

염소화폴리에틸렌의 첨가가 폴리프로필렌-니트릴 고무 블렌드의 모폴로지 및 기계적물성에 미치는 영향

원 종 훈·주 현 석·장 영 옥[†]·정 경 호*

한양대학교 화학공학과, *수원대학교 신소재공학과

(2005년 7월 12일 접수, 8월 25일 수정 및 채택)

Effect of Chlorinated Polyethylene(cPE) on Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene(PP) and Nitrile Rubber(NBR) Blends

Jong Hoon Won, Hyun Seok Joo, Young-Wook Chang[†],
and Kyung Ho Chung*

Dept of Chemical Eng, Hanyang Univ, Ansan, Kyunggi-do, Korea 426-791

*Dept of Polymer Eng, Suwon Univ, Suwon, Kyunggi-do, Korea 445-743

(Received July 12, 2005, Revised & Accepted August 25, 2005)

요약 : 염소화폴리에틸렌이 비상용성 블렌드인 폴리프로필렌과 니트릴고무 블렌드의 모폴로지와 기계적물성에 미치는 영향을 블렌드의 조성 및 cPE의 첨가량을 변화시켜가며 조사하였다. 염소화폴리에틸렌을 첨가함에 따라 분산상의 크기가 감소되며 분산상 크기가 보다 균일하게 됨을 알 수 있었으며, 블렌드의 인장강도, 인열강도, 파단신율이 크게 증가됨을 알 수 있었다. 모폴로지와 기계적물성의 변화로부터 상용화제의 적정 첨가량은 니트릴고무에 대해 5-10 wt% 인 것으로 판단되었다.

ABSTRACT : Effect of chlorinated polyethylene(cPE) on the morphology and mechanical properties of isotactic polypropylene(iPP) and nitrile rubber(NBR) blends was investigated. It was found that incorporation of a small amounts of cPE leads to a decrease in domain size of the dispersed phase, and uniform distribution of the dispersed phase in the blends. The PP/NBR/cPE ternary blends showed an improved tensile and tear strength as well as elongation-at-break as compared to binary PP/NBR blends. From the results on morphology and mechanical properties, optimum amount of the cPE is 5-10 wt% with respect to NBR in the blend.

Keywords : PP/NBR/cPE ternary blends, morphology, mechanical properties

I. 서 론

고분자 블렌드는 서로 다른 2종 또는 3종의 고분자 수지들을 적절히 조합함으로써 단일고분자로 는 발현될 수 없는 새로운 물성을 나타내는 소재

를 설계할 수 있는 효과적인 방법이다. 이러한 블렌드 중 PP, PE 등의 올레핀계 열가소성수지와 에틸렌-프로필렌고무, 천연고무, 니트릴고무, 부틸고무 등과의 블렌드는 고분자 수지의 조합, 블렌드 조성 및 고무상의 동적가교 등 제조방법에 따라 내충격성 플라스틱, 연질플라스틱에서부터 용융가공이 가능하며 고무탄성을 나타낼 수 있는 열가소

[†]대표저자(e-mail : ywchang@hanyang.ac.kr)

