

폴리아미드6/반응성 폴리프로필렌 블렌드계에서 SEBS-g-MA의 충격개선효과

고재송·윤태성·정인권·최형기[†]·장윤호*

기술표준원 화학부, *인하대학교 화학공학과
(1999년 7월 8일 접수, 1999년 11월 6일 채택)

Impact Modification Effects of SEBS-g-MA on Polyamide 6/Maleated Polypropylene Blends

Jae Song Koh, Tae Sung Yoon, In Kwon Jung, Hyeong Ki Choi[†], and Yoon Ho Jang*

Department of Chemical Science and Technology, Agency for Technology & Standards 2, Kwacheon 427-010, Korea

*Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received July 8, 1999; accepted November 6, 1999)

요약: PA6/PP-g-MA 블렌드계에 상용성 충격개선제로서 SEBS-g-MA를 첨가하여 용융혼합하였고 기계적 물성과 모폴로지 변화를 조사하였다. SEBS-g-MA의 첨가에 의해 인장강도는 약간 감소하지만 파단신율은 증가하였다. 충격강도는 PP-g-MA와 SEBS-g-MA 함량이 증가할수록 증가하였다. 이는 무수말레산의 카르복시기와 아마이드의 반응에 의해 계면접착력과 상용성의 개선이 이루어졌기 때문이다. Dynamic mechanical thermal analyzer(DMTA)를 이용한 $\tan \delta$ 의 변화에서도 전형적인 고분자 블렌드의 상용화거동을 보였다. 최종적으로 이 블렌드물의 상구조를 관찰한 결과에서도 SEBS-g-MA의 첨가에 따라 분산상의 크기가 감소하는 것으로 보아 상용성과 계면접착력이 개선됨을 확인하였다.

Abstract: Melt blend of PA6/PP-g-MA system containing SEBS-g-MA as a compatible impact modifier was prepared to investigate the change of mechanical properties and morphologies. The tensile strength slightly decreased, but the elongation at break increased with increasing content of SEBS-g-MA in the blend. Also the notched izod impact strength increased with increasing the content of PP-g-MA and SEBS-g-MA. It is attributed to improved compatibilization and interfacial adhesion by reaction of the amide of PA6 with maleic anhydride of SEBS-g-MA and PP-g-MA. The result of dynamic mechanical analysis(DMA) showed a typical behavior of the compatibilization in the polymer blends. Finally, in the phase structure observed by the use of SEM, we confirmed improvement of the compatibilization and interfacial adhesion with increasing the content of SEBS-g-MA and PP-g-MA.

Keywords: PA6, PP-g-MA, SEBS-g-MA, compatibilization

1. 서 론

고분자 블렌드는 열역학적으로 혼화성(miscible)과 비혼화성(immiscible)으로 크게 두 가지로 나뉘어지고 있다. 그러나, 재료라는 측면으로부터 볼 때, 혼화성이 좋은 블렌드보다는 오히려 비혼화성 고분자 블렌드에 대한 관심이 높아지고 있는 실정이다[1]. 실제로 혼화성이 좋은 고분자 블렌드의 기계적 물성은 대부분이 두 고분자의 조성에 비례하기 때문에 성분 고분자보다 우수한 물성을 기대하는 것이 매우 어렵다.

한편, 비혼화성 고분자 블렌드에서는 모폴로지가 물성에 매우 큰 영향을 미치므로, 계면을 강화시켜 모폴로지를 조절하면 두 가지 고분자에서는 전혀 얻을 수 없는 새로운 물성의 발현이 가능하다[1]. 이와 같이 재료로서의 우수한 물성을 얻기 위하여 비혼화성 고분자 블렌드를 상용화시키는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 그 방법으로는 다음과 같은 것이 있다.

그래프트 또는 블록 공중합체와 같은 상용화제를 사용하는 방법[2-6], 고분자 블렌드 제조시에 두 고분자 사이의 반응을 일으키는 방법[7-13], 상호침투망상고분자(interpenetrating polymer networks)를 제조하는 방법[14], 두 고분자를 가교시키는 방법[14], 성능이

좋은 가공 기계를 사용하는 방법[15,16] 등 매우 다양한 방법이 사용되고 있다. 위의 여러 가지 상용화 방법들 중에서 상용화제를 사용하여 모폴로지를 조절하는 것이 가장 널리 사용되고 있다.

고분자 블렌드의 물성은 모폴로지 변화에 큰 영향을 받으며 모폴로지는 두 가지 고분자의 조성[17,18], 혼합조건[19], 점탄성[19, 20], 계면장력[21,22] 및 화학적, 물리적 성질[23] 등 여러 가지 인자에 의하여 결정된다.

