

메탈로센 선형 저밀도 폴리에틸렌/선형 저밀도 폴리에틸렌 블렌드의 결정화 거동

김경룡 · 한정우 · 강호종[†]

기능성 고분자 신소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과
(2001년 9월 10일 접수)

Crystallization Characteristics of Metallocene Low Density Polyethylene/Low Density Polyethylene Blends

Kyung Ryong Kim, Jungwoo Han, and Ho-Jong Kang[†]

Center for Advanced Functional Polymers,

Department of Polymer Sci. & Eng., Dankook University, Seoul 140-714, Korea

[†]e-mail : hjkang@dankook.ac.kr

(Received September 10, 2001)

요 약 : 메탈로센 촉매로 제조된 메탈로센 선형 저밀도 폴리에틸렌(m-LLDPE)과 Ziegler-Natta 촉매에 의하여 제조된 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 블렌드의 결정화 거동을 고찰하여 보았다. 특히 블렌딩이 이들의 결정화 induction time 및 구정성장 속도 그리고 최대 구정의 크기에 미치는 영향을 중점적으로 살펴보았다. LLDPE/LDPE 블렌드와는 달리 LLDPE에 m-LLDPE를 블렌딩할 경우, 각각의 결정 형성 대신 하나의 결정이 형성됨을 확인하였으며 induction time이 현저히 짧아짐을 알 수 있었다. 하지만 이러한 감소는 블렌드의 조성비에는 크게 영향을 받지 않았다. 또한 블렌딩에 의하여 LLDPE의 구정성장 속도가 증가함을 확인할 수 있었으며, 구정의 최대 크기는 induction time과 구정성장 속도가 LLDPE에 미치는 영향에 따라 달라짐을 알 수 있었다.

ABSTRACT : The crystallization characteristics of metallocene linear low density polyethylene(m-LLDPE)/linear low density polyethylene(LLDPE) blends were investigated. The effect of blending on the induction time for crystallization, spherulites growth rate, and maximum size of spherulites was mainly considered in this study. The formation of separate crystal which is well known crystallization behavior in LLDPE/LDPE blend was not found in m-LLDPE/LLDPE blends. The blending m-LLDPE to LLDPE caused the dramatic decrease in the induction time of m-LLDPE/LLDPE blends but it seems that the blend composition shows less effect on the induction time. Lower branching number in m-LLDPE resulted in the increasing of spherulites growth rate and the maximum size of spherulites is depend upon both the induction time and spherulite growth rate of LLDPE component affected by m-LLDPE.

Keywords : metallocene low density polyethylene, blends, crystallization, branching number, induction time.

서 론

선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)은 저렴한 가격과 우수한 인장강도로 인하여 포장용 필름에 많이 사용되어진다. 하지만 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)에 비하

여 높은 전단 속도에서 상대적으로 높은 점도를 가짐에 따라 가공성이 떨어지는 단점을 갖는다. 대부분의 LLDPE tubular 필름 가공 시 20% 이상의 LDPE를 블렌딩함으로써^{1,2} melt strength의 증가와³ extensional melt flow를 개선시켜⁴ bubble 안정도를 증가시키는

동시에 필름의 haze를 감소시켜¹ 투명도를 증가시킨다.

LDPE에 의한 melt strength의 증가는 LDPE가 가지고 있는 long chain branching(LCB)에 기인된다. LCB는 고분자의 chain entanglement를 증가시키는 동시에 hydrodynamic volume을 감소시켜 그 결과, 우수한 shear thinning 현상을 갖는 유연학적 특성을^{5,6} 유발시킨다. LDPE에 의한 투명도의 증가는 필름가공 시의 결정화 거동과 매우 밀접한 관계를 갖는다. LLDPE/LDPE 블렌드의 경우, LLDPE와 LDPE는 상용성이 있으나 LLDPE의 결정이 먼저 형성된 후 LDPE의 결정이 각각 따로 형성되는 것으로 알려져 있다.⁷⁻⁹

최근 메탈로센 촉매에¹⁰ 의하여 중합된 메탈로센 폴리올레핀의^{11,12} 사용이 증가되고 있으며 이 중 가장 상업적으로 보편화된 메탈로센 선형 저밀도 폴리에틸렌(m-LLDPE)은 기존의 LLDPE에 비하여 투명도와 강도가 매우 우수하여 포장용 필름으로^{13,14} 그 적용 범위를 넓혀가고 있다. 메탈로센 촉매는 Ziegler-Natta 촉매와는 달리 활성점이 균일하여 좁은 분자량 분포를 가지며 이와 함께 공중합 활성도 우수하여 고분자 내의 공단량체 함량을 크게 높일 수 있는 장점을 갖는다. 하지만 상대적으로 높은 점도에 의하여 가공특성이 떨어지는 단점을 갖고 있어 LCB를^{12,15} 도입시켜 이를 개선시키고 있다.

