기 때문에 결과적으로 어느 정도의 상용성을 증가시키는 것으로 생각된다. Oxazoline-PS 만을 단독으로 상용화제로 사용하였을 경우에는 T_g shift 효과가 매우 미미하므로 상용성에는 영향이 없음을 알 수 있다.

Morphology: Fig. 3은 PC/SAN의 조성을 50 : 50으로 고정하고 반응성 상용화제의 효과를 측정하기 위해 SEM으로 관찰한 사진이다. 사진에서 검게 나타난 에칭된 부분이 PC 상이다. 사진에서 보는 바와 같이 50 : 50 조성에서는 PC와 SAN이 co-continuous

상을 형성하고 있으며 상용화제의 사용에 따라 블렌드의 상용성이 크게 증가하고 있음을 알 수 있다. SEM 관찰 결과는 dynamic mechanical properties 측정 결과와도 일치하는 것으로서, PBT와 oxazoline-PS를 복합적으로 사용하였을 때 상용성이 크게 증가됨을 알 수 있으며 상용화제의 양을 증가시켜도 상용성의 정도는 유사한 경향을 나타내었다. PBT만을 단독으로 사용한 경우 상용성이 약간 증가하는 것으로 관찰된다. 이는 다음의 weld-line 강도에서도 관찰되는 것으로서 PC와 PBT간의 에스테르 교환 반응으로 인해 PC 상의 점도가 감소하기 때문으로 생각된다.

Weld-line 강도: 상용성의 정도를 측정하는 하나의 척도로서 용융상태에서 조성물과 조성물을 강제로 만나게 하여 시편에 weld-line을 형성시키고 이의 강도를 측정하고 별도로 측정한 인장강도와 비교함으로써 상용성의 정도를 비교할 수가 있다. PC/SAN의 상용성 정도 및 각 상의 계면간 접촉정도를 평가하기

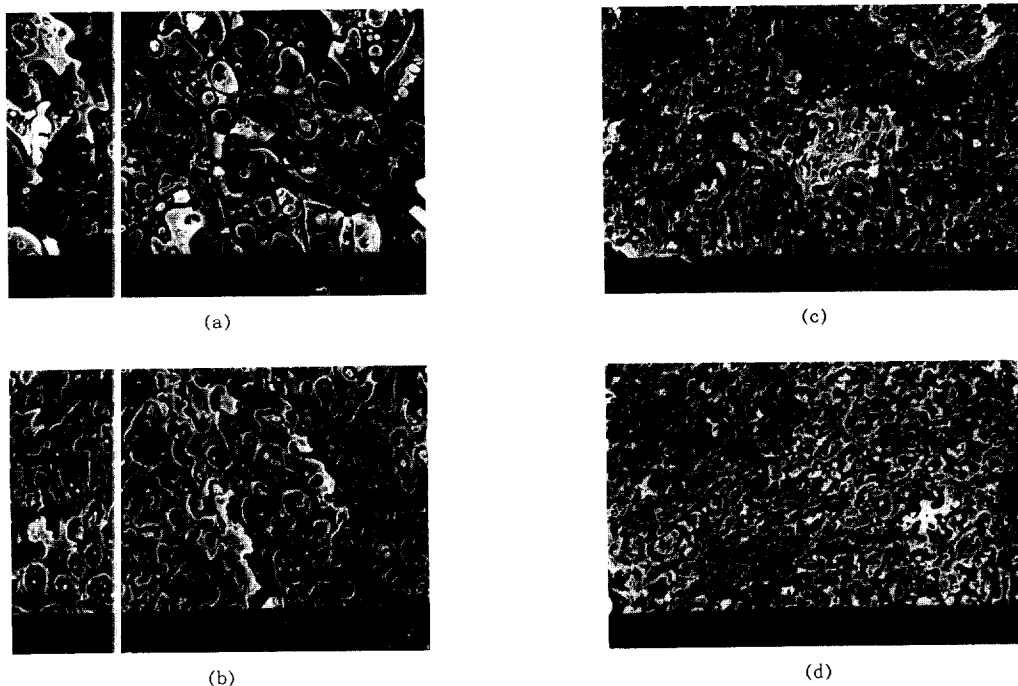


Fig. 3. SEM micrograph of PC/SAN (50/50) with PBT and oxazoline-PS as a compatibilizer : (a) none, (b) 2.5 phr PBT added, (c) 2.5 phr PBT and 3 phr oxazoline-PS added, and (d) 2.5 phr PBT and 5 phr oxazoline-PS added.