블렌드의 상용성 증진에 관한 기존의 연구를 살펴보면, Traugott 등은[3] polystyrene-b-poly(ethylene-butylene)-b-polystyrene 삼블록 공중합체(SEBS)를 사용하여 물리적 상용화를 시도하였으나 연성(ductility)만 높여줄 뿐 인장 탄성률과 항복강도는 감소하고 충격강도에서도 특별한 상승효과(synergetic effect)를 발견할 수 없었음을 보고하였다. Chen과 Shiah는[4] maleic anhydride(MAH) 관능기를 가진 SEBS를 상용화제로 사용하면 효과적인 상용화가 이루어져 충격강도가 증가함을 보고하였다. 반면에 Jabarin과 공동 연구자의[5] 연구와 Curry와 Kiani의[6] 연구에서는 MAH가 포함된 반응성 상용화제를 사용해도 상용성 증진이 크지 않음이 보고되었다.

Xanthos 등은[24] 반응 상용화 방법을 사용할 때 반응이 가능한 작용기 짝들을 제시하였는데, 아민기와 무수말레산, 카르복실산과 옥사졸린, 무수말레산과 에폭시기, 그리고 이소시아네이트와 카르복실산 등의 짝들이 많이 사용된다고 보고하였다.

[†] 주 저자 (e-mail: hyeongki@ats.go.kr)

본 연구에서는 PA6/PP-g-MA 블렌드계의 내충격성 개선을 목적으로 SEBS-g-MA를 상용성 충격개선제로 사용하여 PA6/PP-g-MA 블렌드계의 계면에 PA6와 SMBS-g-MA간의 공중합체를 형성시켜 계면접착력을 개선시키고 상구조 제어를 통해 내충격성 개선 및 기계적 물성과 상구조간의 상관관계를 살펴보고자 하였다.

2. 실험

폴리아미드 6(PA6)은 일본 Unitika사의 A1030 BRF를 사용하였다. 무수말레산 그래프트 폴리프로필렌(PP-g-MA)은 호남석유화학의 POPELEN BP330을 사용하였고, 무수말레산 함량은 0.2 wt %였다. 무수말레산 그래프트 스티렌-에틸렌-뷰틸렌-스티렌 공중합체(SEBS-g-MA)는 무수말레산 함량이 1.84 wt %이고 스티렌 함량은 29 wt %인 Shell사의 Kraton FG1901X를 사용하였다. 모든 고분자 시료는 60 °C에서 24시간 이상 건조시켜 수분을 제거하였다. 또한 블렌드 시편은 자체 제작한 사출형압출혼련장치(ϕ 35 mm, L/D = 10)를 사용하여 240 °C에서 60 rpm으로 제조하였고, PA6/PP-g-MA의 조성을 무게비로 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100으로 하였으며, 각 조성에 대하여 SEBS-g-MA를 0, 3, 5, 10 phr 첨가하여 용융 혼합하였다.

인장특성은 United사의 Universal Testing Machine(model 1123)을, 충격시험은 Yasuda Seiki사의 Universal Impact Tester with Refrigerator(model 195-R)를 사용하였다. 인장시험은 ASTM 638, 충격시험은 ASTM D256에 근거하여 실시하였고, 오차를 줄이기 위하여 7회 반복시험하여 최대 및 최소값을 버린 후 나머지의 평균값을 취하였으며 시험온도 20 ± 2 °C, 습도 $60 \pm 2\%$ 를 유지하였다. TA Instrument사의 dynamic mechanical analyzer(DMA) 2980을 사용하였고, 실험조건은 single bending mode, frequency 1Hz, heating rate 2 °C/min.로 설정하였고, -100~100 °C의 온도범위에서 storage modulus, loss modulus 및 $\tan \delta$ 의 거동을 분석하였다.

조성별 모폴로지 관찰을 위하여 각 블렌드물의 파단면을 scanning electron microscopy(SEM)으로 관찰하였다. SEM은 Philips사의 XL-30을 사용하였고, 충분히 건조된 시편을 액체질소로 급냉시켜 절단한 후, 10 kV의 voltage, 1000배의 배율로 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 조성에 따른 기계적 성질

Figure 1에는 각 조성에서 SEBS-g-MA 첨가량에 따른 파단시의 인장강도 변화를 나타내었다. 순수한 PA6의 경우 SEBS-g-MA 함량 5 phr까지는 인장강도가 증가하다가 감소하는 경향을 보였는데, 이는 PA6과 SEBS-g-MA 간의 반응에 의해 공중합체를 형성하여 계면접착력이 강화되어 PA6의 잘 깨지는 성질(brittleness)이 연성화(ductility) 또는 강인화(toughness)되는 결과라 생각된다. 이는 PA6와 SEBS-g-MA 및 PP-g-MA간의 반응에 대한 계면에 공중합체가 형성되기 때문으로 판단된다. 또한 PA6/PP-g-MA 블렌드계의 각 조성에서는 상용화제 또는 충격개선제로 첨가한 SEBS-g-MA의 첨가량이 증가할수록 선형적으로 약하게 감소하는 경향을 보였고 PP-g-MA 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 따라서 전체적으로 MA의 함량이 증가하여 PA6과 반응하여 두 상의 계면에 고무상 공중합체를 형성하여 계면접착력을 어느 정도 개선시키지만 PP-g-MA의 영향으로 인장강도가 감소하는 것으로 판단된다.

