

아크릴로니트릴공중합체-디메틸포름아마이드 용액의 겔화 거동 및 겔필름의 물성

오영세[†] · 한삼숙 · 송기원^{*}

(주)한일합섬 기술연구소, *부산대학교 섬유공학과
(2000년 8월 14일 접수)

Gelation Behavior of Acrylonitrile Copolymer/Dimethylformamide Solution and Mechanical Properties of Films Obtained from It's Solution

Young Se Oh[†], Sam Sook Han, and Ki Won Song^{*}

Research and Development Center, Hanil Synthetic Fiber Co. Ltd., Masan 630-791, Korea

^{*}Department of Textile Engineering, Busan National University, Busan 609-749, Korea

[†]e-mail : ysosoh@www.hanilgroup.co.kr

(Received August 14, 2000)

요약: 분자량과 methylacrylate 함량이 다른 아크릴로니트릴 공중합체의 dimethylformamide (DMF) 농후용액의 겔화 거동 및 임계 겔농도 (c^*)를 조사하였다. 중합체 종류에 관계없이 저온에서 장시간 방치할 경우 방치시간에 따라 점도가 급격히 증가하여 겔화가 진행됨을 알았으며, 중합체의 분자량이 클수록, 방치온도가 낮을수록 그리고 공중합체 중 아크릴로니트릴 성분비가 증가할수록 겔화 진행속도가 증가하였고, 임계 겔농도는 감소하였다. 동적 점탄성 실험에서 겔 용액으로부터 얻은 필름은 진 용액으로부터 얻은 필름과 달리 두 개의 유리전이 영역을 나타내었다. 이러한 결과는 겔화과정에서 atactic 중합체중 입체 규칙적인 block들간의 쌍극자-쌍극자 상호작용에 의한 ordered junction zone의 존재를 강하게 시사하였다.

ABSTRACT: The acrylonitrile copolymer/dimethylformamide (DMF) solutions were prepared to investigate the gelation behavior and critical gel concentration (c^*). Gelation is rapidly progressed with the increase of molecular weight of copolymer, but significantly delayed with supercooling temperature and comonomer contents. The c^* behavior showed contrary trend against gelation behavior. In dynamic viscoelastic test, two glass-transition region were observed in film obtained from gelled solution whereas one glass-transition in film obtained from true solution. This result supports the idea that an ordered junction zone is formed by the dipole-dipole interaction of intermolecularly neighboring stereo-regular parts of atactic acrylonitrile copolymer chains due to a nucleation process in the solution.

Keywords: acrylonitrile copolymer, dimethylformamide, gelation, critical gel concentration, ordered junction zone, dipole-dipole interaction.

서 론

공업적으로 이용되고 있는 일부 고분자 물질은 겔의 생성으로 인하여 제품에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서, 겔의 특성과 구조에 대한 해석이 매우 중요하다. 일반적으로 겔이란 매우 안정된 결합으로 삼차원의 망목구조를 형성하고 있는 고분자-용매계를 말한다. 이들 망목구조는 분자간의 물리적 또는 화학적 결합에 의해 형성된다. 그리고 고분자 용액의 임계농도 이상에서 겔화가 진행되는데 이 농도는 고분자 사슬의 입체 규칙성, 분자량, 고분자와 용매와의 상호작용 그리고 고분자사슬의 유연성에 따라 결정된다.¹ 한편 겔은 삼차원 망목구조를 형성하는 결합의 특성에 따라 두 가지 형태로 분류된다.² 첫 번째는 화학결합으로 형성된 삼차원 망목구조를 가지는 비가역적인 계로 고분자 자체의 분해에 의해서만 겔 구조가 파괴된다.^{2,3} 다음은 분자간 다양한 물리적 결합으로 삼차원 망목구조를 가지는 가역적 계로 용액-겔의 전이는 온도, 압력, 용매의 조성 변화에 의존하는데, 삼차원 망목구조를 갖는 겔이 단일상인 용액의 상분리 현상에 의해 형성되는 이중상의 비평형 불균일계라는 해석과^{2,4,5} 진용액에 존재하는 분자사이에 부분적인 결합을 형성하여 상분리 없이 겔이 형성되는 단일상의 균일계라는 해석이 있다.^{6,7}