본 연구에서는 기존의 LLDPE/LDPE 블렌드에서 LDPE가 필름 가공 안정성에는 도움을 주나 필름의 물리적인 성질에는 크게 기여하지 못하는 점을 개선하기 위하여 LDPE에 비하여 우수한 기계적 특성과 광학특성 그리고 LCB를 동시에 모두 갖는 m-LLDPE를 기존의 LLDPE에 블렌딩하여 필름의 가공성을 증가시키는 동시에 투명도와 우수한 기계적 특성을 모두 갖는 블렌드 필름을 얻고자 하였으며, 이러한 물성에 가장 중요한 영향을 미치는 m-LLDPE/LLDPE 블렌드의 등은 결정화 거동을 중점적으로 고찰하여 보았다.

실 험

재료. m-LLDPE/LLDPE 블렌드를 제조하기 위한 LLDPE과 m-LLDPE은 한화중합화학파 Dow Chemical에서 각각 공급받아 사용하였으며 Table 1에 이들의

Table 1. Material Characteristics of Various Linear Low Density Polyethylene Used in This Study

	LLDPE	m-LLDPE (5400)	m-LLDPE (5100)
M_n	39600	45300	54000
M_w	192800	178700	184000
MWD	4.87	3.94	3.42
co-monomer	1-butene	1-octene	1-octene
branching number/1000 C	17.87	17.4	15.2
wt%	6.9	12.6	11.1

분자량 및 분자량 분포 그리고 공단량체의 종류 및 함량, branching 수를 나타내었다. Branching 수는 전보와¹⁶ 같이 ¹³C NMR을 이용하여 측정하였다. 블렌드 제조는 Hakke사의 Rheomix 600p를 사용하였으며, 200 °C에서 40 rpm으로 10분간 블렌딩하여 시료를 얻었다. 이때 m-LLDPE(5100, 5400)/LLDPE 블렌드의 조성비는 각각 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 및 100/0으로 하였다.

결정화 거동 실험. m-LLDPE/LLDPE 블렌드의 결정화 거동을 확인하기 위하여 자체 제작된 광산란 장치를 사용하였다. 이때 사용한 광원으로는 632.8 nm의 He/Ne laser를 이용하였으며, detector로는 576×384 pixel의 CCD detector를 사용하였다. 시료는 두 개의 cover glass 사이에 재료를 넣고 용융시킨 후 압착하여 두께가 30 μm인 필름을 만들어 이를 급냉시켜 사용하였다. 급냉된 시료를 광산란 장치 hot stage에 장착한 후, 결정화 온도 112-116 °C에서 시간에 따라 H_v pattern을 얻었다. 얻어진 pattern으로부터 scattering vector q 값을 계산한 후, 이로부터 invariant Q_{iv} 를 구하여 각 블렌드의 결정화 induction time을 확인하였다. 또한 각 온도에서의 최대 scattering angle (θ_m)을 구하여 구경반경(R_{iv})을 구하고 이를 시간에 따라 도시하여 얻어진 기울기로부터 구경 성장속도(G) 그리고 최대 구경의 크기 ($R_{iv \max}$)를 구하였다.¹⁶

편광현미경을 이용한 구경관찰. 각 온도에서 블렌드의 구경을 관찰하기 위하여 Leitz사 편광현미경에 장착된 Mettler hot stage (FP-82HT) 위에 광산란 실험에서와 동일한 시편을 같은 등온조건에서 가열하여 시간에 따른 microphotograph를 얻었다.

