

## Poly(ether ether ketone)와 Polyarylate 블렌드의 열안정성과 점탄성 거동

류진호<sup>†</sup> · 정병국 · 오택수

산업과학기술연구소 고분자재료연구팀

(1994년 8월 13일 접수)

## Thermal Stability and Dynamic Viscoelasticity of Poly(ether ether ketone)-Polyarylate Blends

Jin Ho Ryou<sup>†</sup>, Beong Guk Jeong, and Taeg Su Oh

Polymeric Materials Team, Research Institute of Industrial Science & Technology (RIST),

P. O. Box 135, Pohang, 790-600, Korea

(Received August 13, 1994)

**요약:** Poly(ether ether ketone)(PEEK)와 Polyarylate(PAr)의 블렌드에 대한 열적, 형태학적, 동적 점탄성 거동에 대하여 조사하였다. 시차 열분석(DSC) 결과에서 PEEK의 함량에 따른 PAr의 열적 성질에 대한 변화가 크게 관찰되지 않았으나, TGA 분석에서는 PEEK의 함량이 증가될수록 블렌드물의 열안정성이 상승하는 결과를 나타냈으며, 이들 열분석 결과로부터 상용성이 없는 계임을 알 수 있었다. 저장 탄성률( $E'$ )과  $\tan\delta$ 는 130°C ~ 260°C의 온도 범위에서 0.3, 1, 5, 10, 30Hz의 주파수로 측정하였다. 블렌드의 동적 점탄성 성질은 주파수와 조성에 의존하였으며, 활성화 에너지는 Arrhenius equation에 의하여 결정하였다. 그리고, 블렌드의 형태학적 연구에 대해서도 고찰하였다.

**Abstract:** We investigated thermal, morphological and dynamic mechanical properties of an in situ, blend of Poly(ether ether ketone)(PEEK) and Polyarylate(PAr). Differential scanning calorimetry(DSC) thermograms of the blends indicated that the thermal properties of PAr did not change noticeably with the amount of PEEK but thermogravimetric analysis (TGA) showed that thermal stability of the blend increased with the fraction of PEEK. Immiscibility was checked with thermal data. The storage modulus( $E'$ ) and loss tangent( $\tan\delta$ ) were recorded at frequencies ranging from 0.3Hz to 30Hz across a temperature range of 130°C to 260°C. The dynamic mechanical relaxation properties of the blends changed remarkably with frequency and composition. Activation energies of the blends determined by the Arrhenius plots. Morphological studies were also performed on the blends.

**Keywords:** poly(ether ether ketone), polyarylate, blend, thermal property, activation energy, dynamic viscoelasticity.

### 서론

Poly(ether ether ketone)(PEEK)는 1980년 ICI사(영국)에서 현재 Victrex라는 상품명으로 생

산되고 있는 고기능성 엔지니어링 플라스틱으로서 기계적 강도, 내열성, 내화학성 및 전기적 특성이 종래의 범용 열가소성 수지에서는 얻을 수 없었던 극히 우수한 성능을 가지는데 반하여 유동온도가 높

기 때문에 고온가공이 필요하거나, 가격이 높은 약점을 가지고 있다. 그러나, 그 우수한 특성으로 현재 널리 사용되고 있는 금속 및 세라믹과 같은 재료를 대체 할 수 있는 고분자재료로서 그 사용영역이 점차 확대되고 있으며, 많은 연구자들에 의해 물리적인 성질이 조사되고 있다.<sup>1~8</sup>

Polyarylate(PAr)는 강도가 뛰어난 엔지니어링 플라스틱으로서 내충격성, 탄력성, 내열성, 치수안정성, 내마모성, 내약품성이 우수하며 난연성도 좋다.<sup>9~14</sup> 이러한 PEEK와 PAr는 높은 내열성과 충격강도를 가진 수지로 각각 결정성 수지, 비결정성 수지로 분류되어 각기 다른 물리적인 특성을 나타내고 있으며, 전기, 전자, 자동차, 기계, 산업기기, 의료 등 모든 분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 그러나, PEEK의 유리전이온도는 상대적으로 낮고, 용융점도는 높은 단점이 있다. 이러한 성질을 향상시키기 위하여 높은 유리전이온도를 가진 고분자와 블렌드시키는 연구가 진행되어 왔다.<sup>15~17</sup>

본 연구에서는 PEEK와 PAr를 Brabender에서 혼합하고, 이들 블렌드에 대한 이해를 위하여, 열적특성, 열안정성, 점탄성 성질 및 형태학적 거동에 대하여 살펴보았다.

## 실 험

**재료 및 시편제조.** 본 연구에서는 ICI사에서 생산되는 PEEK수지 Victrex 450P를 사용하였다. 또한, PAr 수지는 AMOCO사의 ARDEL D-100을 사용하였으며, 이는 Bisphenol A와 Isophthalic/terephthalic acid가 50/50인 공중합체이다.

