

고강도 에폭시/폴리설향론 블렌드의 경화거동(I): 등온 DSC 열분석

윤 태 성* · 김 봉 섭** · 김 진 환 · 이 두 성†

성균관대학교 고분자공학과, *섬유공학과, **선경인더스트리 R&D 센터
(1995년 11월 20일 접수)

Cure Behavior of High Performance Epoxy/Polysulfone Blends(I): Isothermal DSC Analysis

Taesusung Yoon*, Bong Sup Kim**, Jinhwan Kim, and Doo Sung Lee†

Dept. of Polymer Sci. and Eng.,

*Dept. of Textile Eng., Sung Kyun Kwan Univ., Suwon 440-746, Korea

**Sunkyoung Industries R&D Center, Suwon 440-745, Korea

(Received November 20, 1995)

요 약: 에폭시/폴리설향론 혼합물의 등온경화과정에 있어서 경화온도와 혼합조성비가 경화반응기구 및 상분리구조 형성에 미치는 영향에 관하여 등온 열분석, 광학현미경 및 광산란법에 의하여 조사하였다. 경화온도의 범위는 180-240 °C 까지 변화하였으며, 에폭시/폴리설향론의 조성변화는 80/20-50/50 (wt%)의 범위에서 살펴보았다. 경화반응기구의 등온열분석결과 경화온도를 낮출수록 그리고 폴리설향론의 함량을 늘릴수록 경화반응속도가 지연되는 것을 볼 수 있었으며, 그 결과 형성된 상분리 구조는 분산상의 구조주기가 짧았다. 이는 에폭시의 경화반응에 따른 경화반응속도 및 상분리속도의 경쟁과정에 의하여 경화온도를 낮출수록 그리고 PSF의 함량이 증가할수록 혼합물의 높은 점도로 인하여 경화반응속도보다 상분리속도가 느려짐에 기인된다는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT: For the cure process of epoxy (EP)/polysulfone (PSF) blends, we investigated the effects of cure temperature and blend composition on the cure kinetics by isothermal DSC scan method and structure development by optical microscopy and light scattering. The cure temperature range was 180-240 °C and the composition of EP/PSF was varied within 80/20-50/50 (wt%). Isothermal DSC analysis revealed that i) the lower the cure temperature and ii) the larger the PSF component, the slower was the cure reaction. By decreasing the cure temperature and increasing the content of PSF component, the rate of phase separation is considerably reduced, while that of cure reaction is not so much. These results in a two phase structure with shorter periodic distance (or smaller domain size). These results could be interpreted in terms of a competitive progress of the crosslink reaction and of the phase separation during cure process.

Keywords: epoxy, polysulfone, cure, gelation, vitrification, phase separation.

서 론

에폭시수지는 열경화성수지의 대표적인 수지로서 높은 강도와 탄성률, 우수한 내약품성, 치수안정성 등의 장점을 가지고 있어 코팅컴파운드 (coating

compound), 접착제 (structural adhesive), 전기절연체 (electronic insulating materials), 그리고 복합재료의 매트릭스 (composite matrix) 등의 용도로 주목을 받아왔다.^{1,2} 그러나, 이러한 많은 장점에도 불구하고 구조적으로 잘 깨지는 성질로 인하여 높은

충격강도가 요구되는 고성능 구조재료로의 이용에 제약을 받아왔다. 이러한 에폭시수지의 취성(brittleness)을 개선하기 위한 강인화연구의 시도로서, 1980년대 CTBN(carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile random copolymer)이나 ATBN(amine-terminated butadiene acrylonitrile random copolymer)과 같은 액상고무에 의한 개질이³⁻⁹ 이루어져 왔다. 이 개질방법은 에폭시 매트릭스에 액상고무입자가 분산되어 있는 상분리구조로 에폭시수지의 내충격성이 향상되었으나, 에폭시수지 고유의 특성인 탄성률과 내열성을 저하시키는 결과를 초래하였다. 이에 최근들어 열가소성수지/열가소성수지 블렌딩에 있어서 새로운 강인화 개념, 즉 ductile한 열가소성수지 매트릭스에 rigid한 고분자 입자들을 분산시킴으로써 강인화효과를 내는 방법을 에폭시수지의 강인화에 응용한 연구가 진행중인데, poly(ether sulfone), poly(ether imide), poly(ether ether ketone) 등과 같은 엔지니어링 플라스틱에 의한 강인화로,¹⁰⁻¹⁵ 이 방법은 액상고무의 개질과는 달리 에폭시수지의 특성인 내열성과 기계적 특성을 저하시키지 않고 강인성을 증가시킬 수 있는 방법으로 주목을 받기 시작했다.

