SEBS 공중합체를 이용한 선형 PPS/PET 블렌드의 상용화

김성기 · 홍인권* · 이상목*[†]

SK케미칼 화학연구소, *단국대학교 화학공학과

(2013년 2월 13일 접수, 2013년 4월 10일 수정, 2013년 4월 12일 채택)

Compatibilization of Linear PPS/PET Blends with SEBS Copolymers

Sungki Kim, In-Kwon Hong*, and Sangmook Lee*[†]

SK Chemicals R&D Center, 686, Sampyeong-dong, Bundang-gu, Songnam-si, Gyeonggi-do 463-400, Korea

*Division of Chemical Engineering, Dankook University, 126, Jukjeon-dong, Suji-gu, Gyeonggi-do 448-701, Korea

(Received February 13, 2013; Revised April 10, 2013; Accepted April 12, 2013)

초록: 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌(SEBS) 블록공중합체를 이용하여 선형의 폴리페닐렌설파이드(PPS)와 상용 폴리에틸렌테레프탈레이트 블렌드(PET)의 상용화를 하고자 하였다. 머독 혼련 스크류가 장착된 단축 압출기를 통하여 제조한 블렌드를 성형하여 그 특성들을 살펴보았다. 네 개의 각기 다른 PPS/PET 조성에 대하여 블렌드 수지를 제조한 후 열적, 유변학적, 기계적 특성을 측정하고 모폴로지를 관찰하였다. 평가한 결과 비혼화성계로서 심각한 물성 저하를 관찰할 수 있었다. 이 중 시장성과 경제성을 고려하여 PPS/PET(40/60)을 기초블렌드 조성으로 선정하고 상용화제로서 SEBS를 첨가하여 제조한 삼원블렌드의 물성을 측정한 결과 기초블렌드의 기계적 물성이 개선되었고 모폴로지 관찰결과 PPS 분산상 크기가 감소함을 보인 바 SEBS가 선형 PPS/PET 블렌드의 상용성을 향상시켰기 때문이라 사료된다.

Abstract: The effect of styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) on the blend of polyphenylene sulfide (PPS) and polyethylene terephthalate (PET) was investigated. The blends were extruded by a single screw extruder equipped with a Maddock mixing screw, and their molded properties were examined. After the binary blends were prepared on the whole compositions of PPS/PET (80/20, 60/40, 40/60, 20/80), the thermal, rheological, mechanical properties and morphology of the blends were analyzed. The results showed the significant decline in the properties of the blends owing to the incompatibility between PPS and PET phases. As a basic blend composition, the PPS/PET (40/60) blend was selected by considering cost efficiency. To this basic blend, SEBS was added as a compatibilizer. With increasing SEBS addition, the mechanical properties were improved. From the domain size reduction observed in morphology, it might be due to the enhancement of compatibility between linear PPS and PET phases by addition of SEBS.

Keywords: polyphenylene sulfide, polyethylene terephthalate, SEBS, compatibilization, blends.

서 론

Polyphenylene sulfide(PPS)는 물성들의 뛰어난 조합을 갖는 엔지니어링 플라스틱이다. 이러한 물성 들은 내열성, 내약품성, 정교한 성형성, 치수안정성, 우수한 전기적 특성, 난연성, 우수한 강도, 내크리프성, 다양한 충전제 및 강화제에 대한 친화성, 그리고 용이한 가공성 등이다. 그러나 비용이 다소 비싸고 적용 분야가 제한되어 있다는 단점 또한 가지고 있다. 고분자 블렌딩은 개선된 물성/비용 비를 갖는 재료를 개발하는데 강력한 도구를 제공하나 대부분 고분자들은 비혼

화성이므로 최대한의 효과를 얻기 위해 이의 상용화가 필요하다. 고분자 블렌드의 상용화에 대한 몇 가지 뛰어난 사례가 있으나¹⁻⁹ PPS 블렌드의 상용화에 대한 연구는 실로 부족한 실정이다.