PEEK/PAr의 블렌드는 Plasti-Corder PL-2000 Brabender를 사용하여 혼합하였다. 본 연구에서는 PEEK와 PAr의 조성은 무게비로 정하고, Mixtures의 총량은 50g으로 334℃에서 50RPM으로 혼합을 진행하였다. 이때, Torque data를 분석해 보면, Torque가 혼합시간 5분 이후부터는 일정한 값을 나타내고 있었으므로 6분 30초동안 혼합을 진행하였다. 그리고, 고분자들이 수분에 의해

발생되는 분해를 방지하기 위하여 혼합하기 직전에 120℃ 오븐에서 24시간이상 건조하였다.

**열적 성질.** Perkin-Elmer DSC-7으로 시편의 열적 거동을 질소 분위기하에서 조사하였다. 시편의 양은  $10 \pm 0.3\text{mg}$ 을 사용하였고, 시편의 열 이력을 일정하게 하기 위하여 실온에서 370℃까지 10℃/min으로 승온시킨 뒤에 80℃까지 시편을 200℃/min으로 냉각하였다. 그 후에 다시 370℃까지 10℃/min으로 승온시키면서 유리전이온도( $T_g$ ), 녹는점( $T_m$ )을 관찰하였다.

Perkin-Elmer TGA-7으로 시편의 열분해 거동을 조사하였다. 질소분위기 하에서 승온속도는 20℃/min으로 하여 800℃까지 가열하며 측정하였다.

Polymer Lab.사의 MK III를 사용하여 bending mode에서 single cantilever로 동적 점탄성 성질을 측정하였다. 시편은 hot press로 두께 3mm의 성형용 몰드로 만들어 사용하였다. 시편의 유리전이온도는 에너지 손실량과 저장량의 비( $\tan\delta$ )의 최대 피크값으로 측정하였다. 또한,  $\tan\delta$  피크의 주파수에 따른 온도 의존성을 보기 위하여 0.3, 1, 5, 10, 30Hz의 5가지 주파수에 대하여 측정하였다. 이때, 최대피크온도를 이용하여 Arrhenius plot을 할 수 있으며 시편의 활성화 에너지를 추정할 수 있었다.

**주사 전자 현미경.** 블렌드한 시편을 액체질소로 냉각시킨 후 파괴하여 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-570)을 이용하여 전압 25keV로 관찰하였다. 전자빔이 불균칙하게 회절되는 것을 방지하기 위하여 촬영 전에 시편의 파단면을 금으로 코팅하였다.

## 결과 및 고찰

PEEK와 PAr의 상용성을 조사하기 위하여 시차열분석법(DSC)으로 블렌드의 유리전이온도( $T_g$ )와 녹는점( $T_m$ )을 측정하여 PEEK/PAr 조성에 따른 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 고분자 블렌드의 상용성은 투명도,  $T_g$ 의 변화, 녹는점 내림, 기계적

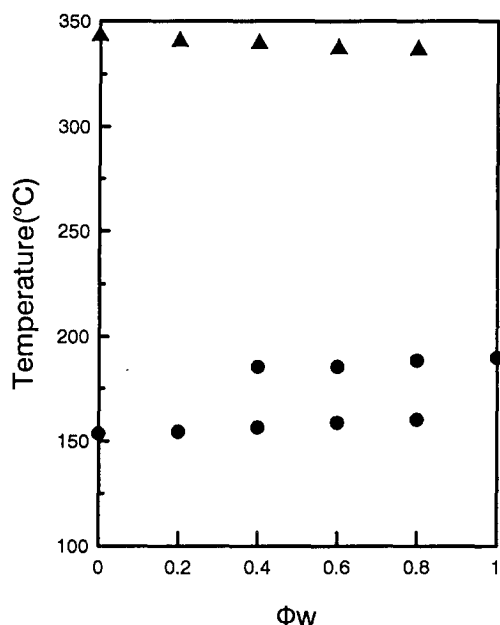


Fig. 1. Dependence of melting temperature (▲) and glass transition temperature (●) of the blends on the weight fraction of PAr ( $\Phi_w$ ).

