

폴리카보네이트/폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 블렌드의 유변학적 및 파괴특성

나창운[†] · 허몽영 · 최대환 · 국정호 · 황인라 · 정광운 · 홍창국*

전북대학교 신소재공학부, *전남대학교 응용화학공학부

(2007년 4월 29일 접수, 2007년 8월 30일 채택)

Rheological and Failure Properties of Polycarbonate/Poly(butylene terephthalate) Blends

Changwoon Nah[†], Mong-Young Huh, Dae-Hwan Choi, Jeong Ho Kook,
In Ra Hwang, Kwang-Un Jeong, and Chang Kook Hong*

Polymer-Nano Science and Technology, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

*School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju, Korea

(Received April 29, 2007; Accepted August 30, 2007)

초록 : 폴리카보네이트/폴리(부틸렌 테레프탈레이트) (PC/PBT) 블렌드에 대해 용융혼합 과정에서 에스테르 교환 반응 거동을 조사하였고, PC/PBT 혼합비에 따른 유변학적 특성, 파괴거동 및 파단면 모폴로지를 조사하였다. FT-IR 및 ¹H-NMR 분석을 통해 용융혼합 중에 PC와 PBT간 에스테르화 반응이 일어남을 확인하였다. PC 함량이 증가할수록 용융지수(MI)는 감소하여 PC의 높은 흐름저항성을 확인하였다. 또한 PC 함량이 증가할수록 저장 및 손실 탄성률은 증가하였고, Cole-Cole 도식으로부터 PC/PBT 블렌드의 경우 혼합비에 관계없이 유변학적 상용성은 나타나지 않은 것으로 나타났다. 인장강도는 PC 함량이 증가함에 따라 선형적인 증가를 나타내었다. 충격강도의 경우 PC 함량이 증가함에 따라 증가하였는데, 약 30~40 wt% 범위에서 가장 급격한 증가폭을 나타내었고, 50 wt% 이상의 범위에서는 거의 일정한 값을 나타내었다. 충격 파단면을 관찰한 결과 약 40 wt% 이상의 범위에서부터 충격 방향으로 거친 파괴 릿지(ridge)가 형성되어서 높은 충격강도를 나타낸 것으로 판단된다.

Abstract : *Trans*-esterification behavior of polycarbonate/poly(butylene terephthalate) (PC/PBT) blends was investigated during the melt mixing process. Rheological and fracture behaviors, and fracture morphology were also investigated as a function of PC/PBT blend ratio. Based on FT-IR and ¹H-NMR results, a *trans*-esterification reaction was confirmed to occur between PC and PBT during the melt mixing process. The melt index(MI) decreased with increased PC content, indicating the higher flow resistance of PC. The storage and loss moduli were increased by increasing the PC loading, and the PC/PBT blends were rheologically incompatible based on the Cole-Cole plot. The tensile property increased linearly with the increased PC content. However, the impact strength increased until 50 wt% of PC loading, notably around 30~40 wt%, and then was levelled off at 50 wt%. Rough ridges were formed on the impact fracture surfaces above the 40 wt% of PC content, supporting the observed higher impact strength in this range.

Keywords : PC, PBT, *trans*-esterification, melt index, dynamic property, impact strength, tensile strength.

서 론

폴리카보네이트(PC)는 무정형 고분자로서 우수한 전기적 성질, 기계적 강도, 자기 소화성 등을 가지고 있으나 용융점도가 높아 가공이 어려울 뿐만 아니라 성형 후 잔존 응력 및 화학약품에 의한 취성 파괴의 단점이 있다. 이와 같은 결점을 보완하기 위하여 기계적 강도는 낮으나 내충격성과 내화화성이 우수한 준결정성 고분자인 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) (PBT)를 PC에 혼합하여 여러 가지

