

선형 및 분지화된 폴리카보네이트 블렌드의 기계적 성질과 유동특성

류민영[†] · 이재식 · 배유리*

삼양그룹 중앙연구소, *한국화학연구소

(1999년 7월 15일 접수)

Flow and Mechanical Properties of Linear and Branched Polycarbonates Blends

Min-Young Lyu[†], Jae Sik Lee, and Youlee Pae*

Samyang Central R & D Center, 63-2 Hwaam-Dong, Yusung-Gu, Taejeon 305-348, Korea

*Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-Dong, Yusung-Gu, Taejeon 305-343, Korea

[†]e-mail : mylyu@samyang.co.kr

(Received July 15, 1999)

요약: 본 논문은 선형 폴리카보네이트와 분지화된 폴리카보네이트를 블렌드한 시스템에 대해서 연구하였다. 여러가지 조성으로 두 성분을 블렌드하여 각 조성에 대해서 상용성, 기계적 성질 그리고 유동특성을 조사하였다. 본 블렌드 시스템에서 상분리는 관찰되지 않았고 상용성도 있었다. 기계적 성질은 블렌드의 각 조성에 대해서 인장강도, 굽힘강도 그리고 충격강도 등을 측정하여 검토하였으며, 흐름특성 역시 블렌드의 각 조성에 대해 용융점도, 저장탄성률 및 손실탄성률을 여러 온도에서 측정하여 검토하였다. 그리고 용융점도의 분자량에 대한 의존성을 조사하였다. 선형 폴리카보네이트와 분지화된 폴리카보네이트의 조성에 따라 기계적 물성은 거의 변화가 없었으나, 흐름특성은 큰 변화가 있었다. 본 블렌드 시스템에서 분지화된 폴리카보네이트 함량이 증가할수록 점도의 분자량에 대한 의존성이 컸으며, shear thinning 현상은 두드러지게 나타났다. 따라서 재료의 기계적 물성의 변화없이 흐름특성이 다른 블렌드 시스템을 설계할 수 있다.

ABSTRACT: A study of linear and branched polycarbonates blend system is presented. Flow and mechanical properties, and miscibility were studied for the blends of various compositions. No phase separations were observed in the blend systems. The mechanical properties of blends were examined through tensile strength, tensile modulus, flexural strength, flexural modulus and impact strength. Melt viscosity, storage and loss moduli of the blends with various compositions were examined at various temperatures. The dependence of viscosity on molecular weight was also presented. Flow properties of the blends showed significant variations however, mechanical properties were relatively independent of the compositions. As the content of branched polycarbonate increased, the dependence of viscosity on molecular weight and shear thinning behavior became more marked. Therefore the blend systems which have same mechanical properties but different flow properties can be obtained.

Keywords: linear polycarbonate, branched polycarbonate, miscibility, melt viscosity, mechanical properties.

서 론

폴리카보네이트(polycarbonate)는 엔지니어링 플라스틱중의 하나로서 플라스틱 산업에서 폭 넓게 사용되고 있는 재료이다. 폴리카보네이트는 자동차, 전기전자, 용기, 광학용, 쉬트, 필름 그리고 오디오나 비디오의 매체 재료로 사용되고 있다. 이러한 이유는 다른 엔지니어링 플라스틱에 비해 폴리카보네이트는 높은 인장강도와 탄성을 그리고 충격강도는 물론 치수안정성, 열안정성, 자기소화성, 전기절연성 및 투명성이 우수하기 때문이다.^{1,2} 폴리카보네이트는 무정형 고분자이며 그 분자사슬 구조에 따라 선형과 분지화된 폴리카보네이트로 나눌 수 있다.^{3,4}

보통 고분자의 흐름성과 기계적 성질은 분자량과 그 분자사슬의 구조에 의존한다. 일반적으로 저분자량의 고분자는 고분자량의 고분자보다 유동성이 크다.⁵⁻⁸ 그리고 선형 및 분지화된 고분자는 서로 다른 유동특성을 보인다.⁹⁻¹¹ 선형 고분자의 유동특성은 분자량에 의존하나 분지화된 고분자의 유동특성은 분자량¹² 뿐만 아니라 분지화도에¹³ 의존한다. 폴리카보네이트를 포함한 고분자의 응용은 단일 고분자로 사용하거나 다른 고분자와 블렌드하여 사용된다. 폴리카보네이트 블렌드의 연구는 폴리카보네이트에 acrylonitrile butadiene styrene (ABS),¹⁴⁻¹⁶ polyolefin,¹⁷⁻¹⁹ polyamide와 poly(ϵ -caprolactone)²⁰ 및 기타 여러가지 고분자와²¹⁻²³ 블렌드된 시스템이 주류를 이루고 있으며 선형 폴리카보네이트와 분지화된 폴리카보네이트의 블렌드에 대한 소수의 연구가 있다.^{24,25} Hansen과 Jansam은 선형과 분지화된 폴리카보네이트의 블렌드는 선형 폴리카보네이트에 탄성체같은 특성을 증가시킬 수 있다고 주장하였다.²⁴ Pham의 특허에서는 선형과 분지화된 고분자의 블렌드는 가공성 및 물리적 특성을 향상시킬 수 있다고 했다.²⁵

선형 및 분지화된 폴리카보네이트 블렌드는 그들 고유의 기계적 물성의 손실없이 유동특성을 향상시킬 수 있다. 따라서 이 연구의 목적은 선형 및 분지화된 폴리카보네이트 블렌드의 기계적 성질 및 용융상태의 유동특성을 조사하는데 있다.