성질의 변화, 미세구조 관찰등을 이용하여 살펴볼 수 있으며 그 중에서 가장 널리 쓰이고 있는 방법이  $T_g$ 의 측정에 의한 방법이다. 상용성이 있는 블렌드계에서는 각 순수한 성분의  $T_g$  사이에서 블렌드 조성에 의존하는 한개의  $T_g$ 가 관찰되나, 상용성이 없거나 부분적인 상용성을 가지는 블렌드계에서는 각 구성 성분의  $T_g$ 로부터 조금씩 이동된 위치에서 두개의 독립된  $T_g$ 가 관찰된다. Fig. 1을 통하여 거의 전범위에 걸쳐 두개의  $T_g$ 가 나타남을 알 수 있으며, 이로부터 상분리가 일어남을 알 수 있다. PEEK의 조성비가 증가함에 따라 PAr에 기인된  $T_g$ 가 약간 떨어지는데 이는 PAr에 PEEK가 녹아 들어가서 생기는 현상으로 추정된다.<sup>18</sup> PAr에 PEEK가 녹아 들어가 있는 정도를 다음의 식으로 계산하였다.<sup>19</sup>

$$W_1 = \frac{T_{g1}(T_{g1b} - T_{g2})}{T_{g1b}(T_{g1} - T_{g2})} \quad (1)$$

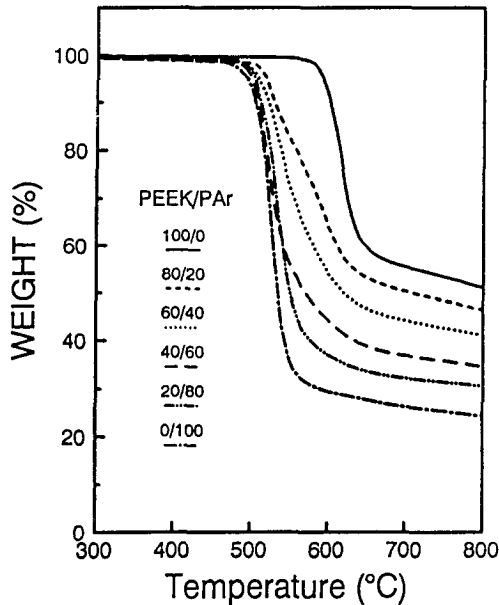
여기서,  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$ 는 순수한 고분자 1과 고분자

2의 유리전이온도이고,  $W_1$ 와  $T_{g1b}$ 는 고분자 1의 성분이 많은 상에서 고분자 1의 겉보기 무게 분율과 고분자 1의 유리전이온도이다. 본 실험에서 사용한 조성들 중에서 대표적으로 PEEK/PAr(60/40)의 경우에는  $W_1$  값이 90.2%가 되므로 9.8%의 PEEK가 PAr속으로 녹아 들어간 것으로 추정할 수 있다.

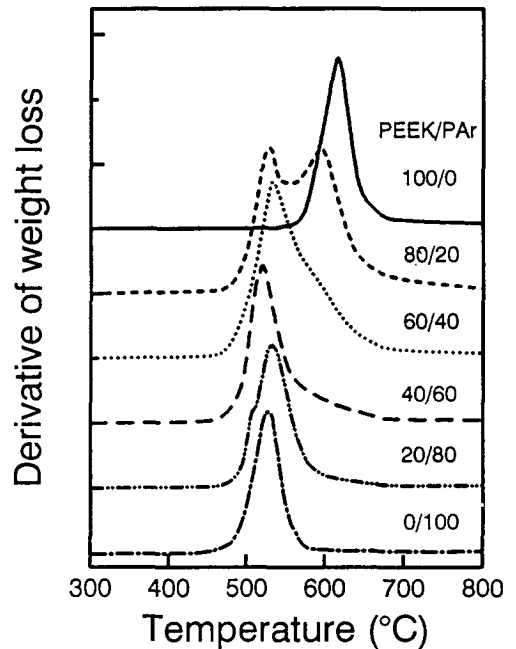
그리고, PEEK의 성분이 80wt% 이상의 조성에서는 단일의  $T_g$ 를 나타내고 있다. 그러나, 이 값이 PEEK의  $T_g$ 에 근접한 150°C 부근에서 나타내는 것으로 보아 상용성을 가지고 있지는 않은 것으로 판단되며, 이는 DSC의 측정한계로 인한 것으로 생각되어 진다. 이와 같은 결과는 DMTA 측정에서 두개의  $\tan\delta$  피크가 나타나는 것으로 부터 PEEK-PAr계는 상용성이 없다는 증거가 된다.

