

Li으로 중화된 폴리비닐페놀 이오노머의 특성 및 폴리메틸메타크릴레이트와의 혼화성

노진영 · 김진환[†]

성균관대학교 고분자공학과

(2000년 10월 17일 접수)

Characteristics of Poly(vinyl phenol) Ionomers Neutralized by LiOH and Their Miscibility with Poly(methyl methacrylate)

Jin Young Noh and Jinhwan Kim[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Sung kyun kwan University, Suwon 440-746, Korea

[†]e-mail: jhkim@skku.ac.kr

(Received October 17, 2000)

요약: 폴리비닐페놀 (PVPh)을 LiOH로 중화시켜 중화도가 다른 여러 종류의 PVPh 이오노머 (PVPh-Li)를 제조하였다. 중화도에 따른 PVPh-Li의 T_g 변화를 DSC로 측정한 결과 Li mol% 당 3.8 °C의 T_g 증가가 관찰되었으며 유사한 구조를 지닌 poly(styrene-co-hydroxy styrene)의 3.2 °C 증가에 비해 높은 수치이다. 이는 중화되지 않은 -OH가 -OLi와 강한 상호작용을 하기 때문인 것으로 생각되며, 이러한 상호작용으로 인해 -OLi 끼리의 클러스터 형성이 어려워져 소각X 선산란 실험에서도 뚜렷한 피크가 관찰되지 않았다. 제조된 PVPh-Li를 PVPh와 블렌드시 50/50 조성의 경우 중화도가 10 mol%인 PVPh-Li와 혼합되어도 상분리를 관찰할 수 없었으나, 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)와 블렌드시 중화도가 5 mol%인 PVPh-Li가 혼합되면 거대 상분리를 관찰할 수 있었다. 이로부터 수소결합으로 인해 혼화성이 있는 블렌드라 하더라도 한 성분을 이오노머를 변환할 경우 새로운 강한 분자간 이온-다이폴 상호작용이 생성되지 않는 한, 아주 낮은 정도만 이오노머로 변환되어도 혼화성이 급격히 감소해 상분리가 관찰됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Poly(4-vinyl phenol) (PVPh) was neutralized by LiOH and PVPh ionomers (PVPh-Li) with different Li neutralization extents were synthesized. The variation in T_g with Li neutralization was determined by DSC and the results show that the T_g increases by 3.8 °C per Li mol%. When comparing this result with the 3.2 °C per Na mol% reported for poly(styrene-co-hydroxy styrene), the greater value for PVPh-Li may be due to a strong interaction between unneutralized free -OH and -OLi produced. No distinct small angle X-ray scattering (SAXS) peak was observed for these PVPh ionomers in bulk. In the 50/50 blend of PVPh-Li with PVPh, the miscible blend was obtained when the Li neutralization in PVPh-Li was 10 mol%. On the contrary, the 50/50 PVPh-Li/PMMA was immiscible when the Li neutralization was 5 mol%. It can be concluded that, even if the starting blend is miscible owing to hydrogen bonding, the miscibility of blend becomes diminished by introducing small amount of ion groups into one of the constituent polymers and the blend can be immiscible as long as any new strong intermolecular ion-dipole interaction is not generated.

Keywords: PVPh/PMMA blend, PVPh ionomer, miscibility, hydrogen bonding, ion-dipole interaction.

서 론

블렌딩 방법을 통해 유용한 물성을 지닌 새로운 고분자를 얻고자 하는 노력이 광범위하게 진행되고 있다.^{1,2} 하지만, 대부분의 고분자 블렌드는 고분자의 분자량이 크다는 특성 때문에 엔트로피에 의한 기여가 거의 없어 혼화성을 기대할 수 없게 되고 통상 거대상분리가 관찰된다.³ 특히 블렌드를 이루는 한 성분(고분자 A)이 이오노머인 경우 혼화성은 더욱 나빠져 이오노머의 농도가 매우 낮은 블렌드에서도 상분리가 일어난다. 예를 들어, 폴리스티렌(PS) 단일중합체를 술폰화된 PS(SPS) 이오노머와 블렌드할 경우, 술폰화 정도가 3 mol%만 되어도 블렌드의 혼화도는 없는 것으로 알려져 있다.^{4,5}

