

Polypropylene/Nylon6 블렌드에서 이종의 상용화제에 따른 물성연구

김 현 철[†] · 이 기 윤* · 김 형 일**

대림산업대덕연구소, *충남대학교 고분자공학과, **정밀공업화학과
(1996년 12월 26일 접수, 1999년 5월 3일 채택)

The Study on the Properties of Polypropylene/Nylon6 Blends with Various Compatibilizers

H. C. Kim[†], K. Y. Lee*, and H. I. Kim**

Daelim Industrial Co., Daeduck Research Institute, Taejeon 305-345, Korea
*Department of Polymer Engineering, **Department of Fine Chemical Engineering,
Chungnam National University, Taejeon 305-353, Korea
(Received December 26, 1996; accepted May 3, 1999)

요약: Polypropylene(PP)/Nylon6 블렌드에서 반응압출법으로 만들어진 상용화제와 용액반응법으로 만들어진 상용화제를 첨가하였을 때 나타나는 물성의 변화를 관찰하였다. 상용화제로는 PP에 maleic anhydride (MAH)가 graft된 PP-g-MAH를 사용하였다. 적정법으로 확인한 결과 반응압출법에 의해서 제조된 상용화제와 용액반응법에 의해서 만들어진 상용화제는 각각 0.3%, 2.7%의 MAH가 graft되었다. PP/Nylon6 블렌드의 조성을 75/25로 고정하였고 twin-screw extruder (L/D = 30, $\phi = 30$)를 이용하여 300 rpm에서 블렌딩하였다. PP/Nylon6 블렌드에서 PP-g-MAH의 양을 점차로 증가시켰을 때 Nylon6의 결정화 peak가 점차 감소하여 마침내 소멸되는 것을 관찰할 수 있었다. Nylon6의 결정화 peak가 소멸되는 것은 상용화제의 제조방법이나 상용화제의 양보다는 상용화제에 graft되어 있는 MAH의 함량에 의한 것으로 나타났다. Nylon6의 정상적인 결정화 온도에서 결정화를 이루지 못했던 Nylon6가 PP의 결정화 온도까지 내려와 결정화하는 소위 concurrent crystallization 현상이 발생하였다. Nylon6의 결정화 peak가 사라지는 현상 이외에도 용융 거동에서는 Nylon6의 결정화 온도 부근인 193 °C에서 작은 발열 peak가 나타났고 Nylon6의 용융온도보다 5 °C 가량 낮은 온도 (215 °C)에서 새로운 용융 peak가 나타남을 관찰할 수 있었다. 이 peak들을 분석하기 위해 DSC를 사용하여 Nylon6를 annealing시킨 결과, 193 °C의 발열 peak는 완전히 결정화하지 못한 Nylon6의 결정화 peak이며 215 °C의 peak는 불완전하게 결정화한 Nylon6의 용융 peak임이 밝혀졌다.

Abstract: The changes of properties were studied for the polypropylene(PP)/Nylon6 blends containing different kinds of compatibilizer made by either reactive extrusion or solution reaction. The compatibilizers were PP grafted with maleic anhydride (MAH) made by reactive extrusion and solution reaction. The grafted MAH contents were 0.3 wt % and 2.7 wt %, respectively. The composition of the PP/nylon6 blend was fixed at 75/25 by weight. Blending was carried out with twin-screw extruder (L/D = 30, $\phi = 30$) at 300 rpm. As the content of PP-g-MAH was increased, the crystallization peak of Nylon6 decreased gradually then finally disappeared. Disappearance of crystallization peak of Nylon6 was mostly affected by grafted MAH content rather than the preparation method and the amount of compatibilizer. The portion of Nylon6 that could not crystallize in its normal crystallization temperature crystallized together with PP at the crystallization temperature of PP. So called concurrent crystallization was observed. Meanwhile two more peaks were observed during heating cycle. One was exothermic peak at 193 °C near to crystallization temperature of Nylon6, the other was endothermic peak at 215 °C that was 5 °C lower than normal endothermic peak of Nylon6. To analyze the peaks, nylon6 was annealed in the differential scanning calorimeter. As a result, the peak at 193 °C was crystallization peak of imperfect crystalline of Nylon6 and the other peak at 215 °C was melting peak of imperfect crystalline of nylon6.