하지만, PEEK의  $T_m$ 은 342.9°C인데 반하여 PEEK/PAr(20/80)은 336.3°C로 6.6°C 정도 녹는점이 감소하였다. 이는 결정성-무정형 고분자계에서 무정형 고분자인 PAr의 함량이 증가될수록 PEEK의 녹는점이 감소되는 현상으로, 상용성이 있는 계<sup>1</sup>에서와 마찬가지로 무정형인 PAr가 PEEK의 결정성을 방해하는 것으로 이에 대한 더 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

Fig. 2는 PEEK/PAr 블렌드를 질소분위기 하에서 TGA로 측정한 열분해 결과이다. Fig. 2에서의 열분해 곡선은 블렌드의 열적 안정성을 나타내고 있으며, PAr의 함량이 증가함에 따라 열적 안정성이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 PEEK의 열적 안정성이 PAr보다 좋다는 것을 의미하는 것이다. Table 1에 동적 열분해 결과를 나타내었다. Decomposition onset temperature (DOT)는 1%의 무게 손실이 나타나는 온도로 정의 하였고, Maximum decomposition temperature(MDT)는 최대 무게 손실 온도로 정의 하였다. DOT는 PEEK의 함량이 40wt%인 조성에서 최소값을 나타내고 있으며, 이는 이 조성에서 가장 불안정하다는 것을 의미하는 것이다. 이러한 결과는 Calahorra et al.<sup>20</sup>이 조사한 Polyarylate/Poly-



**Fig. 2.** T.g.a thermograms of PEEK/PAr blends (heating rate 20 °C/min).



**Fig. 3.** Derivatives of weight loss with respect to temperature.

**Table 1.** Dynamic Thermogravimetric Data of the PEEK/PAr Blends

| Composition<br>PEEK/PAr | DOT <sup>a)</sup> (°C) | MDT <sup>b)</sup> (°C) | W <sub>T=700°C</sub> (%) |
|-------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|
| 100/0                   | 569.0                  | 618.2                  | 55.4                     |
| 80/20                   | 487.0                  | 525.6, 598.3           | 50.3                     |
| 60/40                   | 475.3                  | 537.4                  | 44.1                     |
| 40/60                   | 462.7                  | 522.1                  | 36.8                     |
| 20/80                   | 472.9                  | 535.0                  | 32.1                     |
| 0/100                   | 448.1                  | 528.3                  | 26.1                     |

a) Decomposition onset temperature (°C)

b) Maximum decomposition temperature (°C)

c) % of residue at 700 °C

(ethylene terephthalate) 블렌드와 Lee 등<sup>21)</sup>의 Poly(ether imide)/thermotropic liquid crystalline polymer 블렌드에서도 비슷한 경향을 나타내고 있다. Fig. 3은 온도에 따른 무게 손실 변화를 나타내었다. 순수한 PEEK의 MDT 피크는 618 °C 부근에서 나타나고 있으며, PEEK/PAr(80/20)의 경우에는 525 °C와 598 °C에서 두 개

의 MDT 피크가 관찰되었다. 그리고, PAr의 함량이 증가함에 따라 MDT 피크가 감소하며, PAr의 함량이 60wt%일 때는 522 °C 부근 까지 감소하였다. 이는 PEEK/PAr 블렌드에서 PAr의 함량이 낮을 때에는 열분해를 지연시키는 상승효과가 나타나는 반면에, PAr의 함량이 높은 경우에는 열분해를 가속시키는 상승효과가 나타나는 것이다. 이러한 결과는 matrix와 분산상 사이에서 발생하는 열적 에너지 전이에 기인되는 것이다. 즉, 블렌드내에서의 PAr의 함량이 낮을 때에는 열적으로 안정한 PEEK상에 의한 열 에너지 장벽이 높기 때문에 분산상인 PAr쪽으로는 열에너지 전이가 어려워지는데 반하여, PAr의 함량이 높을 때에는 PAr의 부분이 많기 때문에 다른 상 사이에서 야기되는 에너지 장벽의 극복이 쉬워지는 것이다. 또한, 700 °C에서의 잔류량을 살펴보면, 상대적으로 열적 안정성이 높은 PEEK의 조성비가 증가될수록 상승하는 경향을 나타내고 있다.

각 PEEK/PAr 블렌드의 동적 점탄성거동을

DMTA의 bending mode를 이용하여 블렌드의 조성에 따라 측정하였다. Fig. 4 및 5는 10Hz에서 측정된 PEEK/PAr 블렌드의 저장 탄성률 ( $E'$ )과 loss tangent( $\tan\delta$ )를 나타내었다.

Fig. 4는 130°C에서 260°C의 온도범위에서 측정된 PEEK/PAr 블렌드의 저장 탄성률 ( $E'$ ) 변화를 나타낸 그림이다. 전 온도영역 범위에서 PEEK의 함량이 증가할수록  $E'$ 가 더 높은 값을 나타내고 있으며, 유리 영역 상태에서의  $E'$ 는 거의 일정하다가 150°C 부근에서 점차적으로 감소하기 시작하면서 이 온도 이상에서 급격한  $E'$  감소가 일어난다.