1973년 말 PPS의 상업화가 시작된 이래 생산 라인은 급격히 확장되었다. 액상 슬러리 코팅 용도로 저분자량의 분말제품이 사용되었고 분말코팅, 콤팩운딩, 압축성형, 사출성형 재료로 고분자량 제품이 비강화 또는 유리섬유 강화 형태로 사용되었다. 비강화제품은 곧 시장에서 사라지고 탄소섬유 강화, 유리섬유 강화, 금속분말로 충전된 사출성형용 콤팩운딩 등 새로운 분말 형태가 성공적으로 상업화되었다. 최근 중합과 콤팩운딩의 발전으로 주문형 수지 및 콤팩운딩 영역에서 PPS 상품군이 빠르게 확장되고 있다. 특히 비용절감, 전자기

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: s_mlee@naver.com

기 encapsulation, 마이크로웨이브 오븐 조리기구, thick-walled 기계적 부품, 높은 내아크, 높은 모듈러스, 내마찰 용도, 그리고 금속화 등을 위해 설계된 콤파운드는 현재 상업적으로 가능하거나 거의 개발완료 단계에 와 있다.

최근에는 수 많은 다성분 엔지니어링 폴리머 계(즉, 알로이 및 블렌드)가 상업화 되었으며 PPS와 polyphenylene, polyamide, polysulfone, polyimide, polyester, polycarbonate, elastomer의 블렌드에 대한 많은 특허가 출원되었고 많은 연구활동이 진행되고 있다.¹⁰⁻¹⁴ 이에 본 연구에서는 품질은 우수하나 상대적으로 고가인 선형 PPS의 시장성을 확장시키고자 가격 경쟁력이 있는 polyethylene terephthalate(PET)와의 블렌딩 및 이의 상용화를 통하여 품질저하를 최소화하는 동시에 가격을 최대한 낮추고 물성/비용 비를 극대화하여 용도 및 시장을 개발하고자 한다. 이를 위해 상용화제로서 PPS와 친화성 있고¹⁵ PET와 친화성이¹⁶ 각각 있는 것으로 판단되는 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌(SEBS)을 선정하였다.

실 험

원료. Polyphenylene sulfide(PPS)는 미국 Celanese사 제품으로 첨가제가 거의 없는 등급을 사용하였고 polyethylene terephthalate(PET)는 SK케미칼(주)의 단일중합체인 SKYPET BB 등급을 사용하였다. 상용화제로는 스티렌계 블록 공중합체인 Shell사의 styrene-ethylene/butylene-styrene(SEBS) Kraton G1652를 사용하였다. 원료특성은 Table 1에 요약하였고 분자구조는 Scheme 1에 나타내었다. 모든 원료는 실험 전에 충분히 건조한 후 사용하였다. 특히, 수분율이 높을 경우에는 가공 시 PET의 가수분해에 의한 열화를 초래하여 심각한 물성의 저하를 가져오기 때문이다.

블렌드의 제조. PPS와 PET의 기본적인 상용성과 물성을 조사하기 위하여 네 개의 각기 다른 PPS/PET 조성에 대해 이원블렌드를 제조하였다. PPS와 PET 펠렛을 건식혼합한 후 단축압출기(Haake Rheocord 9000)에 투입하였고 strand die를 사용하여 압출하였다. 압출한 strand는 수조를 통과하여 급랭하고 이를 펠레타이징하여 블렌드 펠렛을 제조하였다. 이때 장착한 단축 스크류는 $D=19$ mm, $L/D=25$, 압축비 3:1이었고 mixing 효율을 높이기 위하여 maddock mixing zone이 있는 것을 사용하였다. 블렌드 조성은 PPS/PET: 80/20, 60/

Scheme 1. Structures of materials used in this study.

40, 40/60, 20/80이었다. 가공온도는 공급부 290 °C/용융부 300 °C/계량부 300 °C로 하였고 회전속도는 100 rpm으로 하였다. 또한 상용화제로서 SEBS의 영향을 조사하기 위하여 PPS/PET(40/60)에 대해 SEBS 0~5 phr를 첨가하여 삼원블렌드를 제조하였다.

시험편의 제조. 블렌드의 인장 시험편, 충격 시험편은 압축 성형기(Carver laboratory press)를 이용하여 블렌드 수지 펠렛을 295 °C에서 3분간 유지하여 완전히 용융시켜 제조하였고 이를 대류식 오븐에서 150 °C, 1시간 동안 열처리시킨 후 사용하였다.

열적 특성. 시차주사열량계 (DSC, TA instrument model 2910)를 이용하여 T_g 변화에 따른 PPS/PET 블렌드 수지의 상용성 변화 및 결정화 거동 등을 조사하였다. 건조된 시료를 10 °C/min로 300 °C까지 승온한 후 10 °C/min로 냉각하거나 액체질소를 이용하여 급랭한 후 다시 10 °C/min로 300 °C까지 승온하였다.

