

<연구논문>

## 폴리비닐알코올/디메틸설폭시드/물/붕산 용액계에 있어서 물함량이 유변학적 특성에 미치는 영향

김병철 · 김승규\*

한양대학교 응용화학공학과

\*한국과학기술연구원 고분자하이브리드센터

(1999년 1월 15일 접수)

## Effect of Water Level on the Rheological Properties of Polyvinyl Alcohol/Dimethyl Sulfoxide/Water/Boric Acid Solution Systems

Byoung Chul Kim and Seung Gyo Kim\*

Division of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

\*Polymer Hybrid Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received January 15, 1999)

### 요 약

붕산은 폴리비닐알코올(PVA)의 히드록시기간의 가교를 형성할 수 있기 때문에 PVA용액내에 가입되면 용액의 유변학적 특성에 큰 영향을 미친다. 본 연구에서는 양이온이 존재하지 않는 경우 PVA/디메틸설폭시드(DMSO)/물/붕산계에 있어서 물의 함량이 유변학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. PVA/DMSO/물계에 붕산을 1 wt.% 첨가할 경우 물 함량이 증가할 수록 점도가 급속히 감소하였다. PVA/DMSO계에 1 wt.%의 붕산이 가입된 경우 양이온이 없어도 강한 가교구조를 형성하여 탄성겔의 점탄성특성을 나타낸 반면 PVA/물계에 1 wt.%의 붕산이 가입된 경우 전형적인 점성물질의 특성을 나타냈다. 순수한 DMSO나 혼합용매중 DMSO의 함량이 높으면 양이온의 존재없이도 붕산첨가에 의해 가교구조를 형성하여 급격한 점도변화를 나타냈으나 물 함량이 풍부한 계에서는 붕산의 첨가에 따른 점도의 변화가 미약하였으며 순수한 물을 용매로 사용한 경우 붕산첨가의 영향이 거의 없었다. 저장탄성률도 PVA/DMSO계의 경우가 가장 높은 값을 보였고 혼합용매계에는 물함량이 증가할 수록 감소하였다.

**Abstract**—Introducing boric acid to the polyvinyl alcohol(PVA) solutions has a profound effect on the rheological properties through crosslinking between hydroxyl groups of PVA. This study investigates the effect of boric acid on the rheological properties of polyvinyl alcohol(PVA)/dimethyl sulfoxide(DMSO)/water systems in the absence of cations. The viscosity of PVA/DMSO/water systems containing 1 wt.% boric acid was decreased with increasing water content. PVA/DMSO systems containing 1 wt.% boric acid exhibited rheological properties similar to elastic gels by forming crosslinked structures. On the other hand, PVA/water systems containing 1 wt.% boric acid exhibited rheological properties typical of viscous materials. Incorporation of boric acid into PVA/DMSO system caused a notable change in the viscosity of the system, whereas boric acid had little effect on the viscosity of PVA/water system. PVA/DMSO/boric acid system gave the greatest storage modulus among the PVA solution systems. Increasing water level in the mixed solvent of DMSO and water diminished the storage modulus of the systems.

**Keywords:**

### 1. 서 론

붕산(boric acid) 등의 무기물의 첨가에 따른 PVA 용액의 착화(complexation) 및 가교화(crosslinking)에 의한 겔(gel)의 형성에 관한 많은 연구결과들이 보고되어 있으며 [1-12], 이와 같은 겔은 2개의 diol과 하나의 borate ion사이에 형성되는 'di-diol' 착화라고 알려져 있다[13-16]. Pezron 등은 [17-21] 'di-diol' 착체(complex)모델을 PVA의 측쇄에 있는 2개의 diol 단위들이 가교를 형성하기 위하여 borate 이온과 반응에 의해 형성됨을 B-NMR의 분석에 의

해 증명하였다.

실제로 겔보기 분자량을 증가시켜 방사중 섬유 배향성을 향상시켜 고성능 PVA섬유를 제조하기 위하여 ethylene glycol, glycerin, DMSO, 물, DMSO/물의 혼합용매 등의 유기용매를 방사용매로 사용하고 붕산 등의 무기물을 이용하여 가교방사(crosslinking spinning)를 할 경우 방사공정중 급격한 점도변화로 섬유방사가 거의 불가능한 경우도 발생한다. 이와 같은 급격한 겔화 및 부분적인 가교반응을 제어하기 위하여 황산과 같은 무기산을 이용하여 방사 용액의 pH를 3~5정도로 유지시켜 겔화 및 가교반응

을 제어한다[22]. 그러나 방사용액의 pH를 3~5로 유지한다고 해도 완전히 겔화 및 부분적인 가교반응을 제거하는데는 어려움이 있을 뿐만 아니라 고화속도가 느려지고 방사장치의 부식을 초래하는 문제점을 야기한다.