성탄성체에 이르기까지 다양한 응용이 가능하여 활발히 연구되고 있다.^{1,6}

Isotactic polypropylene(*i*-PP) 및 high density polyethylene(HDPE)과 nitrile rubber(NBR)의 블렌드로부터 제조될 수 있는 열가소성탄성체는 NBR이 갖는 내유성과 *i*PP 및 HDPE가 갖는 내열성, 용융가공성 등이 함께 발현되어 라이닝, 가스켓, O-링, 다이아프램, 호스 등과 같은 제품에 적용되는 기존의 열경화성 내유고무를 대체할 수 있는 소재로써 관심을 끌고 있다. 그러나, 이러한 고분자 블렌드에 있어 구성성분간의 특성을 효과적으로 조합시키기 위해서는 비극성인 폴리올레핀과 극성인 NBR간의 비상용성을 극복하여야 하며 이에 관한 연구가 이루어져 왔다.⁷⁻¹⁸ Coran 등은 phenolic modified PP(Ph-PP), maleic modified PP(MA-PP) 등을 PP/NBR 블렌드에 첨가하면 용융혼합 중 PP-g-NBR이 생성되어 두 고분자간의 계면인력을 증가되고 모폴로지가 미세화될 수 있음을 보고하였다.⁷ 이들은 또한 이러한 상용화 PP/NBR 블렌드에 용융혼합 중 고무를 가교시키는 동적가교방법을 이용하여 PP 매트릭스에 NBR이 수 마이크로 크기로 분산되어 있는 형태의 모폴로지를 갖는 블렌드를 제조할 수 있음을 최초로 보고하였다. 이후 George 등은 HDPE, PP와 NBR 블렌드에 있어 상용화, 동적가교, 충전제 첨가 등에 따른 모폴로지 변화 및 기계적물성, 유연특성, 열적특성, 동적점탄성 특성 등과의 상관관계를 체계적으로 조사하였다.⁹⁻¹⁶ 이들은 Coran등이 제안한 Ph-PP(Ph-HDPE), MA-PP(HDPE) 등을 상용화제로 사용하였으며, 각 블렌드가 최적의 물성을 나타내기 위해서는 적정 함량의 상용화제가 필요하며, 동적가교에 의해 기계적물성, 열적물성 등을 효과적으로 증가시킬 수 있음을 보고하였다. 최근 Zhang 등은 PP-NBR의 동적가교 블렌드를 제조함에 있어 glycidyl methacrylate가 그래프트 된 PP와 아민화합물을 함께 첨가함으로써 구성성분간의 계면결합을 유도하여 미세화된 구조를 갖는 블렌드를 제조할 수 있음을 보고한 바 있다.¹⁷ 한편, Setua와 White등은 비극성 올레핀고무인 EPDM를 NBR 블렌드에 염소화폴리에틸렌, 클로로프로펜 등의 극성기를 함유하는 고무를 소량 첨가함으로써 미

세모폴로지를 유도할 수 있음을 보고한 바 있다.¹⁹

본 연구에서는 극성기를 갖는 올레핀수지인 염소화폴리에틸렌(cPE)의 첨가가 PP/NBR 블렌드의 모폴로지 및 기계적물성에 미치는 영향을 PP/NBR 블렌드의 조성, cPE의 첨가량을 변화시켜가며 조사하였다.

II. 실험

1. 재 료

본 연구에서 사용된 PP, NBR 및 cPE에 대한 제원을 Table 1에 정리하였다. 용융혼합시 고분자수지의 노화를 억제하기 위하여 노화방지제로 Irganox 1010과 Rubatan 184-RD를 함께 사용하였다.

Table 1. Materials

Materials	Description	Source
PP	isotactic polypropylene (HY301, MFI=3.3)	Samsung Chem
NBR	acrylonitrile butadiene rubber (KNB 35LM, AN content:34%, ML ₁₊₄ @100°C=50)	Kumho EP
cPE	chlorinated polyethylene (CM0136, Cl content:36%)	Dow Chem

2. 블렌드 제조

PP와 NBR 및 cPE의 혼합은 cam type rotor가 장착된 내부 혼합기 (Haake PolyLab 3000P)를 사용하여 60 rpm, 180 °C의 조건에서 수행하였다. 먼저 PP를 Irganox 1010과 혼합한 후 투입하였고, PP가 용융된 직후 NBR과 Rubatan 184-RD 및 cPE를 함께 투입하여 토크가 일정해 질 때까지 약 10분간 혼합하였다. 블렌드는 PP/NBR이 중량비로 70/30, 50/50, 30/70이 되도록 제조하였으며, cPE는 고무성분에 대해 5, 10, 15, 20 wt%가 되도록 첨가하였다.

3. 모폴로지 관찰

블렌드의 모폴로지는 scanning electron microscopy (SEM, TOPCON, SM-300)을 이용하여 관찰 하였다.

SEM 촬영을 위한 시편은 액체질소에서 충분히 냉각시킨 후 순간적으로 파괴시켜 얻어진 파단면을 클로로포름에 침지시켜 고무상을 추출시킨 후 건조함으로써 제조하였다. 이때, 에칭시간은 예비실험을 통하여 2시간이 적절한 것으로 판단되었다. 제조된 시편의 파단면은 골드 코팅한 후 SEM으로 관찰하였다. 분산상의 크기 및 분포는 image analyser (Optimas Program)를 이용하여 측정하였다.