유변학적 거동. PPS와 PET 각각 단독 수지의 유변학적 거동을 25 mm 직경의 평행 plate가 장착된 advanced rheometric expansion system(ARES, TA instrument)을 이용하여 복소점도를 측정하였다. 주파수 범위는 1, 10, 100 rad/sec 세 조건에서 하였고, 변형률은 10%, plate gap은 1.2 mm였으며 2 °C/min의 속도로 승온하면서 실험하였다. 측정은 열분해를 방지하기 위해서 질소 분위기에서 수행하였다.

기계적 특성. 인장 특성은 만능시험기(lloyd instrument, LR5K plus)를 사용하여 측정하였다. Gauge length는 25.4 mm였고 crosshead speed는 50 mm/min였다. 충격강도는 아이조드 충격시험기(ceast model 6545)를 이용하였는데 ASTM D256에 따라 2.54 mm(0.1 inch) notch를 만들어서 실험하였고 편차를 고려해 여러 번 측정하여 평균을 내었다.

모폴로지. 주사전자현미경(SEM, Hitachi Model S-2200C)을 사용하여 모폴로지를 관찰하였다. 이를 위한 시험편은 충

Table 1. Characteristics of Materials

Material	Maker and grade	Type	m.p. (°C)	s.g.
PPS	Celanese	Linear type	282	1.34
PET	SK chemicals SKYPET BB	Homopolymer	255	1.40
SEBS	Shell Kraton G1652	Triblock copolymer	-	0.91

격강도 실험 후 파단된 시편을 이용하였다. 모든 시험편은 단면을 gold coating하여 사용하였다.

결과 및 토론

열적 특성. Figure 1은 1st scan한 블렌드 샘플 들을 액체 질소를 이용하여 급랭한 후 rescan한 결과이며 이를 Table 2에 요약하였다. PPS의 T_g 는 거의 변화가 없는 반면에 PET의 T_g 는 PET 함량 증가에 따라 증가하였다. 일반적으로 두 T_g 가 접근하는 경우에는 어느 정도 혼화성이 있다고 말할 수 있으나 이 정도 차이는 용융혼합 방법에 따른 분산도 항상 만으로도 설명되기 때문에 PPS와 PET 사이에는 거의 혼화성이 없다고 사료된다. 특히 PET40 부근에서 두 개의 T_g 차이가 최대였다. 이는 PPS와 PET간의 혼화성이 제일 좋지 않은 부분으로 고분자의 occupied volume이 극대화되어 밀도가 감소하고 가공 시 불량한 용융 강도와 die swell로 인해 압출이 쉽지 않거나 사출 시에는 노즐 부분에서 끊어지거나 박리가 일어나 사출이 거의 불가능하게 되는 문제를 야기할 수 있다.

SEBS 첨가에 따른 열적거동을 관찰하기 위하여 1st scan한 PET60/SEBS 블렌드를 급랭한 후 다시 재승온하였는데 명확한 두 개의 T_g 를 보이는 바 이를 SEBS 첨가량에 대해 Figure 2에 도시하였다. SEBS 첨가량이 증가함에 따라 1 phr

의 경우를 제외하고는 PET 상의 T_g 가 77에서 79°C로 약 2°C 증가하는 것을 관찰할 수 있었고 PPS 상의 T_g 는 거의 변화가 없었다. 두 개의 T_g 의 차이가 작을수록 상용성이 크다고 판단할 수 있는 바 전체적으로 SEBS 첨가에 따라 부분상용성을 보이는 것으로 사료된다.

PET60에 SEBS를 첨가함에 따른 결정화 거동을 Figure 3에 도시하였다. 결정화는 전반적으로 SEBS 첨가에 따라 지연되는 것을 볼 수 있었는데 이는 SEBS가 기핵제 역할을 하지는 않고 기존의 PPS나 PET와의 상호작용에 의해 결정화를 조금 방해하는 것으로 판단된다. 결정화 온도의 변화 및 결정화 에너지는 Figure 4에 나타내었는데 PPS 상에 해당하는 결정화 온도는 SEBS가 첨가됨에 따라 238에서 231°C 부근으로 조금 감소(최대 6.5°C)하는 반면에 PET 상의 경우는 205에서 189°C 부근으로 큰 감소(최대 16.3°C)를 보였다. 결정화 에너지 또한 PET 상 쪽이 커다란 감소를 보였다. 이는 SEBS의 작용이 PET에 더 크게 미쳐서 PET의 결정화를 지연시키거나 결정화 자체를 방해하기 때문으로 사료된다. PET 상의 결정화 에너지를 PPS 상의 결정화 에너지로 나눈 비율

Figure 1. Dynamic DSC curves of PPS/PET blends (a); their enlargement near the T_g s (b).