본 연구에서는 상기한 문제점을 개선하기 위해서 가교제인 붕산의 첨가에 따른 급격한 겔화와 부분적인 가교반응을 제어하여 건습식방사에 적당한 점도 및 탄성을 가지는 가교방사용 용액을 제조하기 위한 기초연구로서 PVA/DMSO/붕산계에 물을 첨가함으로써 겔화 및 부분적인 가교반응을 제어하고자 하였다.

## 2. 실험

비닐아세테이트의 과중합에 의해 얻어진 폴리비닐아세테이트를 메탄올에 용해시킨 후 45% NaOH를 촉매로 사용하여 겔화시켜 수평균 중합도(number-average degree of polymerization;  $P_n$ )가 1700인 PVA(겔화도 99%이상)를 얻었다. 붕산은 1급 시약을 그대로 사용하였다. PVA수지를 DMSO와 물의 혼합용매에 12 wt.%의 농도로 붕산을 PVA에 대하여 1 wt.% 용해시켜 고분자 용액을 제조하였다. 용액의 용해상태는 투명도로서 판단하였으며, PVA/DMSO/물/붕산계의 유변학적 특성은 Rheometrics Mechanical Spectrometer(RMS) RF-II (Rheometrics사)를 사용하여 30°C에서 변형률 10%, 진동수 0.1~100 rad/sec에서 측정하였다. 이때 사용된 cone과 plate는 직경이 50 mm, cone의 각은 0.1°였으며, gap size는 28  $\mu\text{m}$ 으로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 수평균중합도 1700의 PVA를 이용하여 DMSO/물 조성비에 따른 PVA/DMSO/물계에 붕산을 동일하게 1 wt.%를 첨가할 경우 물 함량에 따른 복합점도( $\eta^*$ )곡선을 나타냈다. 순수한 DMSO의 경우 뚜렷한 항복거동을 나타낸 반면 순수한 물의 경우에는 Newton 유체의 점도특성을 나타내었다. 이것은 PVA/DMSO/붕산계의 경우 붕산에 의한 착화 및 가교화로 탄성특성이 강한 겔이 형성되었음을 나타낸다. 이것은 PVA/borate 수용액 계에서 borate가 전단경화(shear thickening)에 뚜렷한 영향을 미친다는 Inoue등과[23] 같은 다른 연구자들의 연구결과와 일치한다. 이들은 붕산염과 PVA의 용액을 혼합할 때 신속하게 가교반응이 이루어진다고 보고하였다. 이때 겔화를 유발하는 PVA-borate 구조형성기구는 Scheme 1에 나타낸 것처럼 모노디올(monodiol) 착화(reaction I)와 가교형성(reaction II)의 2가지 형태로 구분할 수 있다. 이와 같은 착화 또는 가교화 반응은 급격한 속도로 이루어지며, PVA의 농도, borate 이온의 농도, 온도, pH, PVA의 중합도 등의 영향을 받는 것으로 보고되어 있다[23].

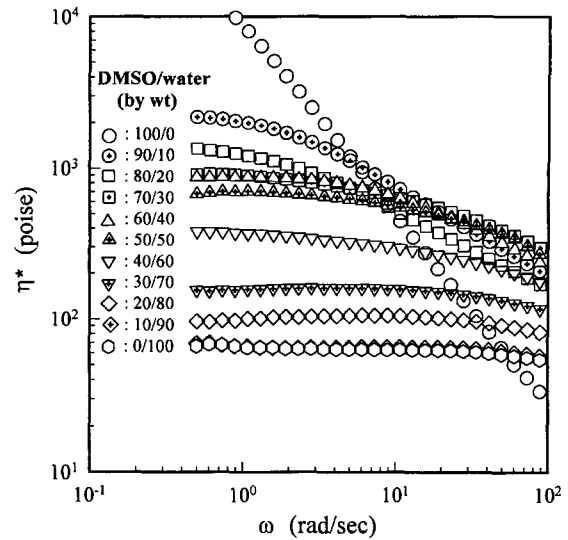
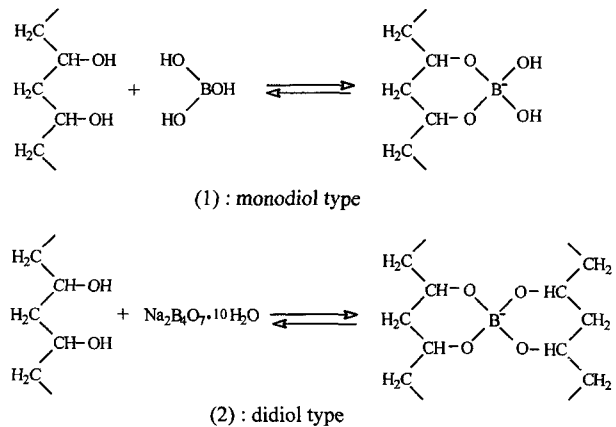