Fig. 5는 PEEK/PAr 블렌드의  $\tan\delta$ 의 온도에 따른 변화를 나타내었다. 이때,  $\tan\delta$ 의 최대피크온도를 유리전이온도로 정의 하였으며, PEEK/PAr 블렌드의  $\tan\delta$ 피크는 두개를 나타내고 있다. 이때, 저온에서 나타나는  $\tan\delta$ 피크를  $\tan\delta$  (I)으로 고온에서의 피크는  $\tan\delta$ (II)로 각각 정의 하였다.  $\tan\delta$  (I)은 PEEK의 유리전이영역에 기인된 것이고,  $\tan\delta$ (II)는 PAr에 해당되는 것이다. PEEK/PAr

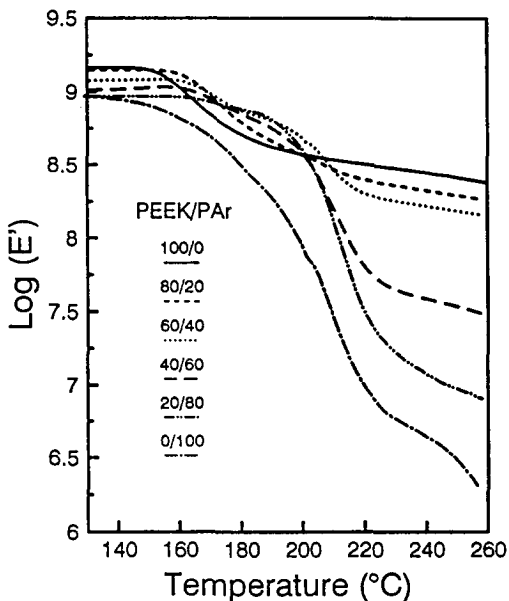


Fig. 4. Storage modulus ( $E'$ ) of PEEK/PAr blends.

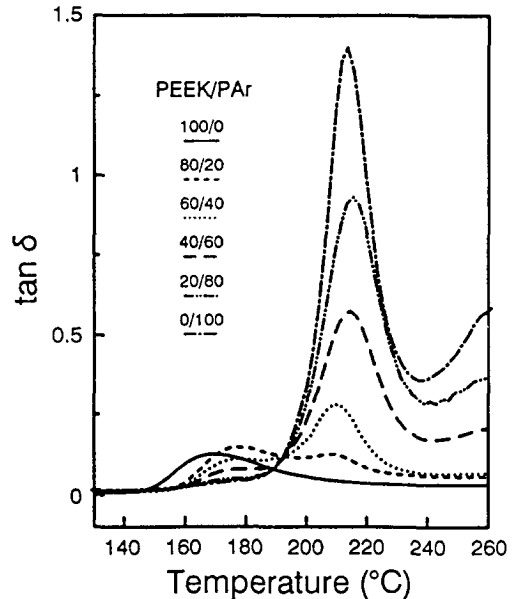
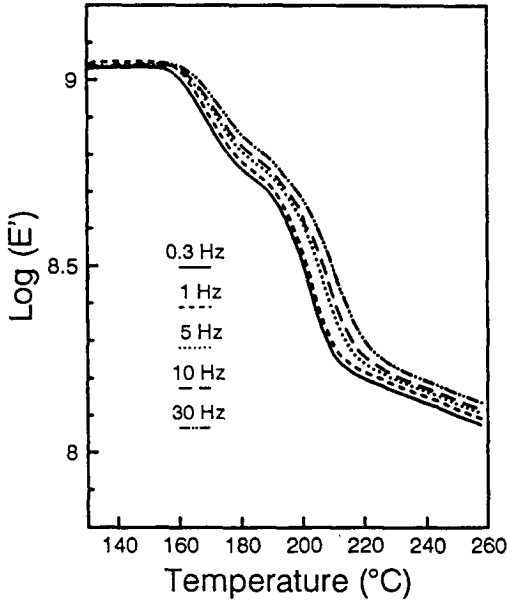


Fig. 5. Loss tangents ( $\tan\delta$ ) of PEEK/PAr blends.

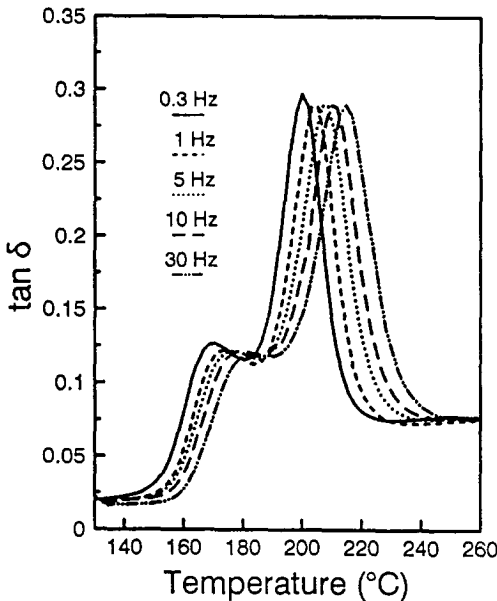
블렌드내에서 PEEK의 함량이 증가될수록 170°C 부근에서 나타나는  $\tan\delta$ (I) 피크 크기는 조금씩 커지는데 반하여, 210°C 근처에서 나타나는  $\tan\delta$ (II) 피크 크기는 점차적으로 감소하며,  $\tan\delta$ (II) 피크 온도 역시 감소하는 경향을 나타낸다. 이는  $\tan\delta$  피크가 블렌드의 유리전이에 기인되는 명백한 결과이다. 이와 같이 두개의  $\tan\delta$  피크가 나타나는 것으로 보아 PEEK/PAr 블렌드는 상용성이 없는 것으로 판단할 수 있으며, 이러한 경향은 앞의 DSC 측정결과와도 일치하는 것이고, DMTA에서 측정된 유리전이온도가 DSC에서 측정된 값보다는 20~30°C 정도 높은 값을 나타내었다.