블렌드물의 파단신율을 Figure 2에 나타내었다. 순수한 PA6와 PP-g-MA에 SEBS-g-MA를 첨가할 경우는 효과가 거의 없음을 알 수 있었고, PA6/PP-g-MA 블렌드에서는 충격보강 및 상용화

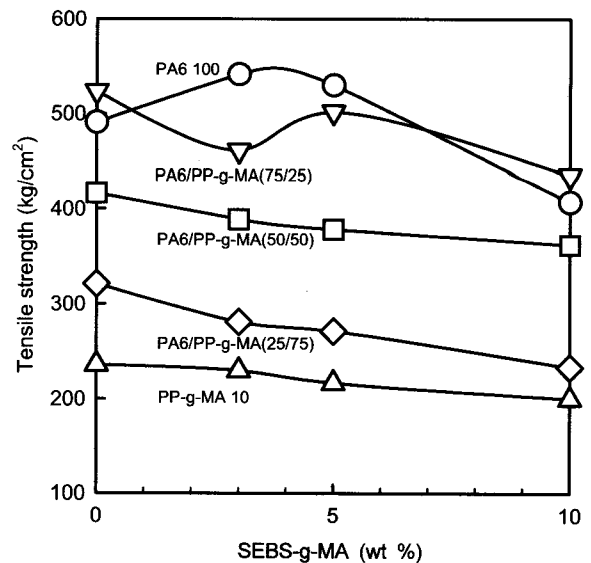


Figure 1. Tensile strength vs. wt % of SEBS-g-MA for different PA6/PP-g-MA blends.

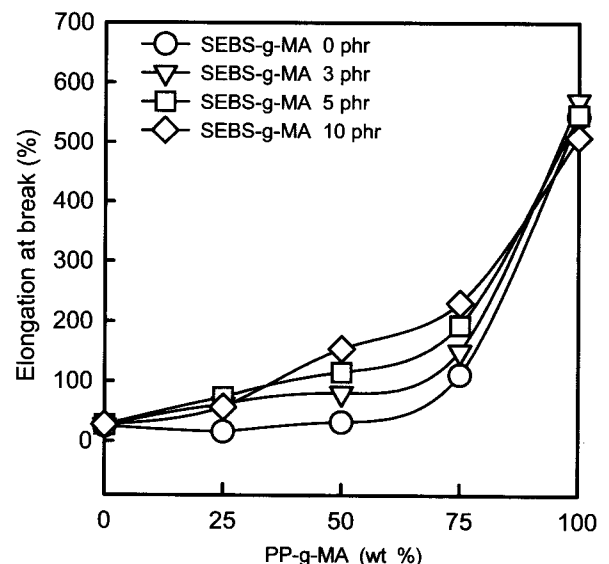


Figure 2. Elongation at break vs. wt % of PP-g-MA for the blends of different SEBS-g-MA content.

효과를 위해 첨가한 SEBS-g-MA의 함량에 따라 2~4배까지 신율이 증가하였다. 이는 SEBS-g-MA를 첨가함에 따라 기존 PA6와 PP-g-MA 간의 반응보다 반응도가 높아져 PA6와 PP-g-MA 상의 계면에 PA6와 SEBS-g-MA 공중합체가 위치하여 계면접착력이 어느 정도 개선되어 PA6의 잘 깨지는 성질이 연성화 또는 강인화하는 결과라 생각되며, PP-g-MA의 인장신율 특성에 많은 영향을 받는 것으로 생각된다.