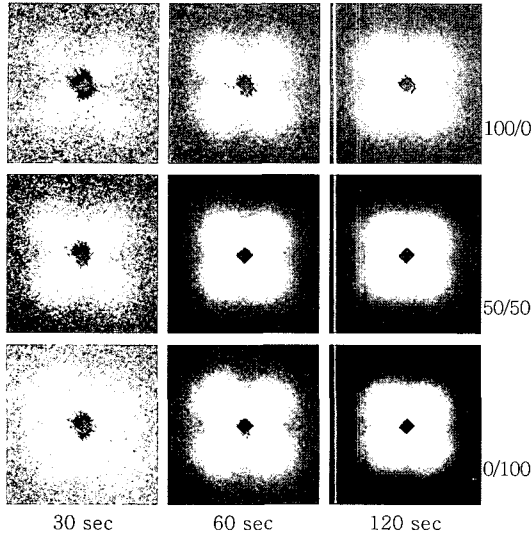


Figure 1. H_v light scattering patterns during the crystallization of m-LLDPE 5400/LLDPE blends at $T_c=116$ °C.

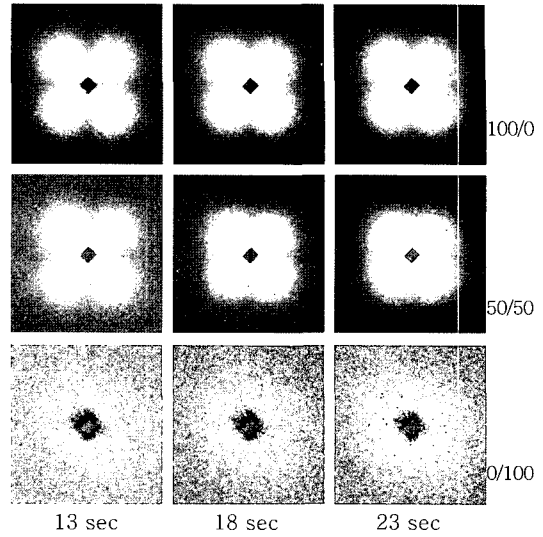


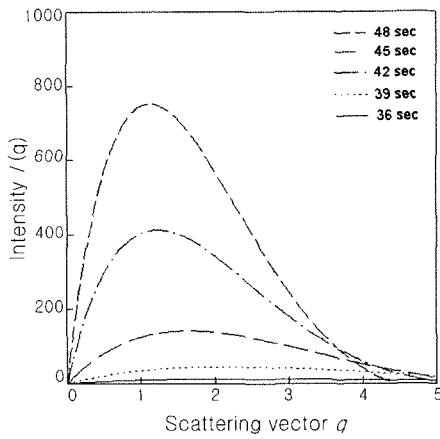
Figure 2. H_v light scattering patterns during the crystallization of m-LLDPE 5100/LLDPE blends at $T_c=116$ °C.

결과 및 고찰

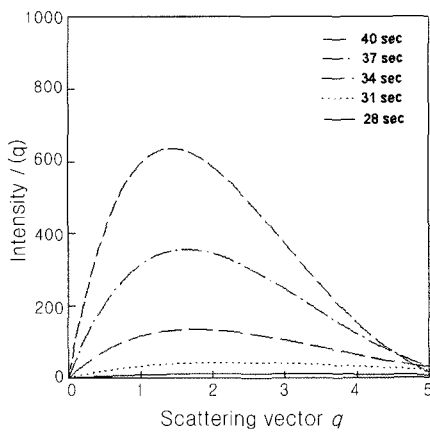
Figure 1과 2에 m-LLDPE 5400/LLDPE 및 m-LLDPE 5100/LLDPE 블렌드의 116 °C에서 시간에 따른 H_v 광산란 pattern을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 시간에 따라 순수 m-LLDPE, LLDPE, 그리고 이들의 블렌드는 조성에 상관없이 네일클로버 형태의 pattern이 형성됨을 알 수 있다. 이로 보아 초기에 3차원적인 구정이 형성되어 시간이 갈수록 구정이 성장함을 확인할 수 있다. 전보에서¹⁶ 언급한 바와 같이 상대적으로 branching 길이가 긴 순수 m-LLDPE 5400은 LLDPE에 비하여 구정의 성장이 느려 결정화 초기에 H_v pattern이 늦게 형성됨을 알 수 있다. 본 연구에서 사용한 m-LLDPE 5400은 LLDPE와 branching 수는 비슷하나 공단량체로서 octene을 사용하였기 때문에 butene을 사용한 LLDPE에 비하여 상대적으로 결정화가 쉽지 않음을 알 수 있다. 사용된 octene은 long chain branching(LCB)을 유발시켜 가공성 증가에는 도움을 주나 LLDPE에 비하여 상대적으로 긴 LCB가 도입되어 결정 핵 성장을 방해하며 따라서 결정화 시작이 상대적으로 지연됨을 알 수 있다. 또한 Figure 2에서 알 수 있듯이 branching 수가 m-

