

PLA-PEO 블록 공중합체의 상용화 효과에 관한 연구

김 광 석·진 인 주[†]·윤 진 산·김 동 성·김 수 현

인하대학교 공과대학 화공·고분자·생물공학부

(1996년 2월 26일 접수)

Effect of PLA-PEO Block Copolymers on the Compatibility of PLA/PEO Blends

Kwang-Suk Kim, In-Joo Chin[†], Jin-San Yoon, Dong-Sung Kim, and Su-Hyun Kim

Div. of Chemical, Polymer, and Biological Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received February 26, 1996)

요 약: Poly(lactic acid) (PLA)와 poly(ethylene oxide) (PEO)블렌드의 상용성을 DSC, FT-IR 및 SEM을 이용하여 조사하였다. 블렌드는 두 개의 용융 피이크를 나타내었으며, PEO상의 용융 온도는 PLA를 첨가함에 따라 감소하였으나, PLA상의 용융 온도는 거의 변화하지 않았고, FT-IR로 관찰한 블렌드의 카르보닐기 피이크의 위치는 블렌드의 조성에 따라 거의 이동하지 않았다. PLA/PEO의 AB형 diblock 및 ABA형 triblock 공중합체를 합성하여 PLA/PEO 블렌드의 상용화제로 사용한 결과, PLA상의 용융 온도가 변화할 뿐만 아니라 PEO domain의 크기와 모양이 변화하고, 인장 강도가 증가하는 거동을 보였으며, 이와 같은 현상은 triblock 공중합체에 비하여 diblock 공중합체에서 더 현저하게 나타났다.

ABSTRACT: Miscibility of poly(lactic acid)(PLA) and poly(ethylene oxide)(PEO) was investigated by DSC, FT-IR, and SEM. The PLA/PEO blends had two melting temperatures; the one due to the PEO phase decreased as the amount of PLA was increased, while the other due to the PLA phase did not change much as PEO was added. The change in the position of the stretching vibration of the carbonyl group was negligible. AB-type diblock and ABA-type triblock copolymers of PEO and PLA were synthesized and were used as compatibilizer for PLA/PEO 60:40 blend. As PLA/PEO blends were compatibilized by either diblock or triblock copolymers, the size of the PEO domain of blends was diminished, the tensile strength was increased, and the melting point was depressed. The effect was more pronounced in blends compatibilized by diblock copolymers than those containing triblock copolymers.

Keywords: poly(lactic acid) (PLA), poly(ethylene oxide) (PEO), PLA/PEO blends, compatibilizer, PLA-PEO block copolymer.

서 론

고분자 블렌드는 구성 고분자를 적절히 선택하면, 블렌드의 물성이 단일 고분자의 물성 또는 블렌드의 조성만을 고려한 단순 혼합 법칙에 의해 계산되는 물성보다 더욱 우수한 상승 효과를 나타내기 때문에 고분자 재료의 개질 기술로 널리 이용되고 있다. 고분

자 블렌드의 경우에는 저분자량 물질의 혼합과는 달리 혼합시 엔트로피의 변화가 매우 작아 상용성이 희박한 것이 대부분이다. 이러한 비균일체 고분자 블렌드의 최종 물성은 분산상의 크기, 분산 정도, 계면 특성 등에 의해 결정된다. 그러나 대부분 각 상의 성질을 그대로 보존하고 있기 때문에 분산 정도가 나쁘고, 기계적인 물성이 떨어진다. 이때 블렌드의 물성

을 향상시키기 위하여 상용화제를 블렌드에 제3의 성분으로 첨가하는 방법이 효과적이며, 상용화제로는 블록 또는 그라프트 공중합체가 많이 사용되고 있다.¹

Poly(lactic acid) (PLA)는 생분해가 가능한 열 가소성 플라스틱으로 생체 흡수성 봉합사 혹은 보철 용구나 의수, 의족용품, drug delivery, 또 새로운 자원용 플라스틱 등으로 많은 연구가 진행되고 있다. PLA는 높은 강도 및 열가소성을 가지고 있으며, 생분해성, 인체 적합성이 우수하나, brittle하고 쉽게 가수분해된다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 PLA의 블렌딩이나^{2~4} 공중합이^{5~7} 시도되었다. PLA/PEO 블렌드는 Younes와 Cohn에^{2,5} 의하여 연구되었으나 PLA-PEO의 diblock 및 triblock 공중합체를 이용하여 PLA/PEO 블렌드의 상용화 효과를 상호 비교한 논문은 아직 보고된 바 없다.

본 연구에서는 미생물에 의하여 생분해되는 PLA와 범용성 고분자인 poly(ethylene oxide) (PEO)를 용액 블렌딩한 후 DSC, FT-IR 및 SEM 등을 이용하여 상용성 여부를 고찰해 보았으며, 아울러 PLA-block-PEO 공중합체를 상용화제로 사용하였을 때의 효과를 조사하였다.