Figure 3에 PA6/PP-g-MA 블렌드의 SEBS-g-MA 함량에 따른 각 조성의 충격강도 변화를 나타내었다. 순수한 PA6의 경우에는 SEBS-g-MA의 첨가에 의해 충격강도가 1.5배 정도 개선되는 효과를 보인 반면, PP-g-MA의 경우는 오히려 약간 감소하였다. 이는 Figure 6의 SEM사진에서도 관찰되었듯이 PA6와 SEBS-g-MA의 반응에 의해 공중합화가 이루어져 분산상이 거의 관찰되지

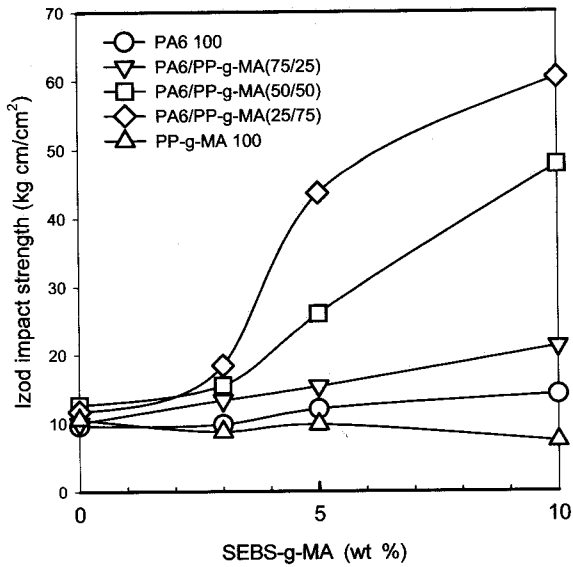


Figure 3. Izod impact strength vs. wt % of SEBS-g-MA for different PA6/PP-g-MA blends.

않고, 이로 인해 PA6의 잘 깨지는 성질이 연성화 또는 강인화하기 때문에 생각되며, 반면 PP-g-MA에서는 SEBS-g-MA가 분산되어 있는 상구조를 보이며 충격을 원활히 흡수할 만큼 입자의 크기가 크지 못하고 계면접착력이 약해 충격보강 효과보다는 결점으로 작용하는 것으로 생각된다. 또한 PP-g-MA와 SEBS-g-MA함량이 증가할수록 충격강도가 증가하는 결과를 얻었는데 이는 PA6와 반응할 수 있는 MA농도가 증가함에 따라 PA6과 PP-g-MA 간의 반응 및 PA6과 SEBS-g-MA 간의 공중합물이 공존하고 특히, 이 고무상 공중합물이 PA6과 PP-g-MA 상의 계면에 주로 존재하는 것으로 판단되어 상용화효과 및 계면접착력 개선으로 블렌드계의 내충격성이 향상된 결과가 얻어지는 것으로 생각된다.

3.2. 블렌드물의 열적거동

Figure 4는 SEBS-g-MA 10 phr 첨가된 경우 PA6/PP-g-MA 각 조성의 온도에 따른 tan δ의 변화를 나타낸 그림이다. 고온 쪽의 PA6의 T_g를 보이는 피크가 PP-g-MA가 첨가될수록 고온 쪽으로 약간씩 이동하다가 PA6 25 wt %에서는 PA6의 T_g 피크가 거의 사라지고 새로운 거동이 나타나는데, 이는 두 가지 원인에 의한 결과라 생각된다. 첫째는 MA성분과 PA6의 반응에 의한 것이고, 둘째는 상용화제인 SEBS-g-MA와 PA6의 반응에 의한 PA6과 PS(polystyrene)의 T_g가 중첩되기 때문인 것으로 판단된다. 또한 -50~-40 °C 부근의 PA6의 soft segmental 운동에 의해 나타나는 tan δ의 피크가 PP-g-MA의 첨가량이 증가할수록 고온 쪽으로 이동하는 반면 PP-g-MA의 T_g 피크는 이동이 없었다. 따라서 PA6의 저온 쪽의 피크와 PP-g-MA의 T_g 특성 피크간의 온도차이가 줄어들는 것으로 보아 반응에 의한 상용성이 증가되는 결과라 생각된다.

Figure 5는 PA6/PP-g-MA 50/50 wt % 조성에 SEBS-g-MA의 첨가에 따른 tan δ의 변화를 나타낸 것이다. 65 °C 부근의 피크는 PA6의 T_g를 나타내며, 10 °C 부근의 피크는 PP-g-MA의 T_g를, -45 °C 부근의 피크는 PA6의 soft segment(PA6의 아마이드기)의 분자운동을 나타내는 것이다. SEBS-g-MA의 첨가에 무관하게 두 성분의 T_g 피크는 변화가 없지만, PA6의 soft segment의 피크가 고온 쪽으로 이동하여 PP-g-MA의 T_g 피크와의 간격이 줄어들고 있음을 알 수 있다. 이는 SEBS-g-MA의 함량이 증가할수록 MA