한편, polyacrylonitrile (PAN) / dimethylformamide (DMF) 농후액의 겔화거동은 먼저 Coniglio 등에 의해 검토되었으며 온도-농도 상평형도에서 졸-겔 곡선과 상분리 곡선이 만나는 점 이상에서 겔화가 가능하고 이 농도를 임계 겔농도라 하였다. 또한 졸-겔 곡선에 있어서 일정온도 이상에서는 겔형성이 불가능하다고 설명하였다.^{5,8,9} Bisschop는 PAN/DMF 용액의 겔화거동을 작은 결정입자들의 nucleation 과정으로 설명하였다.¹⁰ 그러나 이들 연구는 주로 아크릴로니트릴의 단일중합체에 대한 열가역적인 겔을 해석하였으며 섬유용 아크릴로니트릴 공중합체의 겔화거동에 대한 연구는 거의 찾아볼 수 없는 실정이다.

본 연구에서는 소량의 methylacrylate (MA)가 도입된 섬유제조가 가능한 아크릴로니트릴 공중합체를 분자량 별로 제조하고, 이들 공중합체의 DMF 농후 용액에서 겔화 거동과 겔화된 용액으로 제조된 필름의 동적 점탄성 및 기계물성을 조사하였다.

실 험

아크릴로니트릴 공중합체 제조. 본 연구에 사용된 아크릴로니트릴 공중합체는 acrylonitrile (AN)을 주 단량체로 하여 N,N-dimethylformamide (DMF) 용매에서 용액중합하여 얻었는데, 이 때 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN)을 개시제로 사용하였으며, 공 단량체로서는 흔히 아크릴 섬유 제조에 도입되는 methylacrylate (MA)을 사용하였다. 용액중합은 먼저 교반, 환류기 및 질소 치환용 튜브가 장치된 3.5 L 유리 반응기에 DMF를 주입하여 60 °C까지 가열한 후 질소 가스를 주입하면서 필요량의 단량체와 개시제를 투입하고, 적정 교반 속도에서 반응시켰다. 일정한 반응시간이 경과한 후 hydroquinone 0.5 g을 첨가하여 중합반응을 종료하였다. 중합체를 회수하기 위해 반응이 종료된 중합체 용액을 과량의 DMF에 희석하고 충분한 메탄올에 침전시켜 미반응 단량체와 DMF를 제거한 후 40 °C 진공 오븐에서 72시간 건조시켰다. 중합반응에 사용된 시약 중 AIBN은 1급 시약을 그 외는 모두 공업용을 정제없이 사용하였다. 그리고 각 sample들의 중합조건은 Table 1에 나타내었다.

아크릴로니트릴 공중합체의 분석. 제조된 공중합체의 조성비는 각 sample의 적외선 분광 스펙트럼에서 단량체에 해당하는 주 흡수대의 흡광도비 (optical density ratio)에 의해서 결정되었다. 즉, AN 단량체의 니트릴기 흡수대의 흡광도에 대한 MA 단량체의 카르보닐기 흡수 밴드의 흡광도 비를 미리 작성된 검량선에 대비하여 공중합체의 단량체 함량을 구하였다. 이 때 사용된 기기는 Jasco사 제품 FT/IR 300E

Table 1. The Recipe of DMF-Solution Polymerization and Sample Notation of Products

sample notation	recipe of solution polymerization			
	conc. of total monomer in	ratio of feeding	conc. of AIBN in total monomer	reaction time
	DMF(wt%)	monomer(wt%)	(wt%)	(hr)
Pm7-15	34	AN/MA=92/8	0.16	14
Pm7-17	38	AN/MA=92/8	0.10	14
Pm7-19	40	AN/MA=92/8	0.05	14
Pm5-15	33	AN/MA=96/4	0.14	15
Pm9-15	34	AN/MA=89/11	0.16	15

이며, 측정용 시편은 중합체 농도가 1%인 KBr tablet이었다. 그리고 각 sample의 중량평균분자량과 분자량분포는 0.01 wt%의 LiBr이 함유된 DMF 용매를 사용하여 상온에서 GPC (Water 150-C)를 통해 측정되었다. 각 sample의 단량체 함량과 분자량 및 분자량 분포를 Table 2에 나타내었다.