Fig. 6 과 7은 0.3, 1, 5, 10, 30Hz에서 측정된 PEEK/PAr (60/40) 블렌드의 온도에 따른  $E'$ 와  $\tan\delta$  변화를 나타낸 그림이다. 주파수가 0.3Hz에서 30Hz로 증가함에 따라  $E'$ 가 증가하는 경향을 Fig. 6에 나타내었다. 그리고, Fig. 7의 PEEK/PAr(60/40) 블렌드의  $\tan\delta$  피크는 두개를 나타내고 있으며, 175°C 부근에서의  $\tan\delta$ 는 PEEK에 기인된  $\tan\delta$ (I) 피크이고, 205°C 근처에서는

PAR에 기인된  $\tan\delta(\text{II})$  피크를 나타내고 있다. 그리고, 주파수가 0.3Hz에서 30Hz로 증가함에 따라



**Fig. 6.** Storage modulus ( $E'$ ) versus temperature for PEEK/PAr (60/40) blend.



**Fig. 7.** Loss tangents ( $\tan \delta$ ) versus temperature for PEEK/PAr (60/40) blend.

PAR에 기인된 유리전이온도도 200.1°C에서 212.8°C로 12.7°C 상승하였다.

동적 점탄성 거동의 각각의 주파수에서 측정된 최대  $\tan\delta$  피크온도로 부터 다음의 Arrhenius equation을 사용하여 각 조성에서의 활성화 에너지를 알 수 있었다.<sup>4,22,23</sup>

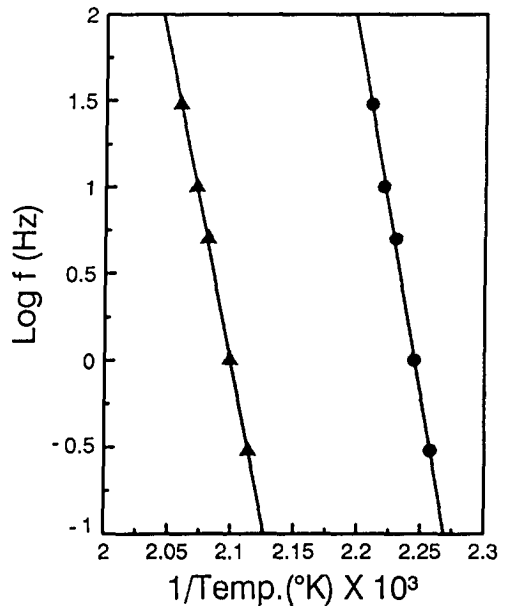
$$f = f_0 \exp(-\Delta E_a/RT) \quad (2)$$

여기서,  $f$ 는 주파수,  $f_0$ 는 각 고분자에 대한 상수이고,  $\Delta E_a$ 와  $R$ 은 각각 활성화에너지와 기체상수로 정의된다. 이 식을 다시 쓰면,

$$\log f = \log f_0 - \Delta E_a/(2.303 RT_{\max}) \quad (3)$$

이 관계식을 이용하여,  $\log f$ 와  $1/T_{\max}$ 에 대하여 도표를 작성한 후 기울기를 이용하여 활성화 에너지( $\Delta E_a$ )를 구할 수 있다.