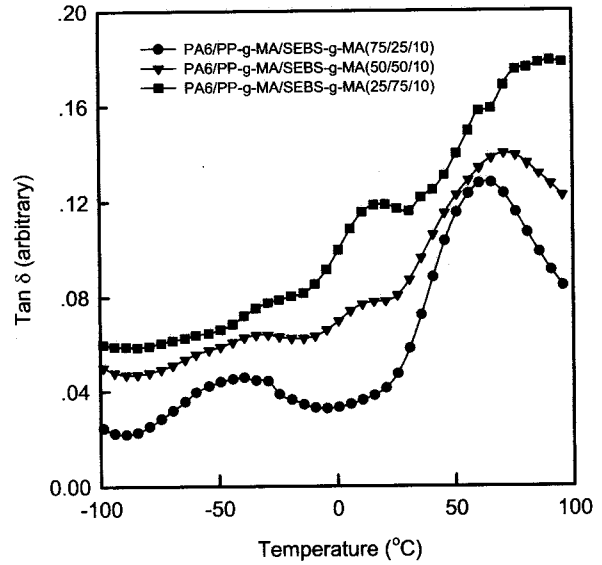


Figure 4. Tan δ vs. temperature of PA6/PP-g-MA blends containing 10 phr of SEBS-g-MA.

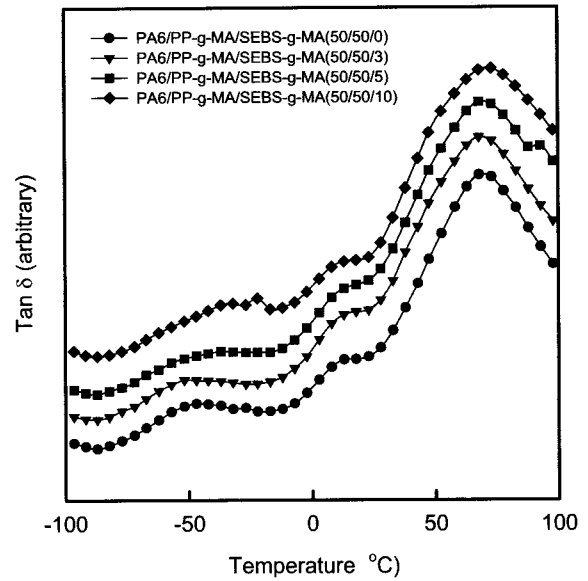


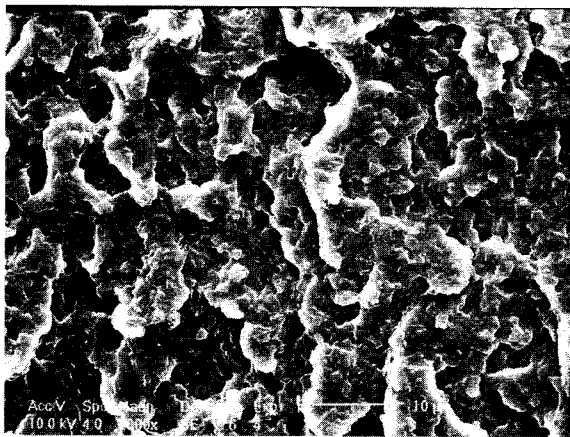
Figure 5. Tan δ vs. temperature as a function of SEBS-g-MA content for PA6/PP-g-MA 50/50 wt % blends.

와 PA6의 반응에 의해 두 성분간의 상용성이 증가하는 결과라 생각된다.

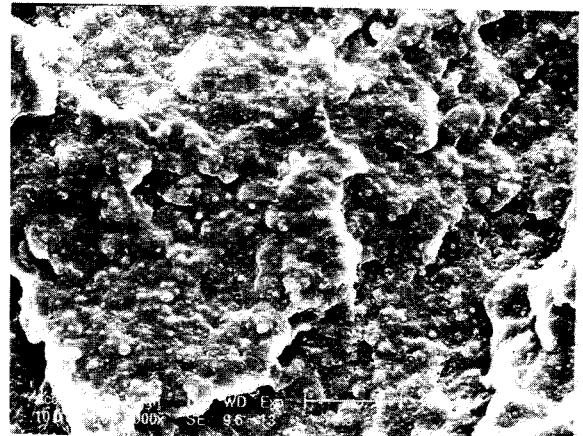
3.3. 블렌드물의 모폴로지

상용화제는 분산입자의 크기, 균일한 분산성, 계면접착력 등에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이러한 상용화 효과를 확인하기 위해 충격시험후 그 파단면을 주사전자현미경(SEM)을 통해 관찰한 결과를 Figures 6~9에 나타내었다.