실 험

재료 및 시편 제작. 선형과 분지화된 폴리카보네이트 블렌드에 선형 폴리카보네이트는 삼양사의 TRIREX[®] 3022를 사용하였고 분지화된 폴리카보네이트는 동사의 TRIREX[®] 3026을 사용하였다. TRIREX[®] 3022는 bisphenol A (BPA)와 phosgene의 계면중합에 의해서 제조된 선형 폴리카보네이트이며 분지화된 폴리카보네이트인 TRIREX[®] 3026은 BPA와 phosgene에 분지화시킬 수 있는 분지제를 투입하여 계면중합 방법으로 제조된 것이다.^{3,4} Figure 1은 본 연구에 사용된 선형 폴리카보네이트와 분지화된 폴리카보네이트의 구조를 간단히 보여주고 있다. 블렌드는 선형 폴리카보네이트와 분지화된 폴리카보네이트를 혼합하여 L/D 가 41이며 배럴의 직경이 25 mm인 동방향 회전의 이축 압출기(ZSK25, Werner & Pfleiderer)를 사용하여 수행하였다. Table 1에 각 블렌드의 조성과 블렌드에 사용된 선형 및 분지화된 폴리카보네이트의 무게 평균 분자량을 나타내었다. 그리고 Figure 2에는 블렌드에 사용한 이축 압출기 ZSK25의 스크류 조합과 운전조건을 나타내었다. 압출기 die에서 나오는 strand를 냉각 수조를 통과시킨 후 펠렛 형태로 절단하였다.

기계적 물성을 측정하기 위한 인장, 굴곡 및 충격 시편은 사출하여 제조하였다. 사출은 75 ton

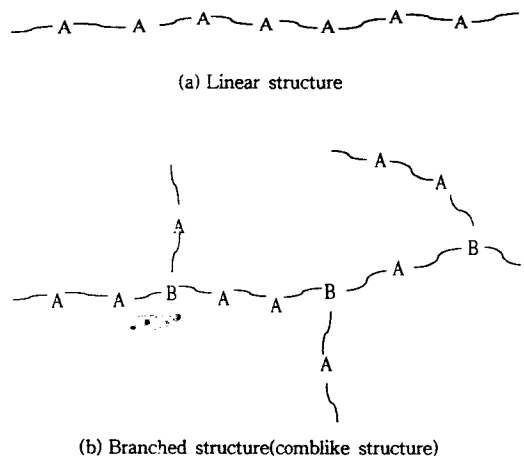


Figure 1. Schematic drawings of linear and branched polycarbonates that used for blends.

Table 1. Compositions and Molecular Weights of Linear and Branched Polycarbonates in Blends

	A	B	C	D	E	F	G	G	I	G	K	L	N	N	O
liner polycarbonate(wt%)	100	95	90	85	80	75	70	50	30	25	20	15	10	5	0
branched polycarbonate(wt%)	0	5	10	15	20	25	30	50	70	75	80	85	90	95	100
molecular weight(M_w)	43000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60000

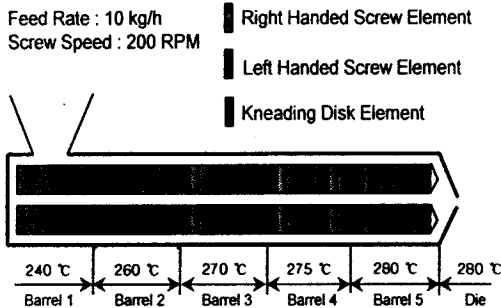


Figure 2. Schematic drawing of ZSK25 (Intermeshing Co-Rotating, Werner & Pfleiderer) twin screw extruder and operational conditions for the blends of linear and branched polycarbonates.

(Battenfeld 75) 사출기를 사용하였으며 사출시 노즐온도는 290 °C, 금형온도는 80 °C로 하여 조작하였다.

상용성 관찰.

열분석: 블렌드의 열적 특성은 differential scanning calorimetry (DSC) 장치 (Perkin Elmer DSC 7Rse)를 사용하여 측정하였다. 6~8 mg의 시료를 승온속도 10 °C/min로 하여 측정하였다.

주사 전자 현미경 관찰: 블렌드의 형태학적 관찰을 위하여 scanning electron microscope (SEM)을 사용하여 사출된 시편의 파단면을 촬영하였다. 본 관찰에 사용된 SEM 장치는 Stereoscan 360 (Cambridge Instruments)이며 시료의 파단면은 30분간 액체질소에 담근 후 파단시켜 얻었다.

기계적 물성 측정.

인장 실험: 인장 실험은 dumbell 모양의 인장시편을 가지고 Instron 4204를 이용하여 수행하였다. 시편의 전체 길이는 165 mm, 게이지 길이는 50 mm이며 두께는 3.2 mm에 폭이 13 mm인 것을 제작하여 사용하였다. 측정시 인장속도는 2.8 mm/min으로 하였으며 응력-변형률 곡선의 초기 기울기를 Young's modulus로, 파단시의 응력을 인장강도로 하였다. 본