Key words: Polypropylene, Nylon6, Compatibilizers, Concurrent crystallization, Maleic anhydride

1. 서 론

고분자 재료의 개질을 위해 고분자 블렌드가 광범위하게 적용되고 있다. 이러한 블렌드의 물성을 상용성, 혼련 가공 과정, 결정화 등에 따라 고분자 morphology 변화와 깊은 관계가 있다[1]. 특히 polyolefine과 같이 사용분자가 매우 넓은 결정성 고분자를 포함하는 블렌드의 경우 결정화 거동에 따라 고분자 용융체의 고화, 냉각 과정이 영향을 받고 결과적으로 물성에 많은 영향을 미치게 된다.

PP/Nylon6 블렌드는 여러 장점으로 인하여 그동안 많은 연구가

이루어졌고 또한 여러 종류가 상업화되어 있다[2]. 그러나, 대부분의 고분자 블렌드가 혼화성이 좋지 않듯이 PP/Nylon6 블렌드도 좋지 않은 혼화성을 보이고 있어 이를 개선시키기 위하여 제 3의 성분인 상용화제를 첨가해야 한다[3,4]. 일반적으로 PP/Nylon6 블렌드에는 PP에 maleic anhydride (MAH)를 graft시킨 공중합체가 대표적인 상용화제로 사용되고 있다[5-7]. 이 상용화제는 블렌딩시 PP/Nylon6 블렌드에서 Nylon6의 말단기인 아민 (-NH₂)과 반응하여 PP-g-Nylon6를 형성하게 된다[8,9]. 이렇게 형성된 graft copolymer가 실질적인 상용화제 역할을 하게 된다. 많은 연구가들이 이와 같이 MAH의 반응성을 이용하여 블렌드의 혼화성 향상에 대하여 연구하여 왔다[10-12]. PP/Nylon6 블렌드에 PP-g-MAH의 상용화제를 첨가했을 때 Nylon6 분산상의 크기가 급격히 감소하며

[†] 주 저자 (e-mail: hckim@daelimrd.co.kr)

Table 1. Materials Used in the Study

| Material | Manufacturer | MFR | Comments |
|----------|-----------------------|------|----------|
| Nylon6 | LG Alliedsignal Corp. | 12.5 | |
| PP | Daelim Indust. Co. | 0.5 | Block PP |
| PP | Daelim Indust. Co. | 12 | Homo PP |
| PP-g-MAH | Honam Petro. Co. | - | 용액반응법 |

물성은 향상되는 것으로 보고되어 왔다[13-18].

본 연구에서는 각각 반응압출법 (reactive extrusion)과 용액반응법을 이용하여 제조된 PP-g-MAH 형태의 상용화제가 PP/Nylon6 블렌드상태에서 Nylon6의 결정화거동에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험

2.1. Raw Material

본 PP/Nylon6 블렌드 연구에는 상업적으로 생산되고 있는 수지를 사용하였다. 분산상의 크기를 가능한 작게 하기 위하여 분산상과 matrix의 용융점도 비가 1에 근접되는 수지를 선정하였다[18]. 블렌드에 사용된 PP는 homopolymer PP였으나 반응압출법에 의한 PP-g-MAH의 제조시에 사용한 수지는 MAH의 graft율을 높이기 위하여 polyethylene이 block으로 존재하는 copolymer였다. 실험에 사용된 각 재료의 특성을 Table 1에 제시하였다.

2.2. 압출반응법에 의한 PP-g-MAH의 제조 및 graft율 측정

PP-g-MAH는 Polyethylene이 block으로 존재하는 PP를 twin screw extruder (L/D = 30, $\psi = 30$)에 peroxide (2,5-dimethyl-2,5-bis(t-butylperoxy)hexyne-3)와 MAH를 0.1 phr과 2 phr씩 각각 첨가하여 제조하였다. 미반응된 MAH를 제거하기 위하여 압출된 PP-g-MAH를 xylene에 녹인 후 acetone으로 세척하였다.

Graft된 MAH의 양은 적정법을 이용하였다. 시료를 xylene과 n-butanol을 3:1로 혼합된 용액에 용해시킨 후 tetrabutylammonium hydroxide로 적정하였다. 지시약은 thymol blue를 사용하였다.

2.3. Blending

블렌드의 조성은 상용화제를 포함한 PP와 Nylon6의 조성을 무게비 75:25로 고정하였고, 상용화제의 첨가량의 변화에 따른 물성을 관찰하였다. JSW의 2축압출기($\psi = 30$, L/D = 30)를 사용하여 블렌드를 제조하였다. 이때 각 zone의 온도는 200/230/240 °C로, Die의 온도는 240 °C로 하였으며, screw speed는 300 rpm으로 고정하였다. 압출하기 전에 Nylon6는 진공건조기로 80 °C에서 24시간 이상 건조하여 충분히 수분을 제거하였다.