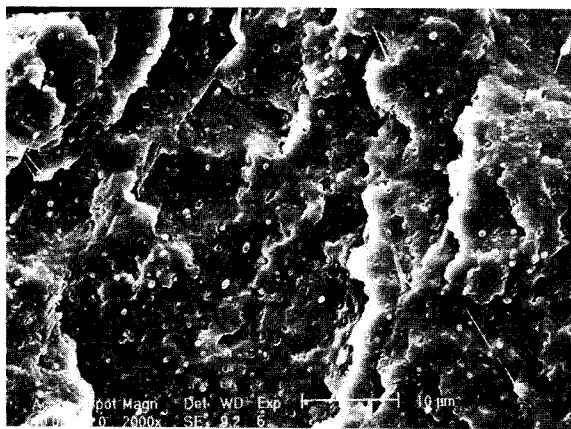
Figure 6은 PA6와 PP-g-MA에 SEBS-g-MA 5 phr을 첨가한 경우의 SEM 사진을 나타낸 것이다. PA6에 SEBS-g-MA를 5phr 첨가한 경우는 두 성분간의 반응에 의해 상용성이 개선되어 현미경의 SEM 사진에서는 분산상이 관찰이 안될 정도로 작았고, 상분리가 일어나지 않음을 알 수 있었고, PP-g-MA에 SEBS-g-MA를



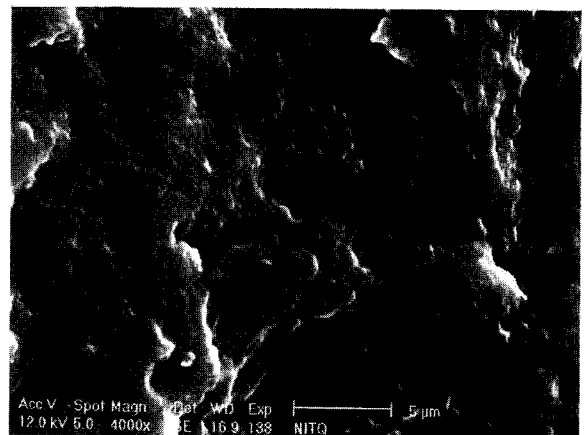
PA6/SEBS-g-MA 100/5



PA6/PP-g-MA/SEBS-g-MA 25/75/0



PP-g-MA/SEBS-g-MA 100/5



PA6/PP-g-MA/SEBS-g-MA 25/75/10

Figure 6. SEM micrographs of PA6 and PP-g-MA containing 5 phr of SEBS-g-MA.

Figure 7. SEM micrographs of PA6/PP-g-MA 25/75 wt % blends with and without SEBS-g-MA.

5 phr 첨가한 경우는 분산상의 크기가 1 μm 이하로 균일하게 상분리된 구조를 보이고 있다.

Figure 7에는 PA6/PP-g-MA 25/75 wt % 조성의 SEBS-g-MA 유무에 따른 상구조의 변화를 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 상용화제로 SEBS-g-MA를 첨가하지 않은 경우는 PP-g-MA 매트릭스에 PA6 성분이 1 μm 정도의 크기로 분산되어 있는 상구조를 보이지만, SEBS-g-MA가 10 phr 첨가된 경우는 마이크로 이하의 입자크기로 고르게 분산된 구조를 보이며 계면접착력이 매우 개선된 상구조를 보이는 것으로 생각된다.

Figure 8에는 PA6/PP-g-MA 블렌드에 SEBS-g-MA 5 phr을 첨가한 조성의 상구조를 나타낸 것이다. PP-g-MA 함량이 증가할수록 분산상의 크기가 작아짐을 알 수 있고, 분산도 고르게 이루어져 있음을 확인하였다. 즉, PA6 75 wt %인 경우 분산상이 3 μm 이상이지만 PA6 함량이 줄어들수록 분산상이 1 μm 이하까지 작아짐을 보였다. 이는 PA6과 PP-g-MA간의 반응 및 PA6과 SEBS-g-MA 간의 반응에 의해 공중합을 형성하고 특히 고무상 공중합체가 PA6과 PP-g-MA의 계면에 위치하고 PP-g-MA의 결집을 방해하여 분산상의 크기가 줄어드는 것으로 생각된다. 이로써, SEBS와 PP의 MA성분이 PA6의 아미이드의 반응에 의해 계면접착력 및 상용성이 개선되었을 것으로 판단된다.

Figure 9는 PA6/PP-g-MA 50/50 wt % 조성에 SEBS-g-MA를 첨가함에 따른 상구조의 변화를 나타낸 것이다. 상용화제인 SEBS-g-MA가 첨가되지 않은 경우는 분산상의 크기가 10 μm 정도로

