

Polyester Elastomer/PMMA 블렌드의 물성

황석호 · 정재창* · 이영철[†] · 이상원** · 임일웅**

한국생산기술연구원 재료공정연구팀, *현대전자 선행기술연구소 공정연구1실, **숭실대학교 환경화학공학과
(1998년 2월 3일 접수)

Physical Properties of Polyester Elastomer/PMMA Blends

Seok-Ho Hwang, Jaechang Jung*, Youngchul Lee[†], Sang-Won Lee**, and Il Woong Lim**

Advanced Material Process Research Team, KITECH, Chonan 330-820, Korea

*Semiconductor Research Division, Hyundai Electronics Industries Co., Ltd., Ichon 467-701, Korea

**Department of Chemical & Environmental Engineering, SoongSil University, Seoul 156-743, Korea

[†]e-mail : ylee@kitech.re.kr

(Received February 3, 1998)

요약: Polyester elastomer (PEL)와 poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 용융블렌딩 방법으로 PEL/PMMA 블렌드를 제조하였으며, 이에 대한 열적, 기계적, 형태학적, 유변학적 성질을 관찰하였다. 블렌드의 전조성에서 PMMA의 T_g 가 100 °C 부근에서 관찰되었으며, 블렌드내 PEL의 용융온도는 전조성에서 변화가 없었다. 또한 용융엔탈피값은 PMMA함량이 증가함에 따라 거의 선형적으로 감소하였다. 반면 블렌드의 밀도는 PMMA의 함량에 비례하여 선형적인 증가를 보여주었다. PMMA함량이 20 wt% 이상일 경우, 블렌드의 elongation-at-break는 급격한 감소를 보여주었고, 블렌드의 Young's modulus와 인장강도 값은 직선에서 아래로 이탈하는 전형적인 비상용성 블렌드계 경향을 보여주었다. RMS를 이용하여 블렌드의 유변학적 물성을 측정한 결과, 블렌드의 저장탄성률과 손실탄성률, 복합점도의 거동이 매트릭스내 분산상들이 구형으로 잘 분산되어 있음을 나타내었으며, SEM을 사용한 블렌드의 파단면 관찰도 유변학적 물성이 나타내는 결과와 동일하게 고분자 매트릭스내에서 구형의 분산상을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT: The thermal, mechanical, morphological and rheological properties of the polyester elastomer blended with poly(methyl methacrylate) by melt blending were investigated. The miscibility of PEL/PMMA blends were characterized by glass transition temperatures and the maximum melting temperature of the blends in all compositions. The maximum melting temperature of PEL in the blends remains nearly constant. Heat of fusion of blends decreased lineally with increasing the fraction of PMMA, however, the density of the blends increased lineally with increasing the fraction of PMMA. When the PMMA contents was higher than 20 wt%, elongation-at-break of blends decreased drastically. Young's modulus and tensile strength of the blends showed a minor deviation from the straight line which is a typical trend of incompatible polymer blend systems. In the rheological properties characterized by RMS, the loss modulus, storage modulus, and complex viscosity of blends indicated that well dispersed spherical domains were formed in the matrix, which was also confirmed by SEM examination.

Keywords: blend, polyester elastomer, poly(methyl methacrylate), physical properties, rheological properties.

서 론

고분자 블렌드는 고분자 물질의 각종 용도에 요구되는 유연성, 인장강도 및 충격강도, 내후 및 내약품성이나 고분자 물질의 가공성을 향상시키는 방법으로, 새로운 단량체에 의한 고분자 개발보다 상업적, 경제적 이유로 인해 산업체, 학계 등 많은 연구자의 관심을 가지고 연구가 진행되어 오고 있다.¹

Poly(methyl methacrylate) (PMMA)는 1930년경에 영국의 R. Hill과 독일의 W. Baucher에 의해 독자적으로 개발된 이래^{2,3} 표면특성과 투명도가 특히 우수한 무정형 고분자로서 내후성, 성형성, 및 기계적 가공성이 좋아 창유리, 자동차부품, 조명기구, 전자제품의 외형, 광고장식 등에 널리 사용되고 있다. Polyester elastomer (PEL)는 1967년 Nishimura가 PBT에 polytetramethylene glycol (PTMG)을 공중합하여 탄성섬유로서의 유용성이 보고된 후 이것을 기초로 1971년 DuPont에 의해 'Hytrell'이라는 일반 성형용 상품명으로 소개된 열가소성 탄성체이다. PEL은 (AB)_m형의 multiblock 공중합체로서 결정을 형성할 수 있는 hard segment와 비결정질 영역을 형성하여 유연성을 지니게 하는 soft segment로 구성되어 있다. Hard segment와 soft segment의 비율이나 구성하는 단량체 종류를 변화시켜 여러 가지 물질(가공성, 내충격성, 내화학성, 굴곡피로성 등)을 지닌 PEL을 합성할 수 있다. 최근에 이런 이유에서 고부가가치의 고무대체 물질로 대두되고 있다. 그러나 두 고분자 자체만의 우수한 고유특성을 지니고 있지만 PMMA인 경우 낮은 impact toughening, PEL은 상대적으로 낮은 기계적 성질과 경도로 인해 사용범위를 제한할 수 있는 단점들을 지니고 있다. 따라서 많은 연구자들이 이들의 단점을 보완하기 위해 꾸준히 연구해오고 있다.⁴⁻⁹

