

분자량 및 유변 특성에 따른 단일 중합체 폴리프로필렌의 발포체 변화 : (1) 회분식 공정

홍다윗 · 윤광중 · 이기윤[†]

충남대학교 공과대학 고분자공학과

(2001년 5월 4일 접수, 2001년 10월 30일 채택)

Structural Changes of Homopolymer Polypropylene Foam with Molecular Weights and Rheological Properties : (1) In Batch Process

David Hong, Kwang Jung Yoon, and Kee Yoon Lee[†]

Department of Polymer Science and Engineering,

Chungnam National University, Taejeon Chungnam 305-764, Korea

[†]e-mail : kylee@cnu.ac.kr

(Received May 4, 2001; accepted October 30, 2001)

요약: 단일 중합체 폴리프로필렌(PP) 수지가 가지는 분자량 특성과 유변 특성이, 회분식 가교 발포 공정을 통해 생산된 발포체 구조 변화에 미치는 영향을 연구하였다. 또한, 전자선 조사 가교가 PP 발포체에 미치는 영향도 연구하였다. 분자량 증가에 따른 저장 모듈러스(G'), 손실 모듈러스(G''), 제로 전단 점도(η_0) 및 완화시간(λ) 등의 유변 물성 값은 증가하였고, 이러한 유변 물성의 증가는 발포체 구조의 안정성에 직접적인 영향을 미쳤다. 전자선 조사량에 따른 PP의 겔분율은 3.2 Mrad의 전자선 조사량에서 크게 증가하며, 발포체의 안정성을 크게 향상시켰고, 그 이상의 전자선 조사량에서는 겔분율은 다시 감소하였고, 발포체 구조 또한 불안정해졌다.

ABSTRACT: The effects of molecular weights and rheological properties of polypropylene (PP), on its foam structures in batch process were investigated. The effects of crosslinking process were also considered in this study. The rheological properties of polypropylene, such as storage modulus(G'), loss modulus(G''), zero shear viscosity(η_0), and relaxation time(λ), increased with the increase of molecular weights, and these increases in rheological properties directly affected the stability improvements of the PP foam. The increase of crosslinked PP's gel content stopped at the irradiation dose of 3.2 Mrad. The development of foam structures was more enhanced as the irradiation dose increased up to 3.2 Mrad. When the irradiation dose exceeded 3.2 Mrad, however, it negatively affected the structural development of the foam by diminishing gel contents of the foaming material, which resulted in instability of the foam structure.

Keywords: polypropylene, foam, irradiation crosslinking, molecular weight .

서 론

폴리프로필렌(PP)은 기존의 발포용 재료들에 비해 보다 향상된 물성을 갖고 원가가 낮아 재료 선정에서 많은 이점을 갖기 때문에 발포재료로서 많이 연구되

고 있다. 그 이유는 기존의 재료와 비교해 볼 때 폴리에틸렌(PE)과 같이 값이 싸고, 강성이 좋아 정적 하중에 대한 저항이 높으며, 폴리스티렌(PS)보다 충격 물성이 뛰어나기 때문이다. 또한 PP는 비교적 높은 용점으로, PE와 PS보다 열 안정성이 좋고 PE와

유사하게 높은 내화확성을 갖는다.¹ 그러나 PP의 물리적 발포는 melt strength가 약하기 때문에 쉽지 않은 것으로 알려져 있다. 이러한 약점으로 인하여, PP에서 형성된 셀은 매우 빠르게 성장하고 서로 합쳐져서 붕괴되기 쉽다.² 따라서, PP의 물리적 발포에 관한 연구는 어떻게 PP의 약한 melt strength를 보완하는가에 집중되어 있다. 이 문제점에 대한 몇 가지 해결책으로 분자량 분포를 넓게 만드는 방법과, PE와 블렌딩 및 가교,²⁻⁶ 가지화와^{7,8} 같은 특정한 가공공정을 이용하는 방법이 알려져 있다. 특히, 최근에 "high melt strength" PP라 불리는 가지형(branched) PP가 개발되었고, 가지화된 분자구조에 의해 높은 melt strength와 용융 탄성(melt elasticity)을 나타내는 것으로 알려졌다. 또한 가지형 PP는 셀 안정성이 뛰어난 양질의 PP 발포체 생산에 매우 효과적인 것으로 밝혀졌다.⁵