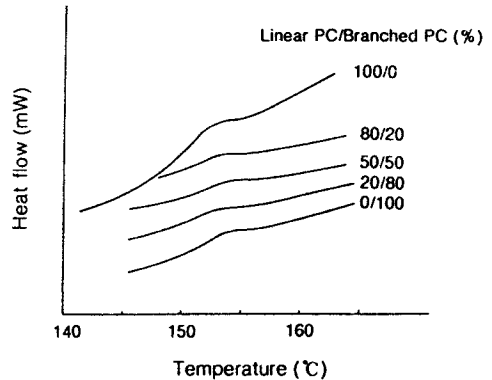


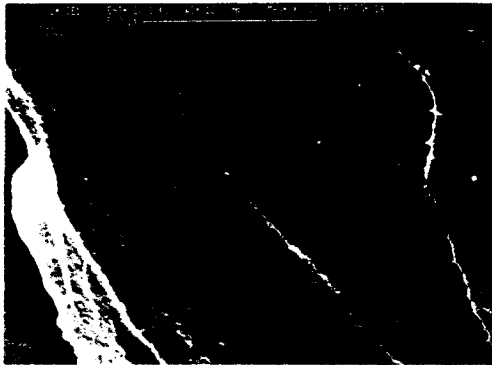
Figure 3. Differential scanning calorimetry (DSC) trace of linear and branched polycarbonates blends.

인장 실험은 상온에서 ASTM D638 기준으로 수행하였다.

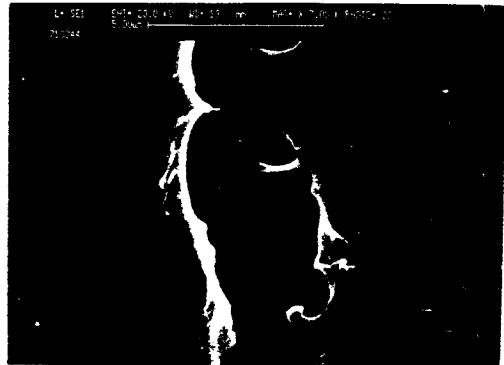
충격 실험: 충격강도는 CEAST사의 충격강도 측정기를 이용하였으며 V notch가 있는 길이 63 mm, 폭 12.7 mm, 두께 3.75 mm인 시편을 사출 제작하였다. 측정시 조건은 ASTM D256의 기준으로 상온에서 수행하였다.

굴곡강도 실험: 굴곡강도 실험은 인장 실험에서 사용한 것과 같은 Instron 4204를 사용하였다. 사용된 시편은 길이 130 mm, 폭 13 mm, 두께 6.4 mm였으며 굴곡속도는 인장실험과 같이 2.8 mm/min로 하였다. 측정은 상온에서 ASTM D790에 기준하여 측정하였다.

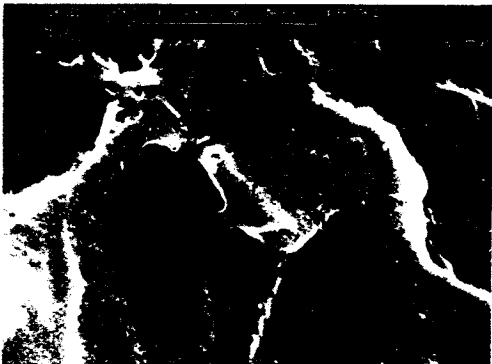
용융점도 및 탄성률 측정: 선형과 분지화된 폴리카보네이트 블렌드의 점도는 advanced rheometric expansion system (ARES, parallel plate mode) 기계를 사용하여 측정하였다. 또한 저장탄성률과 손실탄성률도 함께 측정하였다. 측정에 사용된 시편은 원형 모양으로 직경 25 mm, 두께 2 mm로 제작된 것이다. 점도 측정은 260, 280 및 300 °C의 온도에서 수행하였다.



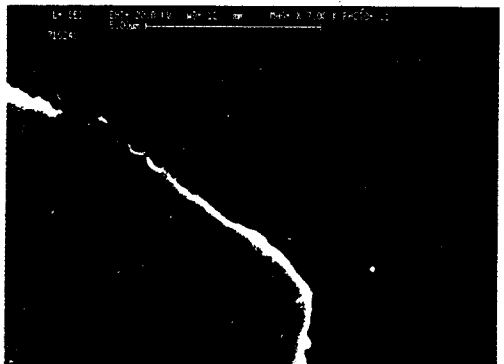
(a) Linear polycarbonate



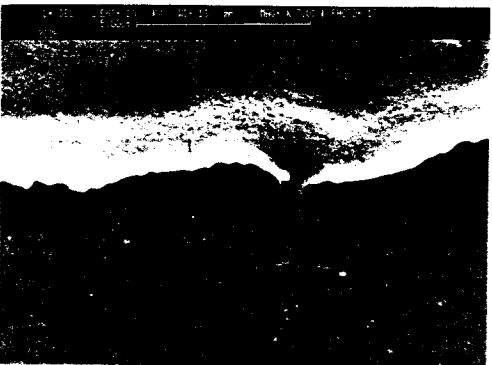
(b) Linear PC: Branched PC (wt%)=80:20



(c) Linear PC: Branched PC (wt%)=50:50



(d) Linear PC: Branched PC (wt%)=20:80



(e) Branched polycarbonate

결과 및 고찰

열적 성질. DSC를 사용하여 유리전이온도 (T_g)를 측정함으로써 두 성분의 상용성을 조사하였다.¹⁹ 사실 고분자 블렌드 시스템에서 단일 T_g 는 상용성을 나타내주는 것으로 잘 알려져 있다. T_g 가 하나라고 해서

Figure 4. Scanning electron micrographs (SEM) obtained from fractured cross-section of linear and branched polycarbonates blends.

반드시 상용성이 있는 것은 아니지만 상용성이 있는 경우는 하나의 T_g 를 나타낸다.