LLDPE 5400에 비하여 적은 m-LLDPE 5100은 m-LLDPE 5400과는 달리 H_v pattern이 초기에 급격히 형성되고 이는 기존 LLDPE보다도 빨리 형성됨을 알 수 있다. 이러한 결과로 branching 수가 감소하면 분자량 분포의 감소와 함께 공단량체로 octene을 사용하여도 LLDPE보다 결정화가 빨리 시작됨을 알 수 있다. 이로부터 결정화에 우선적으로 영향을 미치는 인자가 공단량체의 종류 즉, branching의 길이보다는 branching 수임을 알 수 있다.

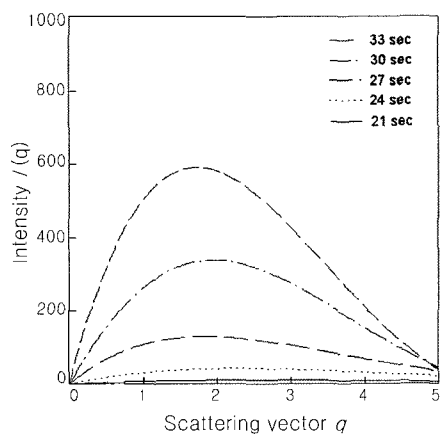
m-LLDPE 5400/LLDPE 블렌드와 m-LLDPE 5100/LLDPE 블렌드 모두 LLDPE에 m-LLDPE를 블렌딩하면 LLDPE에 비하여 구정 형성이 빨리 시작됨을 알 수 있다. 특히 m-LLDPE 5400/LLDPE 블렌드의 경우, Figure 1에서 상대적으로 구정의 형성이 늦는 것으로 관찰된 m-LLDPE 5400도 블렌딩에 의하여 순수 LLDPE보다 구정이 빨리 생성됨을 확인할 수 있으며, m-LLDPE 5100/LLDPE의 경우 m-LLDPE 5100과 유사한 구정 성장의 경향을 보인다. m-LLDPE /LLDPE 블렌드의 구정 형성을 보다 정량적으로 확인하기 위하여 Figure 3에 결정화 온도 116 °C에서 m-LLDPE 5400/LLDPE 블렌드의 H_v pattern 중 45° 방향의 intensity를 scattering vector



(a)

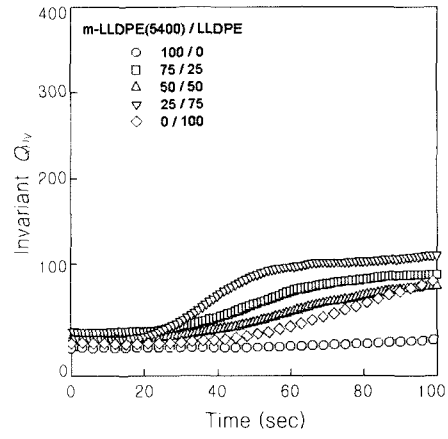


(b)

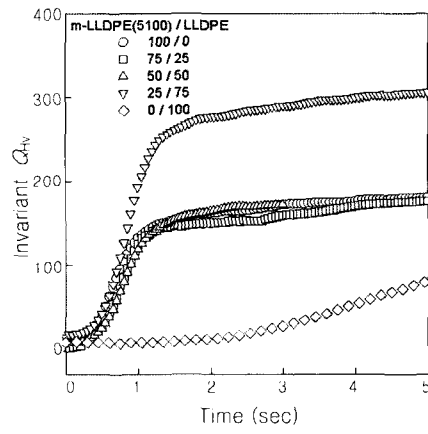


(c)

Figure 3. Scattering vector q vs intensity $I(q)$ for m-LLDPE 5400/LLDPE blends at $T_c=116$ °C ; (a) 100/0, (b) 50/50, and (c) 0/100.