Fig. 1. Complex viscosity ( $\eta^*$ ) curve for 12 wt.% PVA solutions containing boric acid (1 wt.% based on PVA) with water content in the mixed solvent of DMSO and water at 30°C.



Scheme 1. Cross-linking reaction between the OH groups of PVA and borate ion.

DMSO가 없는 PVA/물/붕산계의 경우에는 12 wt.%의 농도에서 측정된 주파수 영역에서 약 65 poise의 낮은 점도를 나타냈으며 3 rad/s 이하의 낮은 주파수 영역에서만 항복거동이 나타났다. 그러나 이것은 붕산에 의한 착화나 가교구조의 형성으로 보기에 너무나 미약한 항복거동으로 약한 수화겔(hydrogel)의 형성으로 추정된다. 실제 3 rad/s정도의 작은 전단에 의해 쉽게 파괴되어 Newton 유체특성을 나타내는 것도 이것을 반증한다. 반면에 물을 함유하지 않은 PVA/DMSO/붕산계의 경우 측정된 주파수의 전 영역에서 강한 점도의 전단 의존성을 나타낸다. 이것은 전단속도의 증가와 더불어 가교구조의 일부 파괴와 형성된 가교구조가 큰 겔보기 점도 효과로 전단방향으로 쉽게 배향하기 때문으로 추정된다. 이 현상은 가교방사의 기초원리로 이용되나 물이 전혀 포함되지 않은 PVA/DMSO/붕산계는 지나친 가교구조의 형성으로 방사용액으로서는 불리

함을 나타낸다. 일반적으로 DMSO와 물의 혼합용매를 사용할 경우 물 함량이 증가할 수록 점도가 감소하였다. PVA/DMSO/붕산계의 경우 0.5 rad/sec에서 약 10000 poise이상의 점도를 나타내었으나 이 삼성분계에 물이 10 wt.% 함유되면 점도가 약 2500 poise로 감소하였다.

Fig. 1에 나타난 결과에서 주의해서 볼 점은 borate 단독으로는 PVA 용액내에서 가교구조를 이루지 않으며 양이온이 존재할 때만 겔화가 이루어진다는 Inoue 등의[23] 보고와는 다르다는 것이다. Cheng 등도[24] 양이온이 존재하지 않을 때 붕산은 단독으로 PVA 용액과 가교를 이루지 않는다고 보고한 바가 있다. 그러나 본 연구에서는 물이 함유되어 있지 않은 PVA/DMSO계에서는 붕산이 첨가된 경우 양이온의 존재없이도 겔화와 가교반응에 의한 급격한 점도변화를 볼 수 있다. 뿐만 아니라 혼합용매중 물 함량이 20 wt.%이하인 경우에도 가구조 형성에 의한 항복 거동이 나타남을 알 수 있다.

Fig. 2는 0.5 및 90 rad/s에서의 혼합용매 조성비에 따른 복합점도의 변화를 도시한 것이다. 두 주파수에서의 점도차는 각 PVA내에 형성된 가구조가 전단에 의한 파괴 정도차이를 나타낸다. 물이 포함되지 않은 PVA/DMSO/붕산계에서 전단속도에 대한 큰 점도차는 PVA/물/붕산계의 수화겔과 PVA/DMSO/붕산계의 착화 또는 가교구조 등과 같은 가구조간의 큰 강도차이를 나타낸다. 전술한 바와 같이 PVA 수용액내에 형성된 가구조의 강도가 매우 미약하다는 점을 고려하면 물이 없는 PVA/DMSO/붕산계의 경우 0.5 rad/s에서의 높은 점도값은 붕산의 첨가에 의한 착화 또는 가교구조 등과 같은 가구조형성을 의미하며 90 rad/s에서 특히 낮은 점도는 가구조의 심한 전단배향을 나

타낸다. Fig. 1에 나타난 점도곡선에서의 강한 항복거동도 이 사실을 뒷받침해준다.