한편, 고분자 블렌드의 혼화도를 증진시키기 위하여 고분자 구조 내에 강력한 상호작용이 가능한 성분을 도입하고자 하는 다양한 노력이 시도되고 있으며, 이러한 노력이 혼화도 증진에 매우 효과적임이 알려져 있다.⁶ 이런 상호작용의 종류에는 수소결합과 이온-이온 상호작용이 가장 잘 알려져 있으며 그밖에 charge transfer complex와 이온-다이폴 상호작용 등이 알려져 있다.⁷⁻¹⁰ 따라서 고분자 구조에 이온이 도입됨에 따라 혼화성이 감소되는 이오노머를 포함한 블렌드의 경우, 이오노머가 아닌 다른 한 성분(고분자 B)을 이오노머와 상호작용이 가능한 고분자로 선택한다면 혼화도를 증진시킬 수 있다. Register 등은 PS에 수소결합과 같은 강력한 상호작용은 없으나 음의 interaction parameter (χ)를 가지는 poly(phenylene oxide) (PPO)와 Zn로 중화시킨 SPS 이오노머(ZnSPS)를 블렌드할 경우의 50/50 블렌드에서 술폰화도가 7.8 mol%인 ZnSPS를 사용해도 혼화성이 있음을 보고하였다.¹¹ 또한 Hsieh와 Peiffer는¹² PPO 이오노머와 PS 이오노머로 이루어진 블렌드의 경우 한 성분의 고분자만 이온화된 경우에 비해 혼화도가 증진됨을 보고하였으며, Pan 등은¹³ 카르복실화된 PPO와 술폰화된 PS의 블렌드의 경우 산이 각각 16.6 및 16.8 mol% 포함된 경우 전 조성에서 혼화성이 있으며 이들로부터 제조된 이오노머의 블렌드에서도 혼화도는 저하됨이 없이 그대로 유지된다고 보고하였다. 이들은 한 성분만 이오노머인 블렌드에 비해 두 성분 모두 이오노머로 구성된 블렌드에서 더

욱 넓은 범위의 혼화도가 관찰됨은 이온-이온 상호작용에 기인한다고 해석하였다.

하지만, 위에 제시된 연구결과에서 알 수 있듯이 이오노머를 포함하는 블렌드의 혼화도에 대한 연구는 그 대상이 PS/PPO 블렌드계로 극히 제한되어 있어, 고분자 블렌드에서 관찰이 가능한 여러 상호작용 중 가장 일반적인 형태인 수소결합이 이오노머를 포함하는 블렌드에서의 혼화도에 어떠한 영향을 미치는지를 다루고 있지 않다는 한계점을 가지고 있다. 본 연구에서는 수소결합을 한다고 알려져 있는 폴리비닐페놀(poly(4-vinyl phenol), (PVPh))과 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methyl methacrylate), (PMMA))를 선택하여 PVPh를 Li 금속이온으로 중화한 이오노머를 제조하고 이들을 PVPh 및 PMMA와 블렌드시 이오노머기가 블렌드의 혼화도에 미치는 영향을 연구하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에 사용된 고분자인 PVPh, PMMA 및 P(VPh-co-MMA)는 Aldrich사로부터 구입해 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, PVPh 이오노머 제조에 사용된 LiOH도 Aldrich사로부터 구입하여 정제하지 않고 그대로 사용하였다. Aldrich사에서 제공한 자료에 의하면 PVPh 및 PMMA의 분자량은 각각 20000과 120000 g/mol이며 시차열량주사기(DSC)로 측정한 유리전이온도(T_g)의 중간점이 각각 167과 105 °C였다. P(VPh-co-MMA)는 단량체의 조성비가 51:49로 구성된 랜덤공중합체로 측정된 T_g 는 127 °C였다.