2.4. 열적 거동 측정

이렇게 제조된 블렌드의 열적거동은 Dupont DSC 910s를 이용하여 관찰하였다. 각 블렌드의 용융거동과 결정화 거동을 다음과 같은 순서로 관찰하였다. 먼저 30 °C에서 260 °C까지 20 °C/min으로 승온시킨 후 5분간 유지시키면서 열이력을 제거한 후, 2 °C/min으로 70 °C까지 온도를 내리면서 결정화 거동을 관찰하였다. 그리고 0 °C로 급냉시킨 다음 260 °C까지 20 °C/min으로 승온하면서 용융거동을 관찰하였다.

또한 PP/Nylon6의 결정화 및 용융거동 관찰시에 나타난 여러 가지 열적 거동 현상을 분석하기 위하여 먼저 위와 같은 조건인 30 °C에서 260 °C까지 20 °C/min으로 1차 승온을 하여 5분간 유지

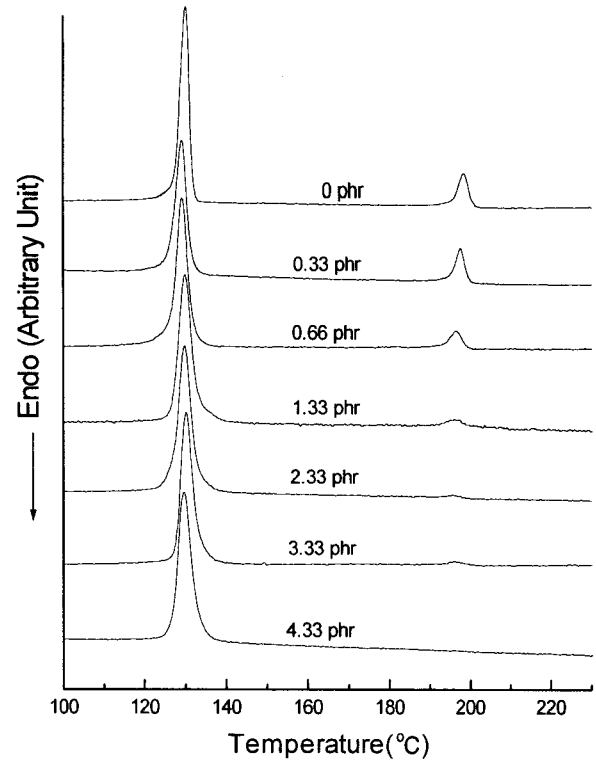


Figure 1. DSC cooling thermograms of PP/Nylon6 (75/25) blends with various amounts of compatibilizer made with reactive extrusion.

하면서 열이력을 제거한 다음 2 °C/min으로 70 °C까지 결정화하면서 1차 결정화하였다. 다시 20 °C/min으로 215 °C까지 2차 승온하여 1분간 annealing한 후에 2 °C/min으로 70 °C까지 2차 결정화를 시켰고, 이것을 20 °C/min으로 260 °C까지 승온하면서 annealing에 의한 용융거동을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PP/Nylon6 블렌드의 결정화 거동

PP/Nylon6 (75/25) 블렌드에서 상용화제의 종류 및 양에 따른 용융 및 결정화 거동을 관찰하였다. 사용된 상용화제는 반응압출법에 의해서 제조되었던 것과 용액반응법으로 제조되었던 것을 사용하였는데 상용화제에 graft되어 있는 MAH 양은 각각 0.3과 2.7 wt %임을 적정을 통해서 알 수 있었다. 결정화는 260 °C에서 70 °C까지 2 °C/min으로 냉각하면서 관찰하였다. 반응압출법에 의해서 제조된 상용화제에 대해서는 0.33, 0.66, 1.33, 2.33, 3.33, 4.33 phr의 6가지 조성을 실험하였으며, 용액반응법에 의해서 제조된 상용화제에 대해서는 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 1.0 phr의 8종을 실험하였다.