겔점도 측정. 건조된 중합체를 60 °C의 DMF에 20 wt%의 농도로 1시간 동안 용해하여 30분 동안 방치한 후 rheometer (Contravas, rheomat 120)를 이용하여 Couette 형 pot에서 용액의 경과 시간에 따라 점도를 측정하여 겔화 거동을 평가하였다. 먼저, 겔의 파괴를 최소화하면서 안정적인 점도값을 얻을 수 있는 전단속도를 결정하기 위해서 시료 Pm 7-15의 20 wt% DMF용액을 25 °C에서 전단속도에 따라 점도를 측정한 결과 전단속도 0.5~100 sec⁻¹ 영역에서 Newtonian 거동을 나타내고 비교적 안정된 점도값 (Figure 1)을 얻을 수 있었다. 따라서 겔의 파괴를 최소화하면서 안정적인 점도값을 얻을 수 있는 전단속도 0.5 sec⁻¹에서 1분간 점도를 측정하고 19분 정지상태를 유지하는 cycle을 반복하면서 용액의 경과 시간에 따라 점도를 측정하였다.

임계겔농도 측정. 직경 15 mm인 시험관에 들어있는 19~26 wt%의 용액을 80 °C, 30분간 방치한 후 -7, -3, 5, 10, 15 °C의 각 온도에서 14시간 동안 겔화시킨 후 시험관을 뒤집었을 때 용액의 흐름이 전혀 발생하지 않는 농도를 측정하여 이를 임계겔농도로 평가하였다.⁶

겔필름 제조 및 물성 측정. 건조된 Pm 7-15 중합

체를 60 °C의 DMF에 22 wt%의 농도로 1시간 동안 완전 용해하여 Pm 7-15/DMF 진용액을 만들고, 이를 두 개의 평판 유리접시에 각각 일정량 주입하였다. 이 중 하나를 -15 °C 냉동고에 16시간 방치하여 완전히 겔화시킨 후, DMF/H₂O 조성이 무게비로 50/50, 30/70, 및 10/90인 0 °C의 용고액에 차례로 1시간 동안 용고시키고, 다시 상온의 물에서 DMF를 완전히 제거하여 이로부터 습윤상태의 겔필름 (g-film), 그리고 겔화과정 없이 같은 방법으로 용고시켜 다른 하나로부터 필름 (n-film)을 얻어 물성측정에 사용하였다. 동적 기계물성은 rheovibron (Orientec, DDV-01FP)에서 11 Hz, 50~250 °C 조건으로 측정되었으며, 인장물성은 ASTM D 412 type C 시료 규격으로 tensilon (Orientec, AR-6000)에서 상온, 50 mm/m 조건으로 측정되었다.

결과 및 고찰

아크릴로니트릴 공중합체의 겔화 거동. Figure 2는 Pm7-15 중합체의 20 wt% DMF 용액을 -10, -5 및 0 °C에서 각각 경과시간에 따라 전단점도를 나타낸 것이다. 각 온도에서 용액의 경과시간이 길어질수록 점도는 상승하였다. 그리고 용액의 온도가 낮을수록 점도의 상승폭이 증가하였는데, -10 °C의 경우

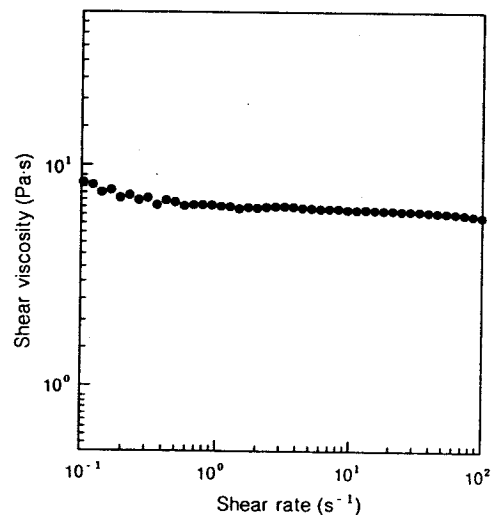


Figure 1. Shear viscosity of DMF solution (20 wt%) of acrylonitrile copolymer (Pm7-15) at 25 °C.