Figure 3은 본 블렌드 시스템의 DSC의 곡선이다. 만일 약 2 °C 정도의 오차를 감안한다면 선형과 분지화된 폴리카보네이트 블렌드의 모든 조성에서 T_g 는 약 154 °C로 같다고 볼 수 있다. 따라서 본 블렌드 시스템의 단일 T_g 는 두 성분이 상용성이 있음을 시사하고 있다.

형태학적 고찰. 선형과 분지화된 폴리카보네이트 블렌드 시스템의 상용성과 상분리 현상을 관찰하기 위하여 SEM을 사용하여 형태학적 고찰을 하였다. Figure 4는 폴리카보네이트 블렌드 시편의 파단면을 찍은 SEM 사진이다. Figure 4(a)는 선형 폴리카보네이트이며 Figure 4(b), (c) 그리고 (d)는 선형과 분지화된 폴리카보네이트 블렌드이다.

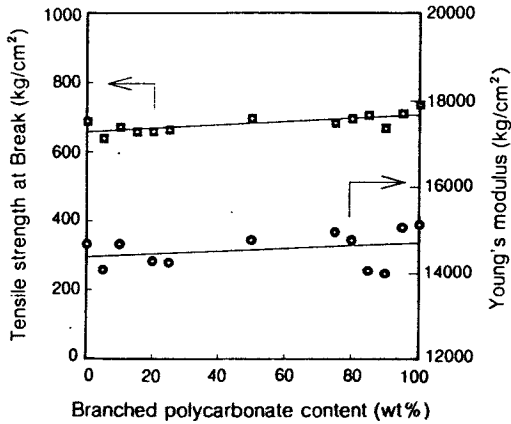


Figure 5. Variations of tensile strength and Young's modulus according to the content of branched polycarbonate in the blends of linear and branched polycarbonates.

Figure 4(e)는 분지화된 폴리카보네이트의 파단면이다. SEM 사진을 통한 블렌드 시스템의 상분리 현상은 관찰되지 않았다.

DSC의 곡선과 SEM사진의 관찰 결과, 선형과 분지화된 폴리카보네이트의 블렌드 상은 균일한 하나의 상을 보였다.

기계적 물성. 블렌드된 시편의 기계적 성질을 알아보기 위하여 인장, 굴곡 그리고 충격 테스트를 하였다. Figure 5는 인장강도와 Young's modulus를, Figure 6은 굴곡강도와 굴곡탄성을 그리고 Figure 7은 Izod 충격강도를 나타내고 있다. 가장 큰 변화를 보이는 물성은 인장강도인데 분지화된 폴리카보네이트 함량에 따라 최대 7% 정도 증가하고 있다. 그 외 모든 기계적 물성은 선형 및 분지화된 폴리카보네이트의 전 조성에 대해서 매우 균일함을 보이고 있다. 따라서 선형과 분지화된 폴리카보네이트가 블렌드된 경우 기계적 물성의 변화는 거의 없는 것으로 판단된다.

유변학적 성질. Figure 8은 선형과 분지화된 폴리카보네이트 블렌드의 용융점도를 260, 280, 300 °C에서 측정된 결과이다. 용융점도는 분지화된 폴리카보네이트의 함량이 증가함에 따라 상승함을 보이는데 각각의 측정온도에서 비슷한 경향을 보였다. 측정온도를 260 °C에서부터 280 °C와 300 °C로 올린 경우 용융점도의 뉴턴 영역이 점점 넓어짐을 보였다.

Figure 9는 온도 260, 280 그리고 300 °C에서 각

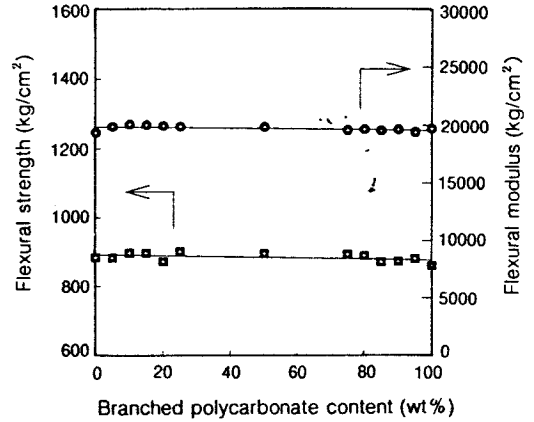


Figure 6. Variations of flexural strength and flexural modulus according to the content of branched polycarbonate in the blends of linear and branched polycarbonates.

