

반응 고분자블렌드의 구조와 성질에 영향을 미치는 인자에 관한 연구 I.

이 창 우 · 류 승 훈[†]

경희대학교 공과대학 화학공학과

(1995년 10월 11일 접수)

Factors Affecting Morphology and Property of Polymer Blend via Reactive Process I.

C. W. Lee and S. H. Ryu[†]

Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Kyung Hee University

Seochonri 1, Kiheung, Yongin-Kun, Kyunggi-Do 449-701, Korea

(Received October 11, 1995)

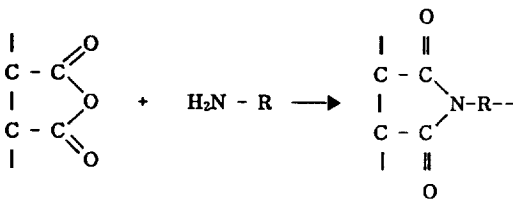
요 약: 나일론-6/ABS/반응성 상용화제 계를 이용하여 나일론-6와 ABS의 점도비, 상용화제의 함량 조성에 따른 모폴로지와 열적성질의 변화에 관하여 살펴보았다. 나일론-6/ABS의 점도비는 0.3~2.0 범위를 나타내었다. 나일론-6/ABS의 중량비가 2:8인 조건에서 나일론-6는 분산상을 이루었으며, 상용화제의 첨가는 급격한 분산상 크기의 감소를 초래하였다. 분산상 크기는 상용화제의 첨가와 상관없이 나일론-6/ABS 점도비가 약 0.75일때 가장 작은 크기를 나타내었다. 분산상의 크기는 상용화제의 함량이 증가함에 따라 감소하며 나일론대비 15~20 중량%부터 일정한 값을 나타내었다. 나일론-6와 ABS의 함량비가 5:5인 경우 서로 연속상의 구조를 나타내었다. 블렌드의 용융점과 결정화도는 상용화제의 영향을 거의 받지 않은 반면 결정화 온도는 상용화제의 함량이 증가할수록 감소하는 추세를 나타내었다.

ABSTRACT: The morphology and thermal properties of nylon-6 and ABS blends with reactive compatibilizer have been studied as a function of viscosity ratio of the components, concentration of compatibilizer, and the components ratio. Viscosity ratio of the nylon-6/ABS was varied from 0.3 to 2.0. For 20 wt% nylon and 80 wt% ABS blends, nylon was a dispersed phase and the size of the dispersed phase was decreased by the addition of compatibilizer. It was found that the minimum particle size occurred at the viscosity ratio of 0.75 with or without compatibilizer. Dispersed phase size was decreased significantly by the addition of compatibilizer and tended to level off from 15~20 wt% compatibilizer based on the amount of nylon. For 50 wt% nylon and 50 wt% ABS blend, the nylon and ABS showed co-continuous phase. No significant difference of the peak melting temperature and crystallinity was observed, while crystallization temperature was decreased with increasing the concentration of compatibilizer.

Keywords: reactive blend, nylon-6, ABS, reactive compatibilizer, morphology, viscosity ratio.

서 론

1970년대 이후 소비자의 요구에 신속히 대응하고 새로운 고분자의 개발에 소요되는 많은 비용과 시간을 절약하기 위한 방법으로 고분자 블렌드 기술이 급격히 발달하였으며, 최근에는 비반응 상용화제를 이용한 블렌드보다는 블렌드하는 과정에서 반응성이 높은 반응기를 통한 계면반응에 의하여 block 또는 graft 공중합체를 형성하는 반응블렌드를 많이 이용하고 있다. 대표적으로 나일론의 말단 아민기는 maleic anhydride와 반응하여 아래와 같은 반응경로를 통하여 이미드를 형성하는 것으로 알려져 있다.¹



나일론-6/acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) 블렌드는 반응블렌드의 하나로써 1980년대말 Monsanto사에 의하여 상품화된 후 뛰어난 강인성, 화학저항성, 치수안정성 등의 성질을 이용하여 용도개발이 활발하게 이루어지고 있다. 나일론-6/ABS 블렌드는 1980년 Levedev 등이² 나일론과 ABS의 단순 기계적 블렌딩을 통하여 온도와 조성에 따른 기계적 성질의 변화를 연구하기 시작하여, 최근에는 Lavengood,³ Howe,⁴ Aoki 등이⁵ maleic anhydride를 ABS에 그래프트시켜 나일론-6/ABS 블렌드의 상용성을 높여 모폴로지와 물성의 변화에 관하여 연구하였다. Triacca 등은⁶ styrene-maleic anhydride 공중합체를 상용화제로 이용하기도 하였다.