이오노머의 제조. Li이온으로 중화된 PVPh 이오노머 제조를 위하여 먼저 10 wt% PVPh 메탄을 용액에 7 wt% LiOH 수용액을 서서히 첨가하면서 1 시간 동안 교반을 수행했다. 반응을 마친 이오노머중 중화도가 높은 경우 과량의 클로로포름에 침전시켜 얻었으며 중화도가 낮은 경우 회전증발기를 사용해 용매를 증발시켜 분말상태의 이오노머를 얻었다. 얻어진 분말은 150 °C 진공에서 3일간 건조하였다. P(VPh-co-MMA) 이오노머는 공중합체를 메탄올/THF (70/30 wt/wt%) 혼합액에 녹여 위와 동일한 방법으로 제조하였다. 제조된 이오노머의 중화도를

FTIR 흡수스펙트럼의 -OH bending band 피크로 분석한 결과, 첨가된 LiOH가 완전히 중화에 참여했음을 확인하였다.

블렌드의 제조. 모든 블렌드 시료는 아세톤을 용매로 용액 캐스팅법을 이용하여 제조하였으며 제조된 시편은 공기 중에서 6시간 건조 후 진공하 T_g 이상의 온도에서 1일간 건조하였다.

열적 성질. PVPh와 P(VPh-co-MMA) 이오노머 및 블렌드의 열적 성질을 조사하기 위하여 Du Pont사의 시차주사열량기 (DSC) TA2910을 사용하였다. 열이력을 배제하기 위하여 질소 분위기 하에서 약 7 mg 정도 시료를 상온에서 10 °C/min의 승온 속도로 230 °C까지 승온, 액체질소를 사용하여 급냉, 다시 10 °C/min의 속도로 승온하는 과정을 통해 T_g 를 측정하였다.

SAXS에 의한 미세구조 분석. PVPh 이오노머의 이온 클러스터 미세구조의 존재 여부를 소각X선산란장치 (SAXS)를 사용해 관찰하였다 파장이 1.54 Å, 출력이 8000 kW인 포항가속기센터의 SAXS를 사용하였으며, 시료당 노출시간은 20초였다.

모폴로지. 블렌드의 모폴로지를 CCD 사진기가 부착된 Nikon 광학현미경을 사용해 관찰하였다.

결과 및 고찰

PVPh계 이오노머의 열적 특징. PVPh가 용해된 메탄올 용액은 노란색을 띠고 있었으며 LiOH로 중화가 진행됨에 따라 진한 갈색으로 용액의 색깔이 변화하였다. 5~25 mol% Li이온 중화도를 가지는 PVPh 이오노머 (PVPh-Li)를 제조하였으며, 제조된 PVPh-Li의 T_g 를 DSC를 사용해 측정한 결과를 Figure 1에 제시하였다. Figure 1에 제시된 결과를 보면 Li의 중화도가 증가할수록 T_g 는 높아지고 T_g 가 관찰되는 온도 범위가 넓어짐을 알 수 있다. Li가 25 mol% 중화된 PVPh-Li25의 경우 뚜렷한 T_g 가 관찰되지 않았다. 하지만 Li 중화도 증가에 따라 이오노머의 T_g 는 증가하고 PVPh-Li20의 T_g 가 231 °C라는 상기 결과와 별도의 실험인 열중량분석기 (TGA)로 측정한 PVPh-Li25의 열분해 시작온도가 230 °C인 것을 함께 고려해 볼 때, PVPh-Li25에서 T_g 가 관찰되지 않은 이유는 이 물질의 T_g 가 열분해

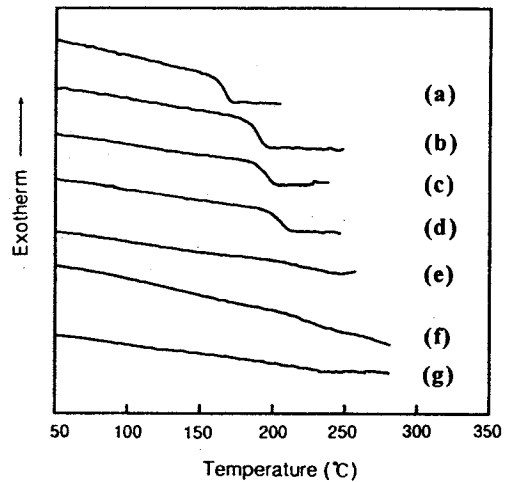


Figure 1. DSC thermograms for PVPh ionomers neutralized with Li^+ . (a) PVPh, (b) PVPh-Li5, (c) PVPh-Li7.5, (d) PVPh-Li10, (e) PVPh-Li15, (f) PVPh-Li20, and (g) PVPh-Li25. The numbers after PVPh-Li denote the mol% of Li ion.