본 논문에서는 PMMA와 PEL을 블렌드했을 때의 열적, 기계적, 유변학적, 형태학적인 고찰을 통해 순수한 고분자의 단점극복 가능성과 두 고분자 블렌드의 제반물성에 대하여 연구하였다.

실 험

시 료. 본 실험에서 사용한 polyester elastomer는

ether type의 비중이 1.2이고 경도가 55 (shore D)인 선경인더스트리사의 SKYPEL-G155D를 사용하였고, PMMA는 비중이 1.91이고 용융지수는 2.0인 한화종합화학의 HY-020 grade를 사용하였다.

블렌드 제조. 두 고분자를 혼합하기 위해 Haake internal mixer를 사용하였다. Mixer의 온도는 230℃로 유지하였고, 60 rpm의 roller속도로 8분간 혼합하였다. 두 고분자를 혼합하기 전에 60℃로 고정된 진공오븐에서 충분히 건조시킨 후에 사용하였다. PEL/PMMA 블렌드의 무게비율은 90/10, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, 10/90으로 고정시켜 실험하였다.

분석 기기. 순수한 각 고분자와 블렌드의 열적성질은 Perkin-Elmer사의 model DSC-7을 사용하였다. 측정용 샘플무게는 10-15 mg으로 하였고 20℃/min의 승온속도로 thermogram을 얻었다. 기기의 온도와 엔탈피보정은 고순도 Indium과 zinc의 용융온도를 사용하였다. 밀도측정은 Mirage사 model SD-120L 전자밀도계를 사용하였다. Mini-Max Molder CS-183MMX (Customer Scientific Instrument Inc., U.S.A.) 실험실용 사출기를 이용하여 dog-born형의 tensile 테스트용 시편을 제작하였다. Barrel과 mold 온도는 각각 220℃와 50℃로 고정시켰다. Tensile 테스트는 Instron사 model 4204 UTM을 사용하였다. 변형속도는 0.32 min⁻¹로 하여 측정하였다. 유변학적 성질을 측정하기 위해 Rheometric사의 Rheometric Mechanical Spectrometer (RMS-800)를 사용하였다. 사용한 fixture는 직경이 25mm이고 cone angle이 0.1 radian인 cone-and-plate를 사용하였다. 모든 샘플에 대한 frequency sweep테스트는 15% 변형 하에서 측정하였다. 블렌드의 모폴로지를 관찰하기 위해 시편을 액체질소에 담구어 유리전이온도 아래에서 파단후 파단면을 gold-coating하여 Jeol사 모델 JSM-6400 전자현미경으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

DSC thermogram으로부터 얻은 PEL/PMMA 블렌드의 열적성질들은 Table 1에 나타내었다. 98~100℃ 사이에서 PMMA의 유리전이온도 (T_g)로