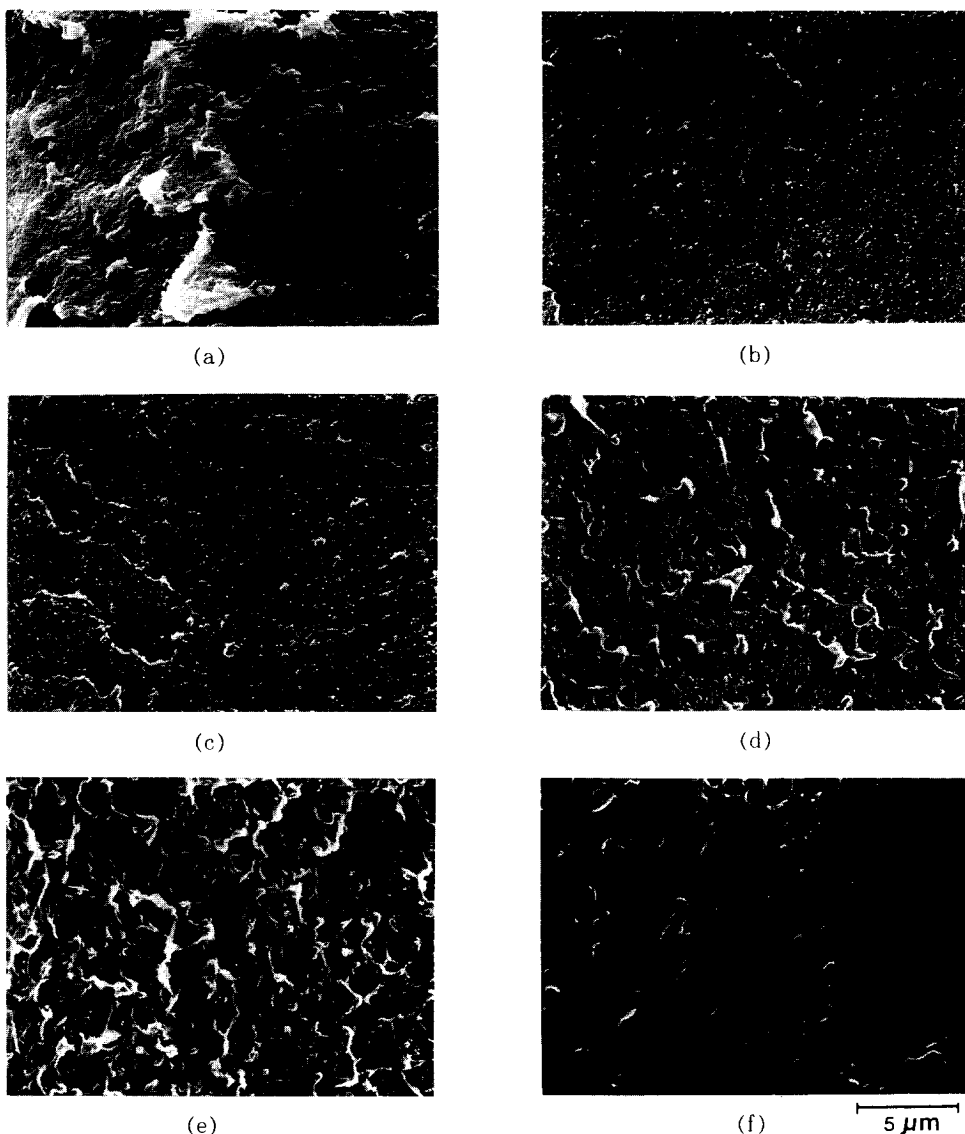
Fig. 8은 PEEK/PAr 블렌드에서 PEEK의 함량이 60wt%일 때의  $\log f$ 와 PEEK와 PAR에 기



**Fig. 8.** Arrhenius plot of  $\log(\text{frequency})$  versus  $1/T_{\max}$  for PEEK/PAr (60/40) blend (● : PEEK  $T_{\max}$ , ▲ : PAR  $T_{\max}$ ).

인된 최대온도  $1/T_{\max}$  를 그린 것으로서 여기서 얻은 PEEK와 PAr의  $\Delta E_a$ 의 값은 각각 801.5와 699.9KJ/mol 이었다. Table 2에 PEEK/PAr 블렌드의 전 조성에서의 활성화 에너지를 나타내었다. PEEK의 함량이 20wt%인 조성에서는 PAr의  $\Delta E_a$ 의 값이 615.8KJ/mol이고, 80wt%로

PEEK의 함량이 증가하면 PAr의  $\Delta E_a$ 값도 778.4KJ/mol로 증가하는 결과를 나타내었다. 그리고, PEEK에 기인된  $\tan\delta(I)$  피크는 너무 작아서 블렌드내에서 PEEK의 함량이 60wt%미만에서는 관측하기가 곤란하였다. 그러나, PEEK의 함량이 60과 80wt%일 때의 PEEK에 기인된  $\Delta E_a$ 의 값



**Fig. 9.** Scanning electron micrographs of the fracture surfaces of PEEK/PAr blends (a:100/0, b:80/20, c:60/40, d:40/60, e:20/80, and f : 0/100).

