

초음파가 조사되는 용융 혼합에 의한 폴리카보네이트/ 스티렌-아크릴로니트릴 혼합물의 상용화

김형수

단국대학교 공과대학 화학공학과
(2004년 2월 6일 접수, 2004년 5월 14일 채택)

Compatibilization of PC/SAN Blends via Ultrasound-irradiated Melt Mixing

Hyungsu Kim

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Dankook University,
#8 Hannam-dong, Yongsan-ku, Seoul 140-714, Korea*

†e-mail : hkim@dku.edu

(Received February 6, 2004; accepted May 14, 2004)

초록 : 폴리 카보네이트와 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 그리고 이들의 혼합물이 혼합기에서 용융 가공되는 동안 고강도 초음파를 조사하였다. 순수한 고분자의 경우에 용융상태에서 가해진 초음파 에너지에 의하여 용융점도가 감소되었으며, 혼합물에서는 분산상의 크기가 감소하는 것으로 확인되었다. 초음파 조사에 따른 성분 고분자의 용융점도 저하는 가공 중에 거대 라디칼이 생성된 것과 관련이 있으며, 이들의 상호 결합으로 말미암아 폴리 카보네이트/스티렌-아크릴로니트릴 혼합물의 상용화가 진행됨을 알 수 있었다. 전체적인 상용화의 효과는 혼합물의 형태학과 기계적 성질을 측정함으로써 평가하였다. 총 조사 시간 5분 중에서 약 3분을 전후하여 분산상의 크기가 현저하게 감소하였고 혼합이 끝난 시료를 200 °C에서 약 10분간 방치한 후의 형태학은 초음파로 처리된 경우에 매우 안정한 상 구조를 유지하였다. 아울러 파단 신율과 인장강도와 같은 기계적 성질이 현저하게 향상되는 결과를 바탕으로, 고강도 초음파를 이용한 용융 혼합은 별도의 상용화제의 투입 없이 비상용계 고분자 혼합물을 상용화할 수 있는 효과적인 방법으로 판단되었다.

ABSTRACT : High intensity ultrasound was irradiated to induce mechano-chemical degradation during melt processing of polycarbonate (PC) and styrene-co-acrylonitrile (SAN) in an intensive mixer. It was found that macroradicals of PC and SAN can be generated during ultrasound assisted melt processing; which, in turn, provides a useful route to achieve in-situ compatibilization for the blends of PC and SAN by their mutual coupling. Effectiveness of compatibilization was assessed by investigating phase morphology and mechanical properties of the blends. It was observed that domain size was reduced and the stability of morphology was well maintained even after annealing treatment of the blends. In addition, the enhancement of mechanical properties such as elongation at break and tensile strength was evident, which added further confirmation on the desirable feature that sonication of melt-blends is able to enhance intermolecular interaction by promoting chemical bonds between dissimilar polymers without use of any compatibilizers.

Keywords : polycarbonate, styrene-acrylonitrile, compatibilization, ultrasound.

1. 서론

폴리카보네이트/아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (PC/ABS) 혼합물을 산업적으로 중요한 엔지니어링 플라스틱 중의 하나이다. 탁월한 내충격성과 내열성으로 말미암아 자동차용 부품 또는 대형 모니터 등의 하우스 소재로서

널리 사용되고 있다. 특히 전자 제품의 하우스 소재의 난연성과 관련하여 유럽지역에서 대두되는 비 할로젠계 난연제를 사용한 제품이 선호되는 환경적인 요구에 대응할 수 있다는 점에서 그 중요성이 더 해지고 있다.¹ 일반적으로, PC/ABS 혼합물을 블록이나 그래프트 형태의 공중합체를 포함하지 않고도 우수한 물성의 발현이 가능한

데 이는 혼합물의 기본 성분이 되는 폴리카보네이트와 스티렌-아크릴로 니트릴 사이에 열역학적으로 완전한 상용계는 아니나 비교적 우호적인 친화성이 존재하여 외부에서 응력이 가해질 경우 효과적인 응력전달에 필요한 계면 접촉력을 제공하기 때문이다.² 그러나, 근본적으로 폴리카보네이트와 스티렌-아크릴로 니트릴 (SAN) 사이의 불완전한 상용성으로 인하여 PC/ABS 혼합물은 사출조건에 따라서 분산상의 합체 (coalescence)가 발생하여 전체적인 상구조의 재편과 더불어 기계적 강도가 현저하게 저하되는 문제점을 가지고 있다.³ 따라서 이러한 문제점을 해결하려면 별도의 상용화제의 투입이 불가피해지며, 한 예로서 반응성 공중합체를 합성하여 적용한 경우가 보고된 바 있다.⁴ 본 연구에서는 별도의 상용화제를 투입하지 않고 용융 혼합 도중에 고강도 초음파를 조사하여 혼합물의 상용성을 향상시키고자 하였다.