일반적으로 낮은 전단속도(예를 들어 0.5 rad/sec의 진동수)에서는 물 함량의 영향이 뚜렷하게 나타났다. 그러나, 높은 전단속도, 예를 들어 90 rad/sec에서는 전단력에 의한 가구조의 파괴로 물함량의 영향이 크게 나타나지 않는 것으로 생각된다. Fig. 2에서 특히 주의할 점은 순수한 DMSO를 사용하는 경우와 10 wt.%의 물을 포함한 혼합용매를 사용한 경우를 비교해보면 매우 급격한 점도감소가 나타난다는 것이다. 혼합용매내에 물함량이 70 wt.이 상인 경우 전단속도에 의한 점도차가 거의 없는 것은 순수한 물 또는 물 함량이 풍부한 용액계에서는 붕산의 첨가에 따른 가구조형성이 별로없다는 것을 나타낸다. 이와 같은 점도 결과로부터 순수한 물 또는 물이 풍부한 혼합용매를 사용할 경우에는 양이온의 존재없이는 붕산과 PVA의 히드록시기와 물리적 또는 화학적인 결합이 발생하지 않으나, 순수한 DMSO만을 용매로 사용할 경우 양이온이 없어도 PVA와 붕산간의 급격한 겔화 및 가교화 반응이 이루어진다는 것을 알 수 있다.

이 실험 결과는 PVA/DMSO/물/붕산계에 있어서 물 함량을 적절히 조절하면 급격한 착화 또는 가교화를 방지할 수 있고 급격한 겔화를 제어할 수 있어 PVA의 가교방사 공정에서 PVA 방사용액의 제조의 기본자료로 활용할 수 있다.

Fig. 3은 DMSO/물 혼합용매의 조성비별로 PVA에 대해 1 wt.% 붕산이 첨가된 PVA 용액의 진동수 변화에 따른 저장탄성률( $G'$ )을 나타낸 것이다. 저장탄성률은 순수한 DMSO의 경우가 가장 높은 값을 보여 주고 혼합용매계에 물 함량이 증가할 수록 저장탄성률이 감소하였다. 특히 용

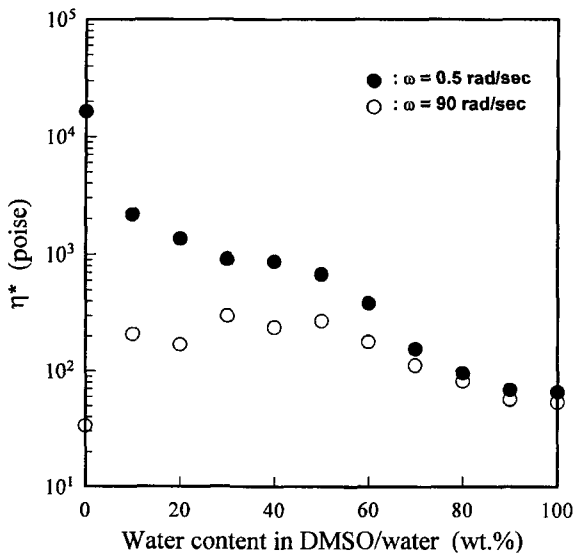


Fig. 2. Variation of complex viscosity ( $\eta^*$ ) of 12 wt.% PVA solutions containing boric acid (1 wt.% based on PVA) with water content in the mixed solvent of DMSO and water at 30°C at the frequency of 0.5 and 90 rad/sec.