보이는 블렌드의 T_g 를 볼 수 있다. PMMA의 함량이 40 wt% 이하일 때 순수한 PMMA일 경우의 T_g 보다 약 2 °C 정도 저온 쪽으로 이동한 것을 볼 수 있지만 이것을 PEL/PMMA 블렌드에 부분적인 상용성이 있다고 해석하기 보다는, 그 차이가 미미한 것으로 보아 DSC의 측정오차로 생각된다. 따라서 블렌드내 PMMA의 유리전이온도는 블렌드 조성과 무관하며, 두 고분자사이에 분자단위의 상용성이 없다는 것을 간접적으로 시사해주는 결과로 볼 수 있다. 블렌드내 PEL의 최대 용융온도는 블렌드 조성에 따라 약간 낮아진 것을 볼 수 있다. 일반적으로 이러한 현상은 결정질 고분자와 비결정질 고분자 혹은 결정질 고분자와 결정질 고분자 블렌드계가 상용성이 있는 경우 용융점이 낮게 이동하지만¹⁰ 블렌드계가 비상용성계라 할지라도 결정질 고분자의 결정크기가 제2성분 고분자로 인해 작아져 용융온도 하락현상이 일어난다고 보고된 문헌들이 있다.^{11,12} 만약 PEL/PMMA 블렌드가 두 고분자간의 상용성에 의해 블렌드의 용융온도 감소현상이 일어난 것이라면 블렌드내 PMMA의 T_g 거동이 Fox equation에¹³ 준하여 PEL의 함량이 증가함에 따라 감소하는 T_g 거동을 보여줘야 할 것이다. 그러나 블렌드내 PMMA의 T_g 가 거의 이동하지 않는 것으로 보아 PEL/PMMA 블렌드에서 PEL 용융온도 감소현상은 두 고분자간의 상용성으로 인한 용융온도 하락이 아니라 무정형 고분자인 PMMA 함량이 증가되어 블렌드내 PEL 결정크기가 상대적으로 순수한 상태의 PEL의 결정크기보다 작아져 일어난 현상으로 생각된다. PEL/PMMA 블렌드내 PEL의 최대 강온결정화온도가 순수한 PEL의 최대 강온결정화온도보다 약간 높아지는 것을 Table 1에서 볼 수 있다. 이런 현상은 PEL/PMMA 블렌드가 용융상태에서 냉각될 때 PEL보다 PMMA가 먼저 액상에서 고상으로 전이되어 고상인 PMMA표면이 블렌드내에서 PEL이 결정화 할 수 있도록 핵제 (nucleating agent) 역할을 하여 블렌드내 PEL의 최대 강온결정화온도를 상승시킨 것으로 생각된다.

Fig. 1은 블렌드를 250 °C에서 3분간 열처리한 후 -20 °C/min의 강온속도로 일정하게 상온까지 냉각시켜 블렌드의 열이력을 동일하게 한 후 20 °C에서부터 250 °C까지 20 °C/min의 승온속도로 scanning하여

Table 1. Thermal Characteristics of PEL/PMMA Blends

PEL/PMMA (by wt%)	T_g^a (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)
100/0	-	168.5	202.4	25.3
90/10	97.5	166.7	203.7	22.5
80/20	98.0	163.8	203.0	20.7
60/40	98.4	162.3	202.1	14.9
40/60	99.0	162.1	201.5	9.9
20/80	99.1	157.0	202.3	5.2
10/90	99.9	-	203.0	2.4
0/100	100.4	-	-	-

^a Glass transition temperature of PMMA.

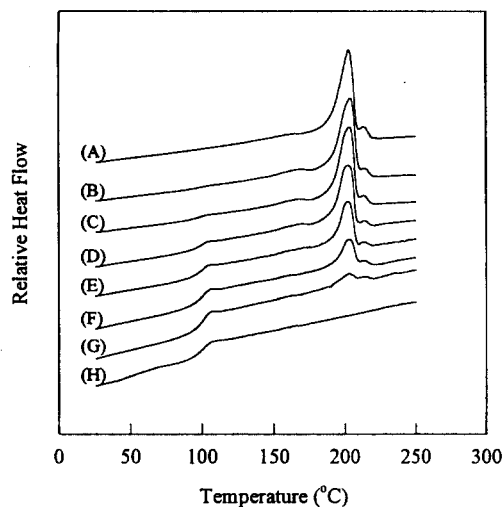


Figure 1. DSC thermogram of PEL/PMMA blends. (A) 100 wt% PEL, (B) 90 wt%, (C) 80 wt%, (D) 60 wt%, (E) 40 wt%, (F) 20 wt%, (G) 10 wt%, (H) PMMA.

얻은 DSC thermogram을 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 202 °C와 213 °C에서 두 개의 PEL 용융피크를 보여주고 있다. 이런 이중 용융현상에 대한 여러 이론들이 있지만^{14,15} 본 논문에서는 213 °C의 용융피크를 불완전하게 성장된 PEL의 결정이 DSC의 승온과정에서 용융-재결정에 의해 형성된 보다 완전하게 된 결정이 다시 녹는과정에서 나타난 피크로 생각된다.