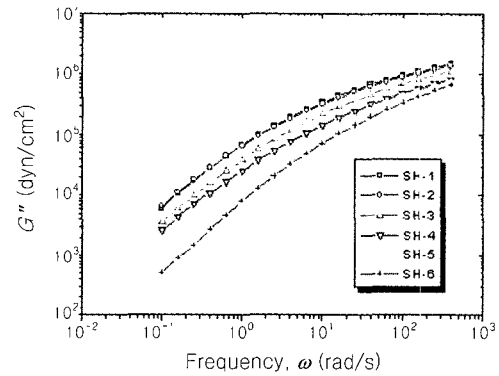
본 연구에서는, 분자량과 유연학적 특성이 PP 발포체의 구조에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 발포 가공 연구를 위해 용융지수(MI)가 다른 여섯 종류의 PP 수지를 동일한 안정제 함량 하에 제조하였다. 실험에 사용된 모든 PP는 GPC(gel permeation chromatography)를 이용하여 분자량 특성을 조사하고 parallel plate와 capillary 점도계를 이용하여 유연물성을 조사하였다. 발포실험은 먼저 각 시편들을 여러가지 전자선 조사량으로 가교시킨 다음 회분식 발포 장치를 사용하여 PP의 발포구조를 형성하였고, SEM(scanning electron microscopy)을 이용하여 발포체 구조를 분석하여, PP의 분자량과 유연학적 특성이 발포성에 미치는 영향에 대해 관찰하였다. 또한, PP의 발포 가공을 위한 최적의 전자선 조사량에 관한 연구도 수행하였다.

실 실험

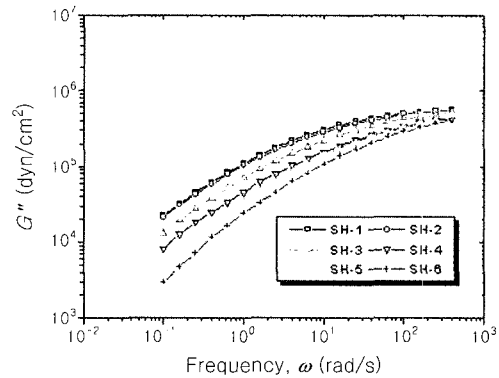
재료. 분자량 특성에 따른 발포체 구조 변화를 관찰하기 위해 본 실험에서는 용융지수(MI)가 다른 6 종류의 단일 중합체 폴리프로필렌을 사용하였다. 모든 수지는 호남석유화학 제품으로 동일한 안정제 함량으로 컴파운딩하여 제조하였다. GPC 방법을 이용하여 각 수지들의 분자량과 분자량 분포를 측정하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Molecular Weight Characteristics of PP Used in This Study

sample	MI (g/10min)	T_m	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n	M_z/M_w
SH-1	1.1	162.65	108700	469500	1236000	4.32	2.63
SH-2	1.0	164.72	114200	469100	1324000	4.11	2.82
SH-3	1.8	164.74	86460	444100	1507000	5.14	3.39
SH-4	3.1	164.15	72360	357100	1118000	4.94	3.13
SH-5	5.5	162.60	59740	295800	845300	4.95	2.85
SH-6	7.5	162.04	58190	264100	748500	4.54	2.83



(a)



(b)

Figure 1. (a) Storage modulus(G') of the PP as a function of frequency at 190 °C and (b) Loss modulus(G'') of the PP as a function of frequency at 190 °C.

