

인산염이 Poly(ethylene naphthalate)/Poly(ethylene terephthalate) 블렌드의 열적 특성에 미치는 영향

한규일 · 김환기 · 황승상* · 강호종†

기능성 고분자 신소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과, *한국과학기술연구원

(1998년 11월 25일 접수)

Effect of Phosphate on the Thermal Properties of Poly(ethylene naphthalate)/Poly(ethylene terephthalate) Blends

Kyuil Han, Whanki Kim, Seung Sang Hwang*, and Ho-Jong Kang†

Center for Advanced Functional Polymers

Department of Polymer Sci. & Eng., Dankook University, Seoul 140-714, Korea

*Polymer Hybrids Research Center, KIST, Seoul, Korea

†e-mail : hjkang@ns.dankook.ac.kr

(Received November 25, 1998)

요약: 상호에스테르 교환반응 억제제로 사용된 인산염이 poly(ethylene 2,6-naphthalate)/poly(ethylene terephthalate) [PEN/PET] 블렌드의 상호에스테르 교환반응에 미치는 영향과 이에 따른 블렌드의 열적특성 변화에 대하여 살펴보았다. 0.3 wt%의 인산염 첨가에 따라 상호에스테르 교환반응이 현저히 줄어들음을 확인할 수 있었다. PEN/PET 상호에스테르 교환반응이 발현되는 최소 열처리 온도는 220 °C 이상이며 인산염은 단지 상호에스테르 교환반응 정도를 감소시키며 최소 열처리 온도에는 변화를 주지 못함을 알 수 있었다. 상호에스테르 교환반응의 발현은 PEN/PET 블렌드의 용융온도의 감소와 유리전이온도 및 cold crystallization 온도의 증가를 초래하며, 첨가된 인산염은 상호에스테르 교환반응 억제제와 결정화 기핵제로 작용하여 용융온도의 증가와 유리전이 온도 및 cold crystallization 온도를 감소시키는 역할을 함을 알 수 있었다.

ABSTRACT: The effect of organic phosphate as a transesterification inhibitor on transesterification reaction in poly(ethylene 2,6-naphthalate)/poly(ethylene terephthalate) [PEN/PET] blends has been studied. Thermal properties of PEN/PET blends were also investigated as a function of processing conditions and the existence of organic phosphate. The level of transesterification reaction in PEN/PET blends decreased with the addition of organic phosphate as small as 0.3 wt%. Transesterification reaction in PEN/PET blends started at 220 °C and this temperature did not change by adding organic phosphate. The transesterification reaction caused the decrease of melting temperature and the increase of glass transition temperature and cold crystallization temperature of the PEN/PET blends. Adding organic phosphate as a transesterification inhibitor and a nucleating agent for crystallization resulted in increase of melting temperature and decrease of glass transition temperature in PEN/PET blends.

Keywords: poly(ethylene terephthalate), poly(ethylene 2,6-naphthalate), blend, organic phosphate, transesterification.

서 론

폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)는¹ 그 우수한 물성에^{2,3} 의하여 현재 가장 많이 사용되는 폴리에스테르 중 하나인 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 대체 소재로서 주목을 받고 있다. 하지만 PET에 비해 상대적으로 높은 가격으로 인하여 그 사용영역이 제한을 받고 있는 실정이다. 이의 해결방안으로 PEN의 우수한 물성을 살리고 PET의 경제성을 갖는 이들 고분자의 용융 블렌딩에 대한 연구가⁴⁻¹¹ 진행되어져 왔다. 일반적인 축중합 고분자에서와 마찬가지로 PEN과 PET를 용융 블렌딩하는 경우 폴리에스테르 사이에서 가알코올 반응, 직접적인 상호에스테르 교환반응 그리고 가산분해 반응에 의하여 상호에스테르 교환반응이 진행되는 것으로 알려져 있다.¹²