Table 2. Composition and Molar Mass Parameter of Acrylonitrile Copolymer from DMF-Solution Polymerization

sample	composition of copolymer ^a (wt%)	weight average molecular weight	
		molecular weight ^b (M_w)	distribution (MWD) ^b
Pm7-15	AN/MA=92.75/7.25	156000	1.53
Pm7-17	AN/MA=92.76/7.24	172000	1.57
Pm7-19	AN/MA=92.83/7.17	193000	1.64
Pm5-15	AN/MA=95.22/4.78	153000	1.57
Pm9-15	AN/MA=91.21/8.79	152000	1.57

^a Compositions of copolymer are estimated by IR spectrum.

^b M_w and MWD are measured by Gel permeation chromatography.

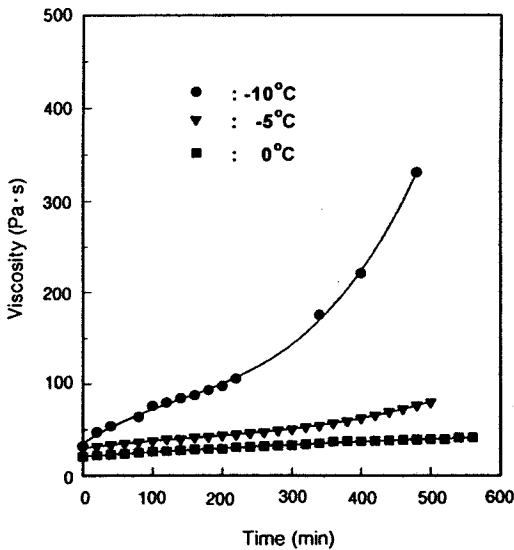


Figure 2. Viscosity vs. elapsed time curves for the DMF solutions of acrylonitrile copolymer (Pm7-15) at three different setting temperature.

경과시간 200~300분 영역에서 점도가 갑자기 상승하였다. 이와 같이 상온에서 Newtonian 거동을 보인 용액이 낮은 온도에서 경과시간에 따라 점도가 상승한다는 것은 겔화가 진행된다는 것을 의미하며, 온도가 낮을수록 점도 상승폭이 크다는 것은 겔화 속도가 빠르다는 것을 암시한다. Figure 3은 분자량이 서로 다른 Pm-7 중합체의 용액을 -10 °C에서 방치하였을 때 경과시간에 따른 전단 점도를 나타낸 것이다. Figure 3에서 보듯이 경과시간이 증가할수록 점도가 급격히 상승하였고, 분자량이 증가할수록 그 상승폭 또한 급격히 증가하여 겔이 형성되었음을 알 수 있다. 이와 같이 PAN 용액은 강한 극성을 지닌 니트릴기에 의한 쌍극자-쌍극자 상호작용으로 겔을 형성한다고 보고된 바 있으며,⁶ Ziabicki와 Labudzinska 등은 “Pure Gelation”이란 모델을 제시하여 겔화된 폴리아크릴로니트릴 분자는 겔화되기 전의 conformation을 그대로 유지하면서 분자간의 물리적 결합이 통계적으로 일어난다고 보고하였다.¹¹ 한편, Flodin 등은¹² 새로운 모델을 제시하였는데 단량체의 입체규칙성 영역을 약 4~5 단량체 단위로 규정하고 이들 영역에서 서로 이웃한 분자들간에 쌍극자-쌍극자 상호작용으로 junction point들이 형성된다고 주

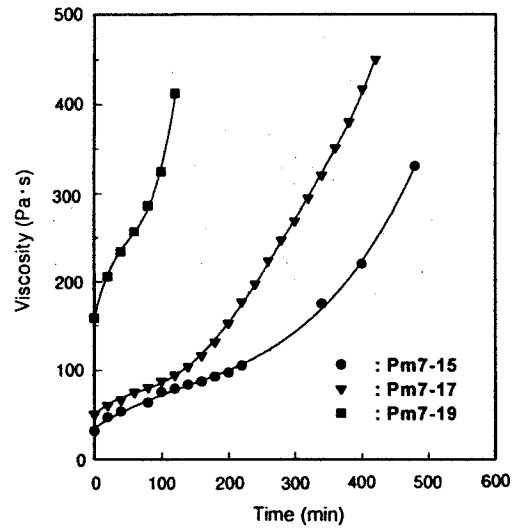


Figure 3. Viscosity vs. elapsed time curves for the DMF solutions of acrylonitrile copolymer (Pm-7) with various molecular weight at -10 °C : M_w =156000 (●), 172000 (▼), 193000 (■).