구조재료에 활용되고 있다.¹⁻⁴

PC/PBT 블렌드는 PBT 함량이 소량인 경우 용융혼합과정에서 상호 에스테르 교환반응에 의해서 부분적인 상용성을 가질 수 있는 것으로 알려져 있다.⁵ 이러한 반응은 시간과 온도의 영향을 받으며 에스테르 교환반응에 따른 PC/PBT 블렌드 모폴로지 및 기계적 거동과의 상관성에 대한 연구가 진행되어 왔다.⁶⁻⁸ 한편, PBT 함량이 높은 경우에는 상용성이 희박하기 때문에 강인성을 비롯한 기계적 물성의 급격한 하락이 보고되고 있다.⁹⁻¹² 따라서 충격 방지제를 사용하는 것이 일반적이다.^{13,14}

지금까지 PC와 PBT간의 상용성에 관한 연구도 많이 진행되었

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: cnah@chonbuk.ac.kr

는데, 시차 열분석(DTA), 유리전이온도(T_g) 분석 등을 통하여 이루어져 왔고, 주사전자현미경(SEM)이나 투과전자현미경(TEM) 등을 통한 블렌드 모폴로지의 분석도 이루어져 왔다.⁶⁻⁸

한편 고분자 블렌드의 상용성을 조사하기 위한 방법으로써 동적 점탄성인 저장 및 손실탄성률의 관계인 소위 'Cole-Cole 도식'가 제시된 바 있다.¹⁵⁻¹⁸ 지금까지 많은 고분자 블렌드 시스템에 대해 상기 이론이 성공적으로 적용되어 왔다.¹⁴ 그러나 본 연구의 PC/PBT 블렌드 시스템에 대해서는 상대적으로 이러한 시도가 미약한 실정이다.

본 연구에서는 먼저 PC/PBT 블렌드의 실제 용융혼합 조건에서 에스테르 교환반응이 일어나는지에 대해 조사하였고, 고분자 용융체의 동적점탄성에 근거하여 PC와 PBT간의 상용성을 분석하였다. 아울러 PC/PBT 블렌드의 파괴물성을 조사하였다. 파괴거동의 해석을 위해 간편한 etching 방법으로 PC 상을 선택적으로 제거하여 SEM으로 파단면을 분석하였다.

실 험

에스테르 교환반응 조사. 용융혼합 중에 에스테르화 반응 여부를 조사하기 위해 PC/PBT 혼합비를 30/70으로 고정하고, 교환반응의 활성화를 위한 촉매로써 $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$ 를 0.1 wt% 첨가하여 반바리 혼합기(Haake Rheocord 9000, Germany)를 이용하여 270 °C에서 10, 20, 30, 60분 동안 혼합하여 PC/PBT 블렌드를 제조하였다.

FT-IR 분석을 위하여 디클로로메탄/트리플로로아세트산 30/70 혼합용매에 7 wt%의 PC/PBT 고형물을 상온에서 녹인 후 수평 유리판 위에 용액을 붓고 40 °C 진공오븐에서 24시간 건조하여 필름을 제조하였다. 제조된 고분자 필름을 FT-IR(300E, JAS Co. Japan)을 이용하여 지방족 및 방향족 에스테르 관능기를 조사하였다. ¹H-NMR 분석은 디클로로메탄/트리플로로아세트산 50/50 혼합용매에 PC/PBT 고형분 1 wt%를 NMR 튜브에 용해시킨 후 NMR(JEOL EX 400 MHz)을 이용하여 분석하였다.

재료 및 시편준비. 본 연구에서 사용된 재료는 PC(TRIREX 3030, 삼양사, 한국), PBT(TRIBIT 1700S, 삼양사, 한국)를 사용하였다. TRIREX 3030은 비스페놀 A와 포스젠의 계면중합에 의해서 제조된 선형 PC이며 약 31000 g/mol의 중량평균 분자량을 갖는다. TRIBIT 1700S는 고상중합에 의한 중량평균 분자량이 약 90000 g/mol인 PBT이다. 충격 보강제로는 부타디엔계 고무 코어에 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA)를 그래프팅하여 셀을 형성한 형태로써 Paraloid EXL2602(Kureha Chemical, Japan)를 사용하였고, 함량은 6 phr로 고정하였다. 고온에서 용융 혼합공정에서의 안정성을 위해 산화방지제로서 트리(2,4-디-*t*-부틸 페닐) 포스파이트(Alkanox 240, 미원상사)와 열안정제로서 디스티릴 티오디스프로 피오네이트(DSTDP, 미원상사, 한국), 가수분해 방지제로서 ULT 627A(GE, Japan)를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 컴파운드 조성을 Table 1에 정리하였다.