상호에스테르 교환반응은 공중합체를 발현시키며 블렌드의 열적 특성, 기계적 특성, 투과 특성과 같은 물리적 성질의 변화,^{4,11} 블렌드의 상용성 증가,⁵⁻⁷ 그리고 결정화거동에⁷⁻¹¹ 직접적인 영향을 미친다. 따라서 상호에스테르 교환반응의 적절한 조절이 블렌드 물성을 결정하는 주요한 요인으로 작용한다. 상호 에스테르 교환반응은 블렌딩 조건 즉, 가공 온도 및 가공 시간을 조절하는 방법과 적절한 블렌드 조성비를 선택함으로써 조절할 수 있다. 하지만 이러한 조절 방법은 가공시의 열분해, 이에 따른 물성저하로 적용의 한계를 갖고 있다. 상호에스테르 교환반응 조절의 또 다른 방법으로서 에스테르 교환반응 촉매¹³ 및 에스테르 교환반응 억제제를¹⁴⁻¹⁶ 투입하여 이를 조절하는 방법이 고려될 수 있다. 에스테르 교환반응 촉매로서는 폴리에스테르 중합에 사용되는 촉매가 주로 사용되고 있으며 에스테르 교환반응 억제제로서는 phosphites,^{17,18} phosphonates,¹⁹ phosphates²⁰ 등과 같은 organophosphorus compound가 주로 사용되고 있다.

본 연구에서는 상호에스테르 교환반응 억제제인 인산염(phosphate)을 사용하여 PEN/PET 블렌딩에 의하여 발현하는 상호에스테르 교환반응을 조절하고 이로 인하여 변화되는 PEN/PET 블렌드의 열적 특성 변화에 대하여 고찰하여 보았다.

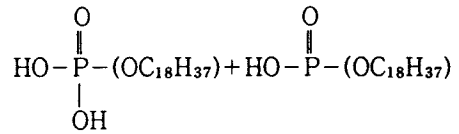


Figure 1. Chemical structure of organic phosphate used in this study.

실 험

재 료. 본 연구에서 사용한 폴리에스테르는 일본 Teijin사의 폴리에틸렌 나프탈레이트와 한국 SKC의 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 사용하였으며 상호에스테르 교환반응 억제제로는 Fig. 1과 같은 구조를 갖는 일본 Adeka Argus Chemical사의 organic phosphate를 사용하였다. PEN/PET의 블렌드를 얻기 위하여 sigma blade를 갖는 Brabender사의 internal mixer를 사용하였다. 블렌딩시 상호에스테르 교환반응을 최소화시키기 위하여 가공온도를 270 °C로 5분간 블렌딩하였으며, 이 때 PEN/PET 조성비는 20/80, 50/50으로 하고 상호에스테르 교환반응 억제제는 0.3에서 0.9 wt% 까지 첨가하여 블렌딩하였다. 얻어진 블렌드는 시차 열분석기로 175-300 °C에서 5-30분 동안 열처리하여 상호에스테르 교환반응이 발현한 블렌드를 얻고 이를 상호에스테르 교환반응 정도의 분석 및 열분석의 시료로서 사용하였다.

상호에스테르 교환반응 측정. 얻어진 블렌드의 상호에스테르 교환반응 정도를 측정하기 위하여 200 MHz Varian (Gemini 2000) proton NMR을 사용하였다. NMR 시료는 이미 보고된 본 연구진의 실험에서와¹¹ 같이 준비하였으며 얻어진 NMR spectra로부터 4.9 ppm에 나타나는 PEN의 ethylenic proton에 기인하는 피크, 4.8 ppm에 나타나는 PET의 ethylenic proton에 기인하는 피크, 그리고 PEN/PET 공중합체로부터 기인된 4.9 ppm과 4.8 ppm 피크 중간에 나타나는 피크들의 면적비를 구하여 이를 상호에스테르 교환반응의 정도로 나타내었다.

열분석 실험. 얻어진 블렌드의 열적 특성 및 상대 결정화도를 측정하기 위하여 Mettler사 시차열분석기(DSC-30)를 이용하였다. 이때 시료의 무게는 10 mg으로 하였으며 분당 10 °C의 승온속도로 30 °C

에서 350 °C 까지 scanning 하였다. 일반적으로 열분석방법에 의하여 결정화도를 계산하는데 필요한 PEN과 PEN/PET 블렌드의 100% 결정의 용융열을 알 수 없음에 따라 얻어진 용융 엔탈피를 배 주어 상대 결정화도를 구하였다.