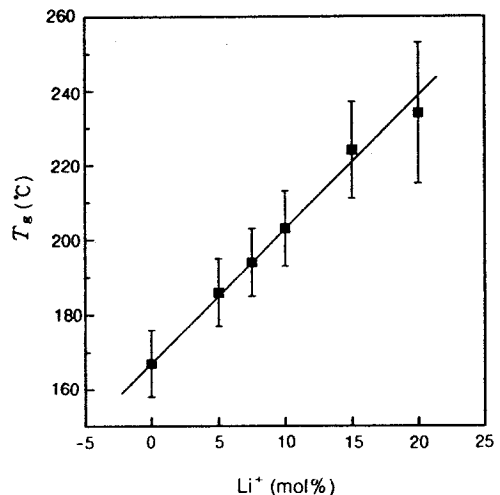


Figure 2. Summary of DSC results for PVPh-Li ionomers. T_g denotes the mid-point and bars represent the onset and end-point of each transition.

온도 이상인 것으로 생각된다.

Figure 1의 결과로부터 Li 중화도에 따른 T_g 증가를 플롯하여 Figure 2에 제시하였다. Figure 2를 보면 T_g 가 약 3.8 °C/Li mol%로 증가하고 있음을 알 수 있다. 이오노머의 경우 중화 이온 mol%당 T_g

증가는 단순히 수소결합의 영향이 있을 때 관찰되는 1 °C 증가보다 큰 값인 1~10 °C가 관찰되며,¹⁴ 주쇄의 유연성에 따라 그 정도가 달라지는 것으로 알려져 있다. 딱딱한 주쇄를 지닌 PPO 이오노머의 경우 mol%당 약 1 °C의 T_g 증가가¹⁵ polysulfone 이오노머의 경우 약 1.2 °C의 T_g 증가가 관찰되는 반면에,¹⁶ PPO 등에 비해 유연한 주쇄를 지니고 있으며 본 연구의 대상인 PVPh 이오노머와 그 구조가 유사한 poly(styrene-co-hydroxy styrene) (P(S-co-HS)) 이오노머의 경우 mol%당 3.2 °C의 T_g 증가가 관찰된다고 보고되었다.¹⁷ 본 연구의 결과 PVPh-Li 이오노머가 P(S-co-HS) 이오노머에 비해 높은 T_g 증가가 보이는 것은 주쇄의 유연성 증가에 기인한 것이라기 보다는 -OLi와 -OH사이의 강한 상호작용이 증가했기 때문인 것으로 생각된다. 즉 PVPh 이오노머의 경우 P(S-co-HS) 이오노머에는 존재하지 않는 중화되지 않은 -OH를 가지고 있으며 이들이 -OLi와 강한 상호작용을 함으로써 상대적으로 높은 T_g 증가가 관찰된 것으로 판단된다.

P(VPh-co-MMA) 공중합물을 Li로 중화시킨 후 DSC를 사용해 측정된 T_g 결과를 Figure 3에 제시하였다. Li 중화도가 7.5 mol%까지는 7.2 °C/Li mol%로 T_g 가 증가하며 그 이후에는 증가정도가 현격히 떨어짐을 볼 수 있다. PMMA가 49 mol% 포함된 공중합체 이오노모가 중화되지 않은 -OH 중 -OLi와 상호작용을 할 수 있는 -OH의 수가 산술적으로 반이 되었음에도 불구하고 순수 PVPh 이오노머에 비해 T_g 증가정도가 심한 이유는 -OH 대부분이 PMMA의 카르보닐기와 분자간 수소결합을 하게 되어 결과적으로 -OLi가 -OH와 결합되지 않은, 자유로운 상태가 되는, 즉 분자의 움직임이 유연해져 -OLi 끼리의 회합이 상대적으로 증가했기 때문인 것으로 생각된다. 참고로 Li와 Brisson은 PVPh의 경우 분자간 수소결합, 분자내 수소결합 및 자유 -OH의 비율이 각각 0.70 및 40%임에 비해 55/45PVPh/PMMA 블렌드의 경우 그 값이 45, 60 및 4%임을 보고하였다.¹⁸ 이들의 결과를 공중합에 직접 적용할 수는 없으나 그 경향은 달라지지 않는다고 가정한다면 위의 제시한 설명이 매우 타당하다고 생각되나, 향후 이를 입증키 위한 정량적 연구가 수행되어야 한다.