일반적으로 에폭시수지의 강인화기구는 개질제(액상고무나 엔지니어링 플라스틱)와의 상분리구조에 의해 외부충격으로 집중되는 응력을 흡수시키는 것에 의한 것인데, 이러한 상분리구조 형성은 에폭시 경화반응중에 일어나는 현상, 즉 겔화, 유리화, 그리고 상분리현상 등의 경쟁반응에 의하여 결정되는데, 이들은 경화반응조건, 즉 경화온도, 압력, 조성비 등에 의해 영향을 받는다.

따라서 상분리 구조형성에 영향을 주는 경화거동과 상분리거동을 체계적으로 추적하는 일은 의미있는 일이라 생각된다. 일반적으로 상분리거동은 광산란장치를 이용한 산란각에 따른 산란강도의 변화나 전자현미경 또는 광학현미경에 의한 상구조의 형성으로부터 관찰가능하다. 한편, 경화거동은 등온 DSC 열분석(isothermal DSC scan) 및 동적 DSC 열분석(dynamic DSC scan)에 의해 추적가능하다. 등온 DSC 열분석에 의한 경화반응기구의 연구가 에폭시수지의 경화반응중의 물리적인 변화에 초점을 맞추었다면, 다음에 거론될 동적 DSC 열분석은 에폭시 경화반응

의 화학적인 변화, 즉 에폭사이드와 경화제·아민과의 반응 그리고 에테르화 등의 반응을 통한 반응물의 선형화, 가지화, 가교화 반응 등에 초점을 두었다.

본 연구에서는 등온 DSC 열분석에 의한 에폭시/폴리설폰 혼합물에 있어서 경화온도와 혼합조성비가 경화반응기구에 미치는 영향과 그에 따른 상분리구조형성에 관하여 살펴보고자 한다. 한편, 동적 DSC 열분석에 의한 경화반응기구에 관한 연구도 진행중으로,¹⁶ 이 두가지 분석방법을 종합하면 전체적인 경화반응기구를 이해하는데 도움이 되리라 본다.

실 험

재료. 에폭시수지는 사관능성 에폭시 올리고머인 N,N,N',N'-tetraglycidyl- α, α' -bis-(4-amino-3,5-dimethylphenyl)-p-diisopropylbenzene (Shell 사: EPON HPT 1072, $M_n=624$, EEW=188 g/mol)을, 경화제로는 방향족아민 경화제인 α, α' -bis-(3,5-dimethyl-4-aminophenyl)-p-diisopropylbenzene (Shell사: EPON HPT 1062)을 사용하였다.

에폭시수지의 강인화제로는 엔지니어링 플라스틱인 폴리설폰(Amoco사: Udel 1700, $M_n=30K$)을 사용하였다. 참고로 본 연구에 사용된 물질들의 구조는 전보에¹⁷ 나타내었다.

시편제조. 순수한 에폭시수지(EP)는 에폭시와 경화제를 당량비율(100:53.2)로 혼합하여 사용하였다. 에폭시/폴리설폰(EP/PSF) 혼합물은 먼저 PSF를 용매인 dichloromethane (DCM)에 녹인 다음 에폭시와 경화제를 혼합하여 5 wt% 용액을 만들었다. 제조된 용액은 petri-dish에 solution casting하여 상온에서 5일 이상 진공건조하여 잔류용매가 충분히 제거된 시료를 얻어 각 분석에 사용하였다.

분석. EP/PSF 혼합물의 경화반응속도는 시차주사 열량계(differential scanning calorimeter)(TA사, model 2910)를 사용하여 경화온도 180-240 °C의 온도범위에서 등온 DSC 열분석에 의하여 측정하였다. 등온 DSC 실험은 미리 챔버를 실험온도까지 온도를 올린 후, 시료를 넣고 수행하였다. 이때 챔버가 열평형에 도달하는 시간은 1-2분이 소요되었다.

EP/PSF 혼합물의 전환율은 등온 DSC 열분석의 발열반응곡선의 면적으로부터 다음식에 의거하여 구

하였다.

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{\Delta H_0 - \Delta H_t}{\Delta H_0} \quad (1)$$

여기서 ΔH_0 , ΔH_t 는 전체 발열량과 시간 t 동안 반응 후의 발열량을 의미한다. 전체발열량, ΔH_0 는 경화온도 220 °C에서 실험에 의해 구한 값(350-370 J/g)과 이론적으로 계산한 값(362.8 J/g)이 거의 일치하기 때문에 이론치를 기준으로 선택하여 각 경화온도에 사용하였다.