결과 및 고찰

인산염이 PEN/PET 상호에스테르 교환반응에 미치는 영향. Fig. 2에 20/80 PEN/PET 블렌드의 ^1H NMR spectra를 나타내었다. Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 270 °C에서 가공한 블렌드의 경우 상호에스테르 교환반응 억제제의 존재 유무와는 관계없이 4.9 ppm과 4.8 ppm 중간에 PEN/PET 공중합체에 기인하여 나타나는 피크가 보이지 않음에 따라 상호에스테르 교환반응이 발현하지 않음을 알 수 있다. 이는 혼합온도 270 °C에서는 상호에스테르 교환반응이 일어나지 않음을 알 수 있다. 이와는 달리 시차 열분석기로 300 °C에서 30분간 열처리한 PEN/PET 블렌드의 경우 Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 4.85 ppm에서 PEN/PET 공중합체에 기인하는 피크를 볼 수 있으며 organic phosphate의 함량이 많아 질수록 피크의 크기가 작아짐을 알 수 있다. 이로 보아 본 연구에서 사용한 organic phosphate가 PEN/PET 블렌드의 상호에스테르 교환반응 억제제로서 작용함을 알 수 있다. Organic phosphate가 상호에스테르 교환반응의 억제제로 작용하는 정확한 메커니즘은 알려져 있지 않지만 Cheung 등과^{14,16} Devaux 등의^{17,18} 연구에서 언급된 것과 같이 organophorous compound가 상호에스테르 교환반응을 유발시키는 PEN 및 PET 중합 반응시 잔존하고 있는 촉매를 중화시키거나 혹은 이들과 octahedral complex를 만들어 상호에스테르 교환반응을 억제하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 하지만 Droscher와 Schmidt가²¹ 보고한 바와 같이 폴리에틸렌 테레프탈레이트에 있어서는 이러한 잔존 촉매 없이도 상호에스테르 교환반응이 일어나는 것으로 보아 상호에스테르 교환반응은 잔존 촉매에만 의존하지 않음을 알 수 있고 따라서 organic phosphate만으로는 상호에스테르 교환반응을 완전히 제어할 수 없음을 알 수 있다.

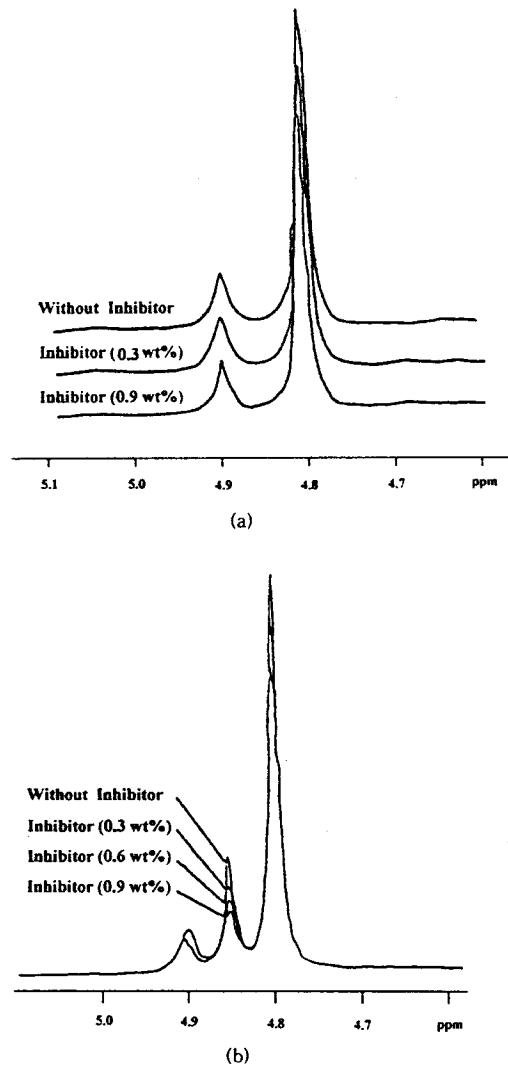


Figure 2. Proton NMR spectrum of PEN/PET (20/80) blends. (a) Effect of organic phosphate on transesterification in unannealed blends and (b) effect of organic phosphate on transesterification in annealed blends.

Fig. 3에는 상호에스테르 교환반응 억제제로 사용된 organic phosphate의 함량이 300 °C에서 50/50 PEN/PET 블렌드의 열처리시 발현하는 상호에스테르 교환반응에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 조성비 50/50의 경우 앞의 20/80 블렌드의 NMR spectra와는 달리, 상호에스테르 교

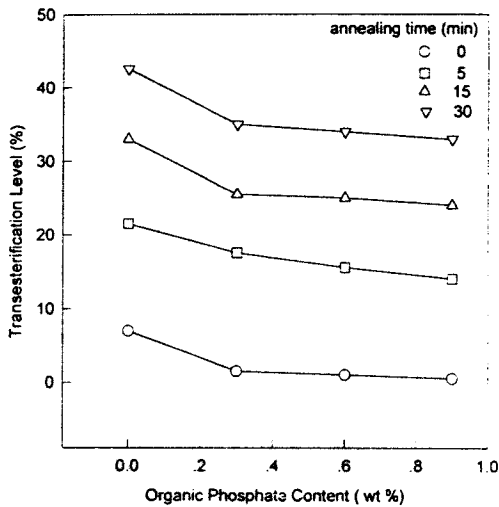


Figure 3. Transesterification level of annealed PEN/PET(50/50) blends at 300 °C as a function of organic phosphate content.