고강도 초음파를 이용한 고분자 물질의 개질은 주로 용액 상태의 고분자 시스템에 주로 적용되어 왔다.⁵⁻⁷ 예를 들어, 고강도 초음파가 폴리스티렌 톨루엔으로 이루어진 고분자 용액에 조사 될 경우 폴리스티렌의 분자량이 감소되고 용액의 점도도 조사 시간이 증가함에 따라 감소하는 현상이 보고 되었다. 이와 관련된 작용기구는 초음파에 의하여 용액 내에 생성된 동공 (cavitation bubble)들의 주변에서 용매 분자들의 빠른 움직임과 강력한 충격파에 의하여 전단 응력장이 형성되고 이로 인하여 고분자 사슬들이 늘어나고 결국 끊어지는 것으로 설명되었으며, 이 과정 중에 거대 라디칼들이 형성된다고 보고 되었다.⁷ 이러한 관점에서 볼 때, 고강도 초음파를 적절하게 사용하면, 고분자의 분자량과 분자량 분포를 조절할 수 있을 뿐만 아니라 이미 중합이 끝난 고분자 사슬에 다시 화학적인 활성을 부여하여 다른 형태로의 추가 반응이 가능해질 수 있다. 따라서 어떤 단일중합체가 다른 성분의 단량체와 혼합된 상태에서 초음파가 조사 되면 단일중합체의 거대 라디칼로부터 단량체의 중합이 진행될 것이며, 서로 다른 두 단일중합체가 공 용매 속에 녹아 있을 경우에, 다른 성분의 거대 라디칼들이, 물론 단일중합체들의 재결합을 포함한 다른 형태의 부가반응도 전혀 배제할 수는 없겠으나, 상호 결합에 의하여 블록 또는 그래프트 형태의 공중합체를 형성 하리라고 기대해 볼 수 있다. 이러한 가능성을 바탕으로 실제로 단일중합체/단량체의 혼합물을 용매에 녹인 후 초음파 조사에 의하여 블록 공중합체가 제조되었으며,⁸ 폴리스티렌과 폴리 부타디엔의 혼합물을 톨루엔에 녹여 같은 방법으로 블록 공중합체를 제조한 예가 보고된 바 있다.⁹

이와 같은 용액계에 대한 초음파의 응용에 비하여 고

분자 용융체에 적용하는 예는 상대적으로 드물었던 것이 사실이나, 최근 들어서 비상용계 고분자 혼합물의 상용성 향상을 비롯하여 압출 생산성 향상 등의 분야로 확대 적용되고 있다.¹⁰⁻¹³ 비상용계 고분자 혼합물의 상용화 목적으로 사용되는 블록 공중합체는 통상적으로 음이온 또는 기 이동 중합 방법에 의하여 제조되거나 음이온 중합의 경우 중합되어 질 수 있는 단량체의 종류가 제한적인 경우가 있고, 또한 그 제조과정이 복잡할 뿐만 아니라 특히 대량생산을 위하여 scale-up할 경우 제조비용이 높아지는 문제점이 있다. 그러므로 기존의 고분자 혼합물 시스템에 고강도 초음파를 용융 혼합 도중에 도입하면, 물론 기존의 중합방법대비 블록 크기의 미세조절의 어려움이 있을 수 있으나, 상대적으로 생성과정이 간단한 새로운 상용화 방법을 제공할 것으로 기대된다.

2. 실험

시료. 본 연구에 사용된 고분자는 상업화 된 물질로써 폴리카보네이트는 일본 Teijin사의 TPLLP ($M_n=11,000$, $M_w=20,000$)를 사용하였으며, 스티렌-아크릴로니트릴은 아크릴로니트릴의 함량이 25 wt%이고 M_n 과 M_w 가 각각 42000과 69000인 수지를 제일모직에서 공급 받았다. 사용된 고분자들은 모두 파우더 상태이며, 용융 혼합시 수분에 의한 폴리카보네이트의 분해를 방지 하기 위하여, 가공 전에 진공 건조기를 이용하여 80 °C에서 24시간 건조되었다.

장치. 용융 혼합에 사용된 장치는 Haake사의 Rheomix 600이었으며, 가공 시에 초음파를 조사 하기 위하여 Figure 1에 나타난 바와 같이 혼합기의 시료 투입부에 별도로 제작된 초음파 혼 (horn)을 장착하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 수지가 용융되어 가공되는 동안에 초음파 혼과의 직접적인 접촉에 의하여 초음파 에너지의 전달이

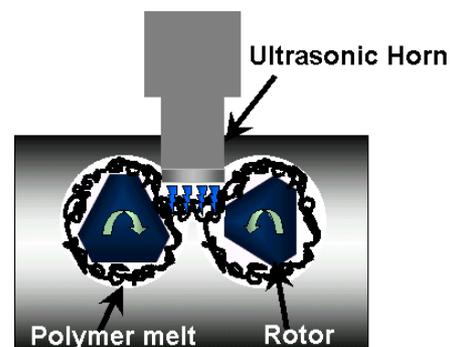


Figure 1. Schematic diagram of sonicated intensive mixer.