Table 2. Glass Transition Temperatures of PPS/PET Blends

Code	PET (wt%)	$T_{g,PET}$ (°C)	$T_{g,PPS}$ (°C)
PPS	0	-	90.0
PET20	20	75.0	90.5
PET40	40	76.0	91.5
PET60	60	77.7	90.4
PET80	80	79.5	91.6
PET	100	74.7	-

Figure 2. T_g and difference of T_g s of PET60 blends.

Figure 3. Crystallization of PET60 blends at various SEBS content.

Figure 4. T_c and crystallization enthalpy ratio of PET60 blends.

은 SEBS 첨가량이 증가함에 따라 PET 상의 결정화 에너지 감소로 인하여 감소하는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 블렌드에 상용화제를 첨가하면 상용화제가 블렌드의 주성분간의 계면 장력을 낮춰서 도메인 크기를 감소시키고 계면 접착력을 향상시키는 작용을 한다. 또한 이 과정에서 도메인의 분산과 분포도 좋아져서 물성의 편차가 줄어들고 장기적으로 사용하거나 후가공 시에도 합체 등으로 인한 상분리를 방지할 수 있고 기계적 물성도 증가하게 된다. 그러나 본 연구에서는 SEBS의 첨가로 인해 기계적 물성에 기여하는 결정화도가 감소하였다. 따라서 최종물성은 이 같은 긍정적인 면과 부정적인 면의 경쟁관계에서 결정될 것으로 보이며 용도 및 목적에 따라 적절한 SEBS와 함량을 선정해야 할 것으로 판단된다.

유변학적 거동. PPS와 PET는 큰 용융온도의 차이로 인한 가공온도 및 점도차이로 인하여 블렌드를 제조하기 쉽지 않기 때문에 최적 가공조건을 찾는 것이 매우 중요하다. Figure 5에 PPS와 PET의 온도에 따른 복소점도 및 점도비를 세가지 전단속도에 대하여 도시하였다. 측정된 모든 온도 범위에서 PPS는 PET에 비해 최소 네 배 이상의 점도를 보였다. PPS의 경우 280 °C 부근에서 전단속도 1 rad/sec일 때 약 30000 Pa-s의 높은 점도를 보이다가 급격히 감소하여 290 °C 부근에서 최하 값을 나타냈는데 이는 미용융 부분이 녹는 과정으로 자연스러운 현상으로 판단되며 이 후 온도가 상승함에 따라 다시 점도가 서서히 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 온도 상승에 따른 점도의 상승은 전단속도 증가에 따라 점도 감소로 바뀌었는데 이는 고분자의 전단박화(shear thinning) 현상이 지배적이 되었기 때문으로 생각된다. PET도 PPS의 경우와 비슷한 점도 거동을 보였으며 PPS에 비해 낮은 용융온도로 인해 290 °C 이하에서의 점도 상승은 보이지 않았다. 점도비는 전체적으로 290 °C 이하에서 PPS의 미용융 효과로 큰 값을 가지다가 PPS의 마지막 trace까지 용융된 후에는 4~7 정도의 값을 보였는데 290 °C 이후부터는 서서히

Figure 5. Complex viscosity of PPS and PET, and the viscosity ratio.

증가함을 볼 수 있었다. Wu가¹⁷ 제안한 경험식을 따라 점도비가 1인 지점을 찾으려고 했으나 본 실험의 경우는 두 고분자간에 점도차가 현격하고 온도 및 전단속도에 따른 점도 거동이 유사하여 교차점을 발견할 수가 없었다. 다만 측정범위 내에서 점도비가 1에 가장 근접한 조건을 찾아보면 290 °C, 100 rad/sec로 점도비는 약 4였고 식 (1)에 따른 capillary number는 $4 \times 4^{0.84} = 12.8$ 이었다.

$$Ca = \eta_c \cdot \dot{\gamma} R / s = 4(\eta_d / \eta_c)^k \quad (1)$$

따라서 본 연구에서의 PPS/PET의 최적 가공 조건은 290 °C, 100 rpm 이상인 것으로 사료된다.