(a)



(b)

Figure 4. Time variation of the invariant Q_{lv} at $T_c=116$ °C ; (a)m-LLDPE 5400/LLDPE, and (b)m-LLDPE 5100/LLDPE.

q 로 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 시간이 경과함에 따라 구정의 성장에 의하여 intensity가 증가함을 알 수 있으며, 최대 intensity를 지나는 q 의 위치가 점점 소각으로 접근하여 구정이 점진적으로 성장함을 알 수 있다. 또한 Figure 3(b)에서 보는 바와 같이 순수 m-LLDPE 5400 보다도 이들 블렌드가 소각으로 더 빨리 근접함을 알 수 있다. 이는 블렌딩에 의하여 결정형성이 빨리 진행됨을 의미한다. Figure 4에 Figure 3에서 얻어진 q 와 $I(q)$ 를 이용하여 116 °C에서의 m-LLDPE 5400/LLDPE 블렌드와 m-LLDPE 5100/LLDPE 블렌드 H_v pattern의

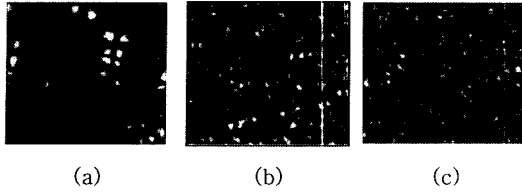


Figure 5. Polarized optical microphotography of m-LLDPE/LLDPE at $T_c = 114\text{ }^\circ\text{C}$; (a) 100/0, (b) 50/50, and (c) 0/100.

invariant Q 를 나타내었다. 시간이 경과함에 따라 결정화 시작에 따른 광학적 이방성에 의하여 invariant Q 값이 증가하는 것을 알 수 있다. 그림에서 알 수 있듯이 두 블렌드 모두 블렌딩에 의하여 Q 값이 증가하기 시작하는 시간 즉, Gibbs free energy 값이 최대가 되는 성장 라멜라(embryo)의 형성에 필요한 시간(induction time)이 변화됨을 알 수 있다. m-LLDPE 5400/LLDPE의 경우에는 순수 m-LLDPE와 LLDPE보다도 블렌드의 경우가 induction time이 짧아짐을 알 수 있으며, m-LLDPE 5100/LLDPE 블렌드의 경우 순수 m-LLDPE 5100과 유사한 induction time을 나타낸다. M. Ree 등의⁹ LLDPE/LDPE 결정화 거동의 연구에서 확인된 바에 의하면 LLDPE/LDPE 블렌드는 서로 상용성을 가지고 있으나 결정화는 LLDPE가 먼저 결정화가 일어나고 LDPE는 LLDPE 구정의 domain내에서 2차 결정화가 일어나며 LLDPE의 induction time 역시 증가하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서의 m-LLDPE/LLDPE 블렌드의 경우, Figure 3에서 보는 바와 같이 invariant Q 값이 시간에 따라 2 단계의 변화 없이 연속적으로 증가하는 것으로 보아 LLDPE/LDPE 블렌드와는 달리 LDPE 대신 m-LLDPE를 블렌딩하면 2차 결정화가 관찰되지 않음을 알 수 있으며 아울러 induction time도 짧아짐을 알 수 있다. 이로부터 m-LLDPE/LLDPE 블렌드는 서로 상용성을 가짐과 동시에 결정화 역시 함께 일어나는 것을 알 수 있다. 편광현미경을 이용하여 구정의 크기를 관찰한 Figure 5에서 보는 바와 같이 블렌딩에 의하여 조성비에 따라 생성 구정의 크기가 달라짐을 보인다. 이는 LLDPE/LDPE 블렌드에서 LLDPE가 먼저 구정을 형성하고 이 형성된 구정 안으로 LDPE의 구정이 형성됨으로써 블렌드에 의해서 구정의 크기가 변하지 않는 결과와는^{8,9} 다른 결과로