환반응 억제제를 첨가하지 않았을 경우, 상호에스테르 교환반응을 최소화하기 위하여 PEN의 용융온도인 270 °C에서 가공하여도 7% 정도의 상호에스테르 교환반응이 발현됨을 알 수 있다. 하지만 상호에스테르 교환반응 억제제인 organic phosphate를 0.3 wt% 정도 첨가했을 경우 거의 상호에스테르 교환반응이 발현되지 않음을 알 수 있다. 300 °C에서 열처리하였을 경우, 상호에스테르 교환반응 억제제 존재 유무에 관계없이 열처리 전에 비하여 상호에스테르 교환반응이 많이 발현되는 것을 알 수 있으며 30분간의 열처리에 의하여 최고 42.5%의 상호에스테르 교환반응이 발현됨을 알 수 있다. 0.3 wt%의 organic phosphate를 첨가하면 열처리 시간에 따라 다소 차이는 있지만 4-8% 정도 상호에스테르 교환반응이 감소함을 알 수 있다. 이러한 감소 효과는 상대적으로 상호에스테르 교환반응이 많이 일어나는, 즉 열처리 시간이 길어질수록 커짐을 알 수 있다. Organic phosphate의 함량을 0.9 wt%까지 증가시켰을 경우 다소 상호에스테르 교환반응이 줄어드는 것을 볼 수 있으나 그 감소 폭이 0.3 wt%를 첨가했을 때에 비하여 크지 않음을 알 수 있다. 특히 열처리 시간이 긴 경우, 즉 상대적으로 상호에스테르 교환반응이 많이 발현된 경우 0.3 wt%이상의 organic phosphate가 상

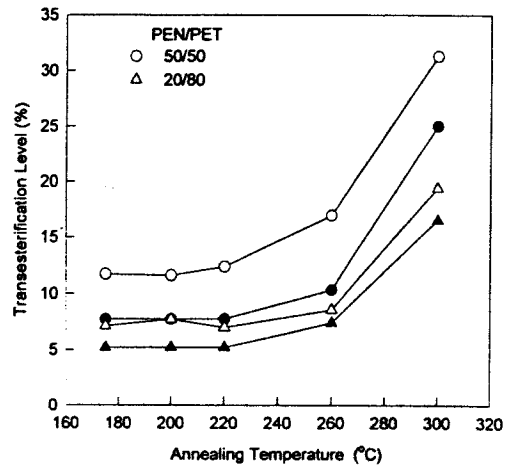


Figure 4. Transesterification level of annealed PEN/PET blends as a function of annealing temperature. Annealing time is 15 min. Open symbols for data of blends without organic phosphate, closed symbols for blends with 0.9 wt% organic phosphate.

호에스테르 교환반응의 감소에 크게 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 이로부터 PEN/PET 블렌드에 있어서 organic phosphate는 믹싱 과정과 열처리 과정 모두에서 상호에스테르 교환반응 억제제로 적용될 수 있으며 최적의 organic phosphate의 함량은 0.3 wt% 정도임을 알 수 있었다.

Fig. 4는 열처리 온도에 따른 상호에스테르 교환반응의 변화와 organic phosphate 0.9 wt% 첨가시 이들의 변화에 대하여 나타내었다. PEN과 PET 조성비가 유사한 50/50의 경우, 20/80에 비하여 상호에스테르 교환반응 정도가 높음을 알 수 있다. 이는 각 폴리에스테르에 존재하는 에스테르기와 히드록시기의 당량비로 같게 존재함에 따라 같은 가공조건에서 상호에스테르 교환반응이 쉽게 일어남에 기인된다. 이들 블렌드를 각기 다른 온도에서 15분간 열처리하였을 때 그림에서 보는 바와 같이 220 °C까지는 조성비에 관계없이 상호에스테르 교환반응이 증가하지 않음을 알 수 있다. 따라서 열처리에 의하여 상호에스테르 교환반응이 발현되는 온도는 220 °C 이상임을 알 수 있다. 이는 이들 블렌드의 용융이 220 °C에서 시작되고 따라서 220 °C 이상에서 주쇄의 유연성이 증가됨에 따라 상호에스테르 교환반응이 가능하게 되는 것으로 생각된다. Organic phosphate를 0.9 wt%

첨가했을 경우 220 °C 이상에서 상호에스테르 교환 반응이 현저히 줄어드는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 상대적으로 상호에스테르 교환반응이 많이 발현되는 50/50 조성비에서 감소정도가 많음을 알 수 있다. 하지만 organic phosphate가 상호에스테르 교환 반응을 유발시키는 시작온도에는 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.