크고, 분산상이 매트릭스로부터 이탈된 불연속 형태로 보아 계면접착력이 나쁠을 알 수 있고, 3 phr의 SEBS-g-MA를 첨가한 경우 분산상의 크기는 별차이 없지만 분산상 내에 작은 상이 관찰되어 계면접착력이 개선되었다. 이 작은 상들이 분산상과 매트릭스의 계면에도 존재하는 것으로 보아 계면접착력이 약간 개선된 것으로 생각된다. SEBS-g-MA를 5 phr 첨가한 경우는 분산상의 크기가 2배 이상 감소된 3~5 μm 정도임을 알 수 있었고, 충격 후 분산상의 이탈현상이 관찰되지 않은 것으로 보아 계면 접착력이 상당히 개선되어진 것으로 판단되며, 10 phr을 첨가한 경우는 상호연속된 상구조(Co-continuous phase structure)를 형성하는 것으로 예상된다. 이는 추후에 TEM을 이용하여 정확한 상구조를 관찰하여 발표하고자 한다. 이로써 상용화제인 SEBS-g-MA가 첨가될수록 분산상의 크기가 급격히 감소하며 계면접착력이 강화되고 상호 연속된 상구조를 형성하기 때문에 충격강도가 2.5~4배 이상 증가되는 것으로 생각되며 PP-g-MA의 함량이 증가함에 따라서는 그 효과가 더 크게 나타남을 확인하였다.

4. 결 론

PA6/PP-g-MA 블렌드계의 상용성 개선 및 내충격성 향상을 위해 상용성 충격개선제인 SEBS-g-MA를 첨가하여 기계적 물성과 모폴로지에 어떠한 영향을 미치는 지를 실험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

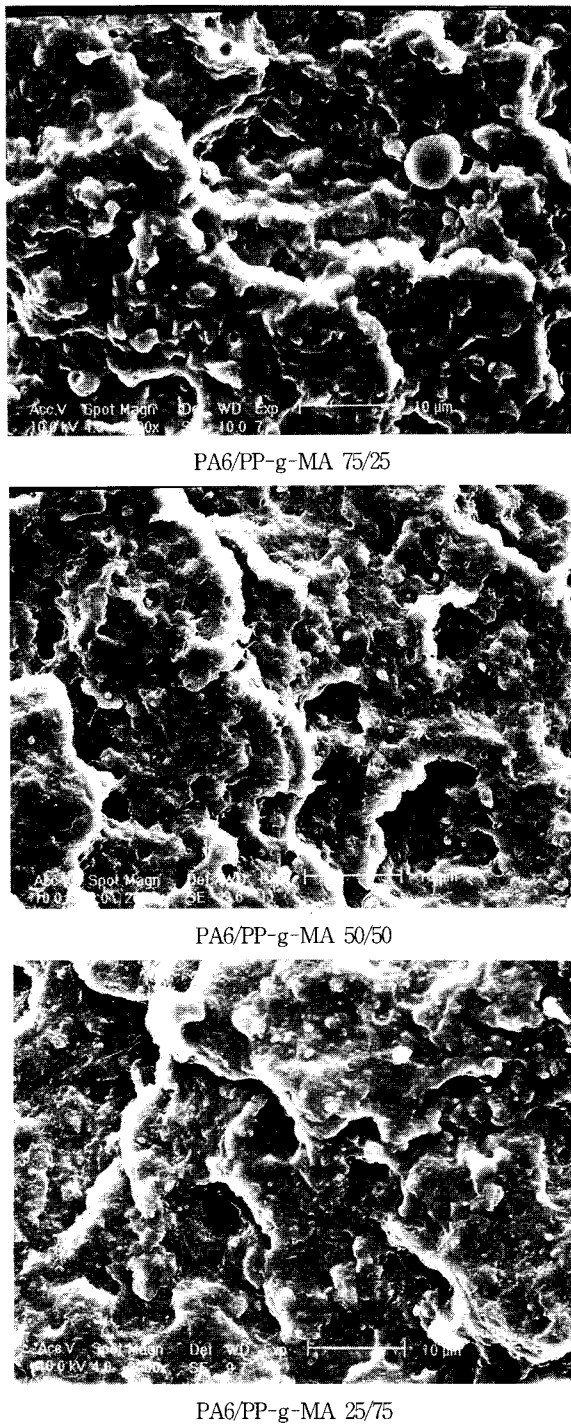


Figure 8. SEM micrographs of PA6/PP-g-MA blends containing 5 phr of SEBS-g-MA.

1) SEBS-g-MA의 첨가에 따른 PA6/PP-g-MA 블렌드계의 인장강도와 신율의 변화를 살펴본 결과 인장강도는 감소하지만 신율은 증가하였다. 이는 SEBS-g-MA의 첨가에 의해 상용성 및 계면 접착력이 강화되고 블렌드계가 연성화 및 강인화되는 결과라 생각된다.