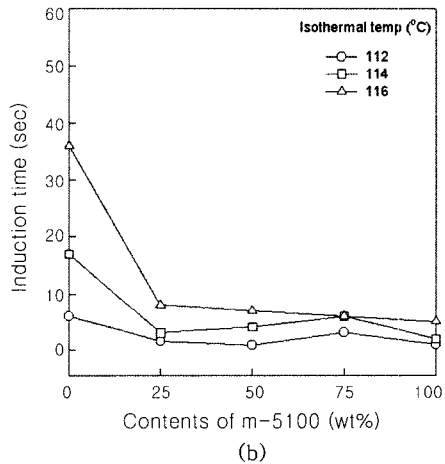
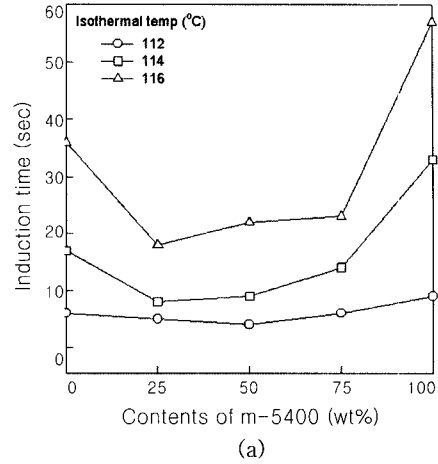
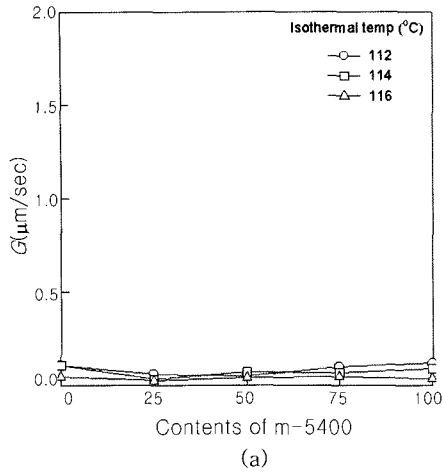


Figure 6. Induction time as a function of m-LLDPE content at various temperatures; (a) m-LLDPE 5400/LLDPE and (b) m-LLDPE 5100/LLDPE.

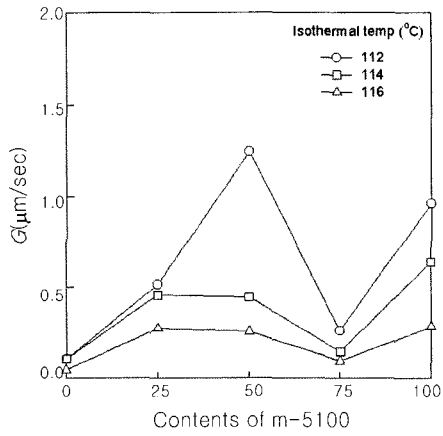
m-LLDPE/LLDPE 블렌드의 m-LLDPE 성분과 LLDPE 성분이 동시에 동일 구정을 형성하고 있음을 반증한다. 또한 m-LLDPE의 블렌딩에 의한 induction time의 감소는 LLDPE/LDPE 블렌드와는 달리 메탈로센 촉매에 의하여 합성된 LLDPE의 특징인 균일한 활성점에 따른 규칙적인 branching 분포 그리고 상대적으로 긴 octene branching point가 기핵제와 유사한 역할에 의하여 LLDPE component의 결정화를 보다 빨리 일어나게 함에 기인되는 것으로 생각된다.

Figure 6에 블렌드의 조성비에 따른 각 온도에서의 induction time 변화를 나타내었다. 앞에서 언급한 바와 같이 결정화 온도에 관계없이 m-LLDPE를

메탈로센 선형 저밀도 폴리에틸렌/선형 저밀도 폴리에틸렌 블렌드의 결정화 거동



(a)

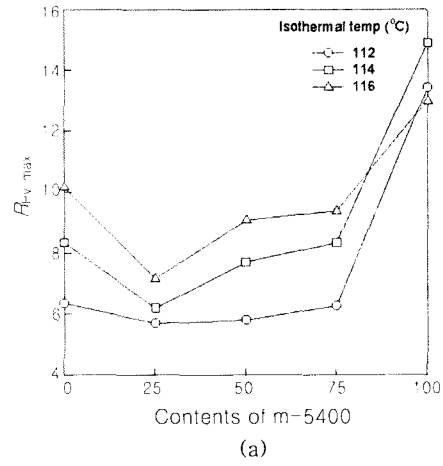


(b)