위하여 사출 성형물의 weld-line 강도를 측정하고 이를 이재료의 인장강도와 비교하였다. 일반적인 사출 성형 방법으로 성형품을 제조할 경우, 성형품의 형상, gate의 위치 등에 따라 성형품 내에서 수지와 수지가 만나는 수 많은 곳에 weld-line이 형성되며 이 위치에서의 강도 저하가 항상 문제시 된다. Alloy 형태의 수지가 아닌 동일한 수지를 사용하여 성형한 경우에도 weld-line 형성 부위의 강도는 저하되지만 alloy 형태인 경우, 특히 상용성이 나쁘고 각 수지의 계면간 접착력이 나쁠 경우, weld-line 형성 부위의 강도 저하의 폭은 훨씬 크게 나타난다. Table 2에 PC/SAN의 조성을 50 : 50으로 일정하게 하고 상용화제를 가입했을 때의 weld-line 강도를 나타내었다. 인장강도를 측정하기 위하여 제작한 시편 금형은 금형 내 gate가 1개로서 수지를 한 방향으로 흐르게 하여 시편을 제조하였고 weld-line 강도 측정 시편은 Fig. 1과 같이 gate를 금형 양단에 두어 수지와 수지가 금형 중앙에서 만나 weld-line을 형성할 수 있도록 하여 시편을 제작한 후, 동일 조건으로 인장강도와 weld-line 강도를 비교하였다. 상용화제를 사용하지 않았을 경우, 인장강도에 대한 weld-line 강도 유지율이 27%인 반면, PBT만을 사용하였을 경우의 유지율은 32%, oxazoline-PS와 함께 사용하였을 경우는 38%로 증가됨을 알 수 있고 PBT양의 증가는 weld-line 강도 향상에 영향이 없음을 알 수 있다. 이는 동시에 두 상용화제를 사용하였을 경우, 각 상간의 상용성이 증가되며 또한 상 계면간의 반응으로 인해 계면 접착력이 향상됨에 따라 수지와 수지가 만나는 weld-line 부위의 강도가 증가된 것으로 판단된다.

점도 변화: 고분자 블렌드에서 각 상간의 상용성의 정도 및 계면간의 접착력을 객관적으로 측정하기 위한 방법으로 블렌드물을 일정 온도에서 일정 시간 동안

열처리를 한 후, 점도의 변화를 관찰함으로써 판단할 수 있다.²³

Fig. 4는 PC/SAN 블렌드의 조성비를 50 : 50으로 일정하게 하고 상용화제를 사용하지 않은 경우와 사용한 블렌드를 250 °C에서 30분간 열처리를 한 후, capillary rheometer를 사용하여 전단율 변화에 따른 점도의 변화를 관찰한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 상용화제를 사용하지 않은 계의 경우, 열처리 전후의 전단율 증가에 따른 점도를 비교하면, 상용화제를 사용하지 않은 경우는 전단율이 증가할수록 점도의 저하 폭이 크게 나타나지만 상용화제를 가한 계에서는 별로 차이가 없다. 이는 PC/SAN 블렌드에 존재하는 각 상 계면간의 접착력이 약하므로 높은 온도에서 열처리를 하면 각 상의 domain size가 변화되기 때문으로 판단된다. 이에 비해 상용화제를 사용한 경우는 이미 설명한 바와 같이 수지간의 반응으로 인해 계면간의 접착력이 증가하고 이로 인해 높은 온도에서 열처리시킨 후에도 각 상간의 domain size는 그대로 유지되어 열처리 전과 후의 점도 변화가 없는 것으로 판단된다. 여기서 상용화제를 넣은 것은 점도가 낮지 않은 것보다 약간 낮은데 이는 상용화제의 첨가로 인한 희석효과라고 생각된다.

PC/ABS 블렌드.