장하였으며, 최근 Beckmann과 Zenke 등은 PAN/DMF 용액의 겔에는 회합분자가 구성되어 있는데, 이 회합분자들을 “ordered junction zone”으로 간주한 바 있다.⁶ PAN/DMF 겔에 있어서 ordered junction zone은 규칙적인 사슬들이 서로 회합되어 있는 상태로 하나의 핵을 이루고 있으며, 분자의 입체규칙성으로 인하여 더 이상 핵생장이 제한된 안정한 미세 결정핵으로 WAXD 스펙트럼에서 감지되지 않는 것으로 확인되었다.¹¹ 따라서, 일반적인 고분자겔정화와 달리 겔상에서의 핵 성장과정은 액-액 분리인 binodal 영역의 상분리 결과로 판단된다. Figure 3의 결과는 분자량이 증가할수록 낮은 분자 운동성으로 입체규칙성 영역에서 이웃 분자간의 쌍극자-쌍극자 상호작용이 강해지고, 결과적으로 회합분자, 즉 ordered junction zone의 형성이 용이해져 겔화가 빨리 진행되는 것으로 판단된다. 한편, Figure 4는 분자량이 같고 공단량체인 MA 함량이 서로 다른 중합체를 -10 °C에서 방치하였을 때 경과시간에 따른 점도 변화를 나타낸 것인데, MA 함량이 증가할수록 점도상승폭이 현저히 둔화됨을 보여주고 있다. 이는 MA 함량이 증가할수록 아크릴로니트릴 분자쇄의 입체규칙성 영역이 감소하게 되어 니트릴기에 의한 쌍

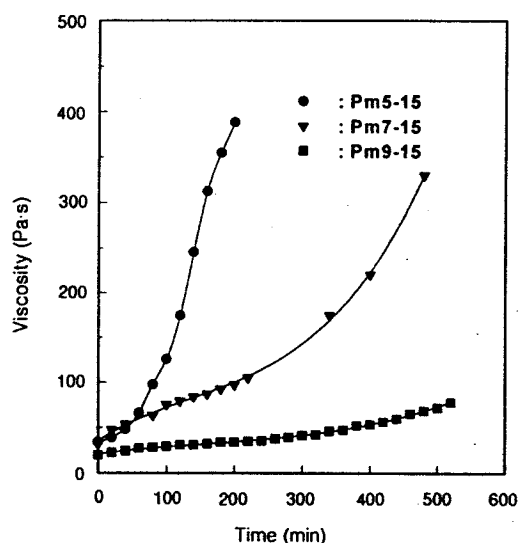


Figure 4. Viscosity vs. elapsed time curves for the DMF solutions of acrylonitrile copolymer with various comonomer contents at -10°C : content = 5 wt% (●), 7 wt% (▼), 9 wt% (■).

극자-쌍극자 상호작용력이 약하게 되고, 따라서 회합 분자 혹은 ordered junction zone 형성이 어려워 겔화가 지연되거나 방해받는 것으로 해석된다. 반면 MA 함량이 적어지면 경과시간에 따른 점도상승폭이 급격히 증가하고 겔화가 쉽게 진행됨을 알 수 있다.

임계 겔농도. 임계 겔농도는 어떤 일정한 열역학 조건에서 겔화되는 용질의 최소농도인데, PAN/DMF 용액에 있어서는 겔화의 진행속도가 매우 느리고 졸-겔의 경계가 불분명하기 때문에 측정하는 방법에 따라 다소 차이가 있다. 따라서 본 연구에서는 실험 부분에서 언급한 바와 같이 졸-겔의 식별이 가장 용이하고 측정할 때 이미 형성된 겔을 파괴하지 않는 방법으로 즉, 용액이 든 시험관을 사선 방향으로 기울 때 용액이 전혀 움직이지 않는 상태를 겔상태로 평가하여 겔농도를 측정하였다. Figure 5는 분자량이 다르면서 MA가 7wt% 함유된 공중합체 용액을 방치 온도에 따라 임계 겔농도를 측정한 결과인데, 온도가 증가할수록, 임계 겔농도는 증가하고 각 온도에서 분자량이 클수록 그 농도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 그리고 Figure 6은 분자량이 같으면서 MA 함유량이 다른 공중합체 용액을 방치 온도에 따라 임계 겔농도를 측정한 결과인데, 방치 온도가 증가할수록,