블렌드의 분산상의 크기 및 분포 등과 같은 모폴로지는 물성에 지대한 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며 많은 연구가 분산상 크기의 제어에 집중되어 왔다. 이러한 모폴로지에 영향을 미치는 인자로는 조성,^{7,8} 점도비,^{9,10} 계면장력,^{11,12} 전단응력,^{9,13} 압출기의 종류와 스크류 모양 및 배열등이^{1,14} 잘 알려져 있다. 비반응 블렌드의 경우 상기 인자에 관한 연구가

많이 진행되었으나, 반응블렌드의 경우에는 연구가 상대적으로 미진한 상태이다. 본 연구는 나일론-6/ABS/반응성 상용화제 계를 이용하여 반응 고분자 블렌드의 구조와 성질에 영향을 미치는 인자에 관하여 살펴보았다.

실 험

재 료. 본 실험에서 나일론-6는 (주)코오롱의 저점도 (KN 111)와 고점도 (KN 171)를 사용하였으며 각기 nylon-L과 nylon-H로 표시하였다. ABS는 제일모직(주)의 poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) 80%와 45% butadiene rubber를 함유한 grafted ABS (g-ABS) 20%의 비율로 구성되었다. 이때 SAN은 분자량이 다른 3종류를 이용하였으며 acrylonitrile (AN)의 함량은 24~28.5%의 범위를 이루었다. 나일론-6와 SAN의 물성을 Table 1에 나타내었다. SAN의 질량 평균분자량이 큰 순서부터 SAN-H, SAN-M, SAN-L로 명명하였으며, 이를 이용한 ABS를 각기 ABS-H, ABS-M, ABS-L로 표시하였다. 상용화제는 상용화된 제품을 이용하였으며, 이는 반응성이 뛰어난 maleic anhydride를 함유한 N-phenylmaleimide-styrene-maleic anhydride 공중합체의 형태를 이루고 있다. 상용화제의 중량 평균분자량은 140,000이며 imide 51%, styrene 46% 그리고 maleic anhydride 3%의 비율로 이루어져 있다. Aoki에¹⁵ 의하면 SAN/poly(styrene-co-(N-phenylmaleimide)) 블렌드는 SAN의 AN 함량과 poly(styrene-co-(N-phenylmaleimide))의 imide 함량이 일정한 범위에서 서로 상용성을 나타내며, 본 실험에서 이용되는 SAN의 AN 함량과 상용화제의 imide 함량은 상용성 범위에 드는 것으로 알려져 있다. 반응압출 도중 폴리머의 산화방지를 위하여 Ciba-Geigy사의 Irgafos 168을 산화방지제로 사용하였다.

블렌딩. 나일론-6, SAN, g-ABS, 상용화제 그리고 산화방지제를 tumbler mixer를 이용하여 10분간 충분히 혼련을 한 후 이를 loss-in-weight feeder를 이용하여 압출기에 투입하였다. 압출기는 co-rotating intermeshing 이중압출기 (지름 40 mm, L/D=32, Berstorff사)를 이용하였다. 압출기 배열의 온도

Table 1. Polymers and Compatibilizer Used in This Study

Designation	Material	Molecular weight and composition ^a	Source
Nylon-L	Nylon-6	KN 111	Kolon Inc.
Nylon-H	Nylon-6	KN 171	Kolon Inc.
SAN-L	Styrene-acrylonitrile copolymer	$M_n=53,000$ $M_w=96,000$ 24% AN	Cheil Inc.
SAN-M	Styrene-acrylonitrile copolymer	$M_n=56,000$ $M_w=114,000$ 28.5% AN	Cheil Inc.
SAN-H	Styrene-acrylonitrile copolymer	$M_n=91,000$ $M_w=170,000$ 27% AN	Cheil Inc.
RC	N-Phenylmaleimide-styrene-maleic anhydride copolymer	51 wt% imide 46 wt% styrene 3 wt% maleic anhydride	

^a From sources.

분포는 호퍼로 부터 30/220/250/240/250 °C를 이루었으며, 스크류 속도는 300 rpm, 압출량은 50 kg/hr이었다. 나일론-6의 양은 20 또는 50 중량%를 유지하였으며 압출 도중 재료의 열분해를 방지하기 위하여 0.3 중량%의 산화방지제를 첨가하였다. 다이를 통하여 나오는 strand는 수조를 통과하여 pelletizer에 의해 펠렛 형태로 만들었다. 상용화제는 나일론의 양에 기준하여 5~20 중량% 범위를 첨가하였다. 나일론은 압출 도중 수분에 의한 분해를 방지하기 위하여 80 °C, 24시간동안 진공건조기에서 충분한 건조를 실시한 후 사용하였다.

점도측정. 각 자료의 용융점도를 측정하기 위하여 지름 1 mm, L/D=16인 capillary rheometer (Rosand)를 이용하였다. 측정온도는 압출조건과 동일한 250 °C에서 실시하였다. 측정시 열적분해를 방지하기 위하여 산화방지제를 0.3 중량% 첨가하였으며 질소하에서 실시하였다.