SAXS에 의한 미세구조 분석. Figure 4는

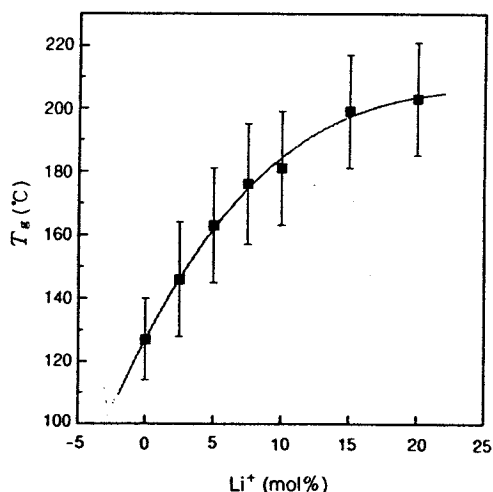


Figure 3. Summary of DSC results for P(VPh-co-MMA)-Li ionomers.

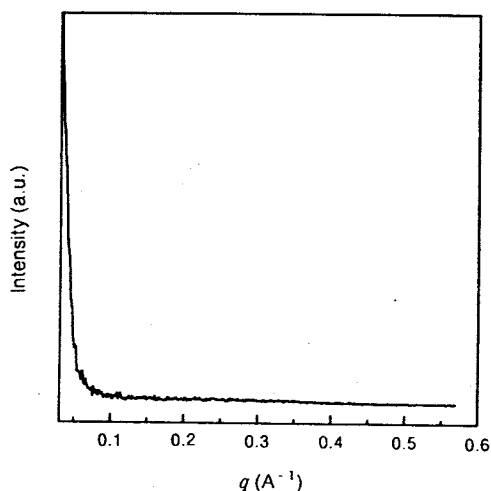


Figure 4. SAXS profile for PVPh-Li5.

PVPh-Li5의 SAXS 실험 결과를 보여주고 있다. 전형적인 이오노머의 경우 중화도가 10 mol% 미만의 경우 20~80 Å 크기 (산란벡터 $q=0.30\sim0.08\text{ Å}^{-1}$)의 이온 클러스터가 존재하는 것으로 보고되고 있다.^{19,20} 하지만, 본 실험에서는 Figure 4에 제시된 결과처럼 이온 클러스터에 해당하는 뚜렷한 피크가 관찰되지 않았으며, 중화도가 높은 시편뿐 아니라 모든 시편에서도 이온 클러스터의 존재가 확인되지 않았다. 이렇게 이온 클러스터가 존재하지 않은 이유는 PVPh

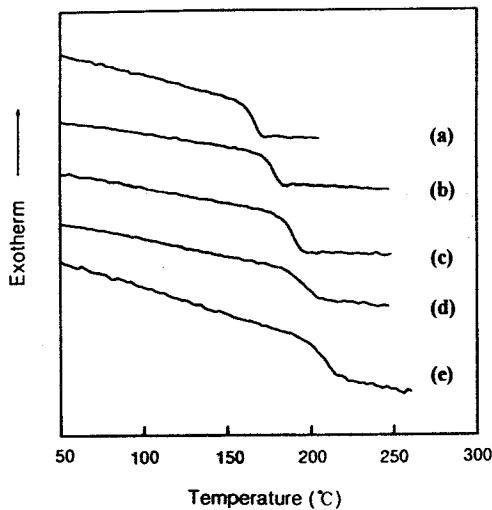


Figure 5. DSC thermograms of the blend of PVPh with PVPh-Li. (a) PVPh, (b) 50/50 PVPh/PVPh-Li5, (c) PVPh-Li5, (d) 50/50 PVPh/PVPh-Li10, and (e) PVPh-Li10.

이오노머의 경우 전술한 바와 같이 -OH의 존재가 -OLi 클러스터의 형성을 방해했기 때문인 것으로 생각된다. 참고로 Gronowski 등은²¹ Cs으로 중화된 PMMA 이오노머의 경우 이온간의 상호작용이 너무 약해 클러스터 형성이 관찰되지 않음을 보고하였고, Lee 등은¹⁵ 강직한 주쇄를 가지는 PPO 이오노머의 경우에 이온회합의 장애로 인해 클러스터 형성이 관찰되지 않음을 보고하였다.