Organic Phosphate의 첨가가 PEN/PET 블렌드의 열적 특성에 미치는 영향. Fig. 5는 20/80 PEN/PET 블렌드의 열처리 전과 블렌드를 300 °C에서 15 분 동안 열처리하였을 경우, 첨가된 organic phosphate의 첨가 함량에 따른 DSC thermogram의 변화를 나타내었다. 열처리를 거친 블렌드의 경우 Fig. 5(b)에서 보는 바와 같이 0.3 wt%의 organic phosphate의 첨가에 의하여 블렌드의 열적 특성이 현저히 달라지는 것을 볼 수 있으며 이는 organic phosphate에 의한 PEN/PET의 상호에스테르 교환반응의 감소에 기인된 결과임을 알 수 있다. 한가지 특이한 사항은 organic phosphate의 함량을 0.3 wt%에서 0.9 wt%까지 증가시키에 따라 Fig. 3에서 언급된 바와 같이 상호에스테르 교환반응 정도에는 큰 차이가 없음에도 이들 블렌드의 열적 특성은 organic phosphate의 함량에 따라 변하고 있음을 알 수 있다. 그리고 Fig. 5(a)에서 보는 바와 같이 상호에스테르 교환반응이 전혀 발현되지 않은 열처리 전 블렌드의 경우도 그 변화는 적으나 열적 특성이 달라지는 것을 볼 수 있다. 이로부터 organic phosphate에 의한 PEN/PET의 열적 특성의 변화가 단지 organic phosphate에 의한 상호에스테르 교환반응 감소에만 기인되는 것이 아님을 알 수 있다. 즉, organic phosphate가 상호에스테르 교환반응 억제제 뿐만 아니라 블렌드의 열적 특성을 변화시키는 또 다른 요인으로 작용한다는 것을 반증한다.

이를 확인하기 위하여 Fig. 6에 organic phosphate의 함량 변화에 따른 300 °C에서 열처리된 PEN/PET 블렌드의 용융온도, 유리전이온도, cold crystallization 온도의 변화를 열처리 시간에 따라 다시 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리 시간이 증가할수록 즉, 상호에스테르 교환반응의 정도가 증가할수록 용융온도는 감소하며 유리전이온도와 cold crystallization 온도는 증가함을 알 수 있

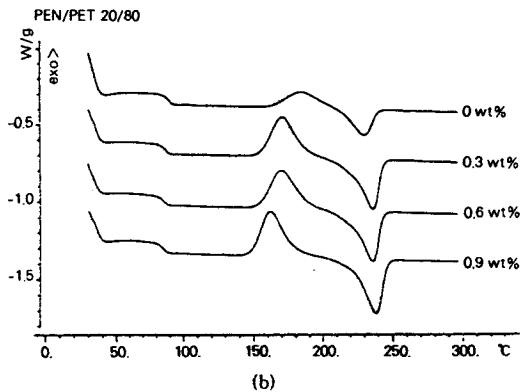
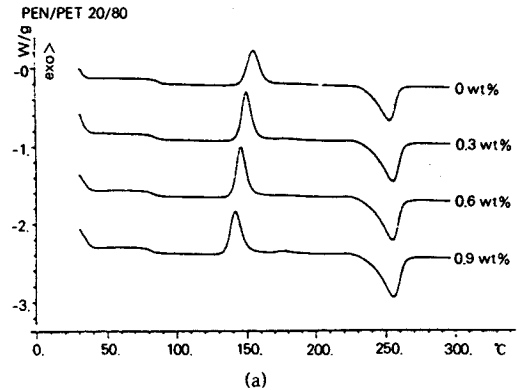
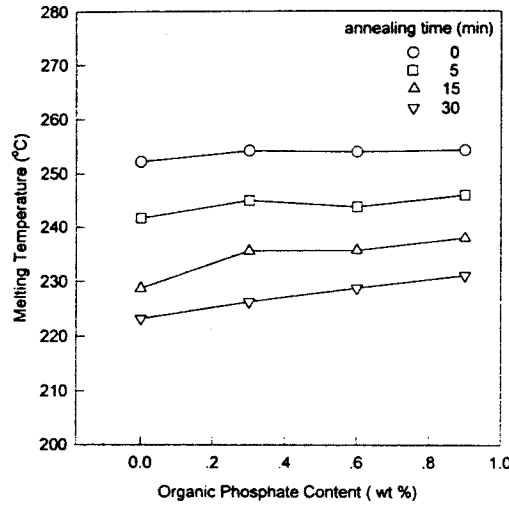
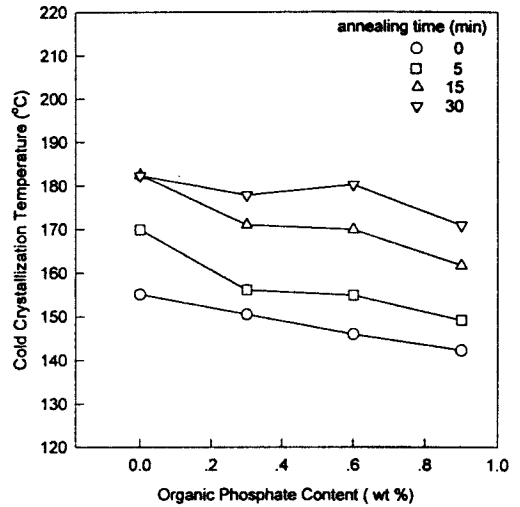