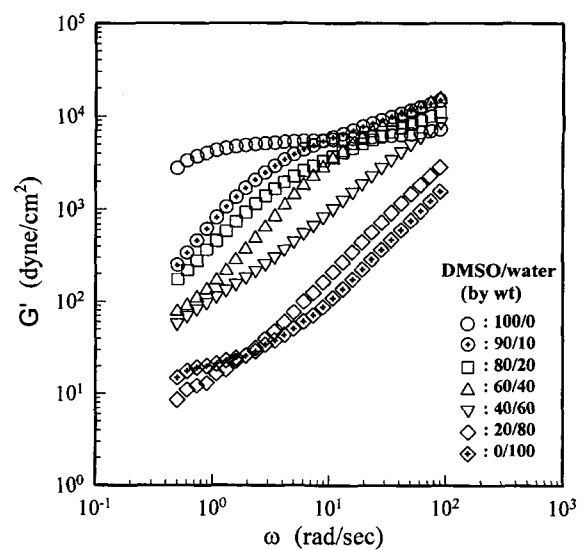


Fig. 3. Storage modulus ( $G'$ ) vs. frequency ( $\omega$ ) for 12 wt.% PVA solutions containing boric acid (1 wt.% based on PVA) with water content in the mixed solvent of DMSO and water at 30°C.

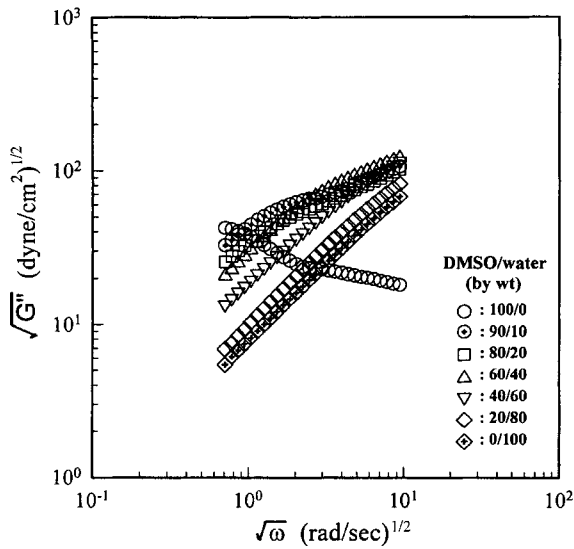


Fig. 4. Plot of storage modulus ( $G'$ ) vs. frequency ( $\omega$ ) for 12 wt.% PVA solution containing boric acid (1 wt.% based on PVA) with water content in the mixed solvent of DMSO and water at 30°C.

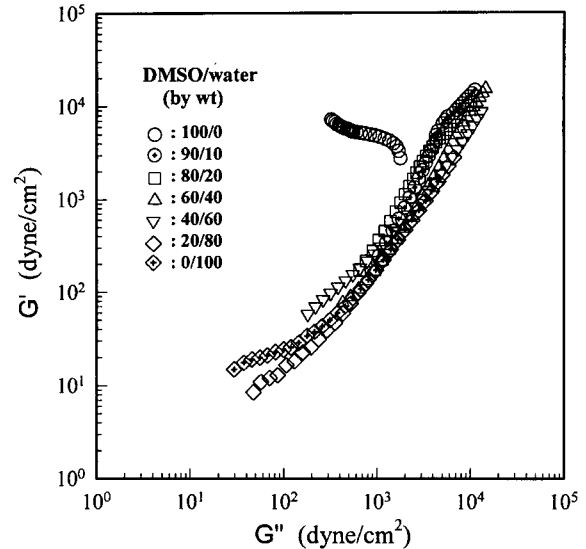


Fig. 5. Plot of storage modulus ( $G'$ ) vs. loss modulus ( $G''$ ) for 12 wt.% PVA solution containing boric acid (1 wt.% based on PVA) with water content in the mixed solvent of DMSO and water at 30°C.

매가 순수한 물인 경우 낮은 진동수 영역에서 plateau 영역이 뚜렷이 나타났다. 이것은 붕산을 첨가하지 않은 경우와 동일한 결과로 붕산이 착화 또는 가교화에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 나타낸다.

Fig. 4는 PVA/DMSO/물/붕산계의 손실탄성률( $G''$ )의 제곱근을 주파수의 제곱근에 대해 도시한 것이다. 이러한 Casson-type의 도식에서 손실탄성률 축의 절편은 불균일계의 항복응력의 척도로 볼 수 있다. 용매로 순수한 DMSO를 사용할 경우 강한 가교구조의 형성으로 인한 뚜렷한 항복 거동을 나타내었고, 혼합용매중에 물 함량이 감소할수록 항복응력이 증가하는 것으로 보아 양이온의 존재없이도 용매가 순수한 DMSO 그리고 DMSO 함량이 풍부한 경우 PVA와 붕산간의 착화 또는 가교화로 인한 강한 겔 구조가 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 Fig. 3에 도시된 PVA/DMSO/물/붕산계의 저장탄성률의 변화를 주파수 대신 손실탄성률에 대하여 다시 도시한 것이다. 일반적으로 균일계 고분자 용액이나 용융체의 경우  $\log G' - \log G''$  도식에서 기울기가 2가 되고, 무기물 충전계, 액정고분자계, 블록 공중합체 등과 같은 불균일계는 2보다 작은 것으로 알려져 있다. Han 등은[25] 분자 점탄성 이론(molecular viscoelasticity theory)으로부터 유도된 식 (1)에 의해 균일계의 경우 일반적으로 기울기가 2가 되나 공중합체가 2상을 이루어 불균일계가 되는 온도 구간에서는 기울기가 2보다 작아진다고 보고하였다.