PC/PBT 블렌딩은 L/D=40인 이축 압출기(ZSK-40, Werner & Plezder, 독일)를 사용하였고, 인장 및 충격시험 측정용 시편은 Battenfeld 사출기(75톤)를 이용하여 제조하였다.

Table 1. Materials and Composition of PC/PBT Blends

Ingredient (phr)	PC/PBT Blends
PC*	X
PBT*	100-X
Impact modifier (EXL2602)	6.0
Thermal stabilizer	0.2
Antioxidant	0.1
Antihydrolyser	0.2

*X was varied from 0 to 100% by weight.

물성측정. 흐름특성은 Gottfert사의 melt indexer를 사용하여 용융지수(MI)를 측정하였다. 동적 특성은 콘-평판형 레오미터인 ARES(advanced rheometric expansion system)을 이용하여 280 °C에서 주파수를 1~100 sec⁻¹까지 변화시키며 질소조건에서 측정하였다. 측정에 사용된 콘의 직경과 각도는 각각 25 mm와 0.04 rad 이었다.

인장특성은 인장시험기(UTM STM-10, United, USA)를 이용하여 상온에서 ASTM D638과 D790를 기준으로 측정하였다. 인장속도는 5 mm/min로 하였다. 충격강도 특성은 CEAST사(Italy) 충격강도 시험기를 이용하여 -40, -20, 0 °C 그리고 상온에서 ASTM D256을 기준으로 측정하였다. 노치의 깊이는 2.52 mm로 Yasuda Seiki(Japan)사 커터를 이용하여 가하였다.

파단면 모폴로지 조사. PC/PBT 블렌드의 충격파괴 단면은 전자현미경(SEM, JEOL JSM-5900, Japan)을 이용하여 조사하였다. 보다 면밀한 파괴 모폴로지 관찰을 위해 PC만을 선택적으로 용해시킬 수 있는 메틸클로라이드로 40 °C에서 30분간 etching 처리한 후 표면도 관찰하였다.

결과 및 토론

에스테르 교환반응 거동. PC와 PBT를 고온에서 용융혼합시킬 때 PC와 PBT에 존재하는 에스테르기들이 상호교환하여 Figure 1과 같은 경로로 에스테르 교환반응을 일으켜 방향족 및 지방족 에스테르를 형성하는 것으로 알려져 있다.¹⁻⁴

에스테르 교환반응의 정도에 따라 PC와 PBT간의 상용성은 큰 영향을 받게 되고 모폴로지의 변화를 유발하기 때문에 결국 PC/PBT 블렌드의 기계적 물성에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다.^{2,19}

본 연구에서는 실제 용융혼합 조건에서 에스테르 교환반응을 검토하기 위해 PC/PBT(30/70) 블렌드에 대해 반바리형 내부혼합기를 이용하여 270 °C에서 혼합시간을 변화시키며 용융혼합한 후 FT-IR과 ¹H-NMR 분석을 통하여 교환반응의 거동을 조사하였다. Figure 2에는 혼합시간에 따른 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 혼합시간이 증가함에 따라 1070과 1760 cm⁻¹에서의 피크 세기가 증가하는 경향을 나타내었다. 관찰된 피크는 에스테르 교환반응으로 형성되는 방향족 에스테르와 지방족 에스테르의 특성 피크로써 이미 알려진 바 있다.^{19,20} 이러한 반응을 다시 한번 확인하기 위해 ¹H-NMR 분석을 수행하였고, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 에스테르 교환반응이 일어날 경우 부틸 카보네이트에 대한 ¹H-NMR 특성 피크가 약 4.54 ppm에서 관찰되는 것으로 보고된 바 있다.² 본 연구에서도 20분 이하의 혼

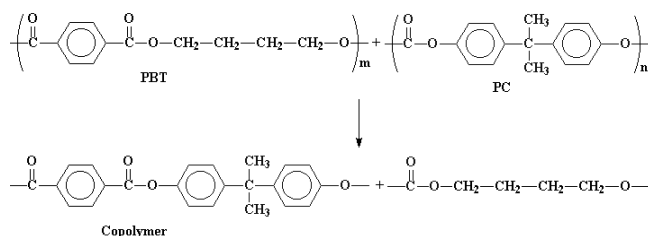


Figure 1. *Trans*-esterification reaction between PC and PBT.