PVPh-Li 이오노머와 PVPh 블렌드의 혼화도. Figure 5는 PVPh-Li10/PVPh 50/50 블렌드의 DSC 결과를 보여주고 있다. Li가 10 mol% 중화된 이오노머와 순수 PVPh의 블렌드 시편을 육안으로 관찰시 투명하며 DSC에서 단일 T_g 가 발견되는 것으로 보아 Li중화도 10 mol%까지는 혼화도가 있는 것으로 결론 내릴 수 있다. 이러한 결과를 앞서 이야기한 3 mol%만 중화되어도 상분리가 관찰되는 PS/SPS 이오노머 블렌드와 비교할 때, 이처럼 높은 중화도에서도 혼화성이 관찰됨은 -OH와 -OLi 사이에 강한 상호작용이 작용하기 때문인 것으로 생각된다.

PVPh-Li 이오노머와 PMMA 블렌드의 혼화도. PVPh와 PMMA는 수소결합 때문에 거의 전 조성에서 혼화성을 가지는 것으로 알려져 있다. 앞서 이야

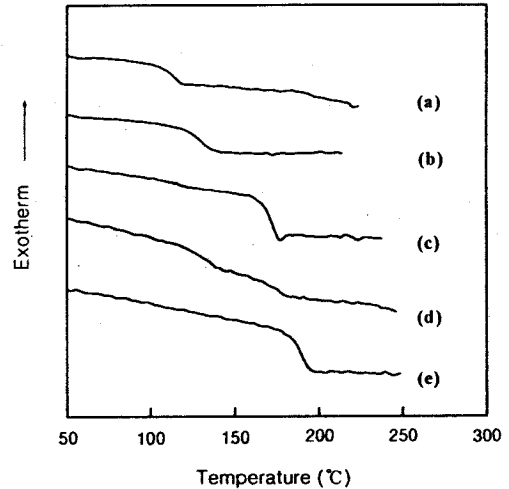


Figure 6. DSC thermograms for the blends of PMMA with PVPh-Li. (a) PMMA, (b) 50/50 PVPh/PMMA, (c) PVPh, (d) 50/50 PVPh-Li5/PMMA, and (e) PVPh-Li5.

기한 바와 같이 Li와 Brisson은 PVPh의 경우 분자간 수소결합은 거의 없는 반면 자유 -OH가 40%를 차지하고 있고 55/45 PVPh/PMMA 블렌드의 경우 분자내 수소결합은 크게 변하지 않으나 자유 -OH는 급격히 감소해 4%만 존재하며 감소한 만큼의 자유 -OH가 분자간 수소결합으로 변환되어 혼화성이 얻어진다고 보고하였다.¹⁸ 이들의 결과를 본 연구에 적용하여 Li으로 중화된 PVPh와 PMMA의 블렌드에서 Li 중화가 PVPh와 PMMA사이의 수소결합에는 큰 영향을 미치지 않는다고 가정할 때, 중화된 PVPh의 -OH와 PMMA의 -C=O 사이의 분자간 수소결합은 -OLi와 -C=O 사이의 분자간 이온-다이폴 결합으로 바뀌게 된다. -OLi와 -C=O 사이의 상호작용인 이온-다이폴 상호작용이 -OH와 -C=O 사이의 수소결합에 비해 약하다면 혼화도는 그대로 유지될 것이다. 반면에, Li 중화에 의해 생성된 -OLi와 -OH 사이의 상호작용이 -OLi와 -C=O 사이의 상호작용에 비해 더욱 강하다면 혼화도는 감소하게 된다. Figure 6과 7에 제시된 5 mol% 중화된 PVPh와 이오노머와 PMMA와의 블렌드에 대한 실험결과는 후자의 경우가 타당함을 보여주고 있다. DSC 실험 결과 50/50 블렌드에서 두 개의 T_g 가 관찰되며 광학현미경 관찰시 스피노달 형태의 상분리구