$$\log G' = 2 \log G'' + \log(6/5G_N^0) \quad (1)$$

여기에서,  $5G_N^0 = RT/M_c$ ,  $\rho$ 는 밀도, R은 기체상수, T는 온도, 그리고  $M_c$ 는 분자 꼬임간의 분자량을 나타낸다.

Fig. 5에서 용매로 순수한 물을 사용하는 경우 terminal zone에서 뚜렷한 plateau region을 나타내었는데 이것은 수화겔의 형성을 나타낸다. 이렇게 형성된 수화겔의 경우 겔 강도가 그리 크지 못하여 가교구조가 파괴되는 최소에너지를 나타내는 inflection point에서의 손실탄성률값이 매우 작다. 또한, terminal zone을 제외하면 용매가 순수한 DMSO인 경우 기울기가 1.94로서 2에 거의 근접하나, 물인 경우 1.47정도였으며, 일반적으로 혼합용매내에 몰함량이 증가할수록 기울기가 감소하였다. 이것은 순수한 물은 PVA의 완전한 용매가 아니라는 것을 의미한다. 즉, 용매로서 물만을 사용하면 본 실험에서 사용한 것과 같은 99% 이상의 검화도를 갖는 PVA를 완전하게 용해시키지 못하여 생성된 수화겔이 전단력에 의해 파괴되는 되나 극미세 크기의 microgel 상태로 존재할 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 이것은 혼합용액내의 물의 함량이 증가할수록 PVA에 대한 용해도가 점차 감소하는 것도 반증한다. 반면에 순수한 DMSO는 검화도가 99% 이상인 PVA에 대하여 양용매(good solvent)인 것을 알 수 있다. 즉, 전단에 의해 가교구조가 파괴되면 분자단위로 용해되어 균일 용액이 된다는 것을 알 수 있다.

일반적으로 혼합용매내의 DMSO함량이 증가할수록 저장탄성률이 점차 증가하고 inflection point를 나타내는 손실탄성률값이 점차 증가하는 것을 알 수 있는데 이것은 붕산에 의해 형성된 가교구조가 파괴되는 데 필요한 에너지가 혼합용매내의 DMSO함량이 증가함에 따라 붕산에 의한 가교구조 형성이 증가함을 의미한다.

PVA/DMSO/물/붕산 용액계의 진동수에 따른 손실탄젠트( $\tan \delta$ )를 Fig. 6에 나타내었다. 용매로 순수한 DMSO를

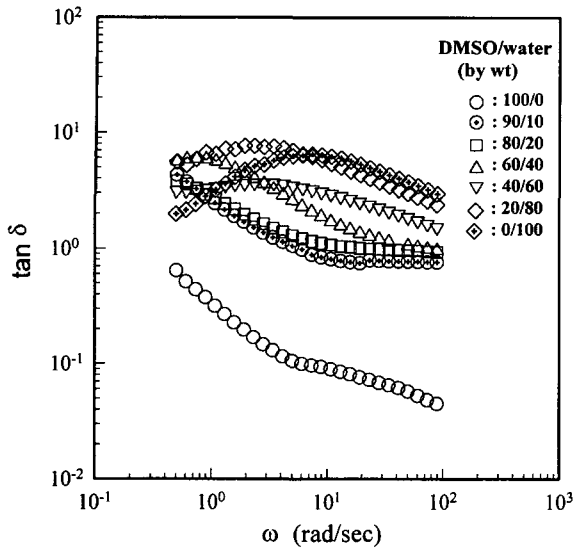


Fig. 6. Variation of loss tangent ( $\tan \delta$ ) with frequency ( $\omega$ ) for 12 wt.% PVA solutions containing boric acid (1 wt.% based on PVA) with water content in the mixed solvent of DMSO and water at 30°C.