가능하다. 본 실험에 사용된 초음파는 주파수가 20 kHz와 진폭이 15 μm 에 해당되었고 최대 출력은 1.5 kW였다. 용융 혼합시 출력은 최대 출력의 70%에 해당되도록 조절하였고 펄스 비율 (on/off 시간비율)은 7:3으로 하였다.

상대적으로 고온의 환경에서 초음파 혼의 안정적인 작동을 위하여 혼 주변에 별도의 냉각 장치를 가동하였다.

가공 조건. 수지는 혼합기 부피의 70%가 충전 되도록 투입하였고, 가공 온도는 230 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정 하였다. 혼합물의 경우 폴리카보네이트와 스티렌-아크릴로니트릴의 비율은 8/2로 하였다. 혼합기 내부의 회전수는 90 RPM 이었으며, 초음파를 조사 하기에 앞서 수지를 먼저 용융 상태로 만들기 위하여 2분간 혼합을 실시한 후에 조사 시간을 1분, 3분, 그리고 5분으로 변화시켰다.

평가 방법. 혼합물의 형태학은 혼합이 끝난 시료를 액체 질소 온도에서 파단 시켜 금으로 코팅한 후 주사 전자 현미경 (SEM, Hitachi S-2500 C, 25 kV)으로 관찰되었다. 혼합물의 계면 형태학을 관찰하기 위하여 3차원 Atomic Force Microscopy (AFM, PSI)을 사용하였다.

초음파 조사 전후에 각 수지의 용융 점도를 측정하기 위하여 시료를 230 $^{\circ}\text{C}$, 20,000 psi에서 두께 2 mm와 지름 2 cm가 되도록 압축성형 한 후 Advanced Rheometrics Expansion System (ARES, Rheometrics Co.)을 이용하여 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 용융 점도를 측정하였다. 변형은 10%로 유지하고 dynamic oscillatory mode를 적용하여 여러 진동수 (ω)에 대한 complex viscosity (η^*)를 얻었다.

혼합물의 기계적 성질은 Lloyd Instrument사의 Material Testing Machine (LR5K)를 사용하여 측정하였다. 측정에 필요한 시편은 ASTM D638 Type V에 명시된 조건에 맞게 압축 성형으로 제작되었다. 측정은 상온에서 이루어졌으며 인장 속도는 5 mm/min으로 고정하였다. 한 시료당 5개의 시편을 측정하여 평균 값을 취하였다.

3. 결과 및 토론

초음파를 조사 하기에 앞서 성분 고분자들이 혼합기 내부에서 용융되고 응력을 받음으로 인하여 어느 정도의 점도 저하가 발생하는지를 알아보기 위하여 열 안정제나 다른 종류의 안정제를 투입하지 않고 혼합 시간에 따른 용융 점도를 측정하여 그 결과를 Figure 2에 나타내었다.

각각의 그래프에서 혼합기에서 가공되지 않은 순수한 수지와 혼합기에서 가공된 수지의 혼합 시간별 용융 점도를 나타내었다. 폴리카보네이트의 경우에 혼합 시간이 증가함에 따라서 가공되기 전의 점도에 비하여 그 값이 감소하고 있는 것으로 보아 혼합기 내에 존재하는 전단

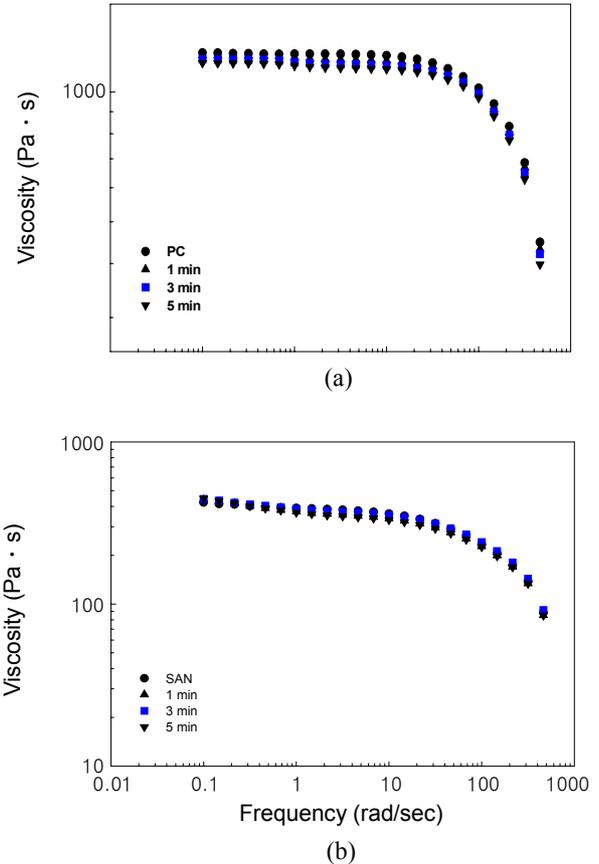


Figure 2. Effect of mixing time on melt viscosities of (a) PC and (b) SAN.