EP/PSF 혼합물의 겔화점(α_{gel})은 dynamic spectrometer(Rheometrics사, model RDS-7700)를 사용하여 경화온도 180-240 °C의 온도범위에서 동적저장탄성률 G' 과 동적손실탄성률 G'' 의 cross-over point로부터 구하였다.¹⁸ 참고로, 식 (2)로 표현되는 Flory-Stockmayer 이론에¹⁹ 의하여 이론적인 겔화점을 구하여 실험치와 비교하였다.

$$\alpha_{gel} = [1/(f-1)(g-1)]^{1/2} \quad (2)$$

여기서 f 는 에폭시의 관능기 수이고, g 는 경화제 아민의 수소 수이다.

경화반응물의 유리전이온도(T_g)가 경화반응온도와 같아지는 온도인 유리화점은 DSC 열분석에 의하여 구하였다. 또한 경화반응시간에 따른 반응물의 유리전이온도의 변화를 관찰하였다.

상분리시작점은 광산란장치와 광학현미경에 의하여 cloud-point법으로 구하였다. 여기서 광산란장치와 광학현미경에 의한 관찰방법은 전보에¹⁷ 나타내었다.

결과 및 고찰

에폭시/폴리설폰(EP/PSF) 혼합물의 등온경화과정에 있어서 경화온도 및 조성비가 경화반응기구에 미치는 영향을 등온 DSC 열분석법에 의하여 조사하였다. 경화온도의 범위는 180-240 °C까지 변화하였으며, EP/PSF의 조성변화는 80/20-50/50 (wt%)의 범위에서 변화시켰다.

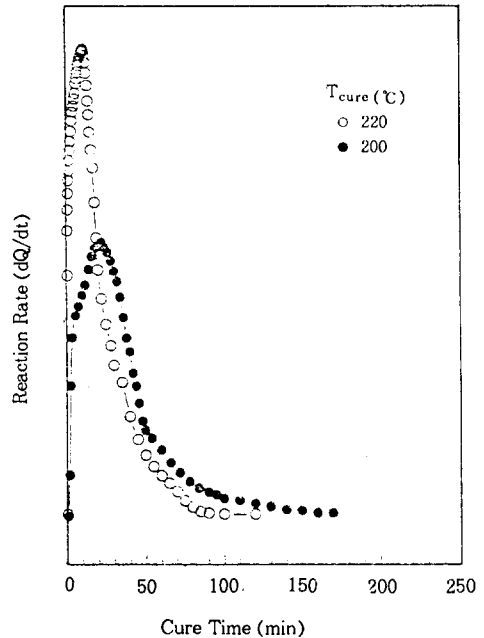


Figure 1. Isothermograms of the epoxy resin (EP) at various cure temperatures.

Fig. 1에 순수한 에폭시수지(EP)의 경화온도 200 °C와 220 °C에서의 경화시간에 따른 경화반응속도의 변화를 나타내었다. 두 경화반응조건 모두 경화반응속도가 시간에 따라 증가하다가 최대점을 지난 다음부터는 감소하는 것으로 자동촉매반응이 지배적임을 알 수 있다. 또한 경화온도가 높을수록 최대점까지 이르는 시간이 짧고 기울기가 큰 것으로 보아 경화반응속도가 빠름을 알 수 있다.

Fig. 2에 EP/PSF 혼합물(80/20 wt%)의 여러 경화온도에서의 경화시간에 따른 경화반응속도의 변화를 나타내었다. Fig. 1과 마찬가지로 반응속도는 시간에 따라 증가하다가 최대점이 지난 후에 감소하는 자동촉매반응이 지배적임을 알 수 있었고, 에폭시수지에 PSF를 혼합함으로써 인하여 Fig. 1의 순수한 에폭시수지에 비하여 전체적으로 반응속도가 늦어지는 것을 볼 수 있는데, 이는 높은 T_g 를 갖는 PSF와의 혼합으로 인해서 계의 반응물의 점도가 높아져 반응속도가 지연되는 것으로 생각된다. 한편, 경화온도의 영향은 온도가 낮아질수록 반응속도의 최대점에 도달하는 시간이 늦어지고, 기울기가 낮아지는, 즉

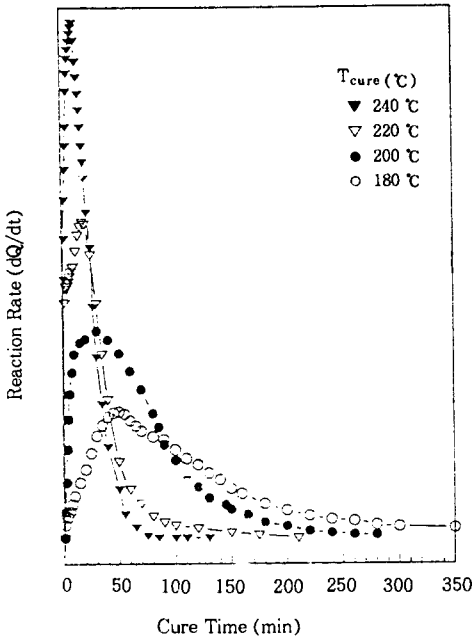


Figure 2. Isothermograms of the EP/PSF (80/20 wt%).