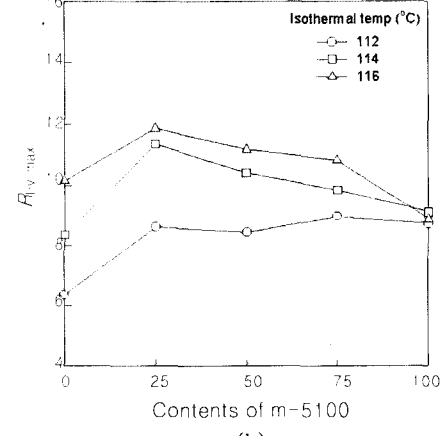
Figure 7. Temperature dependence of growth rate of the spherulite; (a)m-LLDPE 5400/LLDPE and (b)m-LLDPE 5100/LLDPE.

블렌딩하면 induction time이 감소함을 알 수 있다. 또한 그림에서 보는 바와 같이 결정화 온도가 감소할 수록 induction time이 감소됨을 알 수 있다. 즉, 112 °C 근처에서 핵의 형성에 필요한 Gibbs free energy값이 최대가 되는 조건에 빨리 도달하게 됨을 의미한다. 그러나 블렌드에서의 m-LLDPE의 함량 증가는 이들의 induction time에 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 보아 induction time을 조절하는 인자가 LLDPE component의 결정화 거동의 변화에 따라 결정됨을 알 수 있다.

광산란 실험결과 얻어진 max. scattering vector로부터 구한 시간에 따른 구정 크기(R_{IV})의 변화의 기



(a)



(b)

Figure 8. Temperature dependence of maximum R_{IV} ; (a)m-LLDPE 5400/LLDPE and (b)m-LLDPE 5100/LLDPE.

울기로부터 구정 성장속도 G 를 구하여 Figure 7에 블렌드의 조성비에 따라 나타내었다. 전보에서¹⁶ 언급한 바와 같이 branching 길이가 달라도 branching 수가 유사한 m-LLDPE 5400과 LLDPE 그리고 이들 블렌드의 구정 성장속도가 비슷하며, 블렌드의 조성비 및 온도에 따른 영향은 매우 작음을 알 수 있다. 이와는 달리 Figure 7 (b)에서 보는 바와 같이 상대적으로 branching 수가 적은 m-LLDPE 5100과 이들 블렌드는 구정 성장속도가 상대적으로 빠름을 알 수 있다. m-LLDPE 5100/LLDPE 블렌드의 경우 m-LLDPE의 빠른 구정 성장속도의 영향에 의하여 m-LLDPE의 함량이 증가될수록 결정화 속도가 빨

라짐을 알 수 있으며, 50/50 조성비에서 최대 값을 가짐을 알 수 있다. 특히 112 °C에서 가장 빠른 구정 성장속도를 보인다. 75/25 조성에서 m-LLDPE의 함량이 많음에도 불구하고 구정 성장속도가 다소 감소함을 보이는데 이에 대한 이유는 알 수가 없었다. 이러한 결과로 보아 m-LLDPE/LLDPE 블렌드의 구정 성장속도는 branching의 길이 보다는 branching 수와 더 밀접한 관계가 있으며 이들이 m-LLDPE 성분의 구정 성장속도에 미치는 영향에 따라 좌우됨을 확인할 수 있었다.