4. 기계적 물성측정 및 파단면 분석

인장실험은 ASTM-D412 규격에 따라 진행하였으며, 측정에 이용된 시편은 시편절단기를 사용하여 dog-bone 형태로 제조하였다. 인장실험은 UTM (United Co., STM-10E)으로 상온에서 500 mm/min의 속도로 수행하였다. 측정값은 5개 시편의 평균값을 취하였다.

인열실험은 ASTM D624-81 규격에 따라 90° angle 시험편을 이용하여 상온에서 500 mm/min의 crosshead speed로 측정하였으며 측정값은 5개 시편의 평균값을 취하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 모폴로지

Figure 1에 PP/NBR (70/30) 블렌드에 있어 cPE의 첨가량에 따른 블렌드의 모폴로지를 나타내었다. 검게 나타난 부분이 클로로포름을 이용해 선택적으로 추출해낸 NBR상을 나타내며, PP 연속상에 NBR이 분산상으로 존재하게 됨을 알 수 있다. cPE가 첨가되지 않은 블렌드에 비해 분산상의 크기가 현저히 감소하며 분산상의 크기도 더욱 균일하게 되는 것을 관찰할 수 있다. 얻어진 SEM 결과를 이미지분석을 통하여 상용화제의 첨가에 따른 분산상의 크기 변화를 분석하였으며, 상용화제의 첨가량에 따른 분산상의 평균크기변화를 Figure 2에 나타내었다. cPE가 첨가된 블렌드에서 분산상의 평균크기는 9.7 μm 정도였으나, cPE를 NBR에 대해 5 wt% 첨가한 블렌드의 경우에는 분산상의 평균크기가 4 μm 정도로 절반 수준 이하의 감소효과를 나타내었다. 이는 maleic anhydride-g-PP (MA-

PP), phenol-g-PP(Ph-PP)를 각각 상용화제로 PP/NBR (70/30) 블렌드에 첨가한 경우에 관찰된 모폴로지와 비슷한 수준의 분산상 크기 감소효과를 나타내어, cPE가 PP/NBR 블렌드에 있어 우수한 상용화제임을 알 수 있었다. 하지만 cPE의 첨가량을 10 wt% 이상으로 더 첨가하여도 분산상의 크기 감소는 더 이상 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 이와 같은 경향은 George 등이 관찰한 PP/NBR 블렌드에서도 관찰되는 현상으로써, 상용화제의 첨가량이 어느 적정값 이상이 되면 상용화제가 더 이상 구성성분간의 계면에만 존재하지 못하고 연속상인 고분자에 또 하나의 분산상으로 존재하게 되기 때문으로 해석되어진다. 이때 상용화제의 적정첨가량은 상용화제와 구성성분간의 상호작용에 따라 다른 값을 나타내는데 maleic anhydride-g-PP를 상용화제로 사용한 PP/NBR(70/30) 블렌드의 경우 적정첨가량은 대략 5 wt% 정도이며, phenol-g-PP를 상용화제로 사용한 경우에는 10 wt% 정도임이 관찰된 바 있다.⁹ 본 연구에서 관찰된 모폴로지 변화 결과로부터 PP/NBR 블렌드에서 cPE의 적정첨가량은 고무에 대해 10wt% 정도임을 알 수 있다.

cPE의 첨가가 분산상의 크기분포에 미치는 영향을 확인하기 위하여 cPE를 NBR에 대해 10 wt% 첨가된 블렌드의 SEM 결과로부터 분산상의 크기 분포를 분석하여 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. cPE가 첨가되지 않은 블렌드의 경우는 분산상의 크기 분포가 넓게 나타난 반면, cPE가 첨가된 블렌드의 경우에는 분산상의 크기 분포가 좁아지며, 작은 크기의 분산상 수가 증가하게 되는 것을 알 수 있다. 이와 같은 상용화제 첨가에 의한 모폴로지의 미세화 및 분산상의 크기분포가 좁아지는 현상은 비상용성 블렌드의 상용화에 의해 일반적으로 관찰되는 현상이다. 이로부터 cPE가 PP/NBR 블렌드의 상용성을 증가시킬 수 있음을 확인할 수 있었으며, 이는 cPE와 NBR간에 쌍극자 상호작용으로 인해 cPE가 PP와 NBR 사이의 계면에 존재할 수 있어 두 고분자 사이의 계면장력을 효과적으로 감소시키는 역할을 하기 때문이라고 생각되어진다.