실 험

용액 블렌딩. Chloroform을 용매로 사용하여 PLA/PEO계를 블렌딩하였는데, 각 조성의 고분자 2.0g을 공용매 100 mL에 넣고 상온에서 약 1시간 동안 교반하였다. 그후 24시간 건조 후 다시 40 °C로 유지된 진공 오븐에서 항량이 될 때까지 건조하여 필름 형태의 시료를 얻었다. 본 실험에 사용된 재료와 블렌드의 조성을 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었다.

Poly(lactic acid)-block-Poly(ethylene oxide) 공중합체의 합성.

ABA Type PLA-block-PEO 공중합체의 합성: Triblock 공중합체의 합성을 위해 분자량이 18500인 PEO 2.0g을 chlorobenzene 16 mL에 용해시킨 후 질소 분위기 하에서 Dean-stock apparatus를 이용하여 3~4 mL의 chlorobenzene을 증류 제거하고 flame dried flask에 옮겨 lactide 1.95g을 첨가하

Table 1. Characteristics of Polymers

Polymer	Source	Molecular Weight (M_w)	T_m^a	T_g^a	X_c^a
PLA	KIST	36,000	147.8	55	-
PEO	Polyscience Co.	18,500	64.4	-	66.7

X_c : Degree of crystallinity (%).

^a T_m , T_g , and X_c were obtained by DSC at a scan rate of 10 °C/min.

Table 2. Compositions of PLA/PEO Blends

PLA/PEO(by wt)	Code
100/0	PLA
80/20	PLA-80
60/40	PLA-60
40/60	PLA-40
20/80	PLA-20
0/100	PEO

였다. 반응 용액을 150 °C로 유지하며 stannous octoate 0.011g를 첨가하여 30시간 동안 질소 분위기 하에서 교반하면서 반응시켰다. 반응 후 용매는 감압 증류시키고 (L)-lactide monomer, PEO, PLA를 제거한 후, 생성된 블록공중합체의 THF용액을 n-hexane에 부어 침전을 얻은 다음, 40 °C의 진공 오븐에서 24시간 동안 감압 건조시키고, 상기의 방법으로 다시 한번 침전을 얻어 건조하였다.

AB Type PLA-block-PEO 공중합체의 합성: (L)-Lactide와 ethylene oxide의 몰비가 67:33인 diblock 공중합체를 과상중합으로 합성하였다. 먼저 분자량 5000인 PEGME [poly(ethylene glycol)methyl ether] 2.5g을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에서 온도를 80 °C로 유지하여 용해시켰다. 여기에 (L)-lactide 5g을 넣고 촉매로 tin(II)bis(2-ethylhexanoate)를 몰비로 PEGME의 1/100만큼 넣은 후 반응 온도를 110 °C로 유지하여 24시간 반응시켰다. 반응 후 얻어진 생성물로부터 lactide 모노머, PEO, PLA를 정제한 후, n-hexane에 재침전시키고 40 °C의 진공 오븐에서 72시간 감압 건조시켰다.

물성 분석. 블렌드의 열적 성질은 Polymer Laboratories사의 PL-DSC를 이용하여 분석하였으며, 상온에서 180 °C까지 10 °C/min으로 승온하면서 블렌드의 용융점을 측정하였다. 블렌드의 상호작용에 의한 새로운 피이크의 형성 및 결정성과 비결정성 특성 피이크들의 전이는 FT-IR로 관찰하였다. 시료를

chloroform에 녹여 KBr cell위에 도포한 상태에서 건조하여, Digilab사의 FTS-40을 사용하여 $450 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 스펙트럼을 얻었다. 블렌드의 상 분산 정도를 확인하기 위하여 각 시료를 액체 질소에 담근 상태에서 과단한 후 과단면을 끊는 메탄올로 10 초 동안 에칭시켜 블렌드로부터 PEO상 부분을 선택적으로 용해하였다. 이렇게 얻어진 블렌드 과단면을 Hitachi사의 X-650으로 관찰하였으며, 25 KV beam voltage를 이용하였다. 합성한 블록 공중합체의 분자량은 Waters사의 GPC로 측정하였다. 동공 크기가 100, 500, $10^3 \text{ \AA}$ 인 ultra styragel이 충전된 3개의 column을 연결하여 사용하였고, 용매로 THF : chloroform = 1:1인 혼합 용액을 사용하였으며, 유속은 1 mL/min, 시료의 농도는 0.5 g/mL로 하였다. 합성한 공중합체의 조성을 분석하기 위하여 Bruker AM-300(250 MHz) ^1H NMR을 사용하였고, tetramethyl silane(TMS)이 0.03% 들어 있는 Aldrich사의 d-chloroform을 용매로 하여 25 $^\circ\text{C}$ 에서 측정하였다. 블렌드의 인장 강도 및 인장 탄성율은 Zwick사의 인장시험기를 사용하여 crosshead 속도 5 mm/min로 측정하였다. 시편은 길이 5 mm, 폭 1 mm, 두께 200 μm 크기로 필름을 절단하여 사용하였다.