Fig. 2는 블렌드내 PEL의 상대결정화도와 용융엔탈피를 보여주고 있다. 블렌드내 PEL의 상대결정화도는 아래식을 이용하여 구하였다.¹²

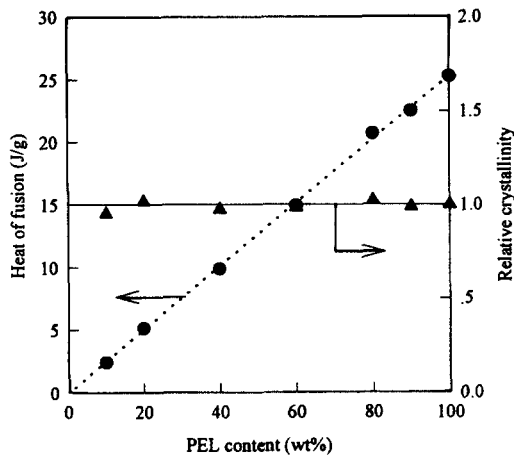


Figure 2. Heat of fusion and relative crystallinity of PEL/PMMA blends.

$$X_c = \frac{\Delta H(\text{Blend})}{\Delta H(\text{PEL})} \times \text{weight fraction of PEL} \quad (1)$$

여기서 $\Delta H(\text{blend})$ 는 블렌드의 단위무게당 용융엔탈피이고 $\Delta H(\text{PEL})$ 은 순수한 PEL의 단위무게당 용융엔탈피이다. 블렌드내 PEL 함량이 40, 60, 80 wt%인 곳에서 용융엔탈피가 직선상을 약간 벗어났으나 PEL 함량이 증가할수록 거의 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있으며 블렌드내 PEL의 상대결정화는 전조성에서 변화가 없음을 볼 수 있다. 이러한 열분석 결과들로부터 PEL/PMMA 블렌드는 분자수준의 혼합에서 상용성이 없는 것을 말해주고 있다.

Fig. 3은 PEL 함량에 따른 블렌드의 밀도를 보여주고 있다. 일반적으로 블렌드가 2차 물리적 결합 (Van der Waals force, hydrogen bonding etc.) 등의 이유로 상용성이 있는 경우 분자수준에서 고분자간에 인력이 형성되어 빈공간을 제2성분 고분자가 채우거나 각 고분자쇄의 거리가 좁아지므로 두 고분자 분율에 의한 블렌드밀도의 산술평균값보다 낮은 수치를 나타낼 것이다. 그러나 PEL/PMMA 블렌드는 산술평균값을 따르거나 약간 높게 나타나고 있으므로 앞서 열분석에서 도출한 결과와 마찬가지로 두 고분자간에 상용성이 없음을 시사해주는 또다른 증거로 볼 수 있다.

고분자 블렌드의 기계적 물성을 예측하기 위한 많은 이론들이¹⁶⁻¹⁸ 문헌에 보고되고 있다. 그 중에 하나

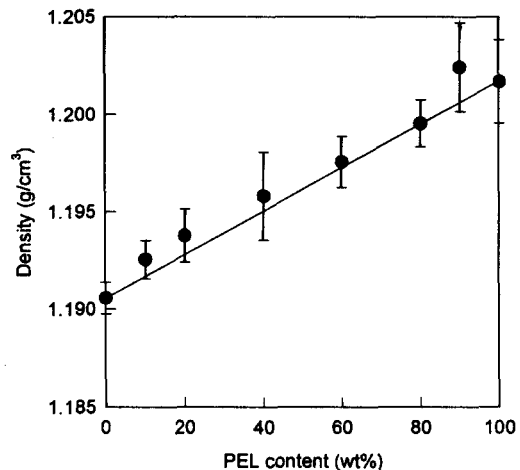


Figure 3. Density of PEL/PMMA blends.

로 블렌드의 조성에 따른 직선관계식으로 주어지는 'rule of mixture'식은 아래와 같다.

$$P_b = P_1 X_1 + P_2 X_2 \quad (2)$$

여기서 P_b 는 블렌드의 물성값이고 P_1 와 P_2 는 각각의 순수한 고분자의 물성값을 나타내며 X_1 와 X_2 는 각각의 순수한 고분자의 무게분율을 나타낸다.

Fig. 4는 PEL 함량에 따른 블렌드의 elongation-at-break를 보여주고 있다. 그림에서 PEL 함량이 80 wt%이하인 경우 블렌드의 elongation-at-break이 약간 증가(2% 이내)하는 경향을 보여주다가 PEL 함량이 90 wt%일 때 그 값이 약 30%에 달하고 있다. 이러한 현상은 앞서 언급한 바와 같이 매트릭스 고분자와 분산상 고분자사이의 계면접착력을 증가시킬만한 인자가 없어 분산상의 계면이 결합인자(defect factor) 역할을 하여 그 값이 현격히 감소된 것으로 생각된다. 매트릭스가 되는 두 고분자간에 반전되는 조성비가 40-60 wt%이라는 결과(유변학적 측면)를 후에 보여주지만 이러한 매트릭스 반전 조성비는 PEL/PMMA 블렌드가 정상상태 혹은 많은 변형이 없을 경우에 해당되어지고 블렌드 시편에 많은 변형을 가했을 경우 이러한 매트릭스 반전 조성비가 elongation-at-break성질과는 일치하지 않는 거동을 Fig. 4에서 보여주고 있다. Fig. 5는 PEL 함량에 따른 블렌드의 Young's modulus를 보여주고 있다.