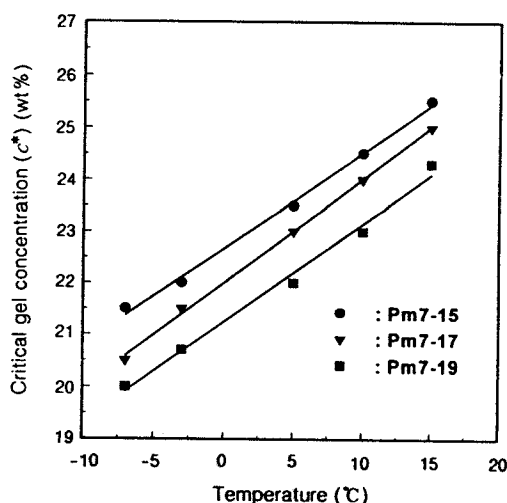


Figure 5. Critical gel concentration (c^*) vs. temperature curves for the DMF solutions of acrylonitrile copolymer (Pm-7) with various molecular weight: M_w = 156000 (●), 172000 (▼), 193000 (■).

MA 함량이 증가할수록 임계 겔농도가 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞서 겔거동에서 언급한 바와 같이 방치 온도가 낮을수록, 분자량이 증가할수록 그리고 아크릴로니트릴 단위가 증가할수록 니트릴기에 의한 쌍극자-쌍극자 상호작용력이 증가하여 회합 분자 또는 ordered junction zone을 형성할 확율이 높다는 것을 의미한다. 일반적으로 임계 겔농도는 고분자와 용매의 상호작용, 용액의 방치온도 및 고분자의 분자량에 의존하는데, 이들 관계를 물리적으로 해석하기 위해 임계 겔농도와 온도 관계를 설명한 Tanaka모델을^{13,14} 적용할 필요가 있다.

$$\ln c^* = K(f, \Delta s) + \Delta H_b / RT \quad (1)$$

여기에서 c^* 는 방치온도에서 겔이 시작되는 임계 겔농도이고, $K(f, \Delta s)$ 는 엔트로피에 의존하는 상수, 그리고 ΔH_b 는 분자간에 열적 평행반응에 의해 생긴 회합분자의 결합 엔탈피로서 겔 엔탈피 또는 junction zone 형성열이다. Figure 7은 Figure 5의 실험값을 이용해서 방치온도 역수에 따른 임계 겔농도의 자연대수값을 도시한 것으로 1차함수에 회귀한 결과와 잘 접근하고 있음을 알 수 있다. Figure 7에서 기울기는 junction zone 형성열이며, 1몰의 or-

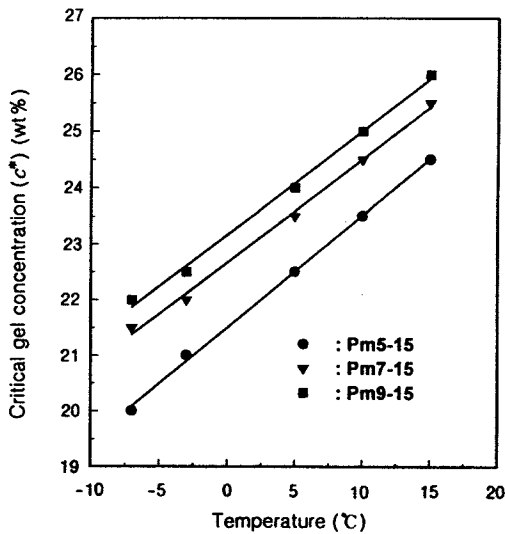


Figure 6. Critical gel concentration (c^*) vs. temperature curves for the DMF solutions of acrylonitrile copolymer with various comonomer contents: content = 5 wt% (●), 7 wt% (▼), 9 wt% (■).