결과 및 고찰

블렌드의 상용성 여부는 블렌드의 T_g 변화를 관찰함으로써 확인할 수 있다.^{1,8} 그러나 PLA/PEO 블렌드에서는 PEO의 결정성이 매우 높아서 열분석에 의한 PEO의 비결정 부분의 T_g 변화를 관찰하기는 매우 어렵다.² 또 PLA의 T_g 는 PEO의 T_m 부근에서 나타나므로 블렌드 내의 PEO함량이 높아짐에 따라 PLA상의 T_g 변화 역시 관찰하기 어려웠다. 따라서, 본 연구에서는 주로 PLA 및 PEO의 용융 온도 감소 여부로써 블렌드의 상용성을 조사하였다.^{9,10}

Fig. 1은 PLA/PEO 블렌드의 1차 DSC thermogram을 보여주고 있다. PLA는 55 $^\circ\text{C}$ 부근에서 T_g 를 나타내며, 145 $^\circ\text{C}$ 부근에서 T_m 을 보이고 있다. 블렌드의 PEO 함량이 40 wt% 이하일 때는 PEO결정의 T_m 피이크가 거의 나타나지 않으나 60 wt% 이상에서는 분명하게 나타나고 있으며, PLA의 T_g 는

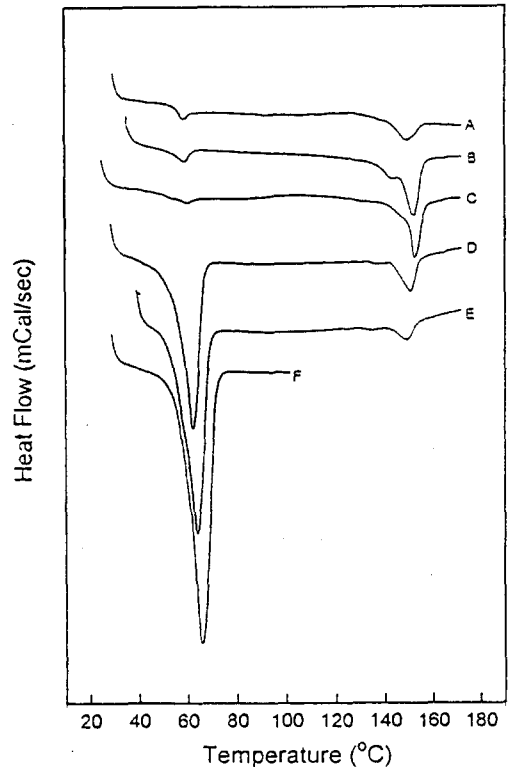


Figure 1. DSC thermograms of PLA/PEO blends. A : PLA, B : PLA 80, C : PLA 60, D : PLA 40, E : PLA 20, F : PEO.

PEO의 T_m 피이크로 인하여 잘 검출되지 않음을 알 수 있다. Fig. 2는 PEO/PLA 블렌드에서 PEO 상의 T_m 변화와 PLA 상의 T_m 변화를 보여주고 있다. Table 3에 나타낸 바와 같이 PLA 상의 용융온도는 블렌드의 조성에 따라 거의 변화하지 않으나 PEO 상의 용융 온도는 PLA가 첨가됨에 따라 감소함을 알 수 있다. Younes와 Cohn도² PLA/PEO 블렌드에 대한 유사한 결과를 보고한 바 있다. Fig. 3은 블렌드 조성에 따른 FT-IR 스펙트럼을 보여주고 있다. PLA의 carbonyl band의 특성 피이크가 블렌드의 조성에 관계없이 모두 1747 cm^{-1} 부근에서 강하게 나타남을 알 수 있다. PEO의 경우 1359 cm^{-1} 와 1343 cm^{-1} 에서 doublet으로 CH_2 wagging deformation에 의한 band, 963 cm^{-1} 과 947 cm^{-1} 에서 doublet으로 CH_2 rocking deformation에 의한 피이크가 나타나며,^{2,10} 이들은 PEO 결정성 영역들의 hydrogen

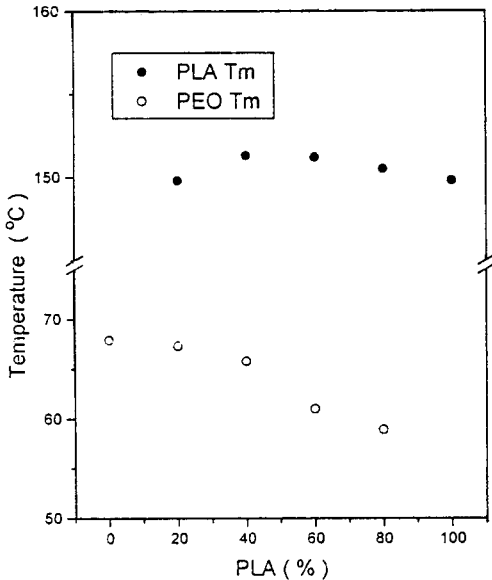


Figure 2. Melting temperatures of PLA/PEO blends.