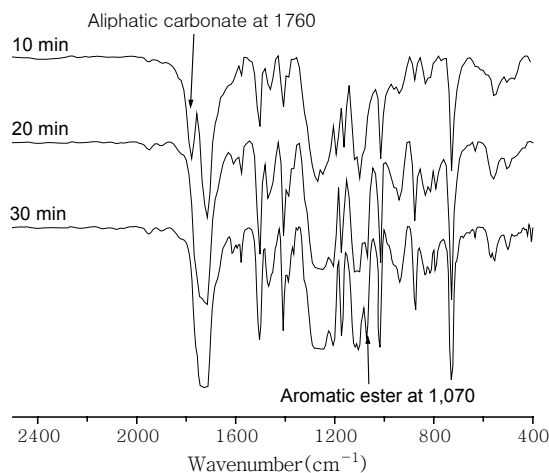


Figure 2. FT-IR spectra for a PC/PBT (30/70) blend depending on melt mixing times (10, 20, and 30 min).

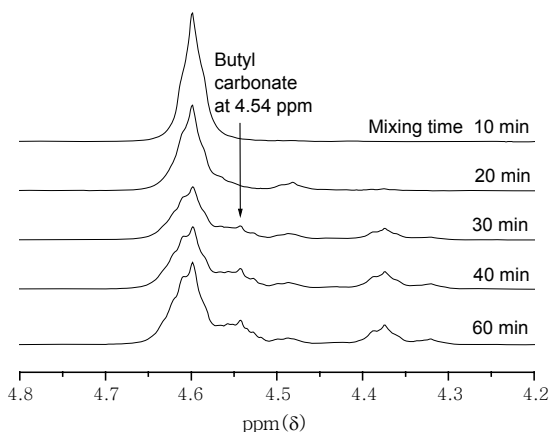


Figure 3. ^1H -NMR spectra for a PC/PBT (30/70) blend depending on melt mixing times (10, 20, 30, 40, and 60 min).

합시간에서는 특성 피크가 관찰되지 않으나 30분 이상의 혼합조건에서는 특성 피크가 관찰되고 있다. 따라서 상기 FT-IR 및 ^1H -NMR 분석결과 실제 용융혼합 과정에서 PC와 PBT간 에스테르 교환반응이 일어나는 것을 확인하였고, 용융혼합 시간이 증가함에 따라 교환반응 정도도 증가하는 결과를 얻었다.

유변학적 특성. Figure 4는 PC/PBT 블렌드의 흐름특성을 조사하기 위해 용융지수를 측정한 결과이다. PC 함량이 증가할수록 용융지수는 감소하는 것으로 미루어 PC의 흐름저항성이 높은 것을 확

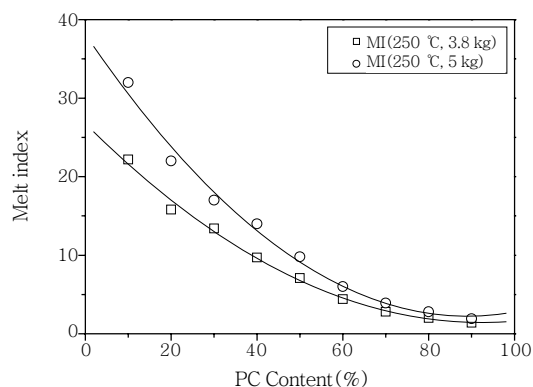


Figure 4. Melt index of PC/PBT blends.