기계적 물성. PPS/PET 이원블렌드의 인장강도를 Figure 6에 도시하였다. 실선은 additive rule 식 (2)를 의미한다.

$$\sigma_{blend} = w_1 \sigma_1 + w_2 \sigma_2 \quad (2)$$

PPS 단독은 약 64 MPa의 인장강도를 보이다가 PET 함량이 증가함에 따라 PET20을 제외하고는 급격히 감소하여 직선 아래로 떨어졌다. 일반적으로 비혼화성 블렌드의 경우에는 additive rule 직선의 아래에 물성 값들이 위치하는 경우가 대부분이므로 이번 UTM 결과에서도 비혼화성으로 판정할 수 있다. 그러나 PET20의 인장강도는 직선 위쪽에 위치하였는데 이는 PET가 PPS 결정화의 핵제 역할을 해서 PPS의 결정화도가 향상되었기 때문이라 생각한다. 여기에 PPS와 PET 간의 계면장력을 낮춰서 상호작용을 증가시키고자 SEBS를 첨가한 결과 첨가량에 따라 인장강도가 증가하는 것을 볼 수 있었다.

블렌드의 notched Izod 충격강도를 Figure 7에 나타내었다. 충격강도 역시 뚜렷한 비혼화성 거동을 보여주었는데 모든 블렌드의 값이 additive rule 선 아래에 위치하였다. 전반적인

Figure 6. Effect of SEBS on the tensile strength of PPS/PET blends.

Figure 7. Effect of SEBS on the impact strength of PPS/PET blends.

경향은 PET20만을 제외하고는 인장에너지와 유사하였으며 역시 다른 측정결과 등과 마찬가지로 블렌드로 인해 현저한 물성 저하를 초래하였다. SEBS를 첨가할수록 충격강도가 향상되는 것을 볼 수 있었고 약 4 phr 정도 첨가해야 이론값인 25.8 J/m를 넘는 것을 알 수 있었다. 기본적으로 elastomer를 첨가한 영향을 크게 받은 것으로 보인다.

모폴로지. PPS/PET 이원블렌드의 모폴로지를 Figure 8에 도시하였다. 전반적으로 분산과 분포 모두 좋지 않았는데 그 중에서도 PET40과 PET60의 경우 현저하였다. 도메인 크기는 PET60의 경우가 최대로 PET 매트릭스내의 PPS 도메인을 뚜렷하게 볼 수 있다. PET 함량이 증가하면서 도메인 크기도 함께 커졌는데 PET 함량이 60 wt% 이상에서는 상전이가 되어 PPS 도메인의 크기가 줄어드는 것을 볼 수 있었고 도메인 크기의 평균값을 Figure 9에 도시하였다. 일반적으로 블렌드 성분 상호간에 상호작용이 강할수록 도메인 크기는 줄어들고 분포도 좋아지게 되는데 도메인과 매트릭스의 계면

Figure 8. SEM photographs of impact fractured surface of PPS/PET binary blends (×3000).

Figure 9. Effect of SEBS on the domain size of PPS/PET blends.

이 깨끗하고 선명하며 interphase를 형성하지 않고 거의 완전히 분리된 것으로 보이는 바 외부의 스트레스나 충격이 왔을 때 매트릭스가 도메인으로 이를 전달하지 못하여 자체적으로 흡수함으로써 기계적 물성의 저하를 나타낸 것으로 판단된다. PET20의 경우는 비록 비혼화성이라고는 하지만 도메인 크기 (0.3~2 μm)가 상용화된 블렌드에 근접하고 분포 및 분산도 상대적으로 나쁘지 않아 다른 조성들에 비해 양호한 인장물성을 보였다고 사료된다. 혼화성이 가장 불량한 PET60에 SEBS를 첨가한 블렌드의 모폴로지를 Figure 10에 도시하였다. SEBS의 첨가량이 증가함에 따라 도메인의 분산이 점점 개선되어 2 phr 이상 첨가 시에는 큰 도메인은 거의 찾아보기 힘

Figure 10. SEM photographs of impact fractured surface of PET60 blends at various SEBS content ($\times 3000$).