전자현미경. 이 압출기로 부터 얻은 펠렛을 이용하여 블렌드의 모폴로지를 측정하기 위하여 주사전자현미경 (SEM) (Stereoscan 440, Leica Cambridge)를 이용하였다. 모폴로지 분석은 펠렛을 formic acid에 10분간 침침하여 나일론을 추출한 후 이를 진공건조기에서 24시간동안 충분한 건조를 실시한 다음 행하여졌으며 이때 모폴로지는 펠렛의 절단

면을 살펴보았다.

Image 분석. SEM을 이용하여 얻은 사진을 image analyzer (Jenaval, Carl-Zeiss)를 이용하여 분산상의 수평균 지름 (d_n)과 부피평균 지름 (d_v)를 측정하였다. 이때 평균값의 오차를 최소화하기 위하여 적어도 120개 이상의 분산상 입자를 측정하였다.

열분석. 시차 주사 열량계 (DSC-7, Perkin-Elmer)를 이용하여 용융점 (T_m), 결정화도 (X_c) 그리고 결정화온도 (T_c)를 측정하였다. 약 10 mg의 시료를 취하여 30 °C에서 5분간 방치한 후 20 °C/분으로 250 °C까지 가열하였다. 시료의 열이력을 없애기 위하여 250 °C에서 5분간 머문 후 20 °C/분으로 30 °C까지 냉각시키면서 T_c 를 측정하며, 이를 다시 10 °C/분으로 가열하면서 T_m 과 X_c 를 측정하였다. 모든 실험은 질소 조건하에서 실시하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 250 °C에서 각 ABS와 나일론의 전단율에 대한 점도 변화를 나타내고 있다. ABS의 점도는 ABS-H, M, L의 순서로 점차 낮아지며 이는 Table 1의 SAN 분자량 변화와 일치함을 알 수 있다. 모든 시료는 전형적인 shear thinning 현상을 나타내었으며, 점도변화를 Carreau model에 적용시킨

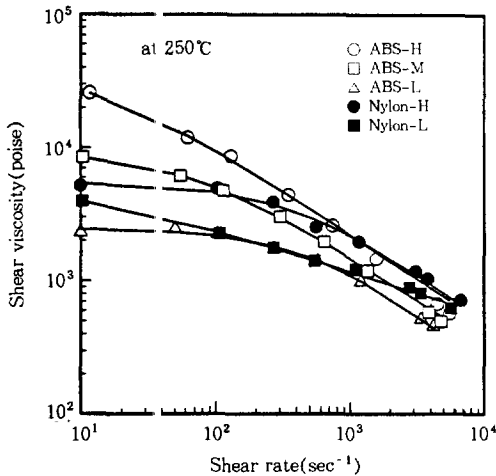


Fig. 1. Shear viscosities of nylons and ABSs at 250 °C. Solid line represents the curve fitting using Carreau model.

결과 매우 잘 맞는 것을 알 수 있다.

모폴로지.

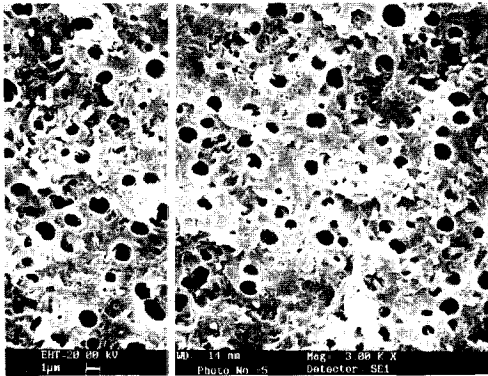
점도비의 영향: 블렌드 모폴로지에 대한 나일론-6과 ABS의 점도비의 영향을 알아보기 위하여는 각 물질이 압출기내에서 경험하는 strain rate의 크기를 파악하는 것이 무엇보다 중요하다. 그러나 블렌드의 구성물질은 압출기가 투입되어 고체이송, 용융, 혼련의 과정을 거치는 동안 압출기내에서 복잡한 전단변화, elongational 변화 및 온도변화를 경험하게 되므로 블렌드가 압출기내에서 경험하는 strain rate의 종류와 크기를 정확하게 나타내기는 어려우며, 따라서 압출조건에 준하는 나일론-6/ABS의 점도비를 얻기가 매우 힘들다. 본 실험에서는 압출공정중의 shear rate를 나타내기 위하여 Wu등이⁹ 이용한 유효 전단율을 이용하여, 2.크류 속도 300 rpm을 유효 전단율 300 s⁻¹로 사용하였다. 일반적으로 압출공정의 전단율은 100~1,000 s⁻¹ 범위인 것으로 알려져 있으며,¹⁶ 따라서 본 실험에서 선택한 유효 전단율 300 s⁻¹는 타당성이 있는 것으로 판단된다. 전단율 300 s⁻¹에서의 나일론-6과 ABS의 점도는 Table 2에 나타내었으며, 이때 점도는 Carreau model을 이용하여 계산하였다.