Figure 8에 각 블렌드의 조성비 그리고 결정화 온도에 따른 최대 구정의 크기를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 순수 m-LLDPE의 경우에는 induction time이 길며 구정 성장속도가 상대적으로 느린 m-LLDPE 5400이 m-LLDPE 5100보다 더 큰 구정을 형성하는 것을 알 수 있으며 결정화 온도에는 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 이는 m-LLDPE 5400의 핵 형성이 상대적으로 적으며 구정 성장속도가 늦어 충분한 결정화 시간을 가짐에 따라 생성 구정이 서로 충돌되지 않아 구정이 크게 성장될 수 있음에 기인한다. 그러나 Figure 3에서 알 수 있듯이 m-LLDPE/LLDPE 블렌드의 경우 최대 구정 크기는 다소 다른 경향성을 보이고 있다. m-LLDPE 5400/LLDPE 블렌드의 경우, m-LLDPE를 LLDPE에 첨가하면 LLDPE 보다 작은 최대 구정 크기를 가지며 함량을 증가시킬수록 최대 구정의 크기가 증가함을 보인다. 이러한 경향은 결정화 온도가 증가할수록 두드러짐을 보인다. 이는 m-LLDPE의 긴 branching 길이의 영향으로 LLDPE component의 최대 구정의 크기가 감소하나 m-LLDPE의 함량이 증가함에 따라 m-LLDPE 5400의 구정 성장에 의하여 최대 구정의 크기가 다시 증가함을 알 수 있다. 이와는 달리 m-LLDPE 5100/LLDPE 블렌드의 경우, m-LLDPE 5400/LLDPE와 비교하여 최대 구정의 크기가 크며 m-LLDPE의 첨가에 의하여 구정 크기가 증가했다가 함량이 증가할수록 구정이 크기가 다소 감소함을 보인다. 이러한 결과는 m-LLDPE 5100의 적은 branching 수에 따른 짧은 induction time에 의하여 LLDPE의 최대 구정의 크기가 증가하나 m-LLDPE 5100의 함량 증가에 따른 구정 성장속도 증가에 의하여 최대 구정 크기가 감소함을 알 수 있다. 이로부터

m-LLDPE/LLDPE의 블렌드에 있어서 구정의 최대 크기를 좌우하는 인자는 branching 수에 좌우되는 m-LLDPE의 구정 성장속도와 induction time의 변화에 따른 LLDPE component의 구정의 크기와 밀접한 관계가 있음을 의미한다.

결 론

본 연구에서는 m-LLDPE을 LLDPE에 블렌딩하였을 때 발현하는 결정화 거동을 살펴보고 특히 블렌딩이 induction time, 구정 성장속도 그리고 최대 구정 크기에 미치는 영향을 확인하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. LLDPE에 m-LLDPE을 블렌딩하면 기존의 LLDPE/LDPE 블렌드에서 발현하는 각기 다른 결정의 생성대신 한 종류의 결정이 형성됨을 확인할 수 있었다.
2. m-LLDPE의 블렌딩에 의하여 결정화에 필요한 induction time이 현저하게 감소함을 알 수 있었으나 induction time은 블렌드의 조성비에는 크게 영향을 받지 않음을 확인할 수 있었다. Induction time은 온도가 감소할수록 짧아짐을 알 수 있었으며, 112 °C에서 최소가 됨을 확인하였다.
3. 블렌드의 결정 성장속도는 공단량체의 종류에 기인되는 m-LLDPE의 branching 길이 보다는 branching 수에 영향을 받으며 branching 수가 적을수록 빨라짐을 알 수 있었다.
4. 최대 구정의 크기는 블렌딩에 의한 induction time과 구정 성장속도에 밀접한 관계를 가지며 이들이 LLDPE 성분에 미치는 영향에 좌우됨을 확인할 수 있었다.

감사의 글 : 이 연구는 2000학년도 단국대학교 대학 연구비의 지원으로 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. L. A. Hamielec, *Polym. Sci. Eng.*, **26**, 115(1986).
2. P. Filzek and W. Wicke, *Kunststoffe*, **73**, 427(1983).
3. H. Shule and R. Wolff, *Kunststoffe*, **77**, 744(1987).
4. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", p. 201, Hanser Publishers, New York, 1989.
5. R. A. Mendelson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 105(1970).

6. B. H. Bersted, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3751 (1985).
7. R. S. Hu, T. Kyu, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 71(1987).
8. T. Kyu, S. R. Hu, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 89(1987).
9. M. Ree, T. Kyu, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 105(1987).
10. H. Sinn and W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99(1980).
11. K. B. Sinclair and R. B. Wilson, *Chem. Ind.*, **7**, 857(1994).
12. V. Wigosky, *Plastic Eng.*, **17**(7), 51(1995).
13. C. Lue, *SPE ANTEC Technical Papers*, vol. LVI, p. 1816, Atlanta (1998).
14. N. Rohse, P. Bailey, and S. Ohlsson, *Kunststoffe*, **87**, 1374(1977).
15. P. S. Chun, C. I. Kao, and G. W. Knight, *Plastic Eng.*, **51**, 21(1995).
16. J. Han, K. Kim, B. Cho, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **25**(6), 833 (2001).