Figure 1과 2는 각각 반응압출법에 의해서 제조된 상용화제와 용액반응법에 의해서 제조된 상용화제를 사용한 블렌드의 결정화 거동을 살펴본 것이다. Figure 1에서 보면 상용화제를 첨가하지 않았을 때 197 °C에서 나타났던 Nylon6의 결정화 peak가 상용화제의 첨가량이 증가함에 따라 차츰 broad해지며 아울러 크기가 점점 감소하여 4.33 phr 첨가했을 때는 완전히 소멸되는 것을 볼 수 있었다. 용액반응법에 의해서 제조된 상용화제에서도 Figure 2에서 나타났듯이 같은 현상이 나타났는데 0.3 phr 이상을 첨가했을 때부

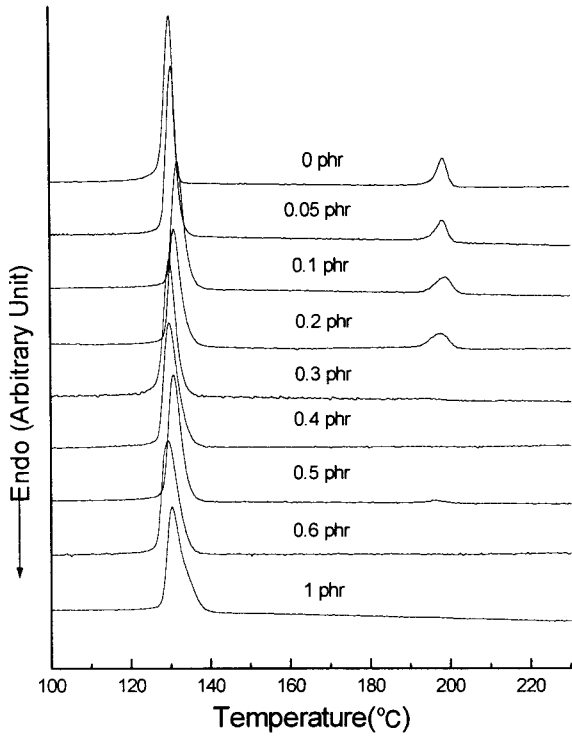


Figure 2. DSC cooling thermograms of PP/Nylon6(75/25) blends with various amounts of compatibilizer made with solution reaction.

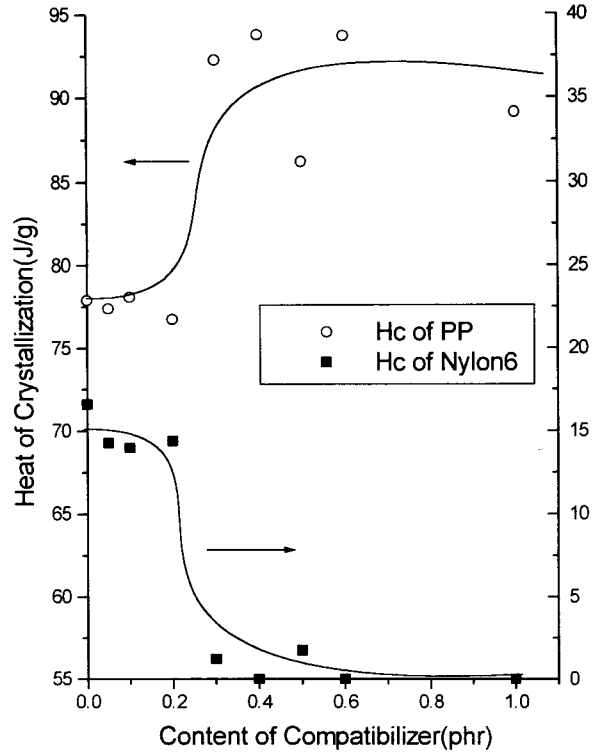


Figure 4. Heat of crystallization (Hc) versus content of compatibilization for both PP and Nylon6 in PP/Nylon6(75/25) blends with compatibilizer made by solution reaction.

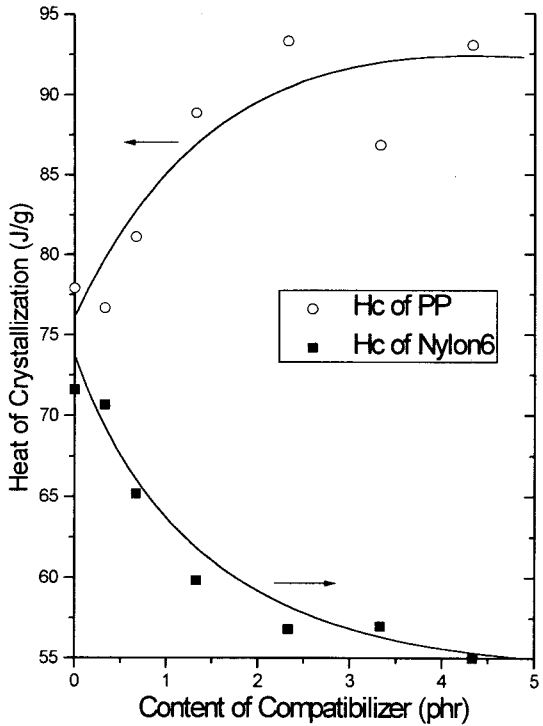


Figure 3. Heat of crystallization (Hc) versus content of compatibilization for both PP and Nylon6 in PP/Nylon6(75/25) blends with compatibilizer made by reactive extrusion.