Fig. 2는 formic acid에 의하여 나일론-6가 추출된 상용화제를 첨가하지 않은 20 중량 % 나일론-6

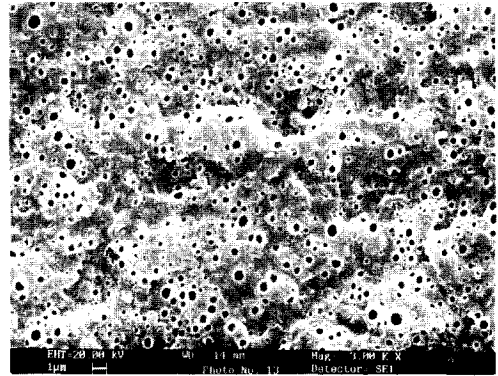
Table 2. Viscosities of Nylon-6 and ABS at Shear Rate 300 s⁻¹

Material	Designation	Viscosity(poise)
Nylon-6	Nylon-L	1,700
	Nylon-H	3,630
ABS	ABS-L	1,780
	ABS-M	2,990
	ABS-H	4,820

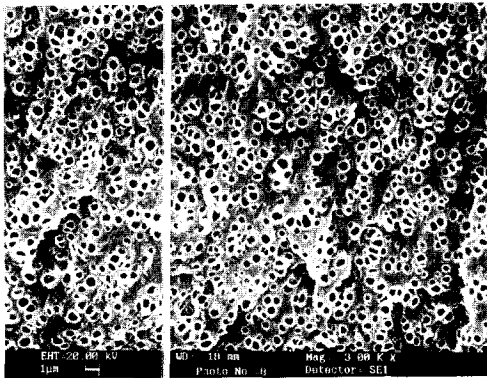
와 80 중량 % ABS 블렌드의 나일론-6/ABS 점도비에 따른 모폴로지 변화를 나타내고 있다. 20% 나일론-6인 경우 나일론-6은 분산상, ABS는 연속상으로 각기 존재함을 알 수 있으며, 또한 점도비에 따라 분산상의 입자크기가 변화함을 알 수 있다. 20 중량 % 나일론-6과 80 중량 % ABS 블렌드에 나일론-6 대비 10 중량 %의 상용화제를 첨가한 경우의 모폴로지를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2와 Fig. 3을 비교하여 보면 상용화제의 첨가에 의하여 분산상의 입자크기가 급격히 감소함을 알 수 있다. 이러한 크기의 감소는 1) 상간의 계면장력의 감소; 2) 계면에서의 공중합체 형성에 의한 분산상의 유착 방지 등에 기인하는 것으로 생각된다. Fig. 4는 점도비에 따른 나일론 분산상의 크기를 나타내었다. 상용화제를 첨가하지 않은 경우 분산상의 크기를 살펴보면 나일론-6/ABS의 점도비가 2.0일 때 $d_n = 1.205 \mu\text{m}$ 를 나타낸 후 점도비가 감소할수록 작아지다가 점도비 0.75에서 가장 작은 $d_n = 0.385 \mu\text{m}$ 의 가장 작은 크기를 나타낸 후 다시 증가하는 현상을 나타내고 있으며 이때 분산상의 크기는 최대 300%의 변화를 나타내고 있다. Wu⁹, Serpe 등은¹⁷ 블렌드 구성물의 점도비가 1일 때 최소 분산상 크기를 나타내는 것으로 보고하였으며, 최근에는 Gonzalez-Nunez가¹⁸ 나일론-6/고밀도 폴리에틸렌 계에서 점도비가 1일 때 최소 분산상 크기를 나타냄을 보고하였다. 그러나 Favis는¹⁹ 폴리프로필렌/폴리카보네이트 계에서 점도비가 0.15일 때 최소 크기를 갖는다고 보고하였다. 이러한 현상은 분산상의 생성이 압출기내에서 shear 변형 뿐만 아니라 stretching과 같은 elongational 변형에 의하여도 크게 좌우되며, 따라서 고분자물질의 점탄성 성질에 의하여 점도비 뿐만 아니라 탄성비 또한 분산상의 크기에 영향을 미치기 때문이다. 상용화제를 첨가하지 않은 경우 점도비에 대한 분산상 크기의 변화는 뚜렷



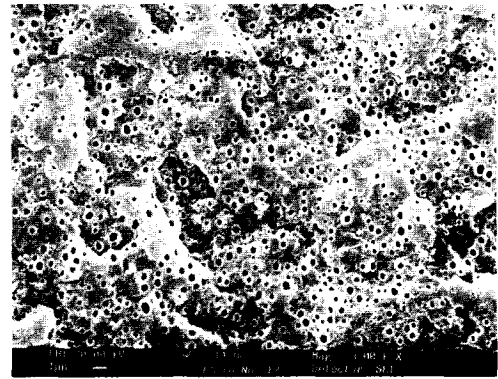
(a)