Figure 5. DSC thermograms of 20/80 PEN/PET blends with organic phosphate. (a) Unannealed PEN/PET blends and (b) annealed PEN/PET blends at 300 °C for 15 min.

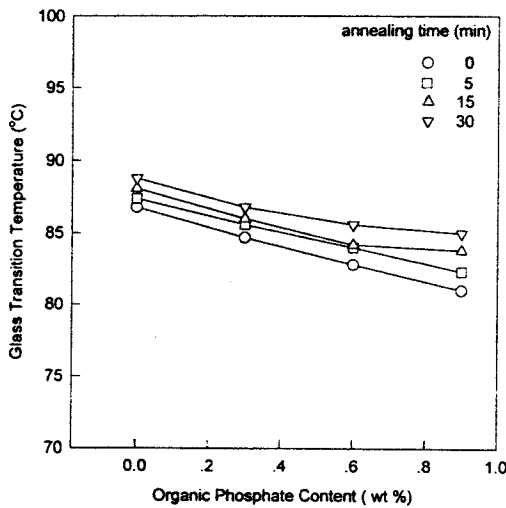
다. Fig. 6(a)에서 보는 바와 같이 열처리 시간이 길어질수록 상호에스테르 교환반응에 의하여 발현된 PEN/PET 공중합체 함량 증가에 따라 용융온도가 순수 PET보다도 낮아짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 PET의 중합시 용융온도를 낮추기 위하여 공중합체를 첨가하는 것과 같은 맥락에서 설명되어질 수 있다. Organic phosphate를 첨가할 경우 상호에스테르 교환반응이 감소하며 결과적으로 PEN/PET 공중합체의 함량을 감소시켜 그림에서 보는 바와 같이 용융온도가 증가함을 알 수 있다. 열처리된 PEN/PET 블렌드의 organic phosphate의 함량에 따른 용융온도의 변화를 살펴보면, Fig. 3에 나타난 상호에스테르 교환반응 정도는 0.3 wt% 첨가에 의하여 급격히



(a)



(c)



(b)

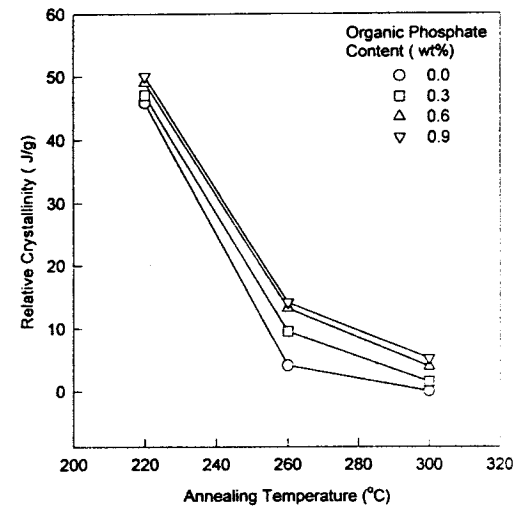
Figure 6. Thermal properties of annealed PEN/PET blends at 300 °C as a function of organic phosphate content. (a) Melting temperature, (b) Glass transition temperature, and (c) Cold crystallization temperature.