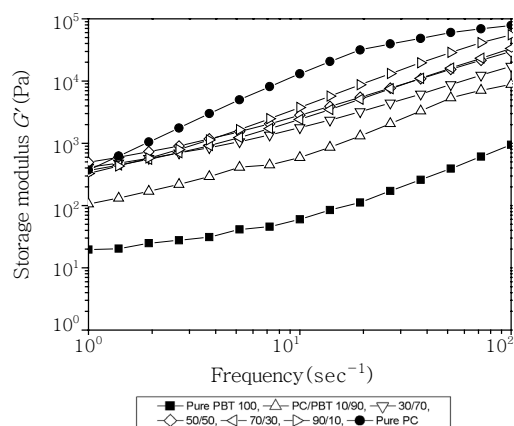


Figure 5. Storage modulus, G' vs. frequency for PC/PBT blends.

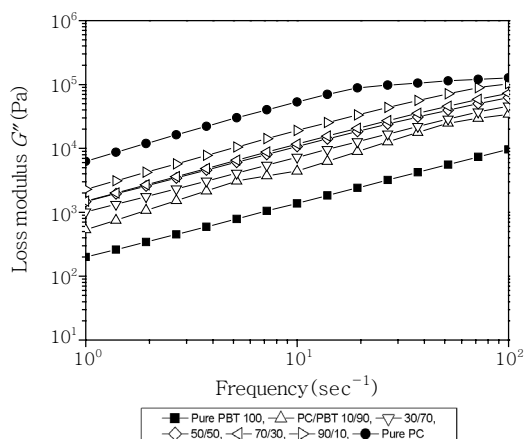


Figure 6. Loss modulus, G'' vs. frequency for PC/PBT blends.

인할 수 있었는데, 이는 기존의 연구결과와 잘 일치하였다.^{21,22} 즉, PBT가 가장 낮은 점도 값을 PC가 가장 높은 점도를 그리고 PC/PBT 블렌드들이 함량에 비례하여 PC와 PBT의 중간정도의 값을 나타낸다.

Figures 5와 6에는 280 °C에서 측정된 PC/PBT 블렌드의 주파수에 따른 저장 탄성률(G')과 손실 탄성률(G'')을 각각 나타내었는데, 전체적으로 주파수 증가에 따라 G' 및 G'' 가 공히 증가하였고, PC 함량 증가에 따라 G' 과 G'' 이 증가하였는데, 단순 혼합법

칙에 의해 예측되는 값과는 다소 차이가 있었다. 즉, PC/PBT 블렌드의 G' 및 G'' 값들은 상당히 좁은 변화폭을 가지고 PC와 PBT의 값 중간에 나타났다. 이는 PC/PBT 블렌드의 경우 소량의 PC나 PBT의 혼합만으로도 블렌드의 동적 특성에 큰 영향을 미칠 수 있고, 이는 블렌드의 상용성과 밀접한 관계가 있다고 판단된다.

일반적으로 본 연구에서와 같은 불균일계 고분자 블렌드의 경우 분산상의 크기나 분산정도 등을 나타내는 모폴로지에 따라 유변학적인 특성이 달라진다.^{16,17} 또한, 고분자 블렌드가 분자수준의 상용성을 보인다면 G' 과 G'' 의 상관관계는 블렌드의 조성이나 주파수와 온도 등에 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있고, 이러한 상관관계를 이용하여 고분자 블렌드의 상용성을 예측할 수 있다고 보고된 바 있다.^{16,18} 본 연구에서도 PC/PBT 블렌드의 상용성을 살펴보기 위해 Log G' 과 Log G'' 의 관계를 Figure 7에 나타내었다. 순수한 PC와 PBT의 경우 상당히 넓은 범위에서 2에 가까운 기울기를 나타내고 있어 단일상을 나타내고 있는 반면, 블렌드의 경우 PC 함량이 증가할수록 기울기가 작아져서 PC가 50 wt%에서 최저값을 보였다. PC 함량을 더 증가하면 기울기가 다소 다시 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과로 미루어 PC/PBT 블렌드는 본 연구에서 적용한 모든 조성에서 불균일한 블렌드를 형성하는 것으로 나타났고, PC/PBT=50/50과 같이 PC와 PBT가 대등한 조성인 경우 가장 극심한 불균일성을 나타내었고, PC나 PBT가 각각 소량 첨가된 블렌드의 경우는 상대적으로 균일성이 미세하지만 향상되는 것으로