반응속도가 늦어지는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 EP/PSF 혼합물의 경화온도 220 °C에서의 각 조성에 대한 경화시간에 따른 경화반응속도의 변화를 나타낸 그림이다. PSF의 함량이 증가할수록 최대 반응속도에 이르는 시간이 다소 늦어지고, 기울기도 낮아졌는데, 이는 PSF 함량이 증가할수록 반응물의 점도가 높아 계의 유동성이 떨어지기 때문이라 생각된다.

Fig. 4는 Fig. 3의 결과에 의거하여 EP/PSF 혼합물의 여러 조성과 여러 경화온도에서의 최대 반응속도에 이르는 시간과 최대점에서의 전환율 변화를 나타내었는데, 전체적으로 최대 반응속도에서의 전환율이 33-37%인 것으로 보아, 본 에폭시계는 자동촉매반응이 지배적임을 간접적으로 알 수 있다.²⁰⁻²³

한편, 여러 경화온도에서의 최대반응속도에 이르는 시간을 보면, PSF 함량이 증가할수록, 그리고 경화온도가 감소할수록 최대 경화반응속도에 이르는 시간이 늦어짐을 알 수 있다. 낮은 경화온도에서는 EP/PSF 조성비에 따른 변화가 크며 경화온도가 증가함에 따라 그 차이가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 한

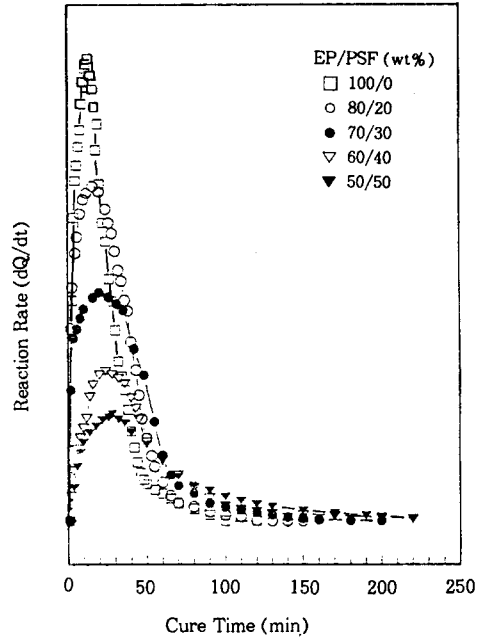


Figure 3. Isothermograms of the EP/PSF blends cured at 220 °C.

편 높은 경화온도(240 °C)에서는 약간의 차이만 나타나는 것을 알 수 있었는데, 이는 반응물의 유동성 차이가 거의 없는 상태에서 성분비에 따른 EP 농도의 변화에 의한 것이 주된 영향이라고 볼 수 있다. 이와 비교해 낮은 온도에서 나타나는 큰 차이는 반응물의 유동성 차이에 주로 기인하는 것으로 생각된다. 반응물중에 포함된 PSF의 T_g 는 170-180 °C 사이이며 이것의 함량변화가 유동성에 큰 영향을 주는 것으로 생각된다.

Fig. 5에 자동촉매반응의 속도론 연구에 많이 사용되는 식으로부터²⁰⁻²³ 구한 EP/PSF 혼합물의 EP 함량에 따른 반응속도 상수의 변화를 나타내었다.

$$da/dt = (k_1 + k_2 a^m)(1 - a^n) \quad (3)$$

여기서 a 는 전환율 (the extent of cure), k_1 , k_2 는 반응속도상수, 그리고 m , n 은 각각 반응차수이다. 본 실험에서 반응속도상수는 경화시간에 따른 전환율과 전체 발열량을 입력시켜 프로그램에 의해 자동으로 계산되어 얻어진 값이다. 여기서 반응속도상수는