Dynamic Mechanical Properties: Fig. 5는 PC와 ABS의 조성비를 50 : 50으로 일정하게 하고 반응성 상용화제에 의한 $\tan \delta$ 의 변화 값을 측정한 그림이

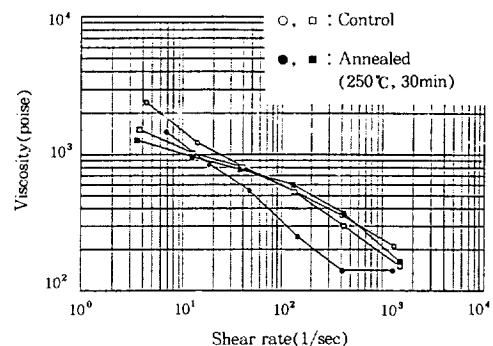


Fig. 4. The effect of annealing on the viscosity vs. shear rate for PC/SAN (50/50) blend with compatibilizer. (○, ● : no compatibilizer; □, ■ : 2.5 phr PBT and 3 phr oxazoline-PS added).

Table 2. The Effect of Compatibilizer Contents on the Tensile & Weld-line Strength in PC/SAN(50/50) Blends

Compatibilizer content (phr)	PBT	0	2.5	2.5	5
	Oxazoline-PS	0	0	3	3
Tensile strength (kg/cm ²)		676	678	678	679
Weld strength (kg/cm ²)		188	220	260	258
Weld str./Tensile str. (%)		27.8	32.4	38.2	38

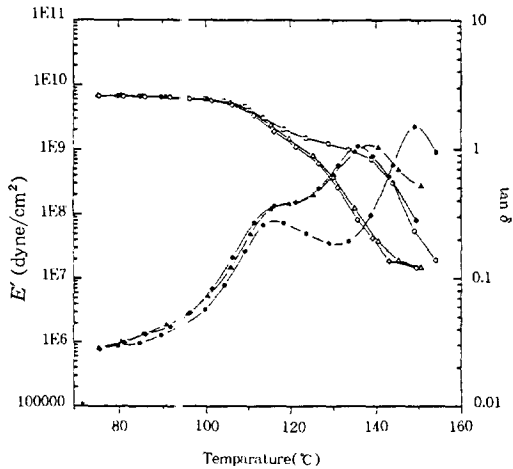


Fig. 5. The effect of the compatibilizer on the storage modulus(E') and $\tan \delta$ for PC/ABS (50/50) blends.
(○, ● : no compatibilizer;
△, ▲ : 3 phr oxazoline-PS added;
◇, ◆ : 2.5phr PBT and 3phr oxazoline-PS added).

다. PC/SAN 블렌드의 결과와 마찬가지로 상용화제를 전혀 사용하지 않았을 경우에 비해 상용화제인 PBT와 oxazoline-PS의 양을 각각 2.5, 3 phr을 사용하였을 때 PC의 T_g 가 저온 쪽으로 shift되고 있어 상용성이 증가됨을 알 수 있으나 완전한 compatible system인 단일 T_g 는 형성되지 않았다. 상용화제를 단독으로 사용하거나 양을 증가시켰을 경우에도 결과는 PC/SAN 블렌드의 결과와 동일하였다.

Morphology: Fig. 6은 PC/ABS의 조성비를 50 : 50으로 고정하고 상용화제를 전혀 사용하지 않았을 경우와 상용화제인 PBT와 oxazoline-PS의 양을 각각 2.5, 3 phr을 사용하였을 경우, 상용성 차이를 관찰하기 위한 SEM 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 예정된 부분이 PC 상으로서 연속상을 이루고 있으며 상용성의 정도는 상용화제를 사용하였을 경우, 각 상의 domain size가 감소하는 것을 보아 상용성이 증가되었음을 알 수 있으며 이러한 결과는 PC/SAN 블렌드의 결과와 일치하였다.

Weld-line Strength: Table 3은 PC/ABS의 조성비를 50 : 50으로 일정하게 하고 상용화제의 사용 여부에 따른 weld line 강도를 측정, 비교한 표이다.