유추할 수 있다.

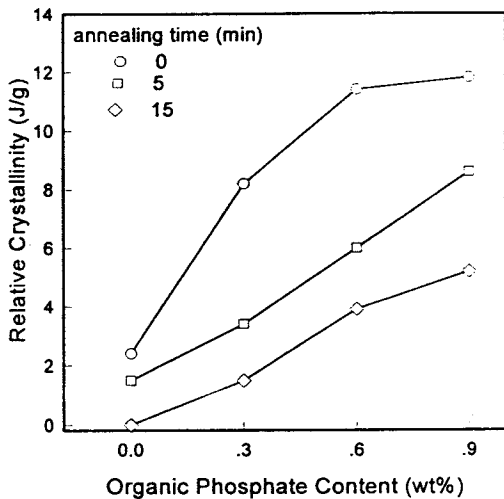
유리전이온도는 Fig. 6(b)에서 보는 바와 같이 열처리 시간이 긴 경우, 상대적으로 상호에스테르 교환반응이 많이 일어난 블렌드에서 높게 나타남을 보인다. 이는 상호에스테르 교환반응의 증가에 의하여 PEN/PET 블렌드의 상용성이 증가되며 따라서 블렌드의 유리전이온도가 PEN의 유리전이온도인 100 °C 쪽으로 보다 가깝게 이동하게 된다. Organic phosphate를 첨가하면 상호에스테르 교환반응 정도가 감소되며 결과적으로 블렌드의 상용성이 상대적으로 떨어지게 되고 유리전이온도의 감소를 초래하게 된다. 용융온도에서와 마찬가지로 열처리 전과 열처리 후의 PEN/PET 블렌드 모두 organic phosphate 함량의 증가에 따라 유리전이온도는 감소됨을 알 수 있고 이는 용융온도와 같은 맥락에서 설명되어질 수 있다. 만약 organic phosphate에 의하여 블렌드의 결정화도가 증가된다면 결과적으로 유리전이온도의 감소를 초래할 것으로 생각된다.

Fig. 6(c)는 cold crystallization 온도의 변화를 나타내었다. 상호에스테르 교환반응 정도가 높은 블렌드의 경우 cold crystallization 온도가 높음을 알

감소한 후 그 이상의 함량에서는 크게 감소하지 않은 것과는 달리 함량증가에 따라 선형적으로 용융온도의 증가를 보임을 알 수 있다. 또한 열처리 전 블렌드의 경우 상호에스테르 교환반응이 전혀 발현되지 않아 organic phosphate에 의한 상호에스테르 교환반응의 감소가 없음에도 불구하고 용융 온도가 증가함을 보인다. 이러한 결과로 보아 organic phosphate가 상호에스테르 교환반응 억제제로서 작용함과 동시에 PEN/PET 블렌드의 결정화 거동에 영향을 미침을



(a)



(b)

Figure 7. Effect of organic phosphate on the relative crystallinity of annealed PEN/PET(20/80) blends (a) as a function of annealing temperature (annealing time: 15 min) and (b) as a function of organic phosphate content.

수 있다. 이는 상호에스테르 교환반응에 의하여 발현된 공중합체에 의하여 PEN 및 PET의 결정화가 방해받을 수 있다. 즉 상호에스테르 교환반응의 증가에 의하여 이들 블렌드의 상용성은 증가되는 반면 PEN 및 PET가 결정화를 위한 규칙적인 con-

formation을 이루기가 힘들어 짐을 의미한다. 하지만 organic phosphate의 첨가에 의하여 상호에스테르 교환반응이 감소되면 공중합체의 형성이 줄어들고 결과적으로 PEN 및 PET의 결정화가 쉽게 이루어져 cold crystallization 온도의 감소를 초래하게 된다. 이러한 결과는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 열처리 온도가 높아질수록, organic phosphate의 첨가량이 증가될수록 상대 결정화도가 적어지는 것으로 보아 다시 한번 확인할 수 있다. 하지만 Fig. 7(b)에서 보는 바와 같이 상호에스테르 교환반응과는 관계없는 열처리 전의 블렌드에서도 organic phosphate의 함량이 증가될수록 상대 결정화도가 증가되는 것과 organic phosphate의 함량의 증가에 따라 상대 결정화도가 선형적으로 증가하는 것으로 보아 organic phosphate가 상호에스테르 교환반응 억제제 역할 뿐만 아니라 PEN/PET의 결정화를 촉진시키는 역할을 함을 다시 한번 확인할 수 있었다. 현재 organic phosphate가 PEN/PET 결정화 거동에 미치는 영향에 대하여 연구 중에 있으며 이에 대한 결과는 다음 논문에서 언급하고자 한다.