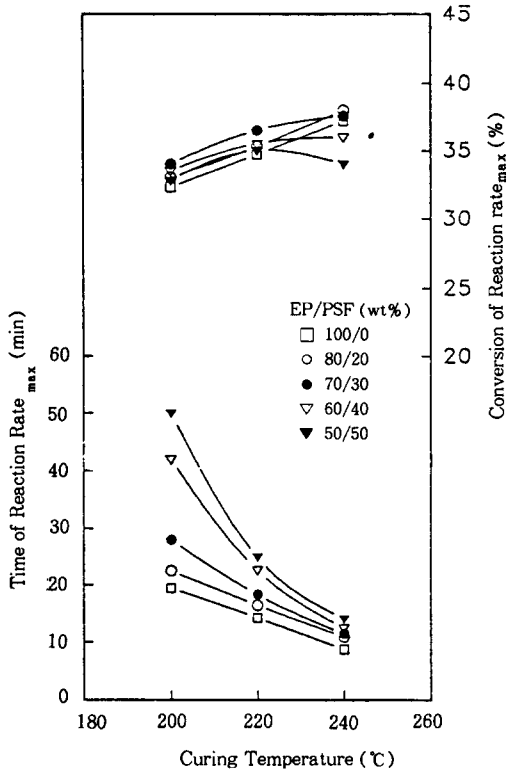


Figure 4. The time and conversion at maximum reaction rate vs. cure temperature as a function of EP/PSF composition.

k_1 값을 택하였다. 모든 경화온도에서 EP함량이 증가할수록 반응속도상수가 증가함을 보여주고 있다. 다만 220 °C 이상의 경화온도에서는 조성비 변화에 따른 속도상수의 큰 차이없이 선형으로 증가하고 있고, 200 °C 경화온도에서는 EP/PSF 70/30 이하의 조성비와 EP/PSF 80/20 조성비의 차이가 고온경화하는 경우보다 크게 나타났다. 이는 고온경화 때에는 반응혼합물의 조성비에 따른 유동성의 변화가 크지 않아 반응속도의 차이가 크지 않지만, 경화온도가 낮아질수록 유동성의 변화가 커서 반응속도의 차이도 커지기 때문이다. 여기서 경화반응속도는 조성비의 변화보다는 경화온도 변화에 더 민감하게 영향받는다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6은 EP/PSF혼합물의 경화온도 220 °C에서의 각 혼합물의 조성비에 대한 경화시간에 따른 전환율을 보여주는 그림으로, EP에 비해 PSF 함량이 중

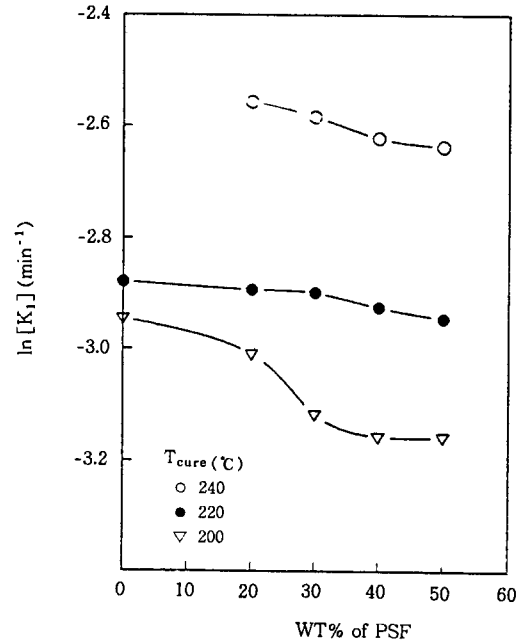


Figure 5. Cure rate constant vs. content of epoxy as a function of cure temperatures.

가할수록 경화반응속도 및 전환율이 늦어짐을 알 수 있는데, 이는 앞에서도 언급한 높은 점도를 갖는 PSF의 양이 증가할수록 계의 유동도가 떨어지기 때문이라고 생각된다.

Fig. 7은 EP/PSF 혼합물(80/20 wt%)의 여러 경화온도에서의 경화시간에 따른 전환율을 보여주는 그림으로, 경화온도가 낮을수록 경화반응속도 및 전환율이 늦어짐을 알 수 있다.

여기서 어느정도의 전환율에서 겔화가 일어나는지를 알아보기 위해 Rheometrics사의 동적유변기(RDS)로부터 겔화점을 구하였다. Fig. 8은 EP/PSF 혼합물(70/30 wt%)의 여러 경화온도에서의 경화시간에 따른 동적저장탄성률 G' 과 동적손실탄성률 G'' 의 변화를 보여주는 그림으로, 경화반응초기에는 계의 점성적인 성질로 인하여 G' 성분보다 G'' 성분이 지배하다가($G' < G''$), 어느 시점에서 G' 와 G'' 이 일치하는 현상을 보여준다($G' = G''$). 이 시점이 겔화점으로서 계는 3차원 가교구조를 형성하기 시작한다. 한편, 경화반응 후기에는 계의 탄성적인 성질로 인하여 G' 성분이 지배하는($G' > G''$) 현상을