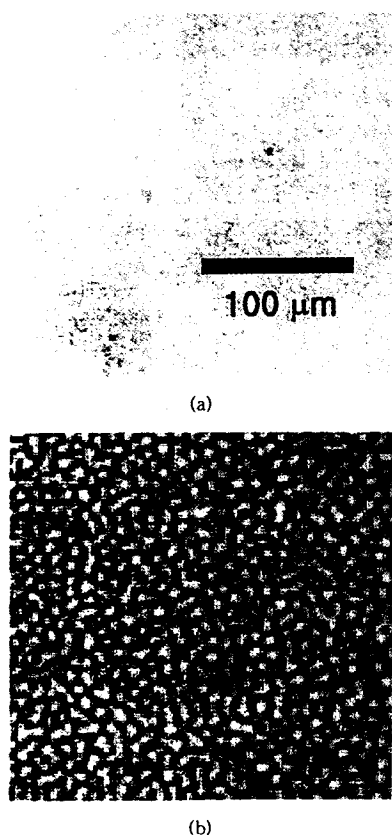


Figure 7. Optical microographies of 50/50 blends of (a) PVPh/PMMA and (b) PVPh-Li5/PMMA.

조를 뚜렷히 관찰할 수 있었다. 이로부터 수소결합으로 인해 혼화성이 있는 블렌드라 하더라도 한 성분을 이오노머로 변환할 경우 중화에 의해 강력한 분자간 이온-다이폴 상호작용이 생성되지 않는 한 혼화도가 감소하고 아주 낮은 정도만 이오노머를 변환하여도 거대 상분리가 일어난다는 결론을 내릴 수 있다.

P(VPh-co-MMA) 이오노머와 PMMA 블렌드의 혼화도. 앞에서 P(VPh-co-MMA) 이오노머의 Li mol%당 T_g 증가가 PVPh 이오노머에 비해 현격히 크며 그 이유는 PMMA가 존재하면 -OH와 -OLi 사이의 회합을 감소시키기 때문임을 밝혔다. 이러한 논의가 타당하다면 PMMA에 PVPh 이오노머 대신 P(VPh-co-MMA) 이오노머를 블렌드할 경우 -OLi와 회합할 수 있는 -OH수가 감소하며 동시에 -OH와 수소결합을 할 수 있는 PMMA 반복단위가 증가

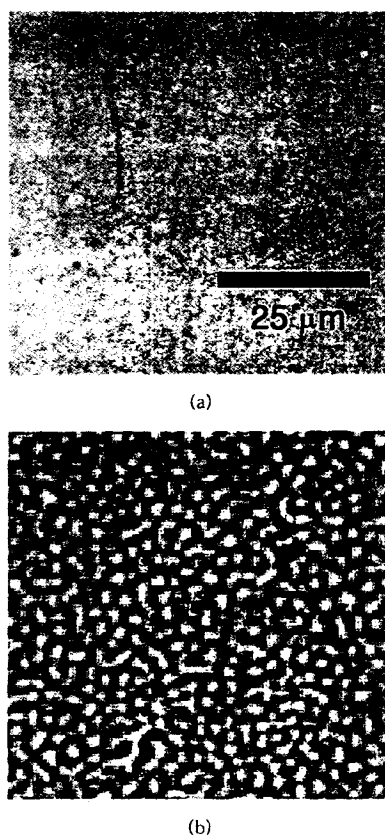


Figure 8. Optical microographies of 50/50 blends of (a) P(VPh-co-MMA)-Li5/PMMA and (b) P(VPh-co-MMA)-Li10/PMMA.

해 혼화성이 증대될 것으로 예상된다. Figure 8에 5와 10 mol%로 중화된 P(VPh-co-MMA) 이오노머와 PMMA의 50/50 블렌드의 상분리 현상을 관찰한 실험결과를 제시하였다. 5 mol% 중화된 이오노머와의 블렌드 (Figure 8(a))에서는 상분리를 관찰할 수 없었으나, 10 mol% 중화된 이오노머와의 블렌드 (Figure 8(b))에서는 거대 상분리가 관찰되며 상분리가 관찰되면 상분리된 정도가 Figure 7(b)에 제시된 PVPh 이오노머와의 블렌드에 비해 상대적으로 적어 혼화성이 증대되었다는 결론을 내릴 수 있어, 위에 제시한 설명이 타당함을 알 수 있다.