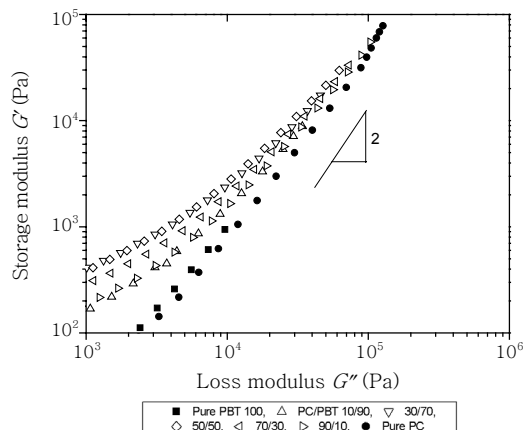


Figure 7. Cole-Cole plot for PC/PBT blends.

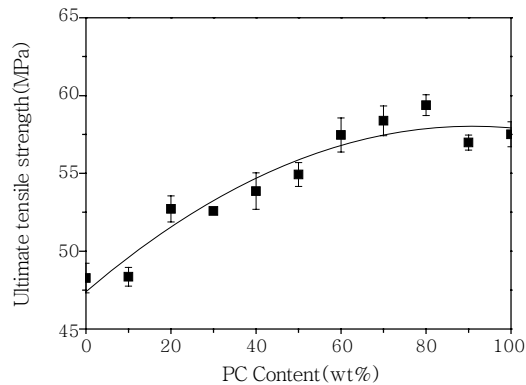


Figure 8. Ultimate tensile strength for PC/PBT blends.

나타났다.

파괴 거동. PC/PBT 함량에 따른 인장강도를 측정하였고, 그 결과를 Figure 8에 PC의 함량에 대해 도시하였다. 인장강도는 PC 함량의 증가에 따라 48~58 MPa 범위에서 선형적인 증가경향을 보이고 있어, PC의 우수한 인장물성을 확인할 수 있었고, 다른 기존의 연구결과와 일치하고 있다.^{13,21,22}

Figure 9에는 PC/PBT 함량과 측정온도에 따른 아이조드 충격강도의 변화를 나타내었다. 상온과 0 °C의 경우 PC 함량이 증가함에 따라 충격강도가 증가하였는데, 특히 30~40 wt%의 PC 함량에서 급격한 증가를 나타내었고, 그 이상의 PC 함량에서는 유사한 수준을 나타내고 있다. 측정온도를 더 낮추면 전체적으로 충격강도는 하락하였고, -20 °C인 경우 PC 함량이 40~50 wt%에서 급격한 충격강도의 증가가 관찰된 반면, -40 °C인 경우 PC 함량이 60 wt%까지는 선형적인 증가를 보인 후 일정한 값을 보였다. 특정한 PC 함량에서 충격강도가 급격히 증가하는 현상은 PBT 매트릭스에 분산되어 있는 PC 분산상끼리 서로 네트워크를 형성하기 때문으로 설명할 수 있다.²³ 한편, 특정 PC 함량 이상에서 유사한 충격강도를 나타내는 것은 PC 함량이 증가함에 따라 상전이가 일어나서 PC가 매트릭스를 형성하기 때문인 것으로 판단된다.

온도와 PC/PBT 함량에 따른 충격파괴 현상을 보다 면밀히 검

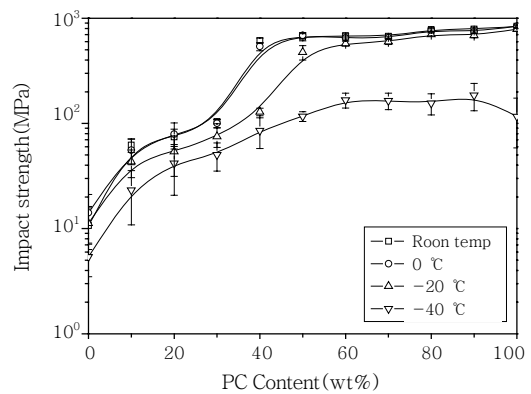


Figure 9. Impact strength at various temperature for PC/PBT blends.