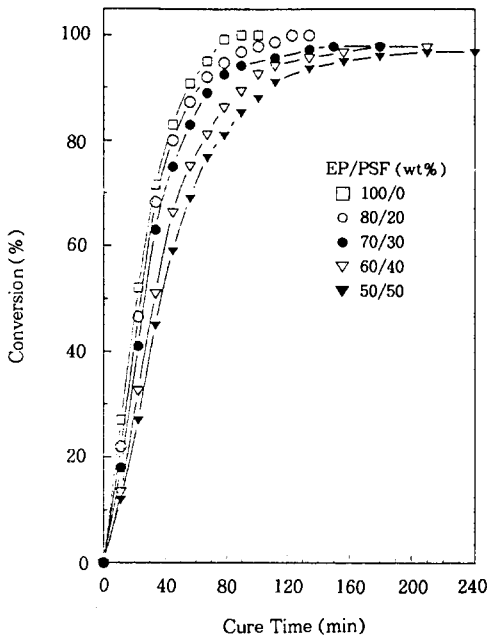


Figure 6. Time-conversion curves of EP/PSF blends cured at 220 °C as a function of composition of PSF.

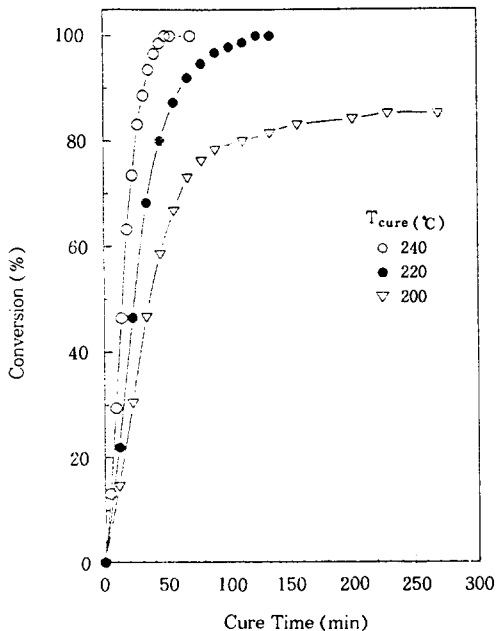


Figure 7. Time-conversion curves of EP/PSF (80/20 wt%) cured at various cure temperatures.

보여주고 있는 그림으로, 경화온도가 낮을수록 겔화가 일어나는 시간이 지연되었다. 참고로, 실험치를 이론치와 비교하기 위하여 Flory-Stockmayer의 겔화 이론에 의거하여 이론적인 겔화점을 구하였다. 에폭시수지와 경화제를 당량비로 혼합하였을 때, 이론적으로 계산된 α_{gel} 의 값은 0.333으로 실제 RDS로부터 구한 실험치 (ca. 0.4)보다 작은데, 이는 에폭시수지의 환화반응과 복잡한 구조로 인한 입체장애로 실제로는 이론치보다 조금 늦게 겔화가 일어나는 것으로 생각된다.²⁴ 한편, 에폭시수지의 경화반응과정 중에 또 하나의 중요한 경화거동으로 에폭시수지의 유리화를 들 수 있는데, 이는 경화물의 유리전이온도가 경화온도와 같아지는 지점으로 반응시간에 따른 T_g 의 변화로부터 구할 수 있다.

Fig. 9는 EP/PSF 혼합물 (70/30 wt%)의 경화온도 변화에 대한 경화시간에 따른 유리전이온도의 변화를 보여주는 그림으로 반응물의 T_g 가 경화시간에 따라 증가하다가 어느 시점에서는 경화물의 T_g 가 경화온도와 같아지는데, 이때가 유리화점으로, 이후부터 계는 유리화로 인한 반응속도의 지연으로 완만하게 T_g 가 증가하게 되고, 이때부터 계는 diffusion-

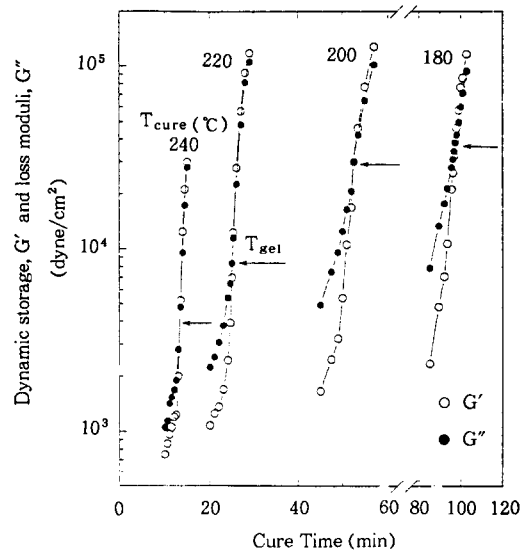


Figure 8. Time variation of dynamic storage modulus G' and loss modulus G'' at various cure temperatures.