사용할 경우 가장 탄성특성이 강하게 나타났고, 혼합용매 중에 물함량이 증가할 수록 손실탄젠트 점차 증가하는 데 이것은 점성특성이 더 뚜렷해짐을 의미한다. DMSO를 전혀 사용하지 않은 PVA/물/붕산계의 경우 낮은 진동수에서 강한 탄성특성을 나타내는 것을 볼 수 있는데 이것은 수소결합에 의한 3차원적인 수화겔구조의 형성에 기인한 것으로 추정된다. 순수한 물이나 혼합용매중 물의 함량이 60 wt.% 이상 사용하는 경우 낮은 전단속도에서는 작은 손실탄젠트값을 보이고 이후 전단속도(주파수)의 증가와 더불어 점차 증가하다가 어느 전단속도 이상이 되면 다시 전단속도의 증가에 따라 손실탄젠트가 감소한다. 이것은 생성된 가구조가 전단력에 의해 파괴되면서 점성특성이 증가하다가 다시 분자배열에 의한 탄성특성이 증가하기 때문이다.

반면에 물함량이 40 wt.% 이하이면 손실탄젠트가 매우 낮고 전단속도의 증가와 더불어 손실탄젠트가 단순 감소한다. 이것은 Fig. 3에서의 결과와 연계해 보면 형성된 가구조의 결합력이 매우 강하여 측정된 전단속도 범위에서 분자단위로 완전히 파괴되지 않는다는 것을 의미한다.

Wissbrun과 Griffin[26]에 의해 제안된 식 (2)에 의해 계산된 PVA/DMSO/물/붕산계의 응력완화시간을 Fig. 7에 나타내었다.

$$J' = \frac{G'}{(\eta^* \omega)^2} = \frac{\lambda}{[\eta]} \quad (2)$$

여기에서,  $J'$ ,  $G'$ ,  $\eta^*$ ,  $\eta'$ 는 각각 compliance, 저장탄성률, 복합점도, 저장점도를 나타낸다.

DMSO를 용매로 사용하는 경우가 혼합용매계의 응력

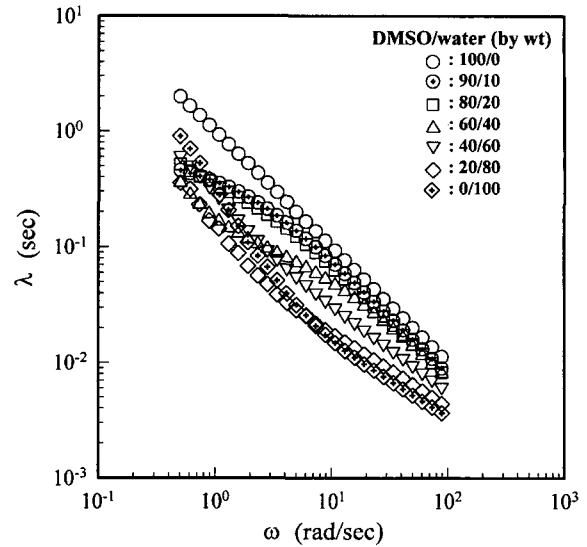


Fig. 7. Variation of relaxation time ( $\lambda$ ) with frequency ( $\omega$ ) for 12 wt.% PVA solutions containing boric acid (1 wt.% based on PVA) with water content in the mixed solvent of DMSO and water at 30°C.

완화시간이 가장 길었고 혼합용매계의 경우에는 물의 함량이 증가할 수록 대체로 응력완화시간이 감소하였다. 이것은 전술한 유연학적 특성들을 고려해 보면 DMSO를 용매로 사용한 경우 붕산에 의한 가구조 형성에 의해 겔보기 분자량(apparent molecular weight)이 가장 크다는 것을 의미한다. 용매로 물을 사용한 경우는 매우 특별한 경향을 보인다. 낮은 전단속도에서는 응력완화시간이 매우 길고 6 rad/sec의 주파수에서 inflection point를 보인다. 이것은 낮은 전단속도에서는 수소결합에 의해 형성된 수화겔 때문에 겔보기 분자량이 매우 커서 긴 응력완화시간을 보이거나 전단속도의 증가와 더불어 가구조파괴가 일어나 분자쇄의 운동성(mobility)이 증가하기 때문에 응력완화시간이 급격히 감소한다. 혼합용매내의 물의 함량이 80 wt.%일 경우에도 순수한 물일 때보다는 덜 뚜렷하지만 이와 비슷한 경향을 나타낸다.