응력에 의한 약간의 분해가 발생하는 것으로 판단된다. 반면에 스티렌-아크릴로니트릴의 결과를 보면 주어진 혼합 환경에서 점도 변화가 거의 없는 것으로 나타났다.

Figure 3에 초음파를 조사 하였을 때 조사 시간에 따른 각 수지의 점도 변화를 제시하였다. 폴리카보네이트와 상대적으로 매우 안정했던 스티렌-아크릴로니트릴의 경우 모두 조사에 따라서 현저한 점도의 저하를 보이는 것을 알 수 있다. 다만 그들의 분해 패턴에 차이가 있는데, 스티렌-아크릴로니트릴은 주어진 시간 범위 내에서 조사 시간이 증가 할수록 비례적으로 점도가 감소하는 것을 보이지만, 폴리카보네이트는 초기 조사 1분에서 상당한 점도 감소를 겪은 후에는 분해가 매우 지연되는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 고분자 자체의 구조적인 차이에 의한 고유 성질과 관련된 거동으로 인식될 수 있지만, 한편으로는 조사 환경에 놓인 고분자의 분자량과도 어느 정도는 관련이 있을 것으로 판단된다. 왜냐하면, 초음파에 의한 분자들의 분해 작용기구에 따라서 상대적으로 크기가 큰 분자들이 공동 파괴 시에 형성된 전단 응력장에 의하여 우선적으로 분해될 것이며 반대로 분

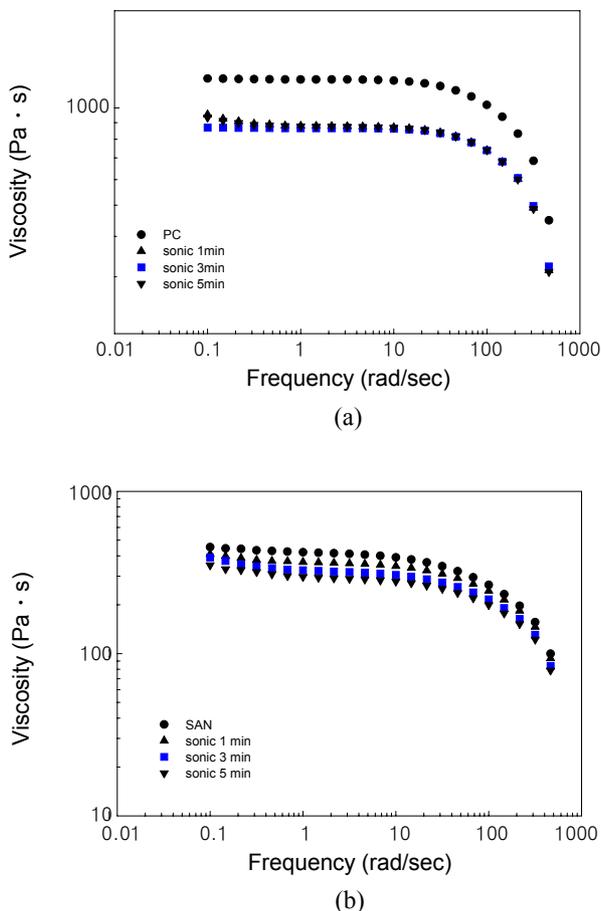


Figure 3. Effect of sonication time on melt viscosities of (a) PC and (b) SAN.

자량이 너무 작게 되면 그만큼 응력 완화 시간이 짧아짐으로 해서 급격한 전단 응력 변화에 빨리 적응할 수 있을 것이다.¹⁴ 이렇게 되면 사슬 절단에 필요한 힘이 충분히 전달되지 못하여 분자량이 작아 질수록 분해가 지연되거나 더 이상 분해가 되지 않는 상황에 도달될 것이기 때문이다. 이와 유사한 결과가 단백질이나 DNA가 함유된 수용액에서 관찰된 바 있으며, 폴리스티렌/톨루엔 용액에서는 분해가 일어나지 못하는 한계 분자량이 존재하며 그 값은 약 30000 정도인 것으로 보고되었다.¹⁵ 고분자 마다 고유적인 차이로 인하여 한계 분자량의 값은 달라지리라 생각 할 수 있으며, 이러한 다소 단순화된 관점에서 볼 때, 본 연구에 사용된 폴리카보네이트의 경우에 (참고로, 본 연구에 사용된 폴리카보네이트는 분류상 저점도 수지에 해당된다), 초기 분해과정에서 이러한 한계 분자량에 도달한 것이고 스티렌-아크릴로니트릴의 경우는 주어진 조사 시간에서 분해 가능한 분자량을 유지하는 것으로 판단된다. 다시 한번 강조하지만, 이러한 해석은 매우 단순화되고 제한적인 것이 될 수 있다는