발포 수지가 가지는 유연학적 물성이 발포체 구조 변화에 미치는 영향을 관찰하기 위해 parallel plate와 capillary 점도계를 사용하여, 저장 모듈러스(G'),

분자량 및 유변 특성에 따른 단일 중합체 폴리프로필렌의 발포체 변화 : (1) 회분식 공정

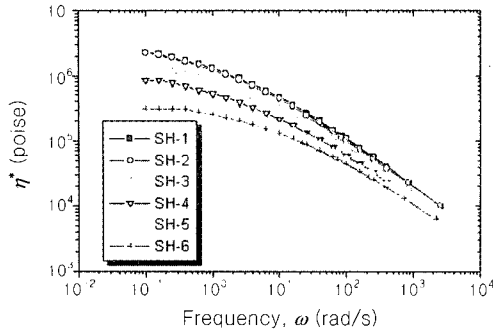


Figure 2. Complex shear viscosities of the PP as a function of frequency at 190 °C.

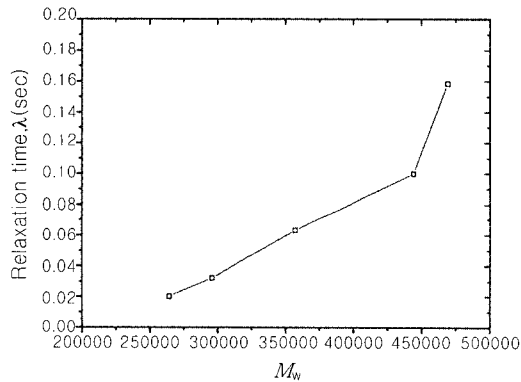


Figure 3. Relaxation time (λ) versus molecular weight (M_w).

손실 모듈러스(G'') 및 복소 점도(η^*)를 측정하여 Figure 1과 2에 나타내었다. Parallel plate 점도계는 RDS-II(Rheometric Scientific Inc.)를 사용하였다. 측정 샘플의 치수는 직경 25 mm와 두께 1.8 mm의 디스크 형태이며, 190 °C에서 실험하였다. 전단 속도 범위는 0.1~500 s^{-1} 이었고, 10%의 변형 크기로 측정하였다. 높은 전단 속도 범위에서의 점도를 측정하기 위해 capillary 점도계(Instron 4467)를 사용하였는데, 측정 온도와 전단 속도 범위는 각각 190 °C와 16.24~1624 s^{-1} 이었다.

Macosko와 Dealy, Wissbrun 등의 G' 및 G'' 의 상관 관계에 관한 연구결과에 의하면 G' 와 G'' 값의 교차점에서 $\omega \lambda = 1$ 이 된다.^{9,10} 여기서 ω 와 λ 는 각각 각속도와 완화시간을 나타낸다. 따라서, 물질이 변형된 후 회복까지의 시간을 나타내는 완화시간, λ 를

Table 2. Physical Properties of Carbon Dioxide¹⁰

properties	carbon dioxide
molecular weight	44.01
critical temp.(°C)	30.98
critical pressure(MPa)	7.42
critical volume(cm^3/mol)	94
melting point (°C)	-56.58

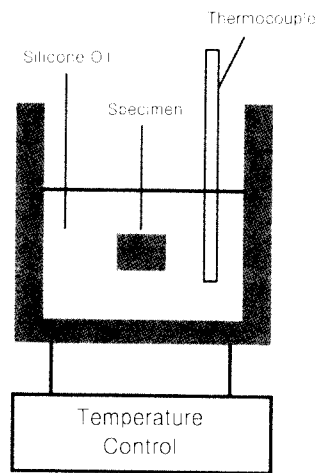


Figure 4. Schematic diagram of foaming apparatus.

계산할 수 있다. λ 는 발포공정에서 용융 상태에서 형성된 셀들이 냉각되기 전까지, 일단 형성된 구조를 얼마나 안정하게 유지할 수 있는가에 관한 정보를 제공할 수 있다. 즉, λ 가 클수록, 가스 압력에 의한 연신 및 전단 변형에 의해 형성된 셀들이 수축되지 않고 냉각 전까지 안정한 구조를 유지할 수 있게 된다. Figure 3에 분자량 증가에 따른 λ 의 변화를 나타내었다.