#### 4. 결 론

PVA용액계에서 PVA용매로서 순수한 물을 용매로 사용할 경우 양이온의 존재없이는 붕산과 PVA의 히드록시기와 물리적 또는 화학적인 결합이 발생하지 않으나, DMSO 또는 DMSO/물의 혼합용매를 사용할 때는 양이온의 존재없어도 PVA와 붕산간의 급격한 겔화 및 가교화 반응이 이루어졌다. PVA/DMSO/물/붕산계의 경우 물 함량의 조절에 의해 겔화를 제어할 수 있는데 이결과는 건습식 방식에서 요구되는 PVA 방사용액계의 제조에 유용하게 이용될 수 있다. 환언하면, 고성능 PVA 섬유를 제조할 때 방사용매로 DMSO를 단독으로 사용하게 되면 급격

한 착화 및 가교화로 방사 용액의 점도조절이 어렵고, 순수한 물을 사용할 경우에는 낮은 점도로 인한 고농도의 방사용액이 필요하여 건습식 방사에서 요구되는 유변특성을 얻기가 어려우나, DMSO/물 혼합용매를 사용하면 물 함량에 따라 방사 용액의 점도조절이 가능하고 겔화를 적절히 제어할 수 있어서 균일한 PVA 용액의 제조가 용이하다는 것을 의미한다.

### 감사의 글

본 연구는 1998년도 한양대학교 산업과학연구소 지원으로 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

### 참고문헌

1. H. Kurokawa, M. Shibayama, T. Ishimaru, and S. Nomura, *Polymer*, **33**, 2182 (1992).
2. H. Ochiai, Y. Kurita, and I. Murakami, *Makromol. Chem.*, **185**, 167 (1984).
3. H. Ochiai, Y. Fujino, Y. Tadokoro, and I. Murakami, *Polym. Commun.*, **21**, 485 (1980).
4. C. Allain and L. Salome, *Macromolecules*, **23**, 981 (1990).
5. J. Ricka and T. Tanaka, *Macromolecules*, **18**, 83 (1985).
6. S. Matsuzawa, K. Yamaura, T. Tanigami, T. Somura, and M. Nakata, *Polym. Commun.*, **28**, 105 (1987).
7. J. M. Maerker and S. W. Sinton, *J. Rheol.*, **30**, 77 (1986).
8. M. Shibayama, H. Yoshizawa, H. Fujiwara, and S. Nomura, *Polymer*, **29**, 2066 (1988).
9. M. Shibayama, M. Sato, Y. Kimura, H. Fujiwara, and S. Nomura, *Polymer*, **29**, 336 (1988).
10. R. E. Nickerson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 111(1981).
11. L. Leibler and E. Perzron, *Polymer*, **29**, 2066 (1988).
12. S. W. Sinton, *Macromolecules*, **20**, 2430 (1987).
13. H. Ochiai, S. Shimizu, Y. Tadokoro, and I. Murakami, *Polymer*, **22**, 1456 (1981).
14. A. T. Y. Cheng and F. Rodriguez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3895 (1981).
15. E. T. Wise and S. G. Weber, *Macromolecules*, **28**, 8321 (1995).
16. T. Sato, Y. Tsujii, T. Fukuda, and T. Miyamoto, *Macromolecules*, **25**, 3890 (1992).
17. E. Pezron, L. Leibler, and F. Lafuma, *Macromolecules*, **22**, 2656 (1989).
18. E. Pezron, A. Ricard, F. Lafuma, and R. Audebert, *Macromolecules*, **21**, 1121 (1988).
19. E. Pezron, L. Leibler, A. Ricard, F. Lafuma, and R. Audebert, *Macromolecules*, **22**, 1169 (1989).
20. E. Pezron, A. Ricard, and L. Leibler, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. Ed.*, **28**, 2445 (1990).
21. E. Pezron, L. Leibler, A. Ricard, and R. Audebert, *Macromolecules*, **21**, 1126 (1988).
22. Japan Patent, 60-162805 (1985).
23. T. Inoue and K. Osaki, *Rheol. Acta*, **32**, 550 (1993).
24. A. T. Y. Cheng and F. Rodriguez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3895 (1981).
25. C. D. Han and M. S. John, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3809 (1986).
26. K.F. Wissbrun and A.C. Griffin, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1835 (1982).