점이며, 한계 분자량에 의한 영향과 아울러 계속되는 조사 중에 분자들의 분해와 재결합이 경쟁적으로 일어날 수 있음을 인식해야 할 것이다. 그럼에도 불구하고, Figure 3을 통해서 얻을 수 있는 중요한 사실은 폴리카보네이트와 스티렌-아크릴로니트릴이 초음파 혼합 과정을 통하여 분해될 수 있으며, 이로 인하여 각각의 거대 라디칼들이 생성되어 앞서 서론에서 언급한 상용화 달성에 매우 중요한 기본 조건을 제공한다는 점이다.

Figure 4에 폴리카보네이트/스티렌-아크릴로니트릴의 혼합물의 초음파 혼합에 따른 분산상의 크기 변화를 보여주는 일련의 SEM 사진들을 제시하였다. 초음파가 존재하지 않는 단순 혼합을 실시할 경우에는, 혼합물 내에서 분산상의 크기가 혼합 시간 3분 까지는 변화가 없다가 혼합 시간이 5분에 도달하면서 분산상이 커지는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 비상용계 고분자 혼합물에서 전형적으로 발생하는 분산상의 합체와 밀접한 관련이 있다. 이와는 대조적으로 초음파를 조사 할 경우에는 조사 시간 3분에서 분산상의 크기가 현저하게 감소하여 그대로 유지되는 것으로 관찰되었다. 이러한 결과는 앞서 언급하였듯이, 초음파에 의하여 생성된 폴리카보네이트와 스티렌-아크릴로니트릴의 거대 라디칼들이 결합하여 공중합체를 형성하여 혼합물의 상용화제로 작용한 것으로 이해된다. 일반적으로 혼합물에 상용화제가 도입됨으로써 기대되는 효과중의 하나는 성분들의 계면 장력을 낮추어 분산상의 크기가 감소하는 것이다. 물론 목표하는 성능의 발현을 위하여 분산상의 크기를 조절 한다는 측면은 다상계 재료의 설계에서 매우 중요한 부분을 차지 하지만, 또 다른 중요한 사항으로써 계속되는 가공 이력에 대하여 안정된 형태학을 유지하는 것이다. 고분자 혼합물과 혼합기 또는 압출기를 통하여 가공되는 경우에 혼합물의 상구조가 전개되는 과정의 마지막 단계에서 분산상들 간의 합체가 관여된다. 현상학적으로 간단히 표현하면, 합체는 분산상들이 혼합 중에 충돌하고 이때 분산상 사이에 존재하는 연속상이 빠져나감으로 완성되게 된다.¹⁶ 따라서 합체를 방지 할 수 있는 효과적인 방법은 계면의 점도를 높여 연속상의 배출을 제한하는 것이 될 수 있는데, 혼합물 내에 공중합체 또는 반응성 상용화제가 도입되면 분산상과 연속상의 분자들간에 엉킴 현상이 증대됨으로써 혼합물의 상구조를 안정하게 유지할 수 있게 된다.¹⁷

본 연구에서 제조된 혼합물이 어느 정도 안정한 상구조를 유지하는지는 Figure 4에서도 어느 정도 알 수 있으나 보다 확실히 확인하기 위하여 혼합된 시료를 200 °C에서 10분간 방치 후 분산상의 크기 변화를 관찰하여 Figure 5에 제시하였다. 예상대로 단순 혼합에 의하여 제