Table 3. The Enthalpy (ΔH_b) of Formation of Ordered Junction Zones Estimated from Eq.(1)

sample	weight average molecular weight $\langle M_w \rangle$, [g/mol]	$\langle \Delta H_b \rangle$ [KJ/mole]	correlation coefficient
Pm7-15	156000	-5.04	0.9945
Pm7-17	172000	-5.44	0.9954
Pm7-19	193000	-5.63	0.9946

dered junction zone이 형성되는데 방출되는 열을 나타낸다. Table 3은 Figure 7에서 1차 회귀선의 기울기로부터 얻은 엔탈피를 나타낸 것이다. 엔탈피가 음의 값을 갖는 것은 Pm-7 중합체 분자간에 ordered junction zone이 형성될 때 열을 방출한다는 의미이며, Pm-7 중합체의 분자량이 증가할수록 ΔH_b 는 음의 값으로 미미하게 증가하는 것은 Pm 중합체 1몰당 ordered junction zone의 수가 많다는 것으로 해석된다.

겔필름 물성. Figure 8은 온도에 따라 Pm7-15 중합체의 g-film과 n-film의 동적 저장탄성을 및 손실탄성을 나타낸 것이다. 70 °C 이하에서 두 필름의 저장탄성이 증가하는데 이는 습윤 필름 (함수율 50 %)의 수분 증발에 의한 것으로 생각되며, 150 °C

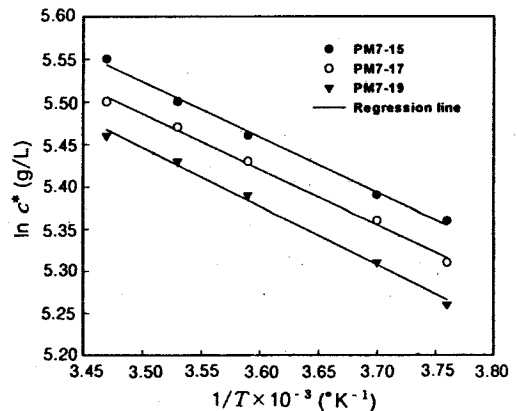


Figure 7. Logarithmic function of critical gel concentration (c^*) as a function of reciprocal gelation temperature for data from Figure 5: (●); Pm7-15, (○); Pm7-17, (■); Pm7-19.

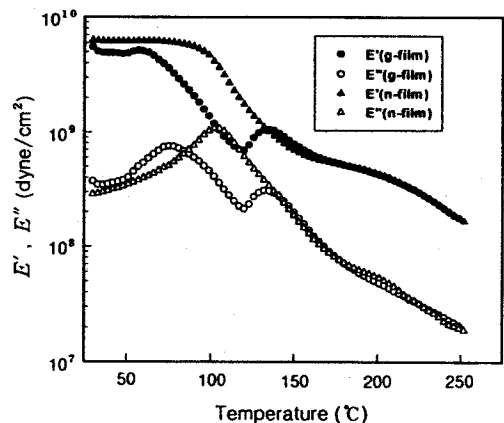


Figure 8. Dynamic mechanical properties vs. temperature curves for the films obtained from the gelled and true solution of acrylonitrile copolymer (Pm7-15)/DMF.

이상의 온도영역에서 n-film보다 g-film의 저장탄성이 높게 나타났다. 그리고 n-film의 경우 Pm-7 중합체 주사슬의 유리전이 영역을 나타내는 손실탄성을 피크가 110 °C 부근에서 나타나는 반면, g-film의 경우 70 °C와 140 °C 부근에서 두 개의 손실탄성을 피크가 나타나고 있다. 이와 같이 g-film에서 두 개의 뚜렷한 손실탄성을 피크는 일종의 상분리 현상으로 앞에서 언급한 ordered junction zone의 존재를 시사한다. 즉, 균일상의 용액이 겔화과정을 거쳐

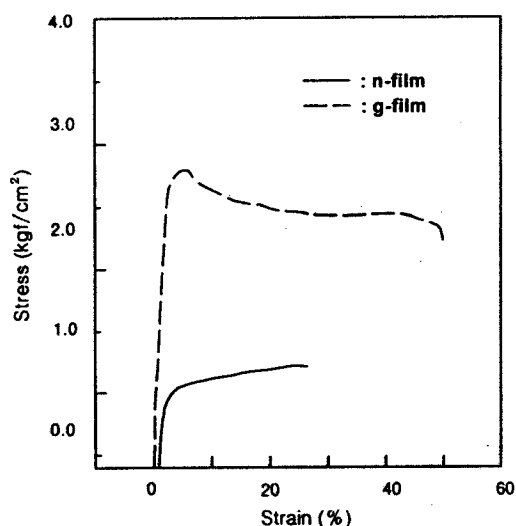


Figure 9. Stress vs. strain curves for the films obtained from the gelled and true solution of acrylonitrile copolymer (Pm7-15)/DMF.