Table 3. Melting Temperatures of PLA/PEO Blends

Code	T_m of PLA	T_m of PEO
PLA	149.8	-
PLA-80	151.3	58.9
PLA-60	151.2	61.0
PLA-40	150.5	65.8
PLA-20	150.0	67.3
PEO	-	67.9

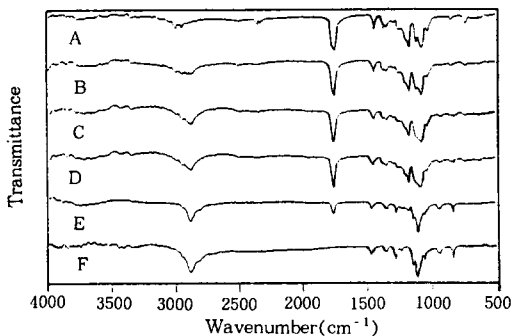


Figure 3. FT-IR spectra of PLA/PEO blends.

A : PLA, B : PLA 80, C : PLA 60, D : PLA 40, E : PLA 20, F : PEO.

bonding interaction에 의한 영향으로 CH_2 wagging band는 1352 cm^{-1} 의 singlet으로, CH_2 rock-

ing band는 953 cm^{-1} 의 singlet으로 이동한다고 보고되어 있다.⁶ 그러나 본 실험에서는 블렌드의 특성 피크들이 PEO의 양의 증가에 따라 그 세기만 증가했을 뿐 다른 변화는 볼 수 없었다.

Fig. 4는 필름상의 PLA/PEO 블렌드를 액체 질소 속에서 과단한 후 끓는 메탄올에서 10초간 예칭하여 과단면을 SEM으로 관찰한 것으로, PEO상이 PLA 매트릭스내에서 완전히 분리된 분산상으로 존재하고 있음을 알 수 있다. PLA와 PEO의 용해성 지수, δ 는 모두 $9.5 \sim 9.9\text{ cm}^{3/2}/\text{g}^{1/2}$ 범위에² 놓여 있어 상당히 비슷한 값을 갖고 있음에도 PLA/PEO 40 : 60 조성까지 PLA가 연속상을 이루고 있고 PLA/PEO 20 : 80 조성에 이르러서야 PEO가 연속상으로 전환됨을 볼 수 있다. Fig. 4-D의 PLA/PEO 20:80 조성을 보면 PEO 매트릭스에 존재하는 PLA 입자의 크기가 상당히 크게 나타나며 이는 이 조성에서 PLA가 PEO 매트릭스에서 균일하게 분산되지 못하고 응집되기 때문인 것으로 보인다.

PLA/PEO 블렌드에 대한 PLA-block-PEO 공중합체의 영향을 조사하기 위해 이를 합성하였다. PLA-block-PEO 공중합체 합성에 대한 대략적인 합성경로를 Scheme 1과 Scheme 2에 도시하였다. Fig. 5와 6에 triblock 공중합체와 diblock 공중합체의 IR 스펙트럼을 각각 나타내었으며 두 경우 모두 1757 cm^{-1} 부근에서 lactide unit의 ester group에 의한 카르보닐 피크가 강하게 나타남을 확인할 수 있다. Fig. 7과 8에 triblock 공중합체와 diblock 공중합체의 NMR 스펙트럼을 각각 나타내었다. $\delta=1.5\text{ ppm}$ 의 피크는 lactide의 주쇄에 있는 methyl proton을 나타내고, $\delta=3.6\text{ ppm}$ 의 피크는 PEO의 주쇄에 있는 methylene proton을 나타낸다. 또한 $\delta=5.1\text{ ppm}$ 에서 약한 피크를 관찰할 수 있는데 이것은 lactide의 주쇄에 있는 methine proton을 나타내고 있다.¹¹ GPC로 분자량을 측정할 결과 diblock 공중합체의 경우, PEO의 분자량 5000이었으나 공중합체의 M_n 이 9500 g/mol 으로 증가하였고, triblock 공중합체는 PEO의 분자량 18500으로부터 공중합체의 M_n 이 32000 g/mol 으로 증가하였다. 블록 또는 그라프트 공중합체와 같은 상용화제를 사용하면, 이 상용화제는 블렌드 구성 고분자의 계면에 존재함으로써 두 분산상간의 계면 장력을 감소시킴으로써 균일