Figure 4는 PP/NBR 조성이 50/50인 경우, cPE를 NBR에 대해 10 wt% 첨가한 블렌드의 모폴로지가

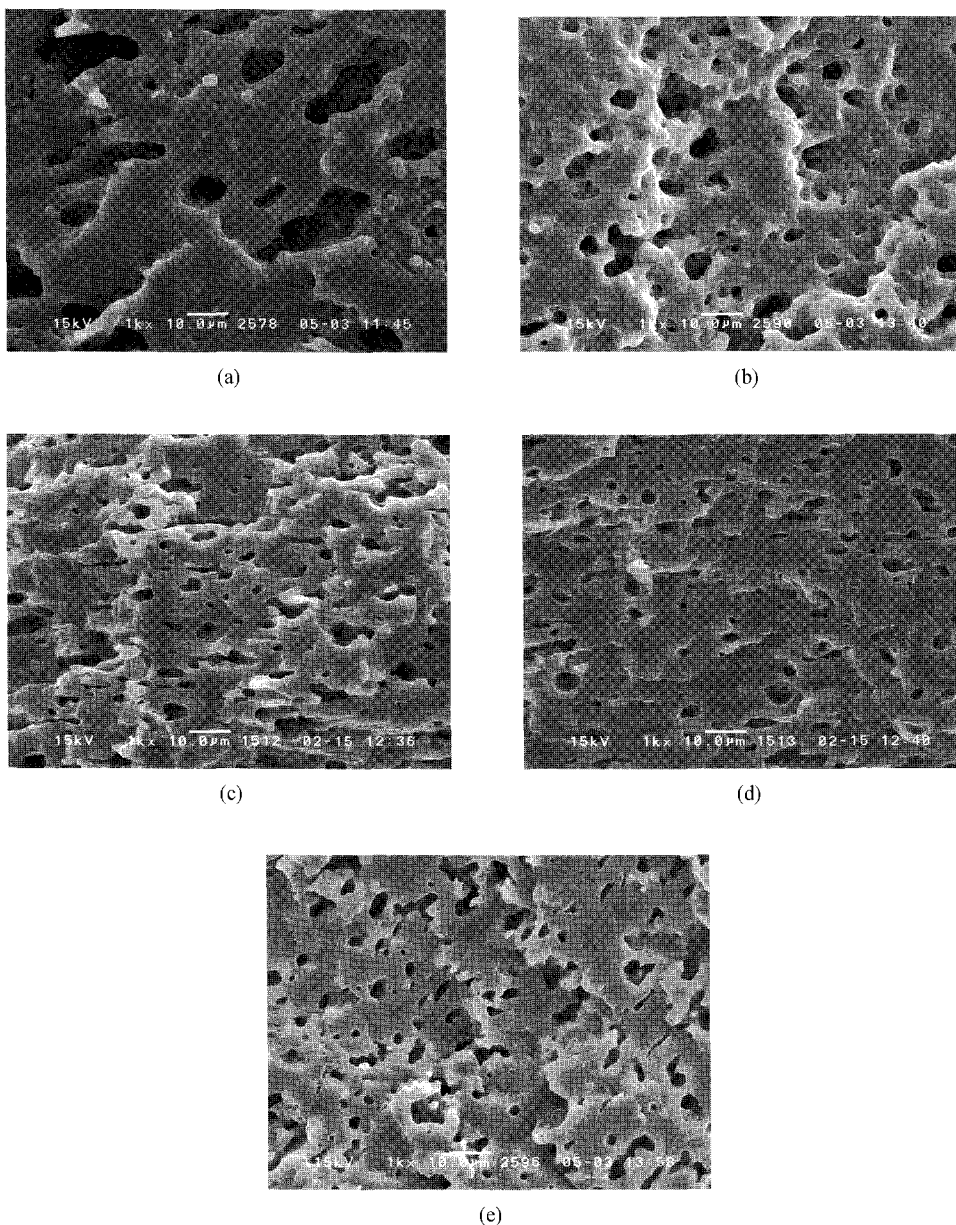


Figure 1. Scanning electron micrographs of the morphology of PP/NBR(70/30) blends containing various amount of cPE. (a)PP/NBR/cPE(70/30/0) (b)PP/NBR/cPE (70/28.5/1.5), (c)PP/NBR/cPE(70/27/3), (d)PP/NBR/cPE(70/25.5/4.5), and (e)PP/NBR/cPE(70/24/6).