터 Nylon6의 결정화 peak가 사라지는 것을 관찰할 수 있었다.

Figure 3과 4는 각각 Figure 1과 2에서 나타난 PP와 Nylon6의

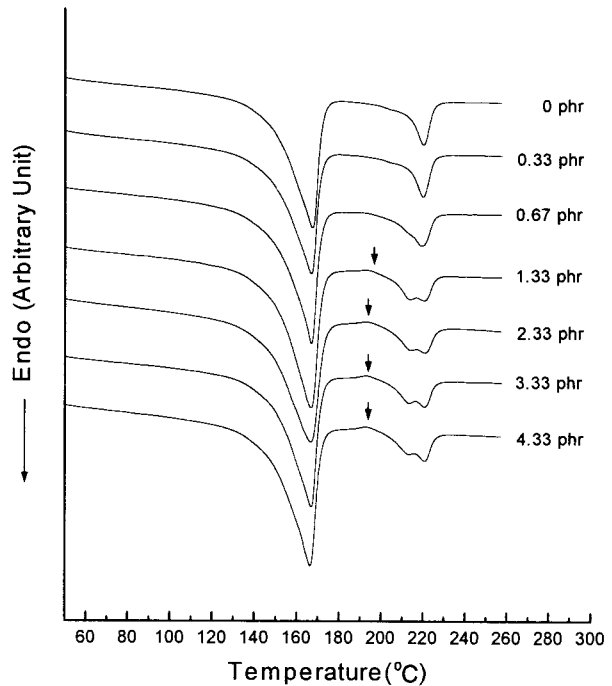


Figure 5. The second DSC heating thermograms of PP/Nylon6 (75/25) blends with various amount of compatibilizer made with reactive extrusion.

결정화 에너지를 그래프로 나타낸 것이다. 이 그래프를 살펴보면 Nylon6의 결정화 peak가 감소하거나 소멸된 만큼 PP의 결정화

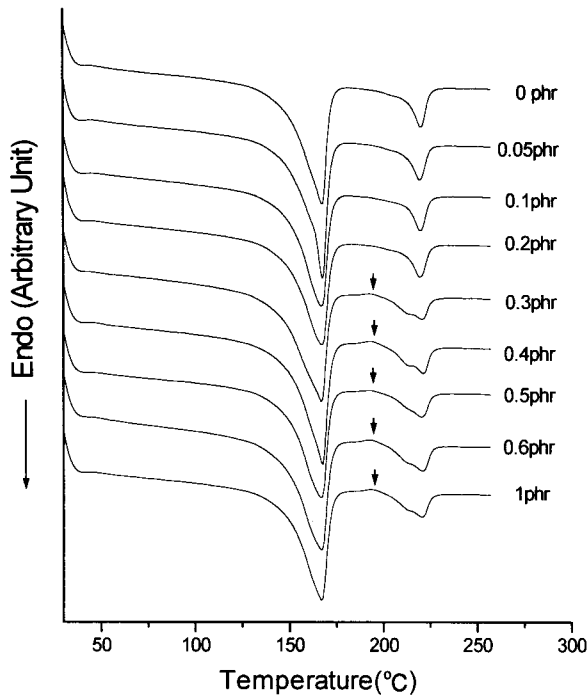


Figure 6. The second DSC heating thermograms of PP/Nylon6 (75/25) blends with various amount of compatibilizer made with solution reaction.

peak가 증가하는 것을 두 그래프 모두에서 관찰할 수 있다. Figure 3에서는 상용화제가 3 phr 이상 혼합한 경우부터 Nylon6의 결정화 에너지가 0이 되었으며 Figure 4에서는 0.6 phr 이상 혼합한 경우에 같은 현상이 관찰되었다. 이와 같이 Nylon6의 결정화가 큰변화를 보이는 것은 PP-g-MAH와 Nylon6의 반응에 의해서 PP-g-Nylon6이 생성되고 이것이 PP와 Nylon6의 계면에 존재하면서 분산상 Nylon6의 결정화를 방해했던 것으로 분석된다. 이와 같이 두 결정성 고분자들이 같은 온도에서 동시에 결정화를 이루는 현상을 소위 concurrent crystallization이라 하며, 본 실험에서의 PP/Nylon6 블렌드에서도 Nylon6의 결정화가 PP의 결정화 온도까지 지연된 후 동시에 결정화를 이루는 concurrent crystallization이 관찰되었다[20].