발포제는 물리적 발포제로 비활성 기체인 CO_2 를 발포 가스로 사용하였고, 대략 5~7 wt% 정도 충전시켰다. Table 2에 CO_2 의 물성을 나타내었다.

장치. 고압의 발포제 CO_2 가스를 충전시키기 위해 42 MPa까지 견딜 수 있는 고압 반응기를 고안하였다.^{12,13,14} 반응기는 원통형 스테인레스강(SUS 304)으로 제작하였다. 반응기에는 반응기내의 온도를 측정하기 위한 K형 thermocouple과 안전을 위한 안전 밸브를 장착하였다. 반응기는 고압 가스 용기와 연결

하여 원하는 압력으로 수지를 가압하도록 하였다. 그리고 반응기의 온도를 일정하게 유지시키고 가열하기 위하여 가열 자켓을 사용하였다.

발포 실험은 일정한 발포 온도를 유지시키기 위해 실리콘 오일을 매질로 하는 오일 중탕 속에서 실시하였다(Figure 4). 발포 후 밀도가 가벼워지므로 시편들이 위로 떠오르는 것을 고정시키며 반응 실리콘 오일 중탕 속에서 발포시켰다.

가교 모판 제조. 각 수지를 가교제와 함께 불렌딩한 후 압출기를 이용하여 두께 1.5 mm의 모판 형태로 압출하였다. 가교제로는 trimethylol propane triacrylate와 divinylbenzene을 소량 사용하였다. 압출된 각 수지들의 모판을 전자선 조사 장비를 이용하여 800 kV의 전압 조건에서 0.4, 1.6, 3.2, 6.4, 12.8 Mrad의 조사량으로 가교시켰다.

겔분율 측정. 가교된 시편의 겔분율을 측정하기 위해 다음과 같이 ASTM D 2765의 절차에 따라 추출 실험을 하였다. 먼저, 120-mesh로 작은 봉지를 만들어 무게를 측정하였다. 시편을 잘게 잘라 봉지 안에 0.3 g 정도를 넣고 밀봉하여 다시 무게를 측정하였다. 밀봉한 봉지는 xylene을 용매로 12시간 동안 추출하였다. 샘플은 추출 후 즉시 150 °C로 가열된 진공 오븐에 넣고, 15분간 진공 건조시켰다. 겔분율 계산은 다음과 같은 식으로 하였다.

$$\text{Gel Content (\%)} = \left(\frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \right) \times 100$$

여기서,

W_1 : pouch의 무게

W_2 : 추출 전 시편이 담긴 pouch의 무게

W_3 : 추출 후 pouch의 무게

발포 공정. 가교도에 따른 각각의 PP sheets를 20 × 40 mm로 샘플링한 후 반응기에 넣고 CO₂ 가스를 주입하였다. 고압 반응기의 압력은 20.8 MPa로 고정시켰고, 12시간 동안 CO₂ 가스를 충전시킨 다음 반응기의 가스를 방출시켜 해압한 후 시편을 꺼내어 전자저울로 무게를 측정하여 가스의 충전률을 계산하였다. CO₂로 충전된 시편들을 미리 설정된 온도로 유지되고 있는 silicone oil bath에서 발포시켰다. 설정된

시간 동안 발포시킨 시편들은 즉시 냉각수로 급냉시켜 더 이상의 기포의 성장을 억제하였다.

발포체 분석. 전자저울을 이용하여 발포시킨 시편들의 밀도를 측정하였고, SEM (HITACHI S-3000H)으로 셀의 크기, 밀도 및 구조를 관찰하였다. 발포된 수지의 cm³ 당 셀 수인 cell population density(CPD)를 분석하였다.