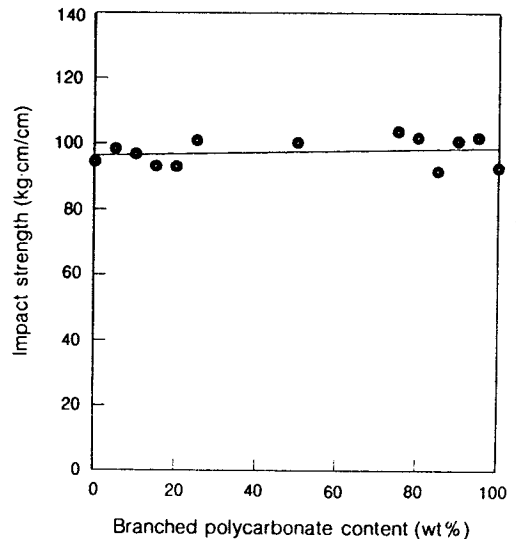
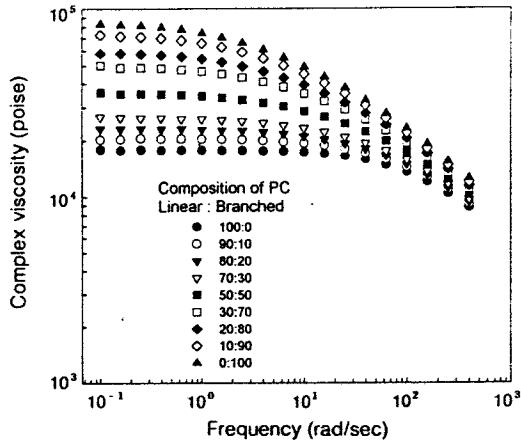
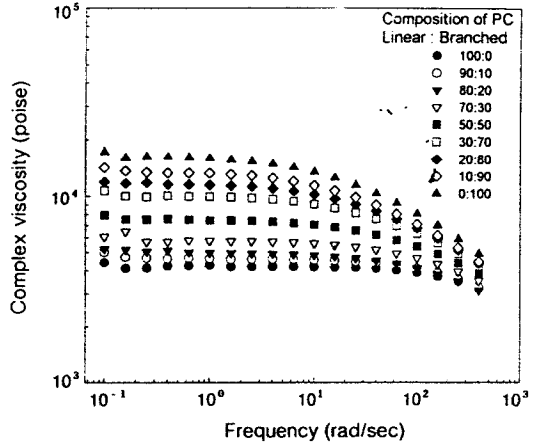


Figure 7. Variations of impact strength according to the content of branched polycarbonate in the blends of linear and branched polycarbonates.

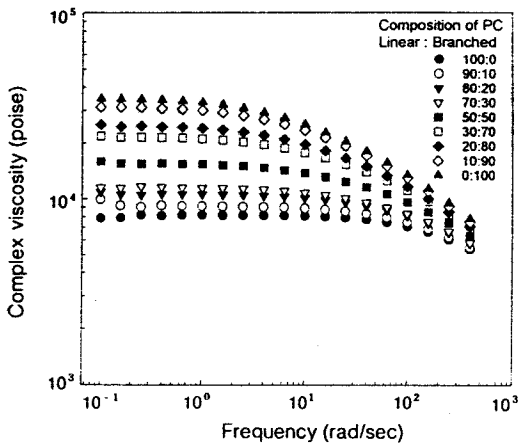
속도가 10^0 , 10^1 , 10^2 rad/sec인 경우 분지화된 폴리카보네이트의 함량에 따른 용융점도의 변화를 보여주고 있다. 각속도가 클수록 분지화된 폴리카보네이트 함량에 따른 점도의 증가 비율이 감소함을 알 수 있다. 이것은 각속도가 작을 때 즉 뉴턴 영역에서 분지화된 폴리카보네이트가 점도에 크게 영향을 줌을 뜻



(a)



(c)



(b)

Figure 8. Complex viscosity curves of linear and branched polycarbonates blends.

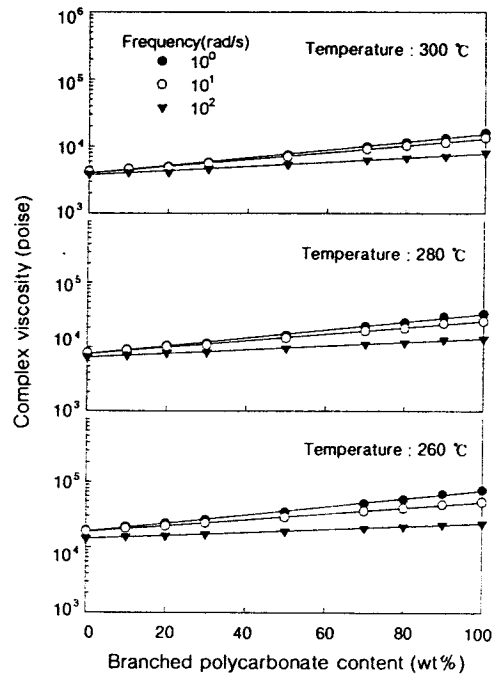


Figure 9. Complex viscosities according to the content of branched polycarbonate in the blends of linear and branched polycarbonates for various frequencies.

하며, 또한 분지화된 폴리카보네이트가 shear thinning에 크게 기여함을 나타낸다. 각속도에 따른 용융 점도의 차이는 온도가 증가함에 따라 줄어드는데, 이것은 온도가 증가함에 따라 shear thinning 효과가 줄어들음을 나타낸다. 이러한 현상은 고분자 용융체의 일반적인 현상이다.^{8,26,27}

Figure 10은 선형과 분지화된 폴리카보네이트 블렌드에서 용융점도의 온도와 각속도에 대한 영향을 보여준다. 분지화된 폴리카보네이트의 함량이 증가할수록 각속도간 용융점도의 차이는 더욱 커진다. 이것 역시 분지화된 폴리카보네이트가 증가할수록 더 큰 shear thinning 현상을 나타낼을 보여준다. 전단점도