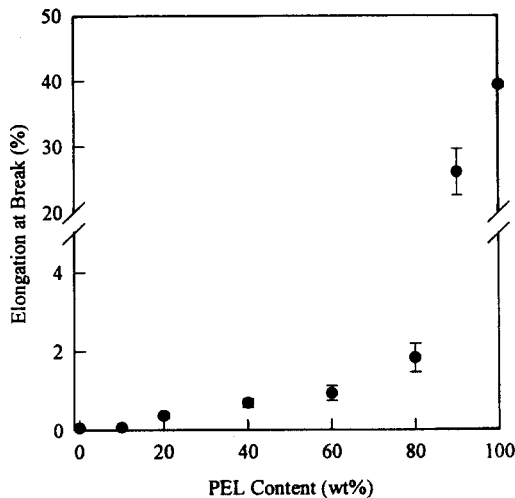


Figure 4. Elongation at break of PEL/PMMA blends.

PEL 함량이 20 wt% 까지 거의 선형적으로 감소하다가 40 wt% 이상부터는 순수한 고분자의 Young's modulus 값을 이은 직선의 아래 쪽으로 이탈하는 형태를 보여주고 있다. 일반적으로 Young's modulus는 초기에 가한 힘에 대한 변형의 기울기로서 블렌드의 경우 매트릭스를 구성하는 고분자의 Young's modulus에 의존한다. Fig. 4에서처럼 블렌드내 PEL 함량이 40 wt% 이하일 경우 PMMA가 매트릭스를 구성하다가 60 wt% 이상부터 매트릭스 반전이 일어나 직선 아래 쪽으로 이탈한 것으로 생각된다. Fig. 6은 블렌드 전조성에 따른 최대 인장강도를 보여주고 있다. 이 그림에서 순수한 두 고분자의 인장강도 값을 연결한 직선에서 아래 쪽으로 이탈한 모습을 보여주고 있다. 이런 현상은 상용성이 없는 고분자 블렌드에서 나타나는 전형적인 형태로 PEL/PMMA 블렌드는 열분석에서와 같이 비상용계임을 보여주고 있다.

PEL/PMMA 블렌드의 유변학적 성질을 RMS로 관찰하였다. Fig. 7은 PEL의 무게분율에 따른 블렌드의 손실 탄성률 (loss modulus, G'')을 진동수에 따라 나타낸 것이다. PEL 함량이 40 wt% 까지 매트릭스인 PMMA의 손실탄성률 곡선형태에 준하는 것을 볼 수 있으며 PEL 함량이 60 wt% 이상인 경우 거의 PEL의 손실 탄성률 거동과 비슷한 거동을 보

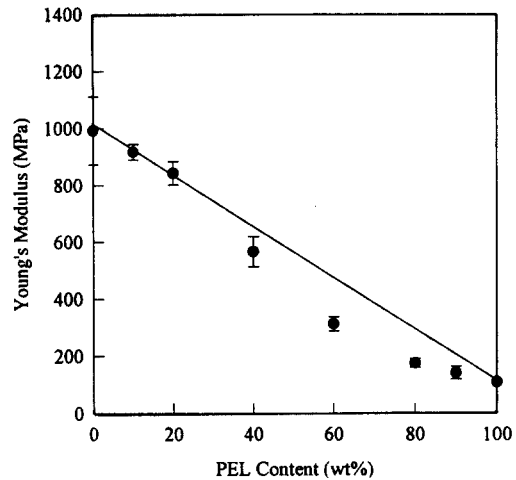


Figure 5. Young's modulus of PEL/PMMA blends.

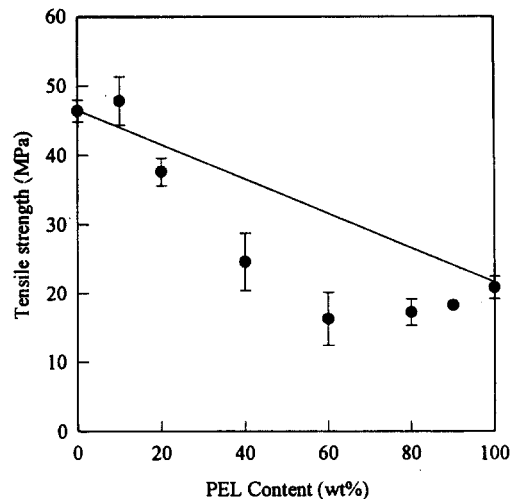


Figure 6. Tensile strength of PEL/PMMA blends.