결과 및 고찰

전자선 조사량에 따른 각 수지의 겔분율. PP의 겔분율에 따른 발포체 구조 변화를 관찰하기 위해 각 시편들을 다양한 전자선량으로 조사·가교시킨 후 겔분율을 측정하였다.

수지의 분자량과 전자선 조사량에 따른 겔분율 측정결과를 Figure 5에 나타내었다. 분자량이 높은 수지일수록 동일한 전자선 조사량에서 높은 겔분율을 나타내었다. 무게 평균 분자량이 약 470000이고 MI가 1.1 g/10 min인 SH-1은 0.4 Mrad의 낮은 전자선 조사량에서도 29%의 겔분율로 다른 수지들에 비해 월등하게 높은 겔분율을 나타내었고 조사량에 따라 49%까지 증가하였다. 동일한 전자선 조사량에서 분자량이 높은 긴 사슬 구조를 가진 수지가 더욱 복잡한 망상 구조를 이루므로, 낮은 분자량의 수지들에 비해 높은 겔분율을 나타내는 것으로 보인다. 반면, 무게 평균 분자량이 260000 정도로 낮은 SH-6의 겔분율 증가는 14%에서 그 이상 증가하지 않았다. 6.4 Mrad 이하의 전자선 조사량에서 겔분율은 점차로 증가하였고, 그 이상의 조사량에서 겔분율의 증가는 미세하였다. 전자선 조사시 라디칼 형성과 경쟁

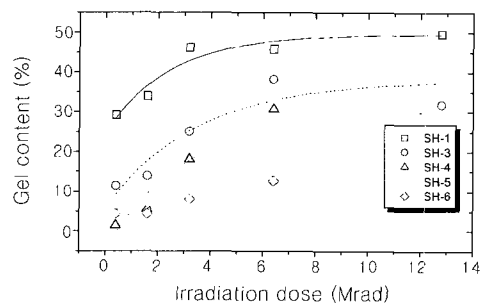


Figure 5. Gel content of PP with irradiation dose.