에서 shear thinning 현상은 자유로이 영겨져 있던 고분자 분자들이 전단흐름에 의해 전단방향으로 정렬

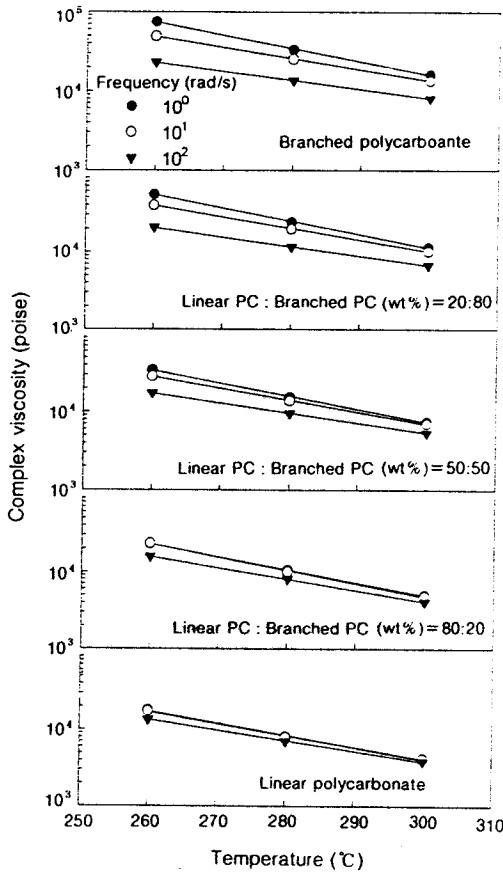


Figure 10. Temperature effects on complex viscosity for the blends of linear and branched polycarbonates for various frequencies.

을 하게 됨으로써 전단속도가 클수록 흐름에 대한 저항이 감소하면서 생기는 현상이다. 이러한 현상의 정도는 고분자의 분자구조, 분자량, 분자량 분포 그리고 완화 또는 확산속도와 관련이 있다.^{8,26,27} 즉 분자구조가 분지화되어 있을수록 그리고 분자량이 클수록 전단방향으로 정렬된 고분자들의 완화 또는 확산속도가 느리므로 전단저항이 뚜렷이 감소하게 되어 shear thinning 현상이 두드러지게 나타난다.

본 실험에서 분지화된 폴리카보네이트의 함량이 증가함에 따라 블렌드 시스템은 분지화된 고분자가 많이 존재할 뿐만 아니라 분자량 분포도 분자량이 큰 쪽이 증가하게 되므로 뚜렷한 shear thinning 현상을 보이고 있다.

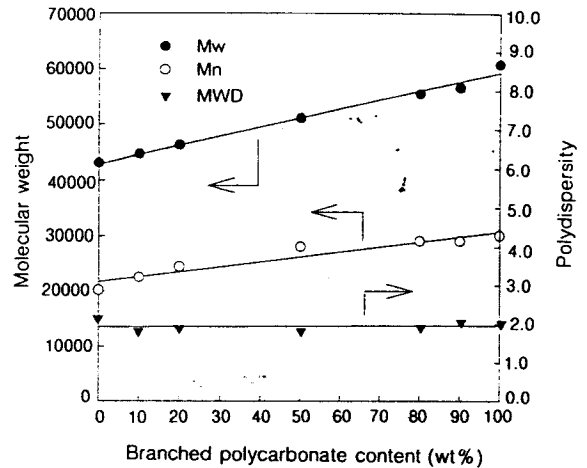


Figure 11. Measured molecular weight of linear and branched polycarbonates blends.

Figure 11은 선형과 분지화된 블렌드 시스템의 분자량의 변화를 보여준다. Figure 12는 이러한 블렌드 시스템의 분자량 변화에 따라 점도가 어떻게 변하는지를 보여준다. Figure 12에서의 분자량은 Figure 11로부터 얻어진 것이다. 선형 고분자의 분자량과 점도와의 일반적인 관계는 다음과 같이 주어진다.⁵⁻⁸

$$\eta_0 = k'' M (M < M_c) \quad (1a)$$

$$\eta_0 = k' M^{3.4} (M > M_c) \quad (1b)$$

여기서 η_0 는 zero shear viscosity이며, k'' 와 k' 는 비례상수, M_c 는 임계분자량이다. 다분산 시스템의 경우 분자량 M 은 무게 평균 분자량 (M_w)을 사용한다.⁸ 위의 식 (1)은 각속도가 아주 낮은 경우 즉 뉴턴점도 (Newtonian viscosity)인 경우에 적용되는 식이다.

본 실험은 선형과 분지화된 폴리카보네이트의 블렌드 시스템인데 점도의 무게 평균 분자량에 대한 의존성은 작은 각속도 (10⁰ rad/sec), 즉 뉴턴점도 부근에서는 4.47 (260 °C), 4.41 (280 °C) 그리고 4.14 (300 °C)의 지수승을 보였다. 온도에 따라서 점도의 분자량에 대한 의존성이 다르게 나타나는데 각속도가 작을 때 즉 뉴턴점도는 온도가 증가함에 따라 분자량에 대한 의존성이 감소함을 나타내고 있다.