들며 $1\mu\text{m}$ 미만의 도메인이 많이 눈에 띄고 가장 큰 것도 약 $2\mu\text{m}$ 미만으로 보였다. 도메인이 작을수록 기계적 물성이 향상되고 계면접착력이 좋아지는 것이 일반적인 경향으로 본 실험에서 인장강도 등의 기계적 물성의 개선을 잘 설명해 주고 있다. SEBS 첨가량에 따른 기계적 물성과 도메인 크기의 상관관계를 Figures 6, 7, 9에서 유추할 수 있으며 SEBS 2 phr 이후에는 도메인 크기가 완만히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이상의 결과로 실험된 모든 조성에서 비혼화성인 PPS/PET 블렌드에 상용화제로 SEBS를 첨가하면 PPS상과 PET상간의 상호작용이 증가되고 계면장력이 낮아지며 이에 따라 계면접착력이 향상되어 상업적으로 의미있는 블렌드를 제조할 수 있다고 생각된다. 또한 이를 통해 분산이나 분포가 개선될 뿐 아니라 상이 안정화되어 후가공 시 박리 등 성형불량이나 도메인의 합체 등으로 인한 상분리 등을 개선할 수 있을 것이라고 판단된다.

결론

본 실험에서의 PPS와 PET의 블렌드 제조 시 최적 가공조건은 ARES를 이용하여 세 가지 전단속도에서 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온하면서 측정한 결과 점도비가 최소가 되는 온도인 300°C

부근 및 회전속도 100 rpm 이상인 것으로 판단되었다. PPS/PET 이원블렌드는 실험된 모든 조성에 걸쳐 뚜렷한 물성저하를 나타내었는데 이는 PPS와 PET의 비혼화성(immiscibility)과 그에 따른 모폴로지 상에서 관찰된 큰 도메인과 불량한 계면접착력 때문인 것으로 사료된다. 이에 도메인 크기 감소와 계면접착력 향상을 위하여 상용화제로서 SEBS를 도입하였다. 대상이 되는 기초블렌드의 조성은 물성과 경제성을 고려하여 PPS/PET 40/60으로 고정하였다. PPS/PET/SEBS 삼원블렌드는 SEBS의 첨가량이 증가함에 따라 인장강도 및 충격강도가 증가하였는데 최고값은 실험범위(0~5 phr)를 벗어나 존재하는 것으로 보였다. 여러가지 물성을 고려해서 선형 PPS/PET(40/60) 블렌드 제조시 적정량의 SEBS를 사용하여 상용화시키면 하나의 경제성있는 PPS alloy grade로서 활용이 가능할 것으로 기대된다.

참고 문헌

1. L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology*, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 1989.
2. D. R. Paul, in *Polymers Blends*, D. R. Paul, and S. Newman, Editors, Academic Press, New York, Vol. II, p 35 (1978).
3. M. Xanthos, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1392 (1988).
4. M. Lambla, R. X. Yu, and S. Lorek, *Coreactive Polymer Alloys, ACS Symp. Ser.*, **395**, 67 (1989).
5. M. Saleen and W. E. Baker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 655 (1990).
6. M. Xanthos and S. S. Dagli, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 929 (1991).
7. S. B. Brown, *Reactive Extrusion, Principles and Practice*, M. Xanthos, Editor, Hanser Publishers, p 75 (1992).
8. N. C. Liu and W. E. Baker, *Adv. Polym. Technol.*, **11**, 249 (1992).
9. J. G. Bonner and P. S. Hope, in *Polymer Blends und Alloys*, M. J. Folkes and P. S. Hope, Editors, Blackie, Glasgow, UK, p 46 (1993).
10. E. Perret, F. A. Reifler, R. Hufenus, O. Bunk, and M. Heuberger, *Macromolecules*, **46**, 440 (2013).
11. M. Konieczna, E. Markiewicz, and J. Jurga, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 1613 (2010).
12. R. S. Shue and L. E. Scoggins, U.S. Patent 4,292,416 (1981).
13. M. F. Froix, U.S. Patent 4,276,397 (1981).
14. H. T. Oyama, M. Matsushita, and M. Furuta, *Polym. J.*, **43**, 991 (2011).
15. W. Tang, X. Hu, J. Tang, and R. Jin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 2648 (2007).
16. M. Heino, J. Kirjava, P. Hietaoja, and J. Seppala, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 241 (1997).
17. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987).