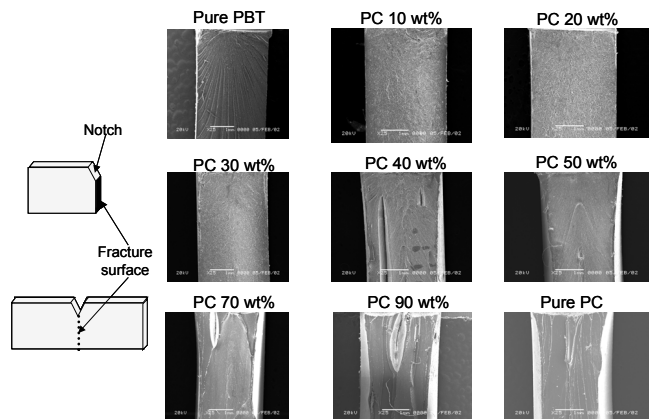


Figure 10. Fracture morphology of impact-failed specimens at room temperature of PC/PBT blends.

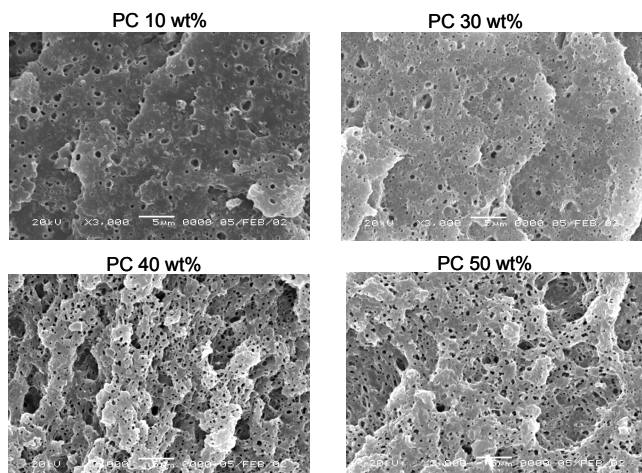


Figure 11. Fracture morphology of PC/PBT blends at room temperature after etching PC domains using methylene chloride solvent at 40 °C for 30 min.

토하기 위해 상온의 충격파괴 시편의 파단면을 SEM으로 관찰하였고, Figure 10에 나타내었다. PC 함량이 30 wt%까지는 매끄러운 파단면을 보인 반면, 40 wt% 이상에서는 깊고 거친 파괴단면이 관찰되었다. 이러한 것으로 미루어 상온의 경우 PC 함량이 30~40 wt%에서 충격강도가 급격히 증가하는 것은 거친 파단면과 충격방향의 파괴 릿지(ridge)의 형성에 기인되는 것으로 판단된다. 한편, 40 wt% 이상의 PC 함량에서 거친 파단면이 형성되는 원인은 PC 함량 증가에 따른 모폴로지 변화거동과 밀접한 관련이 있을 것으로 생각할 수 있다.

이러한 점을 확인하기 위해 PC 만을 선택적으로 용해시킬 수 있는 메틸클로라이드 용매를 이용하여 파단면을 40 °C에서 30분 동안 에칭시킨 후 파단면을 다시 관찰하여 Figure 11에 나타내었다. PC 함량이 10 wt%인 경우 수 μm 이하의 구멍들이 고루 분포되어 있고, PC 함량이 증가할수록 구멍의 수가 증가되면서 PC 함량이 40과 50 wt%일 경우는 작은 구멍과 함께 보다 큰 구멍들이 공존하면서 서로 연결된 구조를 하고 있다. 따라서 40~50 wt% 조성에서는 PC와 PBT 상이 서로 연속적인 소위 ‘공동 연속상(co-continuous)’ 모폴로지를 형성하는 것으로 판단된다. 한편, PC 함량이 60 wt% 이상인 경우는 용매에 고형 고분자가 용해되었기 때문에 모폴로지를 관찰할 수 없었는데, 이는 상전이로 인해 PC가 매트릭스를 형성하였기 때문으로 생각된다.