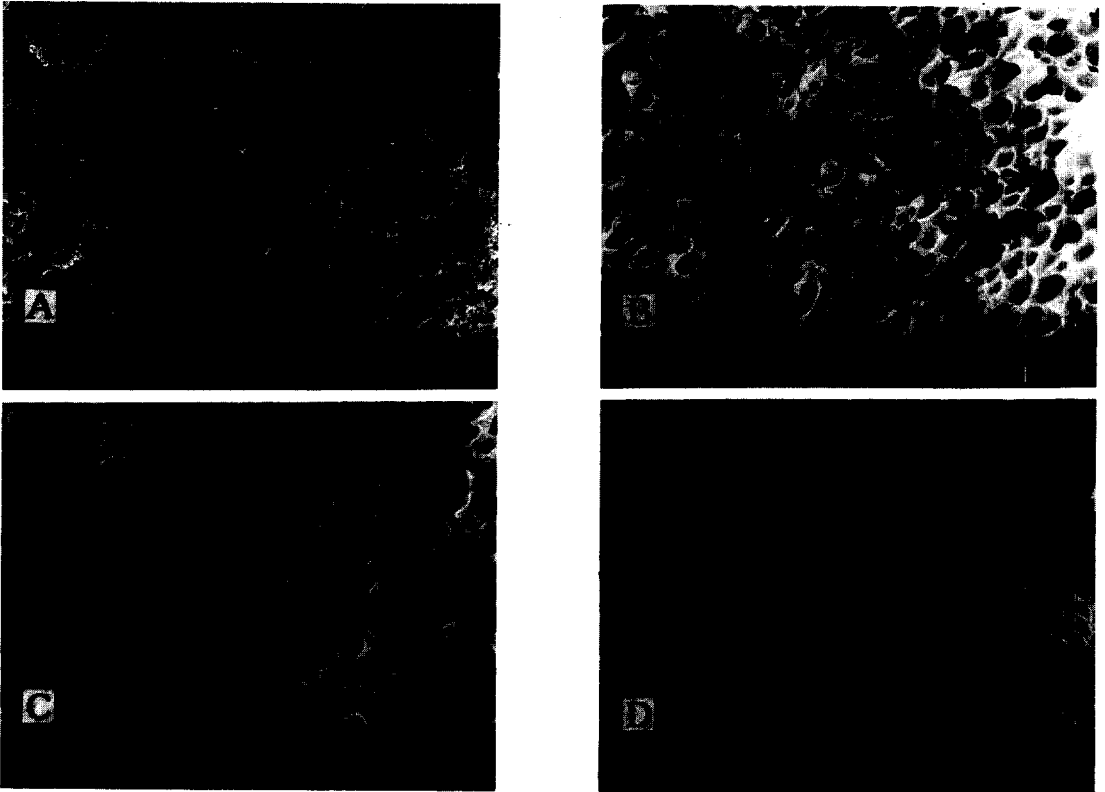
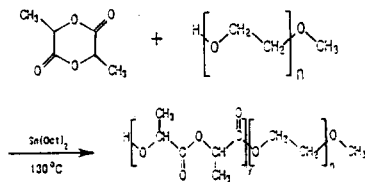
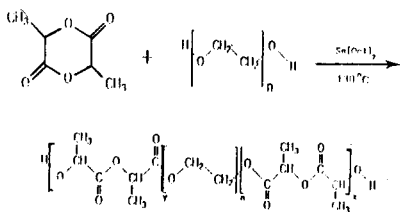


Figure 4. Scanning electron micrographs of fractured surface of PLA/PEO blends. A : PLA 80, B : PLA 60, C : PLA 40, D : PLA 20.



Scheme 1



Scheme 2

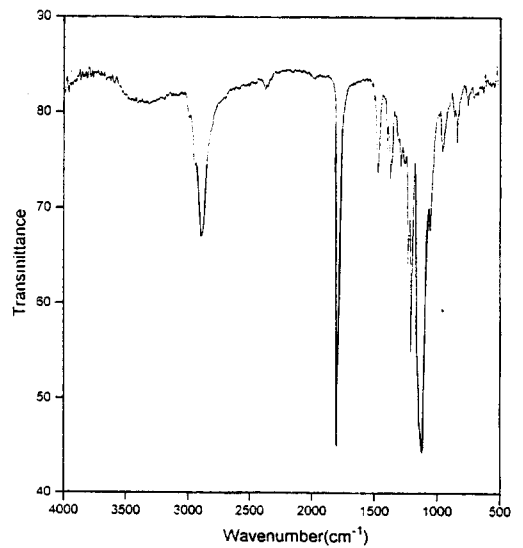


Figure 5. FT-IR spectrum of ABA type PLA-block-PEO copolymer.