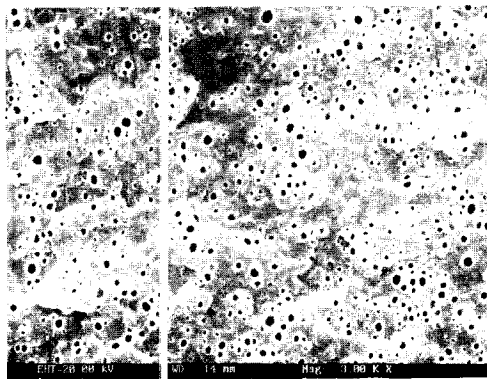
(a)



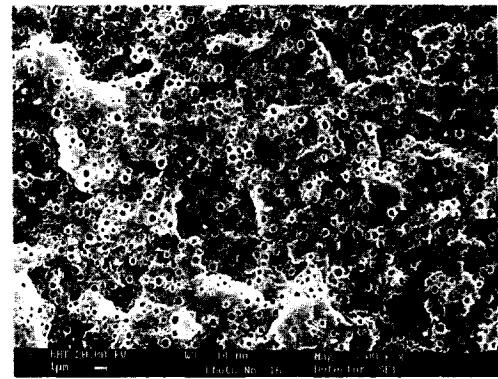
(b)



(b)



(c)



(c)

Fig. 2. SEM photomicrographs of twin screw extrudates of 20% nylon-6/ 80% ABS blends without compatibilizer; a) nylon-H/ABS-L (viscosity ratio(P)=2.0) b) nylon-H/ABS-M (P=1.21) c) nylon-H/ABS-H (P=0.75).

Fig. 3. SEM photomicrographs of twin screw extrudates of 20% nylon-6/ 80% ABS blends with 10 % compatibilizer; a) nylon-H/ABS-L (P=2.0) b) nylon-H/ABS-M (P=1.21) c) nylon-H/ABS-H (P=0.75).

하게 V-모양을 나타낸 반면 상용화제의 첨가는 급격한 입자 크기의 감소를 초래하여 상대적으로 점도비의 영향이 감소하는 경향을 나타내고 있다(Fig. 4). Fig. 5는 대표적으로 nylon-H/ABS-L 블렌드의 분산상 크기 분포를 나타낸 것으로 상용화제 첨가에 의하여 크기가 큰 입자의 감소가 주로 일어나며 이에따

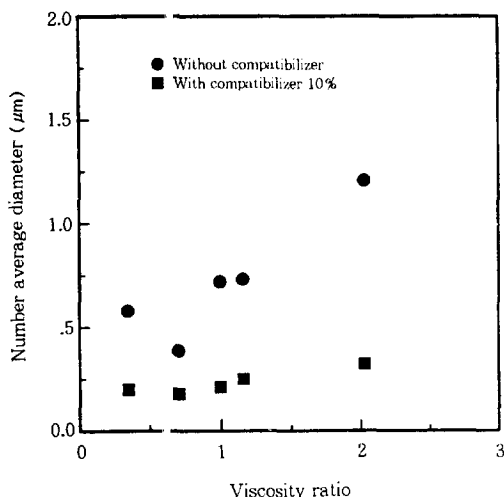


Fig. 4. Number average diameter of dispersed phase vs. the viscosity ratio of nylon-6/ABS. For blends containing 20 wt% of nylon-6.

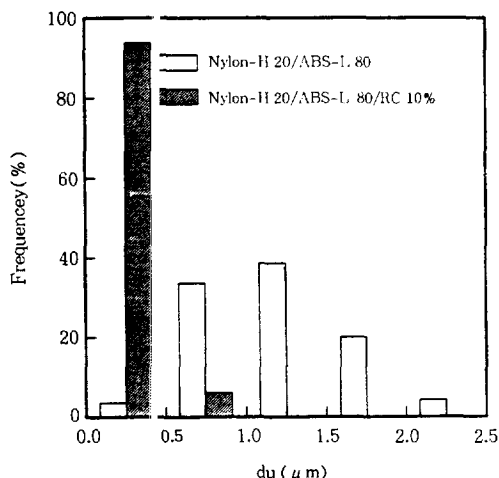


Fig. 5. Comparison of dispersed phase diameter distributions for nylon-H/ABS-L and nylon-H/ABS-L/compatibilizer blends. For blends containing 20 wt% of nylon-6.

라 좁은 분포도를 초래함을 알 수 있다.