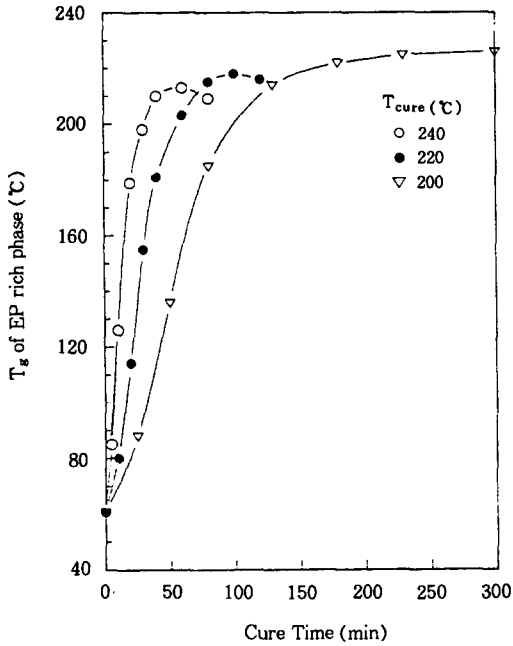


Figure 9. Time variation of T_g of EP/PSF (70/30 wt%) at various cure temperatures.

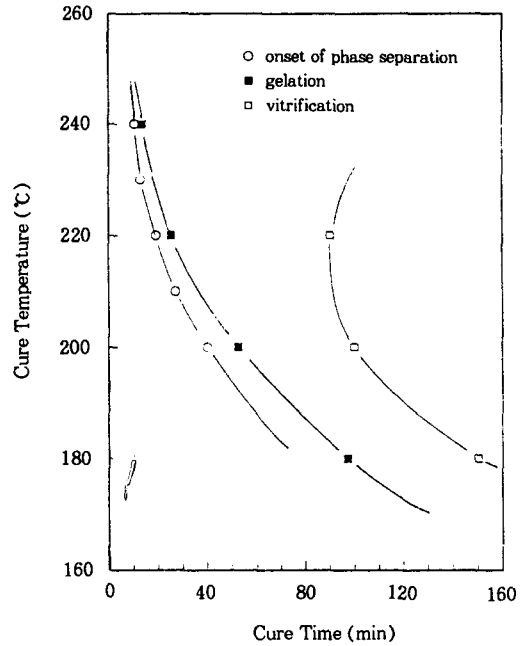


Figure 10. Time-temperature-transformation cure diagram of EP/PSF (70/30 wt%).

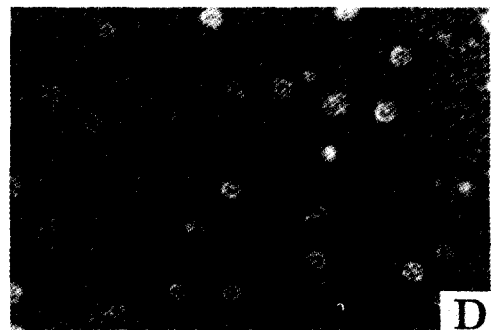
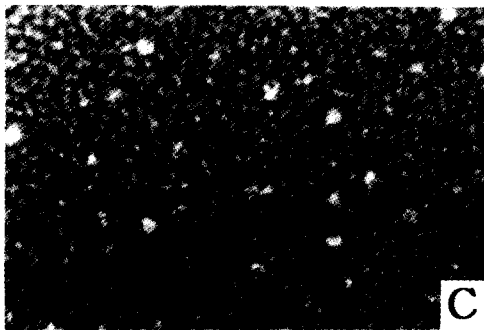
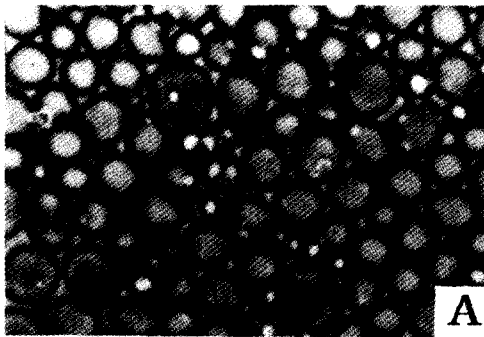


Figure 11. Optical micrographs of EP/PSF (70/30 wt%) cured at various cure temperatures. (A) 240 °C, (B) 220 °C, (C) 200 °C, (D) 180 °C.

controlled로 반응이 진행된다.