결 론

무정형 PC와 준결정성인 PBT를 용융혼합하여 얻어진 PC/PBT 블렌드의 특성을 분석하여 다음과 결론을 얻었다.

1) FT-IR 및 $^1\text{H-NMR}$ 분석결과 PC/PBT 블렌드의 용융혼합 공정에서 에스테르화 교환반응이 일어남을 확인하였다.

2) PC 함량 증가에 따라 용융지수는 감소하였고, 저장(G') 및 손실 탄성률(G'')은 증가하였다. Cole-Cole 도식으로부터 순수한 PC 및 PBT의 경우 기울기가 2에 가까워 단일상을 나타내었지만, PC/

PBT 블렌드들은 본 연구의 모든 조성에서 2보다 작은 기울기를 나타내어 불균일상을 나타내었다.

3) 인장강도는 PC 함량이 증가할수록 선형적으로 증가하였다. 반면, 충격강도는 30~40 wt%의 PC 함량에서 급격한 증가를 보인 후 50 wt% 이상에서는 유사하게 유지되었다.

4) 파단면 관찰결과 급격한 충격강도의 증가를 나타내는 PC 함량에서 거칠고 깊은 파괴 릿지(ridge)가 형성되었고, PC와 PBT 상이 서로 연속적인 공동 연속상 모폴로지의 형성이 관찰되었다. 또한, 60 wt% 이상의 PC 함량에서는 상전이로 인해 PC가 매트릭스를 형성하는 것으로 나타났다.

감사의 글 : 본 연구는 재단법인 수당장학회의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. N. Wilkinson, S. B. Tattum, and A. J. Ryan, *Polymer*, **38**, 1923 (1997).
2. G. Montaudo, C. Puglisi, and F. Samperi, *Macromolecules*, **31**, 650 (1998).
3. G. Pompe and L. Hausler, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **35**, 2161 (1997).
4. I. Hopfe, G. Pompe, and K.-J. Eichhorn, *Polymer*, **38**, 2321 (1997).
5. P. Sanchez, P. M. Remiro, and J. Nazaal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 995 (1993).
6. R. S. Halder, M. Joshi, and A. Misra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1251 (1990).
7. J. Devaux, Godard, and J. P. Mercier, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 229 (1988).
8. S. Y. Hobbs, M. E. J. Dekkers, and V. H. Watkins, *J. Mater. Sci.*, **23**, 1219 (1988).
9. J. Wu, D.-M. Yu, Y.-W. Mai, and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **35**, 307 (2000).
10. M.-L. Lu and F.-C. Chang, *Polymer*, **36**, 4639 (1995).
11. A. Golovoy, M.-F. Cheung, K. R. Carduner, and M. J. Rokosz, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1226 (1989).
12. R. C. Crosby, L. I. Flowers, R. R. Odle, J. L. De Rudder, and Y. -G. Lin, EP 683, 200 (1995).
13. D. G. Legrand and J. T. Bendler, ed., *Handbook of poly-carbonate science and technology*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000.
14. G. O. Shonaike and G. P. Simon, *Polymer Blends and Alloys*, Marcel Dekker, New York, 1999.
15. K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941).
16. H. K. Chuang and C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2205 (1984).
17. C. D. Han and T. C. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1163 (1971).
18. C. D. Han and J. K. Kim, *Polymer*, **34**, 2533 (1993).
19. I. Hopfe, G. Pompe, K.-J. Eichhorn, and L. Häusler, *J. Mol. Struct.*, **349**, 443 (1995).
20. A. W. Birley and X. Y. Chen, *Brit. Polym. J.*, **17**, 297 (1985).
21. M. Y. Lyu, *Polymer(Korea)*, **26**, 237 (2002).
22. M. Y. Lyu, Y. Pae, and C. Nah, *Int. Polym. Proc.*, **18**, 382 (2003).
23. J. Devaux, P. Godard, and J. P. Mercier, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 229 (1982).