조성 및 상용화제 함량의 영향: Fig. 6은 nylon-H/ABS-L과 nylon-L/ABS-H 블렌드의 상용화제 함량에 따른 분산상의 크기 변화를 나타내었다. 분산상의 크기는 소량의 상용화제 첨가에 의하여도 급격한 감소현상을 보였으며, 이후 상용화제의 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 그러나 상용화제 함량이 증가할수록 분산상은 일정한 크기에 접근함을 알 수 있으며, 이러한 결과는 Willis등의²⁰ 결과와 일치하고 있다. 또한 Taylor에²¹ 의하면 작은 입자의 변형이 큰 입자보다 어려울 뿐만 아니라 더이상의 break-up이 불가능한 최소 입자크기가 존재한다고 보고되었다. 한편 분산상의 최소 입자크기는 나일론-6/ABS 점도비의 영향을 받을 수 있다. 상용화제 양에 따른 d_n 와 d_v 를 비교하여 보면 d_v 는 상용화제를 첨가하지 않은 경우 d_n 과 많은 차이를 나타내었으나 상용화제의 함량이 증가할수록 감소하여 20 중량%에서는 d_v 와 d_n 은 거의 동일한 수치를 나타내었다. d_v 값은 d_n 에 비하여 큰 입자의 영향을 많이 받으므로 d_n 과 d_v 의 값이 접근한다는 것은 평균치에서 벗어나는 크기가 큰 입자의 감소, 즉 분산상 크기의 균일화를 의미한다. 이는 Fig. 7의 상용화제 함량에 따른 분산상의

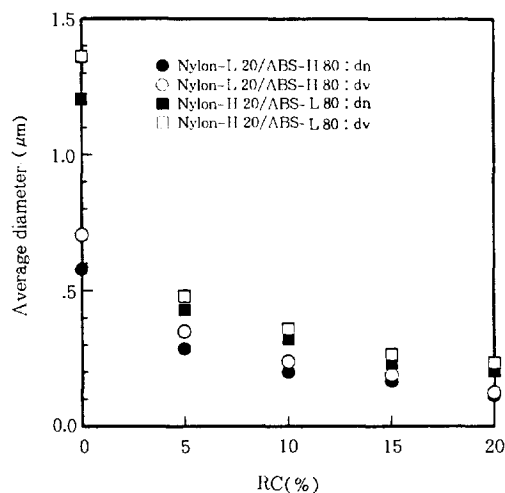


Fig. 6. Effects of concentration of compatibilizer on the number and volume average dispersed phase diameter for nylon-H/ABS-L and nylon-L/ABS-H. For blends containing 20 wt% of nylon-6.

크기 분포도에 잘 나타나있다.

Fig. 8은 50% nylon-H/50% ABS-H의 모폴로지를 나타내고 있다. 20%/80%의 경우와는 달리 나일론-6와 ABS가 서로 연속상을 이룸을 알 수 있다. Lavengood,³ Howe,⁴ Aoki 등에⁵ 의하면 나일론/ABS 블렌드의 분산상은 30% ABS 이하인 경우는 ABS, 70% ABS 이상인 경우 나일론이 분산상을 이루며, 30~70% ABS인 경우 ABS와 나일론이

서로 연속상을 이루는 것으로 보고되었다.

열적 성질: 시차 주사 열량계를 이용하여 측정한 50% nylon-H/50% ABS-H 블렌드의 상용화제 함량에 따른 용융온도 (T_m)와 결정화도 (X_c) 변화를 Fig. 9와 10에 나타내었다. X_c 는 다음과 같은 관계식에 의하여 산출되었다.

$$X_c = (\Delta H_{blend} / \Delta H_o / \text{시료중 나일론의 중량비}) \times 100\%$$

ΔH_{blend} 는 실험으로 부터 얻은 시료의 용해열 (cal/g)을 의미하며, ΔH_o 는 100% 결정성 나일론의 용해열로서 45 cal/g의 값을 지닌다.²²

블렌드는 상용화제 함량이 증가함에 따라 용융온도

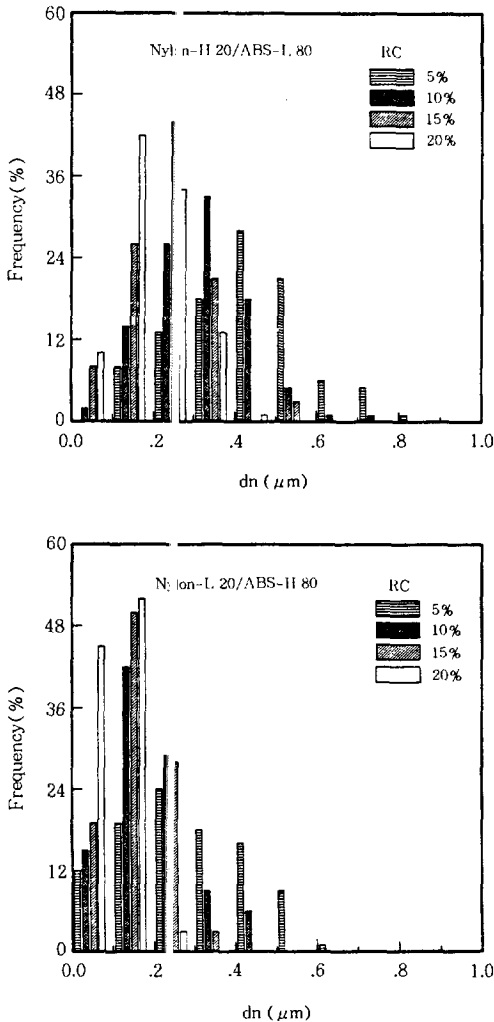


Fig. 7. Dispersed phase diameter distributions for nylon-H/ABS-L and nylon-L/ABS-H blends as a function of the amount of compatibilizer. For blends containing 20 wt% of nylon-6.