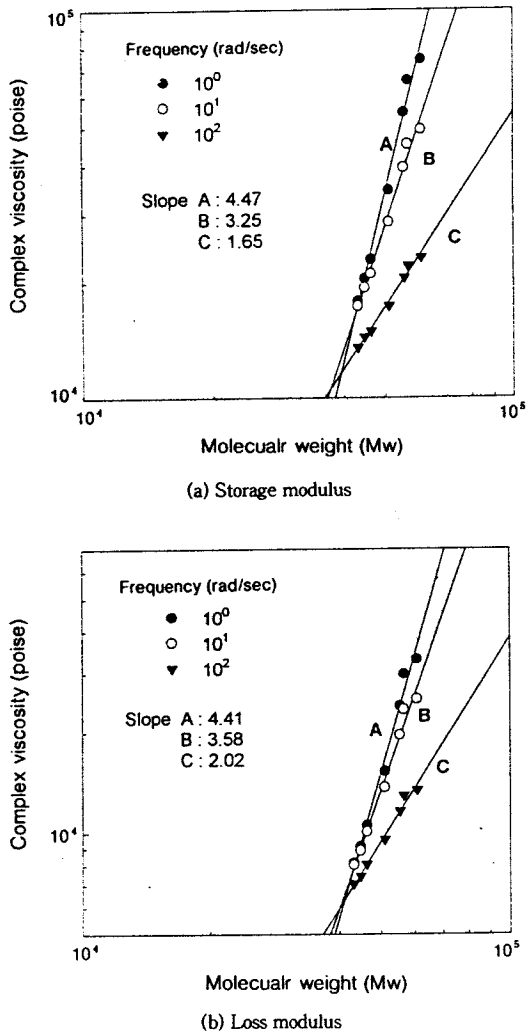


Figure 12. Complex viscosities according to the molecular weight of blends of linear and branched polycarbonates for various frequencies.

만일 본 블렌드 시스템과 식 (1)을 비교한다면 본 블렌드 시스템은 식 (1)보다는 분자량에 더 의존하고 있다. 그것은 본 연구의 블렌드 시스템은 분지화된 폴리카보네이트가 포함되어 있기 때문으로 사료된다. Reptation model에 의한 설명에 따르면 분지화된 고분자인 경우 사슬의 분지점이 anchor로 작용하게 되어 분자들의 움직임이 선형 고분자보다 자유롭지 못하다.²⁷ 따라서 분지화된 폴리카보네이트의 함량이 증가할수록 뉴턴점도의 분자량에 대한 의존성이

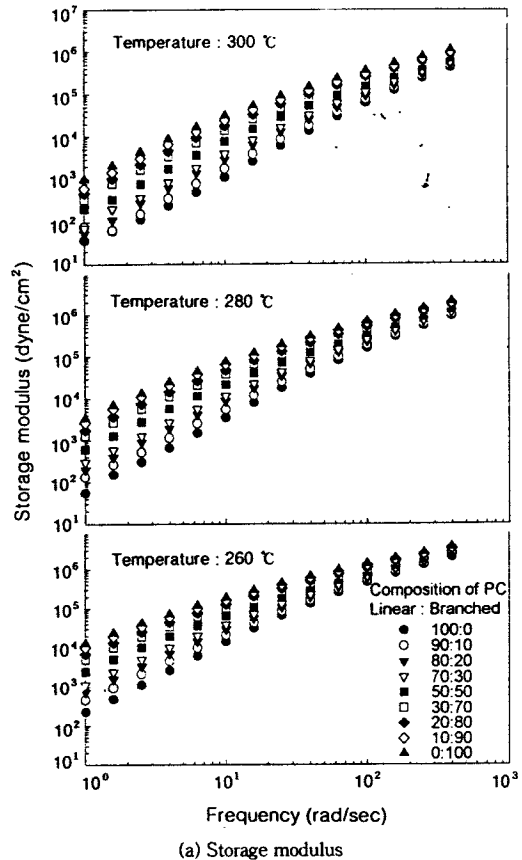
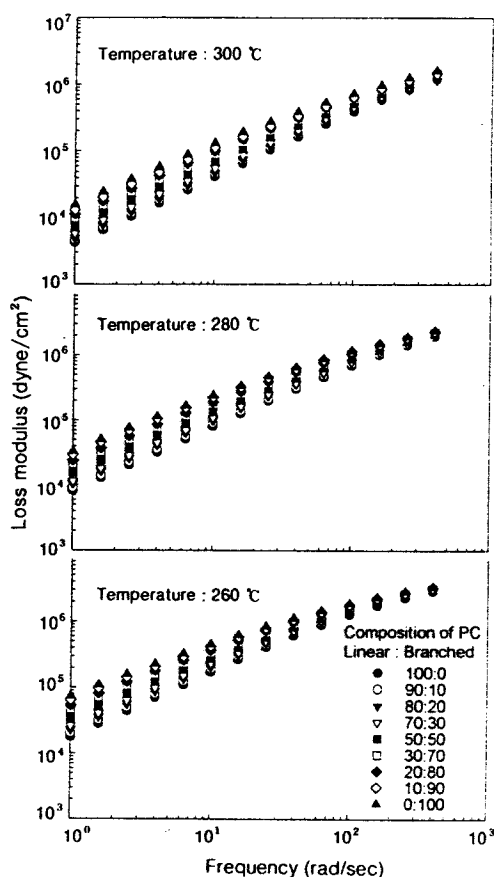


Figure 13. Storage and loss moduli of linear and branched polycarbonates blends for various temperatures.

크게 나타났다. 본 실험에 의하면 선형 폴리카보네이트에 분지화된 폴리카보네이트가 블렌드됨으로써 점도가 분자량에 4승 이상으로 나타났다. 본 실험의 결과는 뉴턴 영역에서의 점도, 즉 뉴턴점도는 분자량에 의존하는데 그 정도는 온도에 따라 차이를 보여주고 있다.

Figure 13에는 선형과 분지화된 폴리카보네이트 블렌드의 저장탄성률과 손실탄성률을 나타내고 있다. 분지화된 폴리카보네이트가 증가할수록 저장탄성률과 손실탄성률이 증가하고 있고 온도가 증가할수록 탄성률들은 감소함을 보이고 있다. 분지화된 폴리카보네이트의 함량이 증가함에 따라 저장탄성률은 손실탄성률에 비해 증가폭이 크게 나타났다. 이것은 분지



(b) Loss modulus

Figure 13. Storage and loss moduli of linear and branched polycarbonates blends for various temperatures (continued).