다. cPE를 첨가하지 않은 PP/NBR 블렌드의 모폴로지(Figure 4(a))를 관찰하면, PP/NBR 조성이 70/30인 블렌드의 경우와 같이 PP가 연속상이 되며 NBR이 분산상인 형태의 모폴로지가 나타나며, 분

산상의 크기가 PP/NBR 70/30인 블렌드에 비해 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 이 블렌드 조성에서도 cPE를 첨가함으로써 분산상의 크기가 50% 이상 감소되며 크기 분포도 균일해지는 것을 관찰할 수 있다.

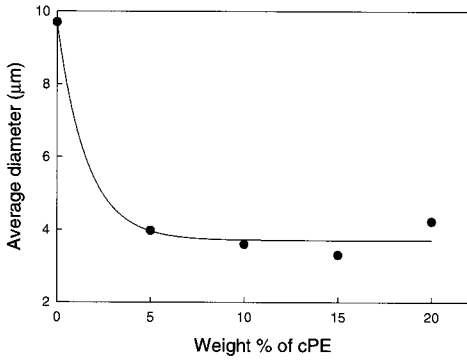


Figure 2. Effect of cPE concentration on the domain size of the dispersed phase of PP/NBR (70/30) blend.

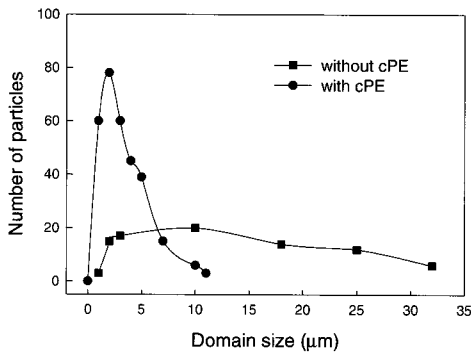
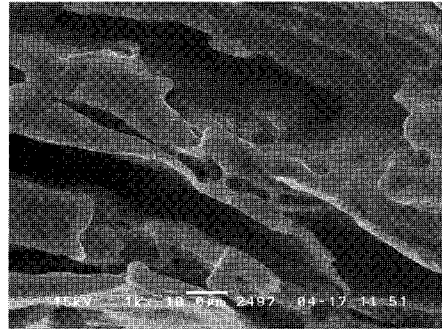
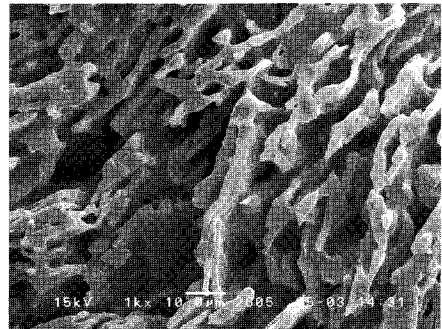


Figure 3. Effect of cPE concentration on domain size distribution of PP/NBR(70/30) blend.

Figure 5에는 PP/NBR 조성이 30/70 블렌드와 NBR에 대해 cPE를 10 wt% 첨가한 PP/NBR/cPE 30/63/7 블렌드의 모폴로지를 비교하여 나타내었다.



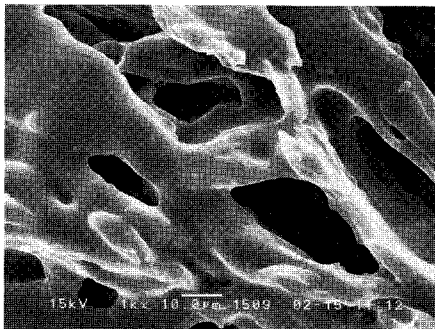
(a)



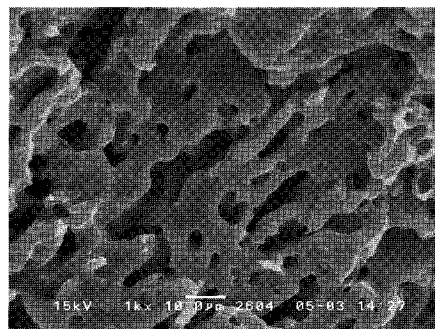
(b)