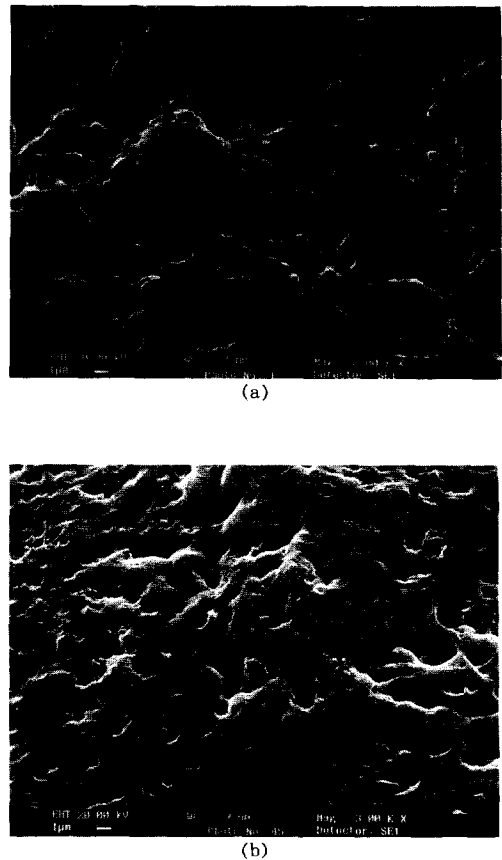


Fig. 8. SEM photomicrographs of twin screw extrudates of 50% nylon-H/50% ABS-H blends: a) without compatibilizer and b) with 10 wt% compatibilizer.

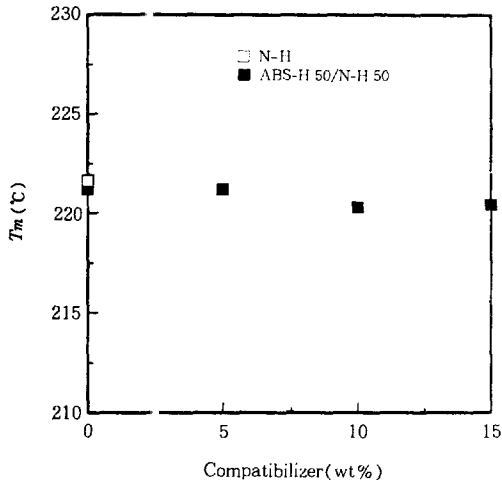


Fig. 9. Peak melting temperature (T_m) as a function of the concentration of compatibilizer for 50% nylon-H/ 50% ABS-H blends at a heating rate of 10 °C/min.

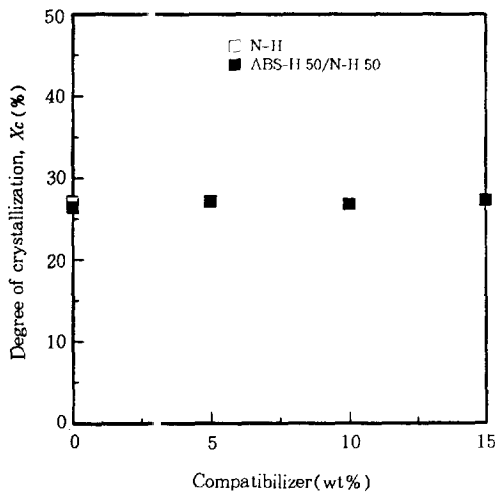


Fig. 10. Crystallinity as a function of the concentration of compatibilizer for 50% nylon-H/ 50% ABS-H blend at a heating rate of 10 °C/min.