화된 폴리카보네이트가 첨가됨으로써 탄성 특성이 증가함을 뜻한다. 저장탄성률과 손실탄성률 공히 낮은 각속도에서는 분지화된 폴리카보네이트 함량에 따라 큰 차이를 보이나 각속도가 증가함에 따라 그 차이는 감소하고 있다.

결 론

본 연구에서는 선형과 분지화된 폴리카보네이트 블렌드 시스템에 대해서 상용성, 기계적 및 유동특성을 여러가지 조성에 대해서 조사하였다. 블렌드의 상용성을 DSC와 SEM 사진을 통하여 분석하였다. 선형

과 분지화된 폴리카보네이트 블렌드 시스템은 하나의 T_g 를 구성할 뿐 아니라 SEM 사진에서도 분리되는 상이 존재하지 않고 단일상을 구성함을 관찰할 수 있었다. 이는 선형 폴리카보네이트와 분지화된 폴리카보네이트의 블렌드는 상용성이 있음을 나타내고 있다. 또한 기계적 물성에서도 블렌드의 조성에 따라 물성의 극대 및 극소점이 없는 것으로 보아 서로의 상용성을 시사하고 있다.

본 연구를 통하여 측정된 기계적 성질은 선형과 분지화된 폴리카보네이트의 조성 전 범위에서 변화가 매우 작음을 관찰하였다. 그러나 용융점도와 같은 흐름특성은 블렌드의 조성에 민감함을 보였다. 분지화된 폴리카보네이트의 함량이 증가함에 따라 용융점도가 증가함을 보였다. 그리고 분지화된 폴리카보네이트 함량이 증가할수록 용융점도의 shear thinning 현상이 크게 나타났다. 본 블렌드 시스템에서 zero shear viscosity의 분자량에 대한 의존성은 일반적인 선형 고분자보다 높게 나타났으며 온도가 증가함에 따라 의존도가 감소함을 보였다. 결국 선형과 분지화된 폴리카보네이트의 블렌드는 각각의 조성에 따라 기계적 성질에는 크게 변화가 없으나 흐름특성에는 큰 변화가 있었다.

고분자 가공에서는 그의 가공특성에 따라 적합한 유동특성을 요구하게 되는데 선형과 분지화된 폴리카보네이트를 블렌드함으로써 재료의 강도손실이 전혀 없이 필요한 유동특성을 얻을 수 있다.

참 고 문 헌

1. W. F. Christopher and D. W. Fox, "Reinhold Plastics Applications Series-Polycarbonate", Reinhold Publishing, NY, 1962.
2. T. A. Osswald and G. Menges, "Material Science of Polymers for Engineers", Hanser, NY, 1995.
3. S. Kuze, H. Kusuyama, M. Shinohara, and M. Okamoto, US Patent 5,283,314 (1994).
4. W. G. Kim, Y. W. Suh, and D. M. Kim, KR Patent 180,827 (1998).
5. T. G. Fox and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2384 (1948).
6. T. G. Fox and P. J. Flory, *J. Appl. Phys.*, **21**, 581 (1950).

7. T. G. Fox and P. J. Flory, *J. Phys. Chem.*, **55**, 221 (1951).
8. J. L. White, "Principles of Polymer Engineering Rheology", John Wiley & Sons, NY, 1990.
9. J. R. Schaefgen and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2709 (1948).
10. T. Masuda, Y. Ohta, and S. Onogi, *Macromolecules*, **4**, 763 (1971).
11. T. Masuda, Y. Saito, Y. Ohta, and S. Onogi, *J. Soc. Mater. Sci. Japan*, **22**, 438 (1973).
12. V. M. Folt, *Rubber Chem. Technol.*, **42**, 1294 (1969).
13. G. Kraus and J. T. Gruver, *J. Polym. Sci., P-A*, **3**, 102 (1965).
14. H. Suarez, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3253 (1984).
15. R. Greco, M. F. Astarita, L. Dong, and A. Sorrentino, *Adv. Polym. Tech.*, **13**, 259 (1994).
16. R. Greco and A. Sorrentino, *Adv. Polym. Tech.*, **13**, 249 (1994).
17. Z. Liang and H. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 379 (1991).
18. J.-C. Huang, H.-F. Shen, and Y.-T. Chu, *Adv. Polym. Tech.*, **13**, 49 (1994).
19. L. Mascian and A. Valenza, *Adv. Polym. Tech.*, **14**, 327 (1995).
20. W.-N. Kim, C.-E. Park, and C. M. Burgs, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1003 (1993).
21. W. N. Kim and C. M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1575 (1990).
22. A. K. Gupta and K. R. Srinivasan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 167 (1993).
23. S. Hashemi, *Polym. Eng. & Sci.*, **37**, 912 (1997).
24. H. G. Hansen and J. B. Jansma, *ACS Polymer Preprints*, **20**, 157 (1979).
25. H. T. Pham, US Patent 5,508,359 (1996).
26. R. Bird, R. C. Armstrong, and O. Hassager, "Dynamics of Polymeric Liquids", vol. 1, John Wiley & Sons, NY, 1987.
27. C. W. Macosko, "Rheology: Principles, Measurements and Applications", Wiley-VCH, NY, 1994.