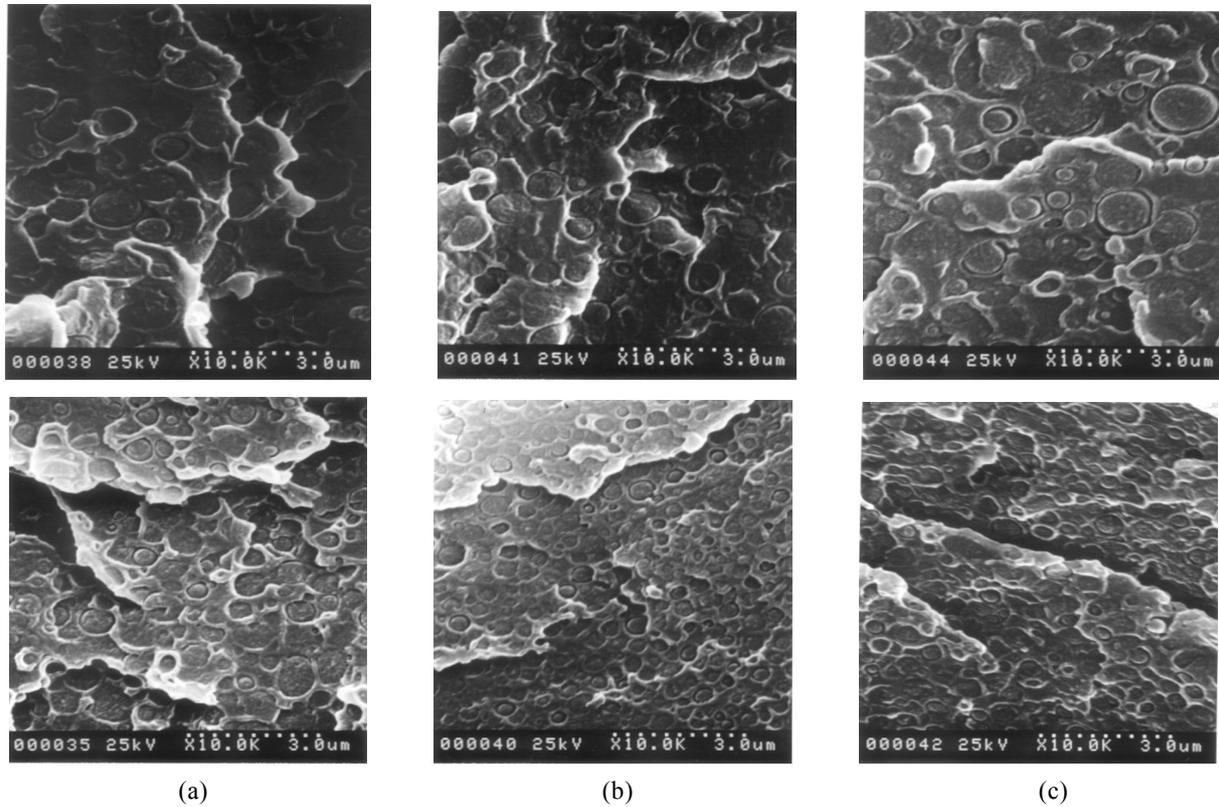


Figure 4. SEM pictures for PC/SAN(8/2) blends: (a) 1 min, (b) 3 min, and (5 min) (Top: simple mixing, Bottom: sonicated mixing).

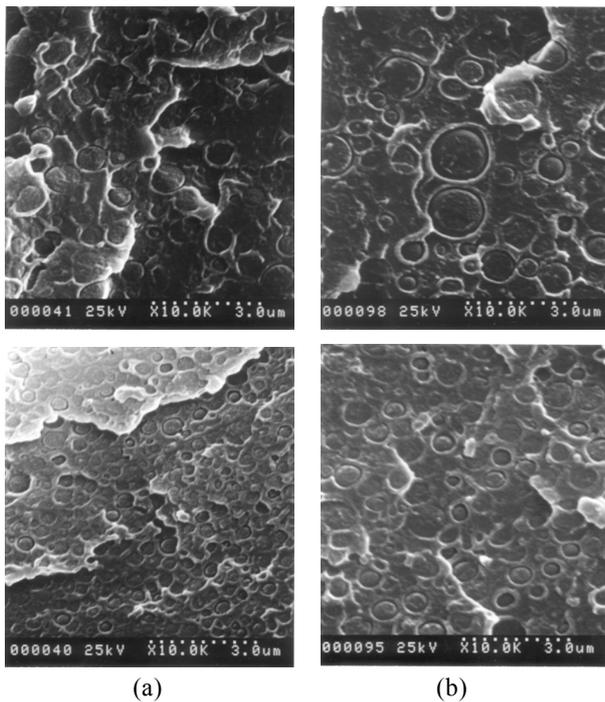


Figure 5. SEM pictures for PC/SAN(8/2) blends: (a) before aging and (b) after aging (top: simple mixing, bottom: sonicated mixing).