**Table 2.** Activation Energy for PEEK/PAr Blends

| Composition<br>PEEK/PAr | Activation Energy (KJ/mol) |                       |
|-------------------------|----------------------------|-----------------------|
|                         | PAr T <sub>max</sub>       | PEEK T <sub>max</sub> |
| 100/0                   | -                          | 771.4                 |
| 80/20                   | 778.4                      | 796.2                 |
| 60/40                   | 699.9                      | 801.5                 |
| 40/60                   | 630.8                      | *                     |
| 20/80                   | 615.8                      | *                     |
| 0/100                   | 609.6                      | -                     |

\* : undefined

은 801.5와 796.2KJ/mol 이었다. 이와 같이 활성화 에너지는 PEEK 함량이 증가될수록 PEEK에 기인된  $\Delta E_a$ 는 감소하는데 반하여 PAr에 기인된  $\Delta E_a$ 는 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 9는 PEEK/PAr 블렌드의 제면을 형태학적으로 고찰하기 위하여 시편의 파단면을 주사형전자 현미경으로 관찰한 것이다. PEEK/PAr 블렌드에서 어떤 일정한 형태의 domain을 볼 수 없으나 불 규칙한 형태의 특성을 보여주고 있으며, 블렌드물내에서 PAr의 함량이 많아질수록 굴곡이 많고 단면이 커지는 경향을 나타내고 있다. 이는 PEEK와 PAr 사이의 비상용성에 기인한 결과로 추측되었다.

## 결 론

PEEK와 PAr에 대한 상용성에 대한 이해를 위하여 열적특성, 열안정성, 점탄성 성질 및 형태학적 고찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 용융 블렌드에 의한 PEEK/PAr 계는 전 조성에 걸쳐 두개의 유리전이온도를 나타내는 비상용성 계임을 알 수 있었고, PEEK의 함량이 증가될수록 블렌드의 열분해가 지연되는 상승효과가 관찰되었으며, 열적 안정성도 상승하는 경향을 나타내었다.

동적 점탄성 거동에서 두개의  $\tan\delta$  피크가 나타나는 것으로 보아 상용성이 없는 계임을 확인 할 수 있었으며, 이는 DSC결과와도 일치하는 것이었다. 그리고, 주파수가 증가함에 따라  $\tan\delta$ 의 피크

온도도 상승하였으며, Arrhenius equation을 사용하여 시편의 활성화 에너지를 측정한 결과 블렌드 내에서 PEEK의 함량이 증가될수록 PAr에 기인된 활성화 에너지는 증가하는데 반하여 PEEK에 기인되는 활성화 에너지는 감소하였다.

## 참 고 문 헌

1. T. Nishi and T. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
2. J. I. Equiazabal, M. Cortazar, and J. J. Iruin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 489 (1991).
3. C. Zhou and S. B. Clough, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 69 (1988).
4. R. K. Krishnaswamy and D. S. Kalika, *Polymer*, **35**, 1157 (1994).
5. A. Jonas and R. Legras, *Macromolecules*, **26**, 813 (1993).
6. A. D'Amore, J. H. Kenny, L. Nicolais, and V. Tucci, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 314 (1990).
7. T. Sasuga and M. Hagiwara, *Polymer*, **27**, 821 (1986).
8. A. Jonas and R. Legaras, *Polymer*, **32**, 2691 (1991).
9. M. Kimura, G. Salee, and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1629 (1984).
10. L. M. Robeson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4081 (1985).
11. J. I. Equiazabal, G. Ucar, M. Cortazar, and J. J. Iruin, *Polymer*, **27**, 2013 (1986).
12. A. Golovoy, M. F. Cheung, K. R. Carduner, and M. J. Rokosz, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1226 (1989).
13. J. M. Martinez, J. I. Equiazabal, and J. Nazabal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1135 (1992).
14. J. I. Equiazabal, M. Cortazar, and J. J. Iruin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 489 (1991).
15. H. X. Nguyen and H. Ishida, *Polym. Compos.*, **8**, 57 (1987).
16. A. Mehta and A. I. Isayev, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 971 (1991).
17. D. P. Jones, D. C. Leach, and D. R. Moore, *Polymer*, **26**, 1385 (1985).
18. K. Cho, *Polymer(Korea)*, **17**, 108 (1993).
19. T. G. Fox, *Proc. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123 (1956).
20. M. E. Calahorra, E. I. Equiazabal, M. Cortazar,

- and G. M. Guzman, *Polym. Commun.*, **28**, 39 (1987).
21. S. Lee, S. M. Hong, Y. Seo, T. S. Park, S. S. Hwang, K. U. Kim, and J. W. Lee, *Polymer*, **35**, 519 (1994).
22. R. G. Amparo, D. C. Ricardo, G. Ligia, and R. Deodato, *Polymer*, **32**, 2755 (1991).
23. J. Y. Cavaille, S. Etienne, J. Perez, L. Monnerie, and G. P. Johari, *Polymer*, **27**, 549 (1986).