Figure 5는 반응압출법에 의해서 제조된 상용화제의 첨가량 변화에 따른 용융 거동을 DSC로 20 °C/min으로 승온하면서 관찰한 것이다. 여기서 살펴보면 상용화제의 첨가량이 증가함에 따라 193 °C 부근에서 작은 발열 peak (Figure 5에서 ↓로 표시한 곳)가 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 또한 215 °C 부근에서 상용화제를 첨가하지 않았을 때는 관찰할 수 없었던 흡열 peak가 관찰되는 것을 볼 수 있었다. 이 peak는 1.33 phr 또는 그 이상을 첨가했을 때부터 명확히 관찰되며 이것을 블렌드 전체에 대한 MAH의 비율로 환산하면 4×10^{-3} phr이다. Figure 6은 용액반응법에 의해서 제조된 상용화제의 첨가량에 따른 용융거동을 살펴본 것으로 결정화 과정에서 Nylon6의 결정화 peak가 사라진 0.3 phr 또는 그 이상에서는 반응압출법으로 제조된 상용화제에서 관찰되었던 것과 유사한 193 °C의 발열 peak와 215 °C의 용융 peak를 관찰할 수 있었다. 따라서 블렌드 상태에서 상당부분의 Nylon6가 PP의 결정화 온도까지 결정화가 지연된 후 PP와 동시에 결정화했을 때 193 °C의 발열 peak와 215 °C의 용융 peak가 새롭게 관찰됨을 알 수 있다. 그리고, 이들 peak의 크기는 상용화제의 첨가량이 더 증가해도 더 이상 변하지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 만일 이들 peak가 PP-

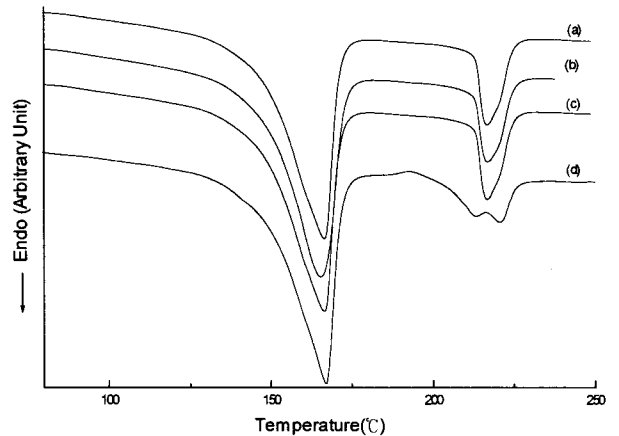


Figure 7. The DSC heating thermograms of PP/Nylon6(75/25) blends, (a) 3.33 phr of compatibilizer made by reactive extrusion, (b) 1 phr of compatibilizer made by solution reaction, (c) no compatibilizer; (a), (b), (c) are third heating thermogram after annealing, (d) is second heating thermogram with no annealing.

g-Nylon6의 열적거동에 의해서 나타난 peak였다면 상용화제의 첨가량을 늘렸을 때 이들의 peak의 크기도 변해야 하는데 그렇지 않은 것으로 보아 이들 peak는 Nylon6 자체의 결정화에 관계된 peak로 볼 수 있다. 그리고, 용액반응법으로 만들어진 PP-g-MAH는 2.7 wt % MAH를 가지고 있기 때문에 0.3 phr에서는 8.1×10^{-3} phr의 MAH가 존재하게 된다. 이러한 MAH 양은 반응압출법으로 제조한 상용화제를 사용한 경우에서 PP 및 Nylon6의 결정화 peak를 완전히 관찰할 수 있었던 1.33 phr에 해당되는 MAH양인 4×10^{-3} phr과 Nylon6의 결정화 peak가 완전히 사라진 4.33 phr에 해당되는 MAH양인 13×10^{-3} phr 사이에 위치하게 된다. 반면에 상용화제의 양은 두 제조방법의 차이에 따라 0.3 phr과 1.33 phr의 차이를 보이고 있다. 이러한 결과로부터 상용화제의 첨가에 의해서 발생하는 블렌드상태에서의 Nylon6의 concurrent crystallization 현상은 상용화제 자체의 양보다는 반응기인 MAH의 양과 더 밀접하게 관련된다는 것을 알 수 있었다.