여주고 있다. 이러한 거동으로 미루어 보아 두 고분자간에 매트릭스를 형성하는 분기점이 40-60 wt% 정도가 될 수 있다고 판단된다. Fig. 8은 PEL/PMMA 블렌드에서 PEL의 무게분율에 따른 블렌드의 저장탄성률 (storage modulus, G')을 진동수에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 보면 측정온도인 230 °C에서 순수한 PMMA의 저장탄성률은 PEL의 저장탄성률보다 큰 값을 가짐을 알 수 있으며, PEL 함량이 40 wt% 까지 블렌드의 저장탄성률은 낮은 진동수 영역 (frequency < 1)에서 순수한 PMMA의 저장탄성률보다

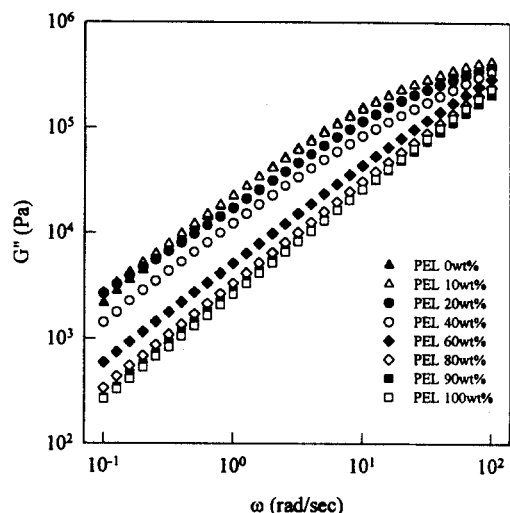


Figure 7. Loss modulus of PEL/PMMA blends. (□) 100 wt% PEL, (■) 90 wt%, (◇) 80 wt%, (◆) 60 wt%, (○) 40 wt%, (●) 20 wt%, (△) 10 wt%, (▲) PMMA.

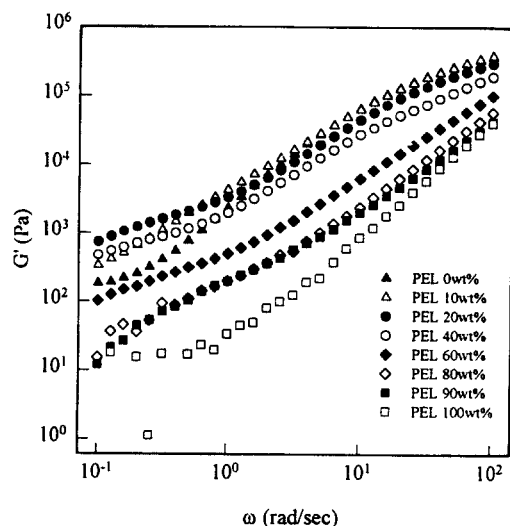


Figure 8. Storage modulus of PEL/PMMA blends. (□) 100 wt% PEL, (■) 90 wt%, (◇) 80 wt%, (◆) 60 wt%, (○) 40 wt%, (●) 20 wt%, (△) 10 wt%, (▲) PMMA.

높은 값을 보여주고 있다. 또한 PEL의 함량이 60 wt% 이상에서는 매트릭스상이 되는 순수한 PEL의 저장탄성률 곡선형태가 낮은 진동수 영역에서 서로 반대형상을 하고 있다. 전자의 경우 분산상인

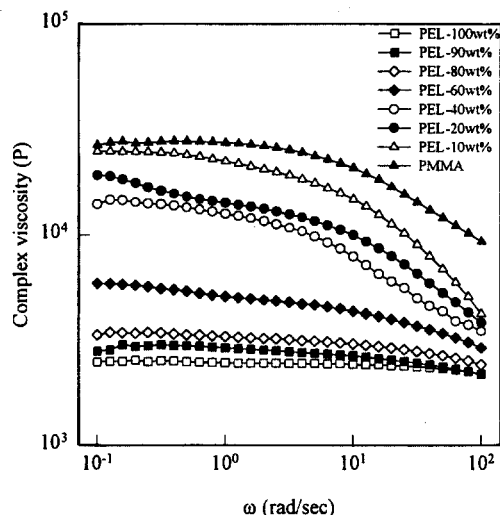


Figure 9. Complex viscosity of PEL/PMMA blends. (□) 100 wt% PEL, (■) 90 wt%, (◇) 80 wt%, (◆) 60 wt%, (○) 40 wt%, (●) 20 wt%, (△) 10 wt%, (▲) PMMA.