Figure 5. Scanning electron micrographs of the morphology of PP/NBR(30/70) blends. (a) 0 wt%, (b) 10 wt%

cPE를 첨가하지 않은 PP/NBR 30/70 블렌드의 경우 PP/NBR 조성이 70/30과 50/50인 블렌드와 달리 분산상과 연속상의 구분이 불가능한 두 연속상 구조(co-continuous structure) 형태의 모폴로지를 가지



(a)



(b)

Figure 4. Scanning electron micrographs of the morphology of PP/NBR(50/50) blends. (a) 0 wt%, (b) 10 wt%

며, 도메인의 크기가 매우 큰 것을 볼 수 있다. 한편 일반적으로 이 성분계 고분자블렌드의 모폴로지는 두 물질의 상대적인 용융점도의 차이 및 블렌드 조성에 의해 결정되는데, 구성성분 중 용융점도가 더 낮고 함량이 더 큰 물질이 더 쉽게 연속상을 이루게 된다.^{9,10} PP/NBR 30/70 블렌드의 경우 PP는 NBR에 비해 용융점도가 훨씬 낮기 때문에 NBR의 양이 PP보다 더 많음에도 불구하고 두 연속상 구조를 이루게 된다고 생각할 수 있다. 하지만 cPE가 첨가된 블렌드에서는 전체적으로 모폴로지가 미세화되며 또한 고무상이 분산상을 이루게 되는 것을 관찰할 수 있다.

2. 기계적 물성 및 파단면분석

Figure 6(a)에는 모든 블렌드 조성에서 cPE의 첨

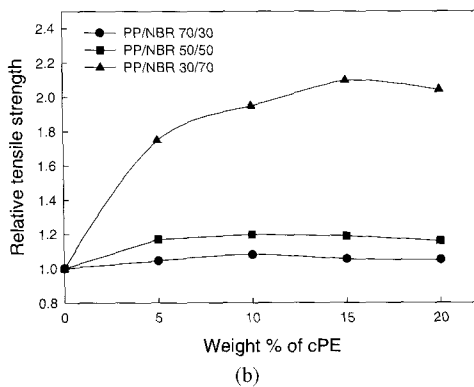
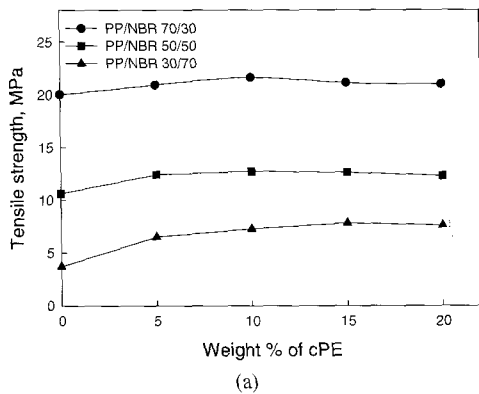


Figure 6. (a) Effect of cPE concentration on tensile strength of PP/NBR blends. (b) Relative tensile strength vs. concentration of cPE.

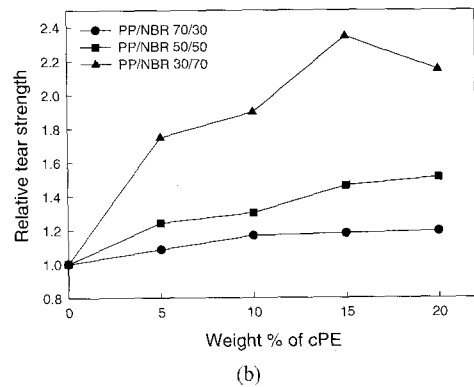
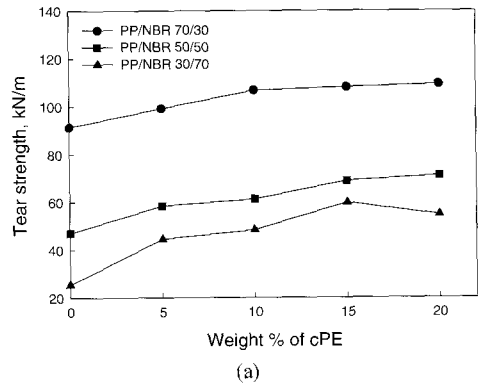


Figure 7. (a) Effect of cPE concentration on tear strength of PP/NBR blends. (b) Relative tear strength vs. concentration of cPE.