조된 혼합물은 열처리 후에 분산상이 현저하게 증가한 것을 볼 수 있으며, 반면에 초음파로 처리된 혼합물은 열처리 후에도 상대적으로 매우 안정한 상구조를 보여주고 있다. 초음파 조사에 의한 공중합체 형성에 대한 가장 확실한 증거는 Soxhlet 분리를 통한 성분 분석이 효과적인 방법이 되겠지만, 현실적으로 폴리카보네이트와 스티렌-아크릴로니트릴을 분리할 수 있는 용매가 제한적인 관계로 공중합체의 자세한 성분과 구조는 알 수 없었다. 한 가지 추가 분석의 방편으로 혼합물의 표면을 AFM으로 관찰하여 Figure 6에 나타내었다. 초음파로 처리된 혼합물의 경우가 단순 혼합물에 비하여 표면 상태가 상대적으로 평탄하며, 고도를 나타내는 피크의 강도가 낮은 것으로 보아 분산상과 연속상 사이에 공중합체가 존재하는 영역이 형성된 것을 확인 할 수 있다. 다시 말해서, 연속상과 분산상 사이에 상호작용이 부족하여 계면 접착력이 약할 경우는 연속상과 분산상의 경계 영역이 뚜렷하여 표면 고도차이가 크게 나타나지만, 공중합체 또는 다른 형태의 상용화제가 존재하면 상대적으로 이러한 경향이 줄어들게 되는 것이다. 최근에 이와 유사한 결과가 초음파 압출 공정을 적용한 폴리프로필렌과 천연 고무의 상용화 연구로부터 보고된 바가

있다.¹⁸

Figure 7에는 초음파 조사에 의한 혼합물의 인장 물성 변화를 나타내었다. 파단 신율과 인장 강도 모두 조사 시간이 3분일 때 상당히 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과 역시 앞서 언급한 상용화의 직접적인 결과로서, 폴리카보네이트와 스티렌-아크릴로니트릴의 계면에 공중합체가 보강되어 계면에서의 응력 전달 능력이 향상된 것이다. 한편, 조사 시간이 증가하여도 인장 물성의 추가 향상은 보이지 않고 약간의 감소 경향이 나타났는데,

초음파 혼합 공정에 기본적으로 성분 고분자들의 분해가 포함되기 때문에 조사 시간의 측면에서 최적의 조건이 존재할 것으로 생각된다. 초음파 용융 혼합 공정을 통하여 제조되는 혼합물의 물성은 전통적인 컴파운딩 공정과 마찬가지로 다양한 공정 변수에 의존하여 변할 것이다. 초음파의 주파수, 출력, 조사 비율 등을 포함하여 보다 다양한 범위에 대한 연구를 진행할 예정이며, 아울러 수지 조성의 측면에서 폴리카보네이트와 스티렌-아크릴로니트릴의 점도 비율과 스티렌-아크릴로니트릴에 포

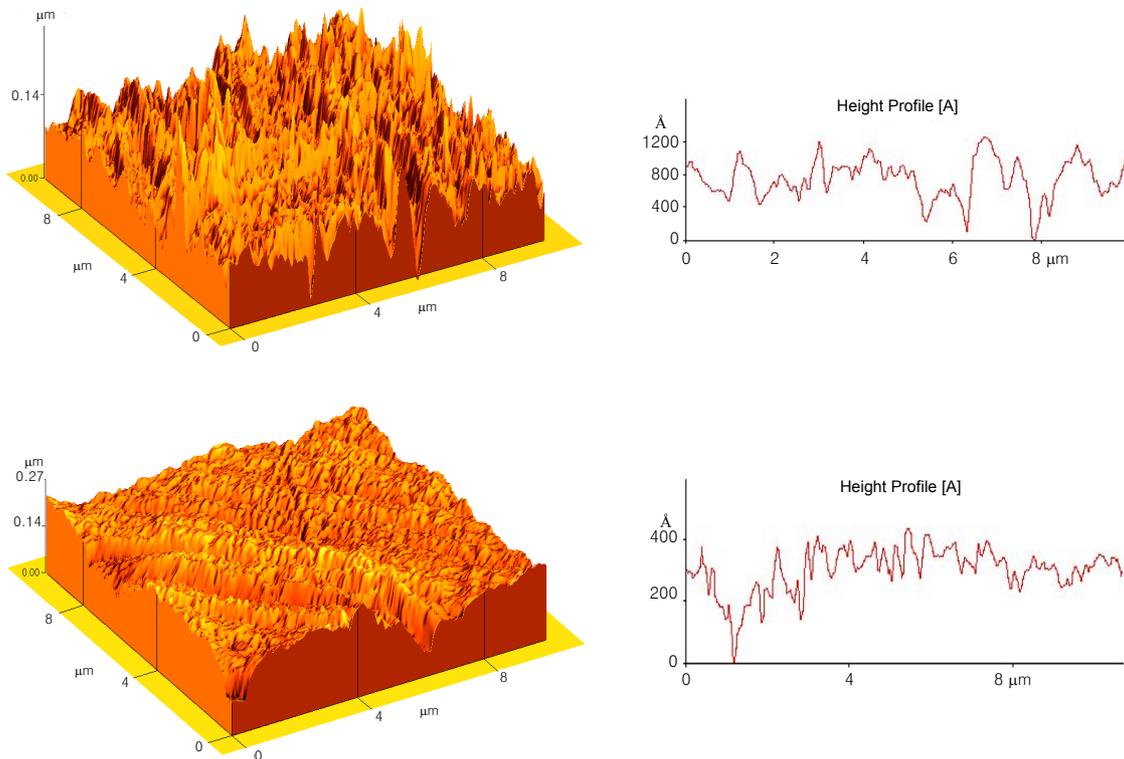


Figure 6. AFM images of PC/SAN (8/2) blends (top: simple mixing (5 min), bottom: sonicated mixing (3 min)).