이상의 등은 DSC 열분석으로부터 구한 겔화, 유리화 거동을 광산란실험과 광학현미경으로부터 구한 상분리거동과 종합하여 경화시간, 경화온도의 함수로 나타내면 Fig. 10과 같다. Fig. 10은 EP/PSF 혼합물 (70/30 wt %)의 TTT(time-temperature-transformation) cure diagram으로써, 경화시간과 경화온도의 변화에 따라 경화반응중에 생기는 상전이를 보여주고 있다. T_{gel} 의 변화선과 T_{onset} 의 변화선을 보면, 측정온도범위 (180-240 °C)에서는 전반적으로 상분리가 겔화보다 먼저 일어나는 것을 보여주는 것을 알 수 있다.

Fig. 11은 EP/PSF 혼합물 (70/30 wt %)의 여러 경화온도에서의 광학현미경 사진으로, 경화온도가 높은 경우에는 분산상의 구조주기가 큰 상분리구조를 보여주는데, 이는 상분리속도가 겔화속도에 비해 상당히 빠르기 때문이라 생각된다. 한편, 경화온도가 낮은 경우에는 분산상의 구조주기가 작은 상분리구조를 보여주고 있는데, 이는 경화반응속도에 비하여 상분리속도의 감소가 커 상분리가 충분히 진행되기 전에 겔화가 되거나 경화반응에 의한 T_g 의 상승에 의하여 구조가 동결되는 것으로 생각된다. 이렇듯 상분리구조형성은 경화반응속도(겔화 및 유리화)와 상분리속도의 경쟁반응에 의하여 결정되는데, 이들의 경화반응조건, 즉 경화온도 및 조성비 등을 변화시킴으로써 경화속도 및 상분리속도의 조절이 가능하여 그에 따른 상분리구조의 조절도 가능하리라 본다.

결 론

에폭시/폴리설펀 (EP/PSF) 혼합물의 경화거동을 등은 DSC 열분석법으로 경화온도 및 조성비가 경화반응속도 및 상분리속도에 미치는 영향에 대해 살펴 보았다.

등은 DSC 열분석법에 의하면, 경화온도가 낮아질수록, 그리고 PSF의 함량이 증가할수록 경화반응속도는 낮아졌으며, 그에 따라 분산상이 작은 상분리구조를 얻을 수가 있었다. 이는 PSF 함량이 증가할수록 반응물의 초기점도가 높아 계의 유동성이 떨어졌기 때문이라 생각되며, 측정온도범위 (180-240 °C)에서 전반적으로 겔화가 상분리보다 조금 늦게 일어

나는 상구조가 형성되는 것을 볼 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1991년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어진 것으로 연구비 지원에 대한 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", ACS Advances in Chemistry Series No. 114, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
2. H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill, New York, 1967.
3. C. B. Bucknall and T. Yoshii, *British Polym. J.*, **10**, 53 (1978).
4. T. T. Wang and H. M. Zupko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2391 (1981).
5. S. C. Kunz, J. A. Sayre, and R. A. Assink, *Polymer*, **23**, 1897 (1982).
6. P. Bartlet, J. P. Pascault, and H. Sautereau, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2955 (1985).
7. K. Yamanaka, Y. Takagi, and T. Inoue, *Polymer*, **30**, 1839 (1989).
8. K. Yamanaka and T. Inoue, *J. Mater. Sci.*, **25**, 241 (1990).
9. S. M. Moschior, C. C. Riccardi, R. J. J. Williams, D. Verchere, H. Santereau, and J. P. Pascault, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 717 (1991).
10. C. B. Bucknall and I. K. Patridge, *Polymer*, **24**, 639 (1983).
11. C. B. Bucknall and I. K. Patridge, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 54 (1986).
12. R. S. Raghava, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1017 (1987).
13. K. Yamanaka and T. Inoue, *Polymer*, **30**, 662 (1989).
14. D. J. Hourston and J. M. Lane, *Polymer*, **33**, 1379 (1992).
15. B. S. Kim, T. Chiba, and T. Inoue, *Polymer*, **34**, 2809 (1993).
16. 윤태성, 김봉섭, 김진환, 이두성, *Polymer(Korea)*, **20**, 412 (1996).
17. 이두성, 윤태성, 박연홍, 김진환, *Polymer(Korea)*, **18**, 754 (1994).
18. F. Chambon and H. H. Winter, *J. Rheol.*, **30**, 367

- (1986)
19. J. L. Flory, "Principle of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, New York, 1953.
 20. M. E. Ryan and A. Dutta, *Polymer*, **20**, 203 (1979).
 21. J. Mijovic, J. Kim, and J. Slaby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1449 (1984).
 22. J. S. Shim, W. Lee, and J. S. Jang, *Polym. Bull.*, **25**, 661 (1991).
 23. J. M. Kenny and A. Tririsano, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1426 (1991).
 24. P. A. Oyanguren and R. J. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1373 (1993).