193 °C의 발열 peak와 215 °C의 용융 peak가 Nylon6의 결정화에 관계됨을 확인하기 위하여 1차 승온과 1차 냉각을 하여 열이력을 제거한 후에 215 °C까지 20 °C/min으로 2차 승온하여 1분간 유지함으로써 Nylon6를 annealing시켜 Nylon6의 불완전한 결정을 거의 완벽하게 성장시켰다. Figure 7의 (a), (b), (c)는 각각 용액반응법에 의하여 제조되어진 상용화제를 1phr 첨가한 블렌드, 반응압출법으로 제조되어진 상용화제를 3.33 phr을 첨가한 블렌드와 상용화제를 첨가하지 않은 블렌드를 annealing후에 2 °C/min으로 2차 결정화시킨 다음 20 °C/min으로 승온하면서 용융거동을 관찰한 것이다. 상용화제를 첨가하지 않았던 블렌드와 반응압출법 및 용액반응법에 의해 제조된 상용화제를 첨가하여 concurrent crystallization이 발생했던 블렌드 모두 같은 형태의 용융곡선을 나타내고 있는 것을 관찰할 수 있었다. 반응압출법에 의하여 제조되어진 상용화제를 3.33 phr 첨가한 블렌드를 2차 용융거동을 관찰한 Figure 7의 (d)와 비교하여 볼 때, annealing 과정에 의하여 193 °C의 발열 peak와 215 °C의 용융 peak가 제거될 수 있었음이 나타났다. 따라서 이들 peak들은 새로운 물질에 의해서 생성된 고유의 peak가 아니라 Nylon6의 결정화가 불완전하게 진행된 결과에 의해서 나타난 것으로 판단된다. 193 °C의 발열 peak는 Nylon6가 불완전하게 결정화된 부분이 가열 과정중 결정화하면서 발생한 peak이며 215 °C의 peak는 불완전하게 결정화된 Nylon6의 결정이 용융되는 peak

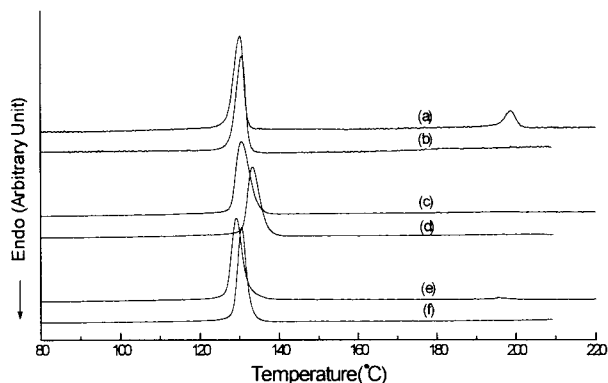


Figure 8. The first and the second DSC cooling thermograms in PP/Nylon6(75/25) blends (a), (b): first and second cooling without compatibilizer, (c), (d): first and second cooling with 1 phr of compatibilizer made by solution reaction added, (e), (f): first and second cooling with 3.33 phr of compatibilizer made by reactive extrusion added.

로 분석된다. 또한 이러한 불완전한 결정영역은 annealing을 통하여 완전한 결정으로 전환될 수 있는 것으로 결론내릴 수 있겠다.

Figure 8에 PP/Nylon6 블렌드를 260 °C에서 2 °C/min으로 1차 결정화시킨 것과 215 °C에서 annealing시킨 후 2 °C/min으로 2차 결정화시킨 것을 비교하였다. 상용화제를 첨가하지 않은 (a)와 (b)의 경우는 1차 결정화와 2차 결정화 모두 Nylon6가 결정화한 후에 PP의 결정화가 발생한 것이고 상용화제를 충분히 첨가한 시료들은 1차 결정화시에는 Nylon6가 PP의 결정화 온도까지 냉각된 후에야 PP와 같이 결정화를 일으킨 것이지만 2차 결정화시에는 Nylon6가 annealing에 의해서 이미 결정화되어 있는 상태에서 PP가 결정화를 일으킨 것이다. Figure 8에서 볼 수 있듯이 상용화제를 첨가하지 않은 시료는 1차와 2차 냉각곡선에서 PP의 결정화 peak가 거의 비슷한 위치에서 나타났지만, 상용화제를 첨가하여 concurrent crystallization이 발생한 블렌드에서는 2차 냉각곡선에서 PP의 결정화 peak가 1차 냉각곡선에서의 PP의 결정화 온도보다 높은 곳에서 나타나는 것을 발견할 수 있었다. 1차 냉각곡선에서의 결정화 peak는 상용화제를 첨가한 것과 첨가하지 않은 것 모두 같은 온도에서 발생하였지만 2차 냉각곡선에서의 결정화 peak는 용액반응법으로 제조된 상용화제를 첨가한 경우가 반응압출법으로 제조된 상용화제를 첨가한 경우보다 결정화 온도의 상승이 더 큰 것으로 관찰되었다. 이것은 상용화제에 의해 미세분산된 Nylon6가 annealing에 의해서 결정화하여 Nylon6의 분산상이 기핵체와 같은 역할로 작용함을 나타내고 있다.