와 결정화도는 변화가 거의 없음을 알 수 있었다. Aoki 등은⁵ ABS에 maleic anhydride 1 중량%를 부가하여 실시한 나일론-6/ABS 블렌드에서 ABS가 50 중량% 부근일 때 약 2 °C의 용융온도 저하와 약간의 결정화도 감소를 보고하였다. 반면에 결정화온

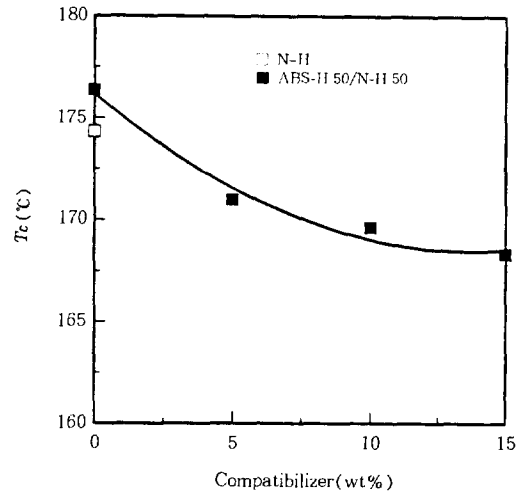


Fig. 11. Dependence of the peak crystallization temperature on the concentration of compatibilizer for 50% nylon-H/ 50% ABS-H blend crystallized at a cooling rate of 20 °C/min from 250 °C.

도 (T_c)는 상용화제 함량의 영향에 의하여 많은 변화를 나타내었다(Fig. 11). 결정화온도는 5 중량%의 상용화제 투입에 의하여도 급격한 감소를 나타내었으며, 이후 상용화제의 양이 증가할수록 감소현상이 둔화됨을 알 수 있다. 이러한 T_c 의 감소는 상용화제의 anhydride기와 나일론의 아민기의 반응에 의하여 형성된 계면의 공중합체가 나일론 결정의 생성 속도에 영향을 미치기 때문인 것으로 판단된다.

결 론

나일론-6/ABS/반응성 상용화제 계를 이용하여 나일론-6와 ABS의 점도비, 상용화제의 함량, 조성비에 따른 모폴로지와 열적성질의 변화에 관하여 살펴보았다. 나일론/ABS의 점도비는 0.3~2.0 범위를 나타내었다. 나일론/ABS의 중량비가 2/8인 조건에서 나일론은 분산상을 이루었으며, 상용화제의 첨가는 급격한 분산상 크기의 감소를 초래하였다. 분산상 크기는 상용화제의 첨가와 상관없이 나일론/ABS 점도비가 약 0.75일 때 가장 작은 크기를 나타내었다. 이때 상용화제를 첨가하지 않은 경우 분산상의 크기가 최대 300%의 차이를 나타낸 반면 상용화제를 첨가한 경우 점도비에 따른 분산상 크기의 차이는 50

%로 점도비의 영향이 급격히 감소함을 알 수 있었으며, 분산상의 크기는 상용화제의 함량이 증가함에 따라 감소하며 나일론대비 15~20 중량%부터 일정한 값을 나타내었다. 나일론과 ABS의 함량비가 5:5인 경우 서로 연속상의 구조를 나타내었다. 블렌드의 용융점과 결정화도는 상용화제의 함량이 증가하여도 변화가 거의 없으나 반면 결정화 온도는 상용화제의 함량이 증가할수록 감소하는 추세를 나타내었다.

감사의 글: 본 연구는 1994년도 학술진흥재단의 공모과제 연구비의 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Xanthos, "Reactive Extrusion", Hanser, New York, 1992.
2. Y. A. Levelev, M. Ilavsky, K. Dusek, Y. S. Lipatov, and Z. Pelzbauer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2493 (1980).
3. R. E. Lavengood and F. M. Silver, *SPE ANTEC Tech. Papers*, **33**, 1369 (1987).
4. D. V. Howe and M. D. Wolkowicz, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1582 (1987).
5. Y. Aoki and M. Watanabe, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 878 (1992).
6. V. J. Triacca, S. Ziaee, J. W. Barlow, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **32**, 1401 (1991).
7. G. M. Jordhamo, J. A. Manson, and L. H. Sperling, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 517 (1986).
8. B. D. Favis and J. M. Willis, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **28**, 2259 (1990).
9. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **7**, 335 (1987).
10. B. D. Favis and J. P. Chalifoux, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1591 (1987).
11. J. J. Elmendorf and A. K. Van Der Vegt, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1332 (1986).
12. M. Xanthos, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1392 (1988).
13. J. M. Willis, B. D. Favis, and C. Lavallee, *J. Mater. Sci.*, **28**, 1749 (1993).
14. W. Thiele, *Compalloy '90*, Schotland Business Inc. (1990).
15. Y. Aoki, *Macromolecules*, **21**, 1277 (1988).
16. D. H. Morton-Jones, "Polymer Processing", Capman and Hall, 1989.
17. G. Serpe, J. Jarrin, and F. Dawans, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 553 (1990).
18. R. Gonzalez-Nunez, B. D. Favis, P. J. Carreau, and C. Lavallee, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 851 (1993).
19. B. D. Favis and J. P. Chalifoux, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1591 (1987).
20. J. M. Willis, B. D. Favis, and J. Lunt, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1073 (1990).
21. G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, **A146**, 501 (1934).
22. R. L. Miller, in "Polymer Handbook", J. Bandrup and E. H. Immergut, 3rd ed., John & Wiley Sons, 1989.