PEL의 형태가 낮은 진동수에서는 구형으로 잘 분산되어 있기 때문에 분산상 자체가 탄성을 가지게 되어 블렌드의 저장탄성률이 매트릭스인 PMMA의 저장탄성률보다 높게 나타난 것으로 판단된다. 후자의 경우 역시 매트릭스인 PEL내에 분산상인 PMMA가 구형으로 잘 분산되어 순수한 PEL의 곡선형태와 반대로 곡선이 위로 볼록한 형태를 보여주는 것으로 판단된다. 그러나 매트릭스가 PMMA인 경우 높은 진동수에서는 블렌드에 가하는 응력이 증가함에 따라 분산상의 구형형태가 변형이 이루어지기 때문에 PEL/PMMA 블렌드의 저장탄성률이 낮게 나타나고, 매트릭스가 PEL인 경우 순수한 PEL의 저장탄성률 곡선형태와 비슷한 형태가 나타난다고 생각할 수 있다. 블렌드의 저장탄성률이 순수한 PEL의 저장탄성률보다 높은 것은 순수한 PMMA의 저장탄성률이 훨씬 크기때문이다. 이와 같은 낮은 진동수 영역에서 분산상이 구형의 형태로 잘 분산되어 있는 경우에 저장탄성률이 매트릭스의 저장탄성률보다 증가하는 현상은 Oldroyd의 에멀전모델로 예측할 수 있다고 보고되고 있다.^{19,20}

Fig. 9는 PEL/PMMA 블렌드의 복합점도 (complex viscosity, η^*)를 나타내고 있다. 그림에서 볼

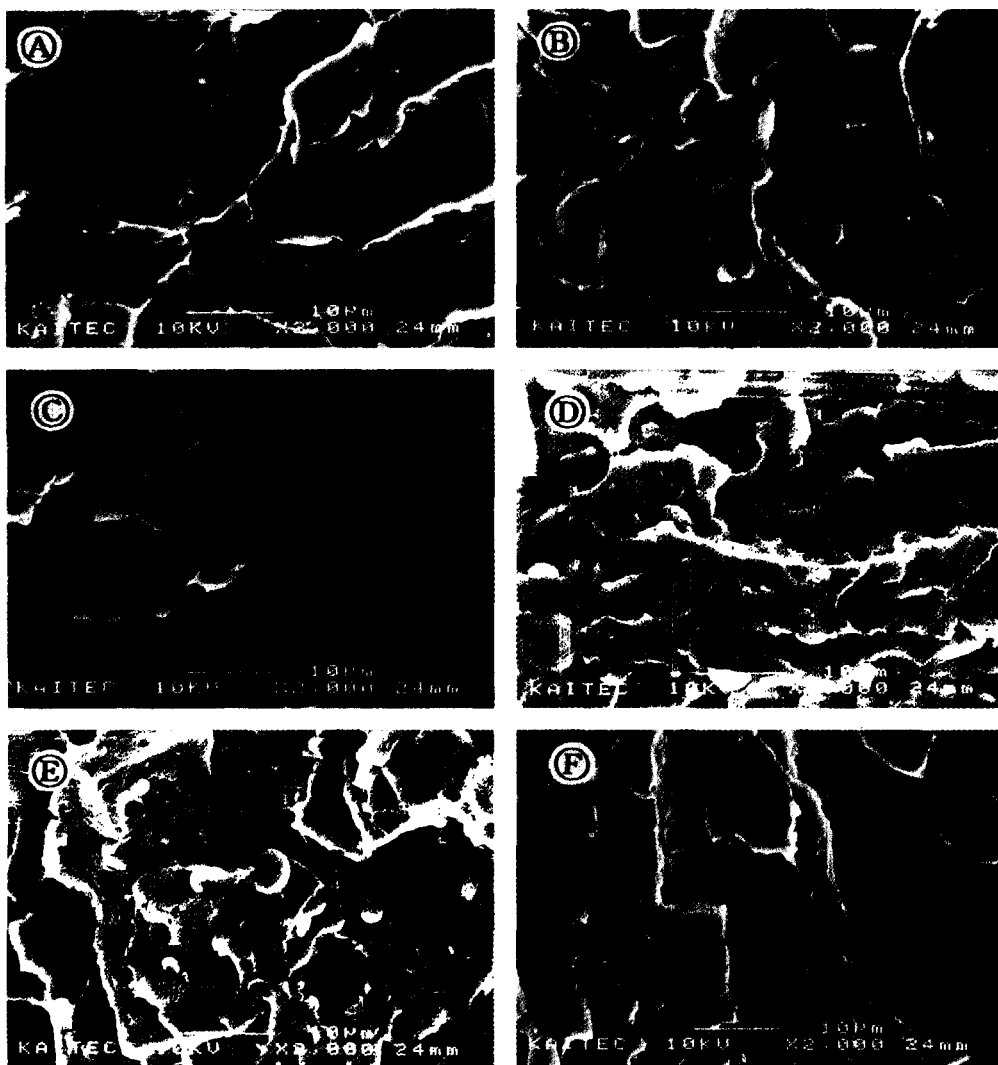


Figure 10. SEM photographs of PEL/PMMA blends. (A) PEL/PMMA (1:9), (B) 2:8, (C) 4:6, (D) 6:4, (E) 8:2, (F) 9:1.