가량에 따른 인장강도의 변화를 나타내었으며, Figure 6(b)에는 각 조성에서 cPE를 첨가하지 않은 블렌드의 인장강도 값을 기준으로 상대적인 값으로 나타내었다. Figure 7(a)와 7(b)에는 cPE의 첨가량에 따른 인열강도의 변화를 인장강도의 변화와 동일한 방법으로 나타내었고, Figure 8에는 모든 블렌드에서 상용화제 첨가에 따른 파단신율의 변화를 나타내었다. 모든 블렌드 조성에서 상용화제가 첨가되지 않은 경우에 비해 인장강도 및 인열강도가 증가되었으며, 파단신율 또한 증가됨을 알 수 있다. 이와 같은 기계적 물성의 증가는 cPE의 첨가로 인한 모폴로지의 미세화와 동일한 경향을 나타낸다. 즉, Figure 6와 Figure 7에서 보듯이 상용화제 첨가량이 증가함에 따라 인장강도 및 인열강도는 점차 증가하다가 일정 함량 이상에서는 일정해지

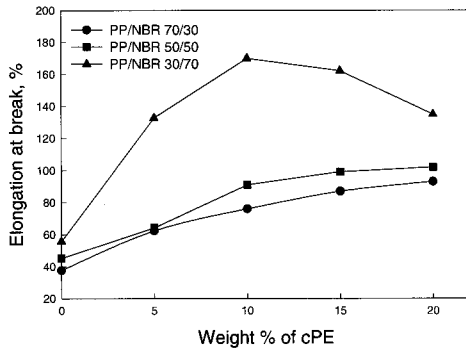


Figure 8. Effect of cPE concentration on elongation-at-break of PP/NBR blends.

거나 약간 감소하게 되는 것을 알 수 있는데, 이는 일정 첨가량 이상의 cPE 첨가가 더 이상의 모폴로지의 미세화를 일으키지 않기 때문인 것으로 생각되어 진다. 한편, 이러한 cPE 첨가에 따른 블렌드의 기계적 물성의 향상효과는 고무상인 NBR의 함량이 큰 블렌드일수록 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. 즉, cPE가 NBR에 대해 10 wt% 첨가된 PP/NBR/cPE(70/27/3)의 경우 인장강도, 인열강도의 증가폭이 각각 8%, 17%에 불과한 반면, PP/NBR/cPE(50/45/5)의 경우에는 그 증가 폭이 각각 20%, 30%로 증가되고, 고무양이 가장 많은 PP/NBR/cPE(30/63/7) 블렌드에서는 그 증가폭이 각각 95%, 90%로써 거의 두 배 정도의 강도향상 효과를 볼 수 있었다. 이는 SEM으로 관찰한 모폴로지 변화에서 볼 수 있듯이 cPE가 첨가되지 않은 PP/NBR(30/70) 블렌드에서 PP와 NBR이 서로 연속상구조를 형성하는데 반해, cPE를 첨가한 PP/NBR(30/70)의 경우 기계적 물성이 더욱 우수한 PP가 연속상이 되기 때문이라고 생각된다. 또한 Figure 8에서 볼 수 있듯이 cPE가 첨가된 블렌드에서 고무의 조성이 30, 50, 70 wt%로 증가될수록 파단신율은 각각 최대 59%, 100%, 170%의 값을 나타내어, 상용화제가 첨가되지 않은 경우에 비해 큰 값을 나타낼 수 있었으며, 상용화제 첨가에 따른 파단신율의 증가도 블렌드에서 고무의 구성비가 더 클수록 큰 증가효과를 나타내었다.