분자량 및 유변 특성에 따른 단일 중합체 폴리프로필렌의 발포체 변화 : (1) 회분식 공정

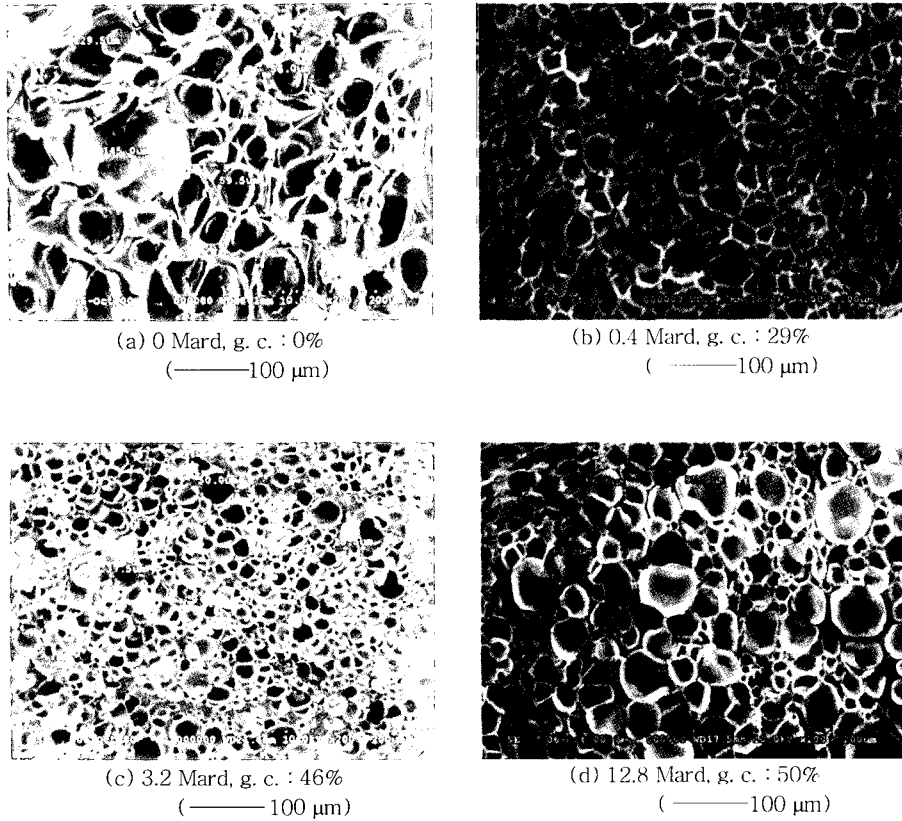


Figure 6. SEM microphotographs of SH-1 foamed at 200 °C. Foaming time : (a) 30 sec and (b), (c), (d) 60 sec. * g. c is the abbreviation of gel content.

적으로 사슬 절단이 일어나는 PP 수지의 특성으로 인해 6.4 Mrad 이상의 높은 조사량에서는 더 이상의 겔분율 증가를 나타내지 않는 것으로 추정된다.¹⁵

전자선 조사 가교에 따른 겔분율이 발포체의 구조에 미치는 영향. 20.8 MPa의 고압 반응기에서 12시간 동안 CO₂로 충전된 시편의 함량은 5.5~6.0 wt% 이었고, 200 °C의 실리콘 오일에서 60초 동안 발포시켜, 다양한 전자선 조사량에서 가교된 여섯 종류의 시편들의 발포체 구조를 관찰하였다.

1) 전자선 조사량이 발포체 구조에 미치는 영향

0.4 Mrad의 낮은 전자선 조사량도 발포 셀을 형성하는데 큰 영향을 주었다. Figure 6~8의 a)와 b)를 비교해 보면, 무가교 상태에서 셀 구조는 매우 불규칙하며, Figure 6은 분자량이 469500 이고, Figure 7은 444100, Figure 8은 264100인 것을 고려하면,

낮은 분자량의 수지일수록, 셀을 알아볼 수 없을 정도로 큰 붕괴 현상을 보임을 알 수 있다. 반면, 가교된 시편의 셀 구조는 매우 안정되고 균일하게 발전되었다. 분자량이 높은 SH-1의 경우 Figure 6에서 보듯이 0.4 Mrad의 낮은 조사량에서도 29%의 비교적 높은 겔분율을 나타내어, 직경 50 μm 이하의 균일한 셀 구조를 형성하였고, 3.2 Mrad의 조사량에서 46%의 높은 겔분율을 나타내어, 직경 30 μm 이하의 보다 미세하고 균일한 셀 구조를 형성하였다. 12.8 Mrad의 높은 전자선 조사량에서는 오히려 3.2 Mrad 보다 셀 구조의 균일성이 향상되지 못하고, 셀 직경은 70 μm 이상으로 증가하고 균일성은 오히려 감소하였다. 이는 높은 전자선 조사량에서 PP의 가교 반응보다 사슬절단이 부분적으로 발생되었음을 추정할 수 있다. 본 실험의 수지 중 중간 정도의 분자량을 가진 SH-