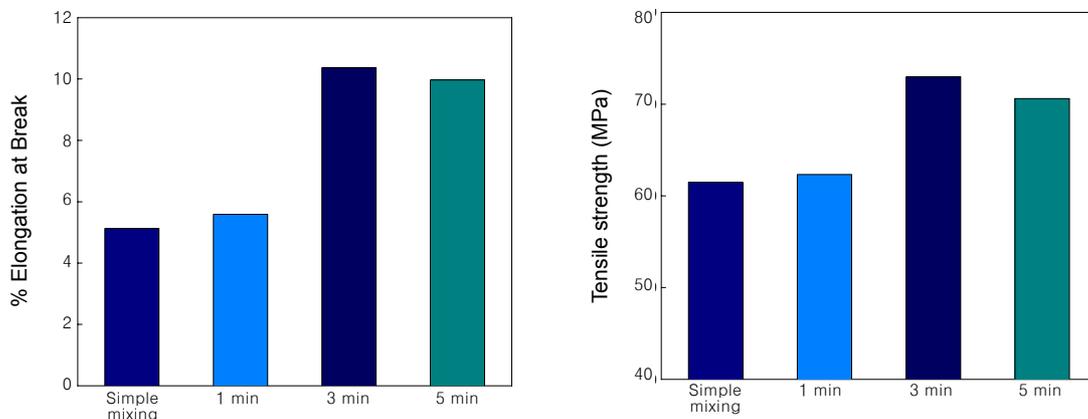


Figure 7. Effect of sonication on tensile properties of PC/SAN (8/2) blends (Mixing time for simple mixing was 5 min).

함된 아크릴로니트릴의 함량 변화에 따른 물성 변화에 관하여 보고할 예정이다.

4. 결론

초음파가 조사 되는 용융 혼합 공정을 적용하여 폴리 카보네이트와 스티렌-아크릴로니트릴의 용융 점도의 변화를 측정하였고, 이들의 혼합물에 대한 상용화 효과를 평가하였다. 용융 상태에서 가해진 초음파 효과에 의하여 폴리 카보네이트와 스티렌-아크릴로니트릴의 용융 점도가 감소 되었으며, 이 과정에서 생성된 거대 라디칼 들의 결합으로 인하여 폴리 카보네이트/스티렌-아크릴로니트릴 혼합물의 상용성이 향상 될 수 있었다. 초음파로 처리된 혼합물에서는 분산상의 크기가 감소할 뿐만 아니라, 분산상 들간의 합체가 효과적으로 억제되었으며, 인장 물성 또한 향상 되었다.

감사의 글 : 이 연구는 2003 학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음. 실험에 도움을 준 양현석님에게 감사를 전합니다.

References

1. <http://release.nikkei.co.jp>, March 13 (2003).
2. J. D. Keitz, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3131 (1984).
3. S. C. Lee and H. Kim, *The Korean J. of Rheology*, **8**, 177 (1996).
4. G. Wildes, H. Keskkula, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci.*, **37**, 1117 (1996).
5. G. J. Price, "Current Trends in Sonochemistry", Cambridge, RSC, 1992.
6. K. S. Suslick, "Ultrasound: Its chemical, physical and biological effects", New York, VCH, 1990.
7. T. J. Mason and J. P. Lorimer, "Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry", Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 1988.
8. H. Fujiwara and K. Gato, *Polym. Bull.*, **3**, 27 (1990).
9. G. J. Price and P. J. West, *Polymer*, **37**, 3975 (1996).
10. C. K. Hong and A. I. Isayev, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 160 (2002).
11. H. Kim and J. W. Lee, *Polymer*, **43**, 2585 (2002).
12. H. Kim, J. G. Ryu, and J. W. Lee, *Korea-Australia Rheology J.*, **14**, 121 (2002).
13. G. Chen, S. Guo, and H. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2451 (2002).
14. H. Kim and M. Kim, *Polymer(Korea)*, **26**, 353 (2002).
15. G. J. Price, *Ultrasonics Sonochemistry*, **3**, 229 (1996).
16. C. M. Roland and G. G. A. Bohm, *J. of Polym. Sci.*, **22**, 79 (1984).
17. U. Sundararaj and C. W. Macosko, *Macromolecules*, **28**, 2647 (1995).
18. J. S. Oh, A. I. Isayev and M. A. Rogunova, *Polymer*, **44**, 2337 (2003).