IV. 결 론

비상용성 블렌드인 PP/NBR 블렌드에 염소함량이 35%인 염소화폴리에틸렌(cPE)을 소량 첨가함으로써 블렌드의 모폴로지가 미세화되며 분산상의 크기가 균일해짐을 전자현미경분석으로부터 확인할 수 있었다. 이와 같은 상용화에 따라 블렌드의 인장강도, 파단신율, 인열강도 등의 기계적 물성은 증가되었고, cPE 첨가에 의한 기계적물성의 향상은 블렌드내의 NBR 함량이 증가할수록 더욱 크게 나타나는 것을 알 수 있었다. 또한, 블렌드의 모폴로지 및 기계적물성의 변화로부터 cPE의 적정 첨가량은 NBR에 대해 5-10 wt% 정도임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. S. K. De and A. K. Bhowmick, "Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends", Horwood, New York, 1990.
2. C. P. Rader, "Handbook of Thermoplastic Elastomers", ed. by B.M. Walker and C. P. Rader, Von Nostrand Reinhold Co., New York, 1988.
3. E. N. Kresge, "Polyolefin Thermoplastic Elastomer Blends", *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 469 (1991).
4. N. R. Choudhury and A. K. Bhowmick, "Influence of Interaction Promoter on the Properties of Thermoplastic Elastomeric Blends of Natural Rubber and Polyethylene", *J. Mater. Sci.*, **23**, 2187 (1988).
5. S. Akhtar, P. P. De, and S. K. De, "Effect of Blend Ratio, Dynamic Crosslinking, and Half Black on Failure Properties and Hot Air and Acid Ageing Resistance of Thermoplastic Elastomer from Natural Rubber-High Density Polyethylene Blends", *Mater. Chem. Phys.*, **12**, 235 (1985).
6. H. I. Salmah, M. Nasir, "Thermoplastic Elastomers based on Polypropylene/Natural Rubber and Polypropylene Recycle Rubber Blends", *Polym. Test.*, **21**, 389 (2002).
7. A. Y. Coran and R. Patel, "Rubber-Thermoplastic Compositions. VIII. Nitrile Rubber-Polyolefin Blends with Technological Compatibilization", *Rubber Chem.*

- Technol.*, **56**, 1045 (1983).
8. R. Frenkel, V. Duchacek, T. Kirillova, and E. Kuzmin, "Thermodynamic and Structural Properties of Acrylonitrile Butadiene Rubber/Polyethylene Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1301 (1987).
 9. S. George, R. Joseph, S. Thomas and K. T. Varughese, "Blends of Isotactic Polypropylene and Nitrile Rubber: Morphology, Mechanical Properties and Compatibilization", *Polymer*, **36**, 4405 (1995).
 10. S. George, R. Joseph, S. Thomas, and K. T. Varughese, "High Density Polyethylene/Acrylonitrile Butadiene Rubber Blends: Morphology, Mechanical Properties and Compatibilization" *J. Appl. Polym. Sci.* **57**, 449 (1995).
 11. S. George, L. Prasannakumari, P. Koshy, K. T. Varughese, and S. Thomas, "Tearing Behavior of Blends of Isotactic Polypropylene/Nitrile Rubber: Influence of Blend Ratio, Morphology and Compatibilizer Loading" *Mater. Lett.*, **26**, 51 (1996).
 12. S. George, N. R. Neelakantan, K. T. Varughese, and S. Thomas, "Dynamic Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene/Nitrile Rubber Blends: Effect of Blend Ratio, Reactive Compatibilization and Dynamic Vulcanization" *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **35**, 2309 (1997).
 13. S. George, K. Ramamurthy, J. S. Anand and G. Groeninckx, "Rheological Behavior of Thermoplastic Elastomers from Polypropylene/Acrylonitrile-Butadiene Rubber Blends: Effect of Blend Ratio, Reactive Compatibilization and Dynamic Vulcanization", *Polymer*, **40**, 4325 (1999).
 14. S. George, K. T. Varughese and S. Thomas, "Dielectrical Properties of Isotactic Polypropylene/Nitrile Rubber Blends: "Effect of Blend Ratio, Filler Addition, Dynamic Vulcanization", *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 255 (1999).
 15. S. George and S. Thomas, "Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomer Blends of Polyethylene and Nitrile Rubber", *Polymer*, **41**, 1507 (2000).
 16. S. George, K. T. Varughese and S. Thomas, "Thermal and Crystallization Behavior of Isotactic Polypropylene/Nitrile Rubber Blends", *Polymer*, **41**, 5485 (2000).
 17. X. Zhang, H. Huang, and Y. Zhang, "Dynamically Vulcanized Nitrile Rubber/ Polypropylene Thermoplastic Elastomers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2862 (2002).
 18. D. K. Setua, C. Soman, A. K. Bhowmick, and G. N. Mathur, "Oil Resistant Thermoplastic Elastomers of Nitrile Rubber and High Density Polyethylene Blends", *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 10 (2002).
 19. D. K. Setua and J. L. White, "Flow Visualization of the Influence of Compatibilizing Agents on the Mixing of Elastomer Blends and the Effect on Phase Morphology," *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1742 (1991).