결 론

고분자 블렌드에서 한 성분이 이오노머인 경우 혼화성이 급격히 저하되는 것으로 알려져 있다. 따라서, 이오노머를 포함하는 블렌드에서 이오노머와 상호작용이 가능한 성분을 도입해 상용성을 증진시키고자 하는 노력이 많이 시도되고 있다. 하지만 지금까지 문헌에 발표된 연구결과들은 PS/PPO 블렌드계로 연구대상이 제한되어 있었다. 본 연구에서는 PS/PPO에 비해 강한 상호작용인 수소결합이 가능한 PVPh/PMMA 블렌드를 선택해 PVPh를 이오노머로 변화시킨 후, PVPh 이오노머와 PVPh 및 PMMA 블렌드에서 이오노머의 존재가 혼화도에 미치는 영향에 관해 연구를 수행하였으며 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

먼저, PVPh를 LiOH를 사용해 중화시킨 PVPh-Li 이오노머의 경우 중화 Li 몰당 3.8 °C의 T_g 증가가 관찰되었으며 이와 같은 높은 T_g 증가는 중화되지 않은 -OH가 -OLi와 강한 상호작용을 하기 때문인 것으로 판단된다.

PVPh-Li를 PVPh와 블렌드 (Figure 8(b))하면 50/50 블렌드의 경우 중화도가 10 mol%된 이오노머와의 블렌드에서 혼화성이 있는 반면에 PMMA와의 50/50 블렌드의 경우 중화도가 5 mol%인 이오노머와의 블렌드에서 거대 상분리가 관찰되었다. 이와 같은 결과는 PVPh의 -OH와 이오노머의 -OLi 사이의 상호작용이 PMMA의 C=O와 이오노머의 -OLi 사이의 상호작용에 비해 강하기 때문인 것으로 생각되며, 이로부터 수소결합이 존재하는 상용성 블렌드의 경우 강력한 분자간 이온-다이폴 상호작용이 생기지 않는 한 아주 낮은 정도의 이오노머로의 변환에 의해서도 혼화도가 급격히 감소함을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(97-05-02-03-01-3)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends", Academic Press, New York, 1978.
2. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1979.
3. L. A. Utracki, "Polymer Alloy and Blends", Carl Hanser Verlag, Munich, 1989.
4. A. Eisenberg, *Annu. Rep. Res. Pet. Res. Fund*, **35**, 16 (1991).
5. M. Hara, M. Bellinger, and J. A. Sauer, *J. Polym. Int.*, **26**, 137 (1992).
6. M. M. Coleman, J. F. Graf, and P. J. Painter, "Specific Interaction and the Miscibility of Polymer Blends", Technology Publishing, Lancaster, PA, 1991.
7. A. Eisenberg, P. Smith, and Z. -L. Zhou, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 1117 (1982).
8. A. Molnár and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **25**, 5774 (1992).
9. X. Lu and R. A. Weiss, *Macromolecules*, **24**, 4381 (1991).
10. E. P. Douglas, K. Sakurai, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **24**, 6776 (1991).
11. R. A. Register and T. R. Bell, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.*, **30**, 569 (1992).
12. D. T. Hsieh and D. G. Peiffer, *Polymer*, **33**, 1210 (1992).
13. Y. Pan, Y. Huang, B. Liao, M. Chen, G. Cong, and L. M. Leung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 343 (1997).
14. C. G. Bazuin and A. Eisenberg, *J. Chem. Ed.*, **58**, 938 (1981).
15. Y. K. Lee and C. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **20**, 191 (1996).
16. A. Noshay and L. M. Robeson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1885 (1976).
17. S. -D. Class and A. Eisenberg, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.*, **24**, 2743 (1986).
18. D. Li and J. Brisson, *Macromolecules*, **30**, 8425 (1997).
19. A. Eisenberg, *Macromolecules*, **3**, 147 (1970).
20. F. C. Wilson, R. Longworth, and D. J. Vaughan, *Polym. Prepr.*, **9**, 505 (1968).
21. A. A. Gronowski, M. Jiang, H. L. Yeager, G. Wu, and A. Eisenberg, *J. Membr. Sci.*, **82**, 83 (1993).