4. 결 론

비혼화성 블렌드인 PP와 Nylon6 블렌드에 반응압출법으로 제조한 상용화제와 용액반응법으로 제조한 상용화제를 첨가하였을 때 나타나는 물성을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. PP와 Nylon6 블렌드에서 반응압출법 및 용액반응법으로 제조한 상용화제의 첨가한 결과 상용화제가 어떤 방법으로 제조되었는가에 보다는 상용화제에 포함된 MAH의 양이 블렌드의 morphology와 열적물성에 직접적인 영향을 주는 것으로 나타났다. PP와 Nylon6

블렌드에 PP-g-MAH 형태의 상용화제를 첨가하였을 때 Nylon6의 결정화가 PP의 결정화 온도까지 지연되어 PP와 동시에 결정화를 일으키는 concurrent crystallization 현상이 발생함을 관찰할 수 있었으며, 이러한 블렌드의 용융과정에서 193 °C의 발열 peak와 215 °C의 용융 peak가 새로이 관찰되었다. 이러한 193 °C의 발열 peak와 215 °C의 용융 peak는 concurrent crystallization이 발생할 때 Nylon6가 불완전하게 결정화된 Nylon6의 일부가 승온과정중 결정화하면서 발생한 결정화 peak와 불완전하게 결정화한 Nylon6의 용융 peak인 것으로 확인되었다.

참 고 문 헌

1. "Polymer Blends", D. R. Paul, S. Newman Ed, 1, Academic Press, New York, (1978).
2. L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 2(1995).
3. S. S. Dogli and M. Xanthos, and J. A. Biesenberger, ANTEC '90, 1924(1990).
4. N. G. Gaylord, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A26**, 1211(1989).
5. S. H. Ryu, C. G. Gogos, and M. Xanthos, *Adv. Polym. Tech.*, **11**, 121(1991/1992).
6. G. M. Hu, J. J. Flat, and M. Lambra, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* **75**(1993).
7. J. Duvall, C. Sellitti, C. Myers, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 207(1994).
8. J. M. G. Martinez, J. Tarance, O. Laguna, and E. P. Collar, *Intern. Polym. Proc.*, **IX**, 246(1994).
9. F. Ide and A. Hasegawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1974).
10. S. Cimmino, L. D'Orazio, R. Greco, G. Maglio, M. Malinconico, C. Mancarella, E. Martuscelli, R. Palambo, and G. Ragosta, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 48(1984).
11. C. C. Chen, E. Fortan, K. Min, and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 69(1988).
12. H. I. Kim, B. H. Ahan, and S. H. Park, *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **5**, 379(1994).
13. J. Duvall, C. Sellitti, V. Topolkaev, A. Hiltner and E. Baer, *Polymer*, **35**, 3948(1994).
14. J. Duvall, C. Sellitti, C. Myers, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 195(1994).
15. Pirjo T. Hietaoja, Riitta M. Holsti-Miettinen, Jukka V. Seppala, Olli T. Ikkala, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1613(1994).
16. A. Gonzalez-Montiel, H. Keskkula, D. R. Paul, *Polymer*, **36**, 4605(1995).
17. H. S. Moon, B. K. Ryoo, and J. K. Park, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **32**, 1427(1994).
18. 김진현, 김형일, 송해영, 김현철, 이기윤, *Polymer(Korea)*, **20**, 791(1996).
19. "Polymer Blends and Alloys", M. J. Folkes, P. S. Hope Ed, 75, Chapman & Hall, London, (1993).
20. L. A. Utracki, "Two-Phase Polymer Systems", 221, Oxford University Press, New York, (1991).