결론

본 연구에서는 폴리에틸렌나프탈레이트/폴리에틸렌테레프테이트 블렌딩시 발현되는 상호에스테르 교환반응을 억제하기 위하여 organic phosphate를 상호에스테르 교환반응 억제제로 사용하여 이들의 상호에스테르 교환반응 억제능 및 이에 따른 PEN/PET 블렌드의 열적 특성 변화를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Organic phosphate는 PEN/PET 블렌드의 혼합 및 열처리시 발현되는 상호에스테르 교환반응을 억제하며 0.3 wt% 정도의 첨가로서 효과적인 상호에스테르 교환반응 억제능을 보여줌을 알 수 있었다.

2. PEN/PET 블렌드의 열처리에서 상호에스테르 교환반응이 일어나는 최소온도는 220 °C 이상임을 알 수 있었으며 organic phosphate의 첨가는 상호에스테르 교환반응의 정도를 감소시키지만 상호에스테르 교환반응이 발현되는 온도에는 영향을 미치지 못함을 확인할 수 있었다.

3. Organic phosphate에 의한 상호에스테르 교환

반응 감소는 PEN/PET의 용융온도의 증가 및 유리 전이온도 그리고 cold crystallization 온도의 감소를 유발한다. 상호에스테르 교환반응이 전혀 발현되지 않은 열처리 전의 블렌드에서도 같은 현상이 발현되며, 0.3 wt% 이상에서 상호에스테르 교환반응의 변화가 크지 않음에도 불구하고 함량에 따른 선형적인 열적 특성의 변화로 보아 organic phosphate가 PEN/PET 블렌드의 결정화도를 증가시키는 작용도 아울러 함을 알 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 1998년도 기능성 고분자 신소재 연구센터를 통한 한국과학재단의 지원 (과제번호: 98K3-1005-03-12-3)에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. P. Cook, H. P. W. Hugill, and A. R. Lowe, British Patent 604073 (1948).
2. S. D. Cheng and B. Wunderlich, *Macromolecules*, **21**, 789 (1988).
3. M. Cakmak, Y. D. Wang, and M. Simhambhatla, *Polym. Sci. Eng.*, **30**, 721 (1990).
4. M. E. Stewart, A. J. Cox, and D. M. Naylor, *Polymer*, **34**, 4060 (1993).
5. M. Guo and H. G. Zachmann, *Polymer*, **34**, 2503 (1993).
6. D. W. Ihm, S. Y. Park, C. G. Chang, Y. S. Kim, and H. K. Lee, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **34**, 2841 (1996).
7. A. Andresen and H. G. Zachmann, *Colloid & Polym. Sci.*, **272**, 1352 (1994).
8. F. J. Balta Calleja, L. Giri, and H. G. Zachmann, *J. Mat. Sci.*, **32**, 1117 (1997).
9. M. T. Connor, M. C. Garcia Gutierrez, D. R. Rueda, and F. J. Balta Calleja, *J. Mat. Sci.*, **32**, 5615 (1997).
10. K. M. Kit, J. M. Schultz, and R. M. Gohil, *Polym. Sci. Eng.*, **35**, 680 (1995).
11. J. O. Park, S. W. Chun, and H. J. Kang, *Polymer (Korea)*, **22**(6), (1998).
12. R. S. Poter and L. Wang, *Polymer*, **33**, 2019 (1992).
13. L. H. Wang, M. Lu, X. Yang, and R. S. Poter, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B29**, 171 (1990).
14. M. F. Cheung, A. Golovoy, R. O. Carter III, and H. van Oene, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 476 (1989).
15. K. R. Carduner, R. O. Carter III, M. F. Cheung, A. Golovoy, and H. Van Oene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 963 (1990).
16. M. F. Cheung, K. R. Carduner, A. Golovoy, and H. Van Oene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 977 (1990).
17. J. Devaux, P. Godard, and J. P. Mercier, *Polym. Eng. & Sci.*, **22**, 229 (1982).
18. J. Devaux, P. Godard, and J. P. Mercier, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1901 (1982).
19. W. A. Smith, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 4233 (1981).
20. Y. Bonun and M. Logeat, French Patent 2,547,137 (1986).
21. M. Droscher and F. Schmidt, *Polymer Bull.*, **4**, 261 (1981).