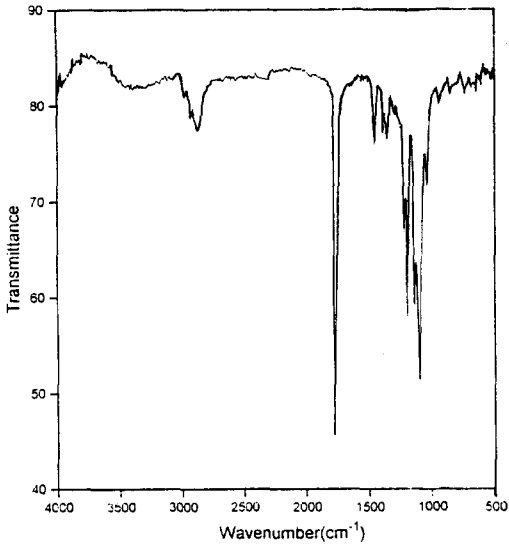


Figure 6. FT-IR spectrum of AB type PLA-block-PEO copolymer.

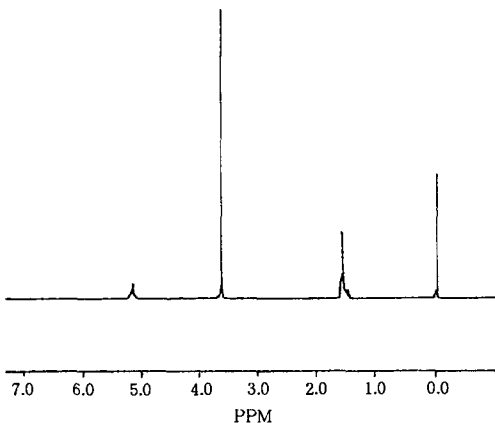


Figure 7. ^1H NMR spectrum of ABA type PLA-block-PEO copolymer.

한 분산을 유지하고, 분리에 대한 안정화 효과를 가져오며, 결국 계면 집착력의 향상을 가져온다고 알려져 있다.^{1,12} 그러나, 상용화제의 농도가 상용화제의 임계농도, CMC (critical micelle concentration)를 초과하였을 때는 공중합체가 한쪽 혹은 양쪽 고분자 상내에서 응집되어 미셀을 형성하기 때문에 더 이상 상용화제로서의 효과가 나타나지 않는 것으로 알려져 있다.^{13,14}

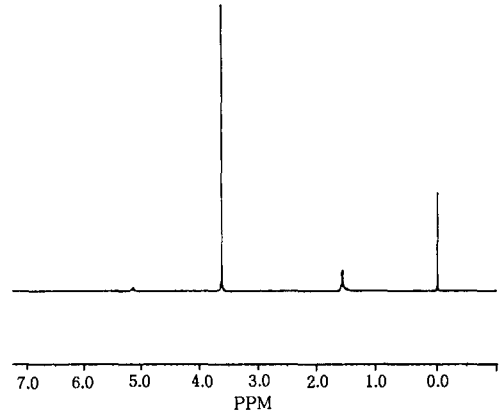


Figure 8. ^1H NMR spectrum of AB type PLA-block-PEO copolymer.

본 연구에서는 앞에서 언급한 방법으로 합성된 ABA형 triblock 공중합체와 AB형 diblock 공중합체가 상용화제로 사용되었을 때 블렌드의 상용성에 미치는 효과를 조사하였다. PLA60 블렌드(PLA : PEO=60:40)에 diblock 혹은 triblock 공중합체를 무게비로 1 wt%, 2 wt% 비율로 사용하였을 때, 블렌드물의 모폴로지 변화를 scanning electron microscope로 관찰하였다. Fig. 9는 PLA60에 diblock 혹은 triblock 공중합체를 첨가한 것을 액체 질소속에서 파단한 후 SEM으로 관찰한 것이다. Fig. 9-A는 상용화제가 첨가되지 않은 경우이고, Fig. 9-B는 1 wt%의 triblock 공중합체를 사용한 경우이며, Fig. 9-C는 2 wt%의 triblock 공중합체를 첨가한 경우이다. Fig. 10은 PLA60에 diblock 공중합체를 상용화제로 1 wt%, 2 wt%의 비율로 사용하였을 때 파단면의 SEM 결과를 나타낸 것이다. Table 4에 Fig. 9 및 10에서 관찰한 타원형의 분산상 100개의 크기를 측정하여 평균한 결과를 정리하였다. Triblock형 상용화제나 diblock형 상용화제 모두 분산상 domain size의 감소로부터 두 고분자의 접촉 면적이 증가함을 볼 수 있다. 또한 이러한 효과는 triblock형 상용화제를 사용하였을 때보다 diblock형 상용화제일 때가 더 현저히 나타나고 있다. 상용화제를 첨가함에 따른 블렌드의 용융점 변화를 조사한 결과 Table 5와 같이 용융점의 감소가 일어났다. Table 3에서 상용화제가 첨가되지 않았을 경우 PLA상의 용융점변화가 거의 나타나지 않음을 보이