수 있듯이 블렌드내 PEL 함량이 60 wt% 이상인 경우 진동수에 관계없이 일정한 복합점도를 보여주고 있으며 PEL 함량이 40 wt% 이하인 경우, PMMA의 복합점도 거동과 흡사한 것을 볼 수 있다. Fig. 7에서도 언급한 바와 같이 PEL 함량이 60 wt% 이상인 경우는 PEL이 매트릭스를 구성함으로써 순수한 PEL의 복합점도 거동을 보였고, 40 wt% 이하인 경우는 PMMA가 매트릭스를 구성함으로써 발생된 현

상으로 생각된다.

Fig. 10은 블렌드 파단면의 모폴로지를 보여주고 있다. 순수한 두 고분자사이의 계면이 전조성에서 분리된 채로 뚜렷하게 나타나고 있다. 또한 각 조성에서 분산상을 형성하는 고분자의 형태가 유연학적 성질에서 블렌드내 분산상이 구형의 형태로 잘 분산되어 있음을 간접적으로 얻은 결과와 거의 일치하는 형태를 보여주고 있다.

결 론

이상의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Polyester elastomer와 poly(methyl methacrylate) 블렌드의 열분석 결과 PMMA의 T_g 가 블렌드 조성에 무관하게 약 100 °C에서 관찰되었으며, PEL의 용융온도와 용융엔탈피도 블렌드 조성에 의하여 변화하지 않았다. 이것은 두 고분자간에 서로 상용성이 없음을 의미한다.

2. 블렌드의 기계적 특성중 elongation-at-break는 PMMA함량이 20 wt% 이상부터 급격히 감소하여 순수한 PMMA의 elongation-at-break 값과 거의 비슷하였으며, Young's modulus와 인장강도 값은 직선에서 아래로 일탈하는 전형적인 비상용성계의 경향을 보여주었다.

3. 유변학적 관찰과 SEM을 통한 파단면 관찰을 통해 두 고분자간에 서로 상용성이 없음을 보여주었으며, 분산상이 매트릭스내에 구형형태로 존재함을 확인하였다. 또한 매트릭스를 형성하는 분기점이 분산상분율이 40-60 wt%임을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends", Academic Press, N.Y., 1978
2. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John Wiley & Son, 1988
3. H. Domininghaus, "Pastic for Engineer", Hanser Publisher, 1992.
4. B. S. Kim, Y. S. Kim, and S. H. Jang, *Polymer(Korea)*, **19**, 903 (1995).
5. T. Nishi, T. K. Kwei, and T. T. Wang, *J. Appl. Phys.*, **46**, 4157 (1975).
6. D. J. Hourston and I. D. Hughes, *Rubber Conf.*, **1**, 13 (1977).
7. T. Nishi and T. K. Kwei, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1331 (1976).
8. H. Ito, G. D. Wignall, and T. P. Russell, *Macromolecules*, **20**, 2213 (1987).
9. M. L. Addonizio, E. Martuscelli, and C. Silvestre, *Polymer*, **28**, 183 (1987).
10. T. Nishi and T. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
11. Y. Aoki and M. Watanebe, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 878 (1992).
12. S.-H. Hwang, Y. Lee, J. Jung, and S.-W. Lee, *Polymer(Korea)*, **21**, 262 (1997).
13. T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **2**, 123 (1956).
14. Y. Lee, R. S. Porter, and J. S. Lin, *Macromolecules*, **22**, 1756 (1989).
15. Y. Lee and R. S. Porter, *Macromolecules*, **20**, 1336 (1987).
16. E. H. Kerner, *Proc. Phys. Sci.*, **69B**, 808 (1956).
17. K. Fujino, I. Owaga, and H. kawai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2147 (1964).
18. H. K. Chuang and C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 165 (1985).
19. W. N. Kim and M. M. Denn, *J. Rheol.*, **36**, 1477 (1992).
20. J. G. Oldroyd, *Proc. R. Soc. London. Ser.*, **A218**, 122 (1953).
21. J. F. Palierne, *Rheol. Acta*, **29**, 204 (1990).