상용화제를 사용하지 않았을 경우, 인장강도에 대한 weld-line 강도의 유지율이 64%인 반면, PBT만



(a)



(b)

Fig. 6. SEM micrograph of PC/ABS (50/50) with PBT and oxazoline-PS as a compatibilizer : (a) none and (b) 2.5 phr PBT and 3 phr oxazoline-PS added.

Table 3. The Effect of Compatibilizer Contents on the Tensile & Weld-line Strength in PC/ABS(50/50) Blends

Compatibilizer content (phr)	PBT	0	2.5	2.5	2.5	5
	Oxazoline-PS	0	0	3	5	3
Tensile strength (kg/cm^2)		441	432	439	436	440
Weld strength (kg/cm^2)		282	310	370	365	367
Weld str./Tensile str. (%)		64	71.8	84	84	83

을 사용하였을 경우에는 72%로 증가되었으며 oxazoline-PS와 함께 사용하였을 경우, 84%로 증가되었다. 한편 상용화제인 PBT와 oxazoline-PS의 양을 더이상 증가시켜도 PC/SAN 블렌드의 경우와 마찬가지로 weld-line 강도의 향상을 나타내지 않았다.

결 론

PC와 styrene계 공중합체와의 블렌드계에 반응형 상용화제로 PB'와 oxazoline-PS를 각각 2.5, 3 phr 가입하였을 경우, 상용성이 향상되고 상 계면간의 접착력이 증가함을 관찰하였다. 한편, 상용화제로 PBT 또는 oxazoline-PS를 각각 단독으로 사용하였을 경우에는 상용성이 별로 향상되지 않았다. 이러한 결과는 상용화제로 사용한 PBT의 carboxyl group과 PS의 oxazoline group이 반응하여 amide ester를 형성한 후, PB'는 PC 상과 에스테르 교환 반응을 통해, oxazoline과 연결된 PS는 SAN 상과 상용성이 있으므로 PC/SAN 블렌드의 상용성 증진과 함께 상간의 접착력이 향상되는 것으로 판단된다.

감사의 글: 이 연구는 1994년도 인하대학교 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Newman, *Polymer Blends*, vol. 1 and 2, Academic Press, New York, 1978.
2. S. L. Cooper and G. M. Estes, *Multiphase Polymer*, Washington D. C., American Chemical Society, 1979.
3. S. Karel, "Polymer Compatibility and Incompatibility, Principles and Practices", Harwood Academic, New York, 1982.
4. M. A. Kohacic and K. M. Finlayson, "Advances in Polymer Blends and Alloys Technology", vol. 2, Technomic Publishing Co., Inc, 1989.
5. K. K. S. Hwang, C. Z. Yang, and S. L. Cooper, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 1027 (1981).
6. A. Eisenberg, P. Smith, and Z. L. Zhou, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 1117 (1982).
7. Z. L. Zhou and A. Eisenberg, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **21**, 595 (1983).
8. K. K. S. Hwang, T. A. Speckhard, and S. L. Cooper, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B23**, 153 (1984).
9. M. Rutkowska and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **17**, 821 (1984).
10. M. Hara and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **17**, 1335 (1984).
11. D. Debier, J. Devaux, and R. Legras, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 613 (1994).
12. G. R. Brannock and D. R. Paul, *Macromolecules*, **23**, 5230 (1990).
13. V. Shah, J. D. Keitz, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3863 (1986).
14. J. I. Equizabal, J. J. Irvin, M. Cotazar, and G. M. Guzman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5945 (1986).
15. M. J. Guest and J. H. Daly, *Eur. Polym. J.*, **25**, 985 (1989).
16. W. N. Kim and C. M. Burm, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 115 (1989).
17. T. Kurauchi and T. J. Ohta, *Matr. Sci.*, **19**, 1699 (1984).
18. J. D. Keitz, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3131 (1984).
19. W. Chiang and D. Hwung, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 632 (1987).
20. R. A. Meldelson, *J. Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1975 (1985).
21. M. J. Guest and J. H. Daly, *Eur. Polym. J.*, **26**, 603 (1990).
22. Norman G. Gaylord, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A26**, 1211 (1989).
23. D. Debier, J. Devaux, and R. Legras, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 622 (1994).
24. M. Xanthos, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1392 (1988).