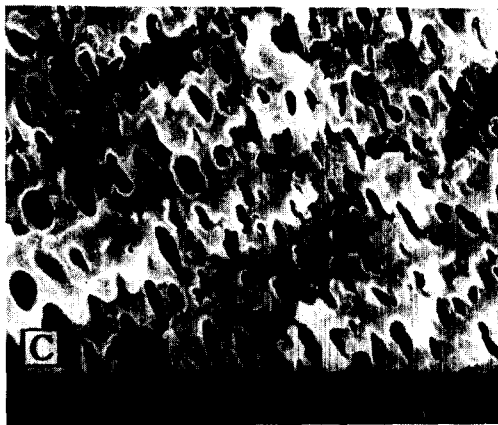
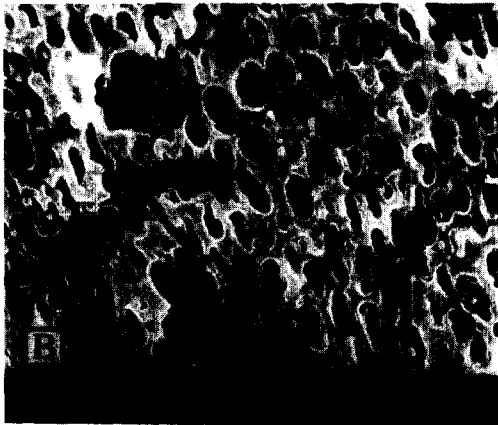


Figure 9. Scanning electron micrographs showing etched cryogenic fracture surfaces of 60/40 PLA/PEO blends compatibilized with ABA type PLA-block-PEO copolymer.
A : without compatibilizer, B : 1 wt% compatibilizer, C : 2 wt% compatibilizer.

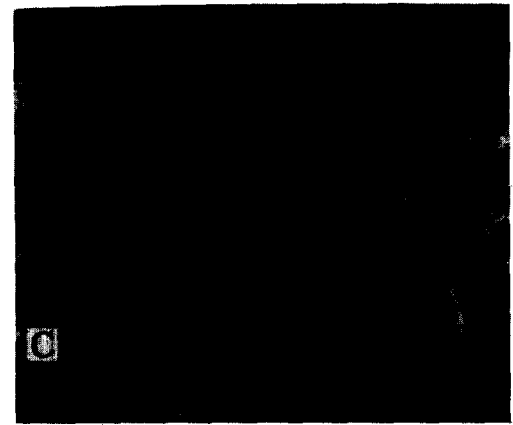
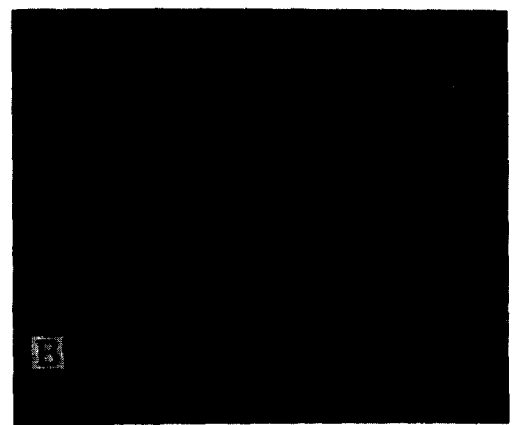
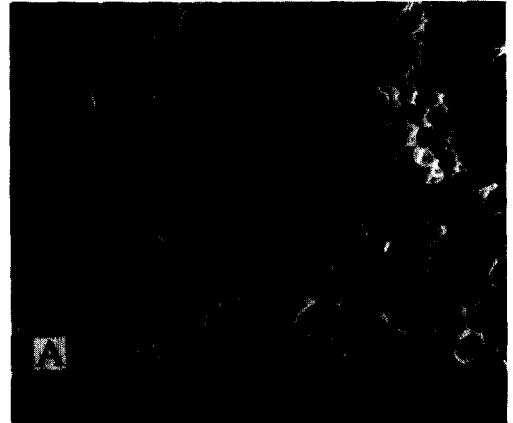


Figure 10. Scanning electron micrographs showing etched cryogenic fracture surfaces of 60/40 PLA/PEO blends compatibilized with AB type PLA-block-PEO copolymer.
A : without compatibilizer, B : 1 wt% compatibilizer, C : 2 wt% compatibilizer.