2) 또한 충격강도의 변화를 살펴본 결과 순수한 PA6는 1.5배 정도 증가한 반면 PP-g-MA는 약간 감소하였다. 또한 블렌드계의 경우는 일정한 SEBS-g-MA에서 PP-g-MA가 증가함에 따라 크

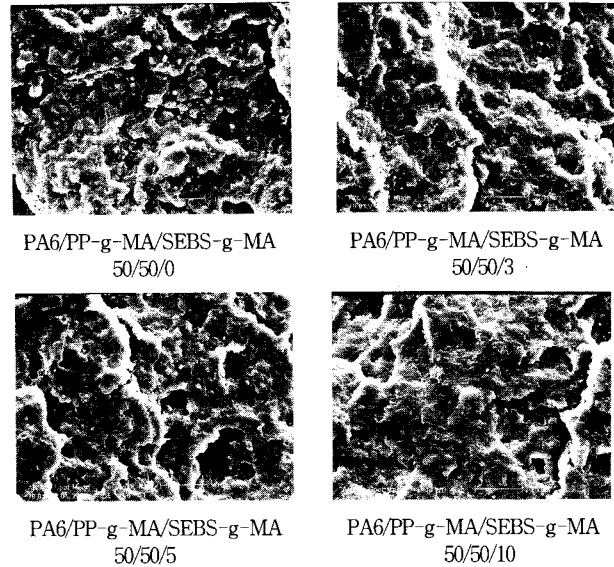


Figure 9. SEM micrographs as a function of SEBS-g-MA content for PA6/PP-g-MA 50/50 wt % blends.

게는 3배 정도 내충격성이 개선되며, PA6/PP-g-MA 25/75 wt %의 경우 SEBS-g-MA가 증가함에 따라서는 5배까지도 내충격성이 개선되는 결과를 얻었다.

3) DMA를 이용하여 블렌드물의 온도에 따른 $\tan \delta$ 의 거동을 관찰한 결과, PA6의 T_g 피크와 PP-g-MA의 T_g 피크가 서로 안쪽으로 이동하는 것으로 보아 반응형 상용화제에 의한 상용화가 증가하는 것으로 판단된다.

4) 이들 블렌드물의 상구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과에서도 뚜렷한 상용화 효과가 관찰되었다. 순수한 PA6에 SEBS-g-MA를 첨가한 경우는 상분리가 관찰되지 않는 것으로 보아 상용화의 가능성을 확인하였고 블렌드물의 경우는 일정 조성에서 SEBS-g-MA가 증가할수록 일정한 SEBS-g-MA에서 PP-g-MA가 증가할수록 분산상의 크기가 작아지고 고른 분산성을 보이는 것으로 보아 상용성이 증가하였음을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. S. Lee, J. H. Lee, K. Choi, and J. M. Rhee, *Polymer(Korea)*, **22**, 258 (1998).
2. V. J. Triacca, S. Ziaee, J. W. Barlow, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **32**, 1401 (1991).
3. T. D. Traugott, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2947 (1983).
4. I. M. Chen and C. M. Shiah, *Plastics Engineering*, Oct, 33 (1989).
5. S. A. Jabarin, E. A. Lotgren, and S. B. Shah, "Emerging Technologies in Plastics Recycling," G. D. Andrews and P. M. Subramanian, Eds., ACS, chap. 17, Washington D. C. (1992).
6. J. Curry and A. Kiani, *ANTEC*, 1452 (1990).
7. W. E. Baker and M. Saleem, *Polymer*, **28**, 2057 (1987).
8. W. E. Baker and M. Saleem, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1634 (1987).
9. M. E. Stewart, S. E. George, and R. L. Miller, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 675 (1993).

10. P. C. Lee, W. F. Kuo, and F. C. Chang, *Polymer*, **35**, 5641 (1994).
11. R. E. Laven good and F. M. Silver, *SPE ANTEC Tech Papers*, **33**, 1369 (1987).
12. D. V. Howe and M. D. Wolkowicz, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1582 (1987).
13. Y. Aoki and M. Watanabe, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 878 (1992).
14. G. M. Jordhamo, J. A. Manson, and L. H. Sperling, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 517 (1986).
15. M. Xanthos, "Reactive Extrusion", Hanser, New York (1992).
16. W. Thiele, *Compolloy '90*, Schotland Business Inc. (1990).
17. G. M. Jordhamo, J. A. Manson, and L. H. Sperling, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 517 (1986).
18. B. D. Favis and J. M. Willis, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **28**, 2259 (1990).
19. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **7**, 3359 (1987).
20. B. D. Favis and J. P. Chalifoux, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1591 (1987).
21. J. J. Elmendorf and A. K. VanDer Vegt, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1332 (1986).
22. M. Xanthos, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1392 (1988).
23. J. M. Willis, B. D. Favis, and C. Lavallee, *J. Mater. Sci.*, **28**, 1749 (1993).
24. M. Xanthos and S. S. Dagli, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 929 (1991).