보다 규칙적인 배열로 인해 쌍극자-쌍극자 상호인력이 강한 zone들만 모인 hard상과 공단량체 또는 보다 불규칙적인 배열로 인해 쌍극자-쌍극자 상호인력이 약한 zone들이 모인 soft상으로 분리됨을 의미한다. 따라서, 일반적인 결정화 과정과 달리 더 이상 성장하지 않는 미세 결정핵의 액-액 상분리로 생각되며, 이러한 미세 결정핵들은 회합분자 또는 ordered junction zone의 영역으로 해석된다. Figure 9는 두 습윤필름의 응력-신장 곡선을 나타내 것이다. n-film에 비해 g-film의 인장강도와 파단신율 모두 높은 값을 나타내고 있는데, 이 또한 g-film의 ordered junction zone에 의한 g-film의 유사 망목구조에 기인한 것으로 해석된다.

결론

Methylacrylate가 도입된 아크릴로니트릴 공중합체 (Pm 중합체)/DMF 농후용액의 겔화 거동 및 겔필름의 물성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 겔화 속도를 시사하는 Pm 중합체 용액의 방치 시간에 따른 점도상승폭은 중합체의 분자량이 클수

록, 방치온도가 낮을수록, 그리고 중합체 중에 MA 함량이 낮을수록 증가하였다.

2. Pm 중합체의 임계겔농도는 방치온도가 높을수록, 중합체의 분자량이 작을수록, 그리고 MA 함량이 많을수록 증가하였다.

3. 겔화 과정을 거친 Pm 중합체의 g-film은 n-film과 달리 두 개의 유리전이 영역이 나타나 g-film의 구조가 쌍극자-쌍극자 상호인력이 강한 zone들만 모인 hard상과 개질 단량체 또는 보다 불규칙적인 배열로 인해 쌍극자-쌍극자 상호인력이 약한 zone들이 모인 soft상인 두 상으로 존재함을 확인하였다.

4. g-film의 인장물성 또한 n-film에 비해 높은 값을 나타내었다. 이러한 현상은 겔화과정에서 형성된 ordered junction zone의 영향으로 해석하였다.

참고문헌

1. L. Z. Rogovina and G. L. Slonimskii, *Russian Chemical Reviews*, **43**, 502 (1974).
2. G. Rehage, *Kolloid Z.*, **196**, 97 (1964).
3. A. Silberberg, *Macromolecules*, **13**, 742 (1980).
4. A. Silberberg and M. Hennenberg, *Nature*, **312**, 746 (1984).
5. R. C. Domszy, R. Alamo, C. O. Edwards, and L. Mandelkern, *Macromolecules*, **19**, 310 (1986).
6. J. Beckmann and D. Zenke, *Colloid & Polym. Sci.*, **271**, 436 (1993).
7. B. Koltisko, A. Keller, M. Litt, E. Baer, and A. Hiltner, *Macromolecules*, **19**, 1207 (1986).
8. A. Coniglio, H. E. Stanley, and W. Klein, *Phys. Rev. Letters*, **42**, 518 (1979).
9. H. M. Tan, A. Moet, and A. Hiltner, *Macromolecules*, **16**, 28 (1983).
10. A. Labudzinska and A. Ziabicki, *Kolloid Z.*, **243**, 21 (1971).
11. J. Bisschops, *J. Polym. Sci.*, **17**, 89 (1955).
12. P. J. Flodin, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **22**, 253 (1988).
13. F. Tanaka, *Macromolecules*, **22**, 1988 (1989).
14. F. Tanaka and A. Matsuyama, *Phys. Rev. Letters*, **62**, 2759 (1989).