Table 4. Domain Size of 60/40 PLA/PEO Blends

Compatibilizer	Average PLA domain size
None	5.54~6.00 μm
Diblock 1 wt%	1.80~4.20 μm
Diblock 2 wt%	2.54~5.28 μm
Triblock 1 wt%	2.53~5.60 μm
Triblock 2 wt%	2.18~5.08 μm

Table 5. Depression of Melting Temperature for 60/40 PLA/PEO Blends

Compatibilizer	$T_m(^{\circ}\text{C})$	
	PEO	PLA
None	61.0	151.2
Diblock 1 wt%	54.0	143.8
Diblock 2 wt%	51.0	144.2
Triblock 1 wt%	60.6	150.5
Triblock 2 wt%	57.4	149.0

고 있는 반면, Table 5는 상용화제가 첨가됨에 따라 PEO상의 용융점은 물론 PLA상의 용융점도 크게 감소함을 나타내고 있다. 또한 용융점의 변화는 triblock일 경우보다 diblock일 때 더 현저히 감소함을 나타내어 앞에서 언급한 바대로 블렌드의 모폴로지 변화와 일치하는 거동을 보여 주고 있다.

Table 6은 diblock 혹은 triblock 공중합체의 함량에 따른 인장 강도와 인장 탄성율의 변화를 수록한 것이다. 상용화제를 첨가함에 따라 인장 강도는 두배 정도 증가하는 반면 인장 탄성율은 두배 정도 감소하였다. 인장 탄성율의 감소와 인장 강도의 증가는 diblock일 때가 triblock일 때보다 더 크게 나타나 상용화제의 첨가에 따른 용융점 변화와 분산상의 크기 및 모양의 변화와 일치하는 거동을 나타내었다.

Diblock 공중합체의 PLA 및 PEO 블록의 길이는 triblock 공중합체내의 PLA와 PEO 블록의 길이 보다 짧음에도 불구하고 diblock 공중합체의 상용화 효과가 더 크게 나타나는 이유는 명확하지 않으나 triblock 공중합체의 경우 PEO 블록의 길이가 PEO 상내에서 PEO 분자들과 걸침이 일어날 정도로 충분히 길지 않은 반면, diblock 공중합체는 두 블록이 각각의 상속으로 혼입되기가 비교적 쉽기 때문에 상용화 효과가 더 높다고 생각된다. 이를 확인하기 위하여 분자량이 높은 PEO를 이용하여 diblock 및 triblock 공중합체를 합성하는 연구를 진행하고 있

Table 6. Tensile Properties of 60/40 PLA/PEO Blends

Compatibilizer	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (MPa)
None	0.93	192.8
Diblock 1 wt%	2.20	97.8
Diblock 2 wt%	2.32	79.5
Triblock 1 wt%	1.91	98.7
Triblock 2 wt%	1.94	97.9

며 그 결과는 추후 발표하고자 한다.

결 론

PLA/PEO 블렌드에 대하여 적외선 분광 분석을 통해서 PLA와 PEO 사이에는 hydrogen bonding interaction이 존재하지 않음을 알았고, SEM을 이용한 블렌드의 모폴로지 관찰에서 완전히 분리된 두 분산상이 존재함을 확인하였다. 여기에 triblock 혹은 diblock 공중합체(1 wt%, 2 wt%)를 상용화제로 사용한 결과, SEM, DSC분석, 인장 물성 측정을 통하여 분산상의 domain size가 감소되었고, 용융점은 강하하였으며, 인장 강도의 증가와 탄성률 감소를 관찰할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단의 특정연구과제(94-0900-07-01-3) 및 인하대학교의 연구비 지원(1994년도)에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul, "Polymer Blends", Vol. 2, Ch. 12, Academic Press, New York, 1978.
2. H. Younes and D. Cohn, *Eur. Polym. J.*, **24**, 765 (1988).
3. A. M. Gairia, V. davé, R. A. Gross, and S. P. McCarthy, *Polymer*, **37**, 3 (1996).
4. L. Zhang, C. Xiong, and X. Deng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 103 (1995).
5. H. Younes and D. Cohn, *J. Biomed. Mater. Res.*, **25**, 909 (1988).
6. J. L. Espareo, I. Rashkov, S. M. Li, N. Manolova,

- and M. Vert, *Macromolecules*, **29**, 57 (1996).
7. Y. J. Du, P. J. Lemstra, A. J. Nijenhuis, H. A. M. Aert, and C. Bastiaansen, *Macromolecules*, **28**, 2124 (1993).
8. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1979.
9. M. Avella and E. Martuscelli, *Polymer*, **29**, 1731 (1988).
10. F. Gassner and A. J. Owen, *Polymer*, **33**, 2508 (1992).
11. S. H. Jeon and T. Ree, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1419 (1988).
12. T. Li, V. A. Topolkaraev, A. Hiltner, E. Baer, X. Z. Ji, and R. P. Quirk, *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys. Ed.*, **33**, 667 (1995).
13. J. Noolandi and K. M. Hong, *Macromolecules*, **15**, 482 (1982).
14. S. H. Anastasiadis, I. Gancarz, and J. T. Koberstein, *Macromolecules*, **22**, 1449 (1989).