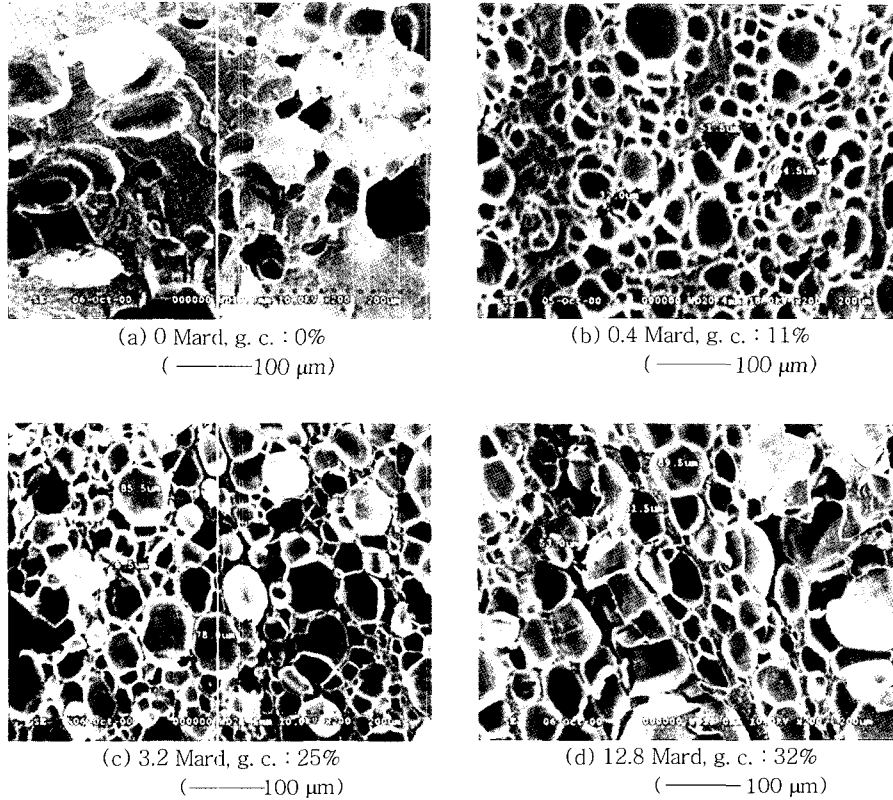


Figure 7. SEM microphotographs of SH-3 foamed at 200 °C. Foaming time : (a) 30 sec and (b), (c), (d) 60 sec.

3과 낮은 분자량을 가진 SH-6의 경우에도 전자선 조사량에 따라 유사한 경향을 나타내었다(Figure 7과 8). 12.8 Mrad의 조사량에서 유사하거나 미세하게 증가한 겔분율을 볼 수 있지만, 셀 크기 감소와 균일성은 더 이상 나타나지 않거나 오히려 감소됨을 알 수 있었다.

각 발포체들의 단위 부피당 셀의 개수를 나타내는 셀밀도, CPD를 Figure 9에 나타내었다. 셀 밀도는 1.6과 3.2 Mrad의 전자선 조사량에서 높게 나타났고, 그 이상의 조사량에서 셀 밀도는 사슬절단의 영향에 의한 셀 크기 증가 및 균일성 감소로 인해 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

2) 분자량과 유변학적 물성이 발포체 구조에 미치는 영향

분자량 특성과 유변 특성이 발포체 구조에 미치는 영향을 알아보기 위해 동일한 겔분율을 가지며 분자량이 다른 시료들의 발포체 구조를 비교하였다. Figure

10에는 겔분율이 29%로 동일하고 분자량이 다른 SH-1, SH-3, SH-4를 비교하였다. 겔분율이 29%로 유사한 경우 무게 평균 분자량이 470000 정도인 SH-1은 셀 직경 10~40 μm의 균일한 구조를 나타내었고, 450000 정도인 SH-3의 셀 직경은 20~80 μm으로 셀 크기의 균일성이 크게 감소함을 보였다. SH-3의 M_w/M_n 와 M_z/M_w 는 각각 5.14와 3.39로 다른 시편보다 높았지만, 이처럼, 높은 분자량의 시편에 비해 작고 균일한 발포체 형성에 큰 영향을 나타내지는 못했다. Figure 11에는 겔분율이 12%로 동일하고 분자량이 다른 SH-3, SH-5, SH-6을 비교하였다. 겔분율이 12%로 동일한 경우에도, 분자량이 높은 시료에서 작고 균일한 구조의 발포체를 얻을 수 있었다.

M_n 과 M_w 값의 차이가 크기 때문에 분자량 분포 특성인 M_w/M_n 와 M_z/M_w 에 따른 발포체 구조 변화를 비교하기는 어려웠다.

분자량 및 유변 특성에 따른 단일 중합체 폴리프로필렌의 발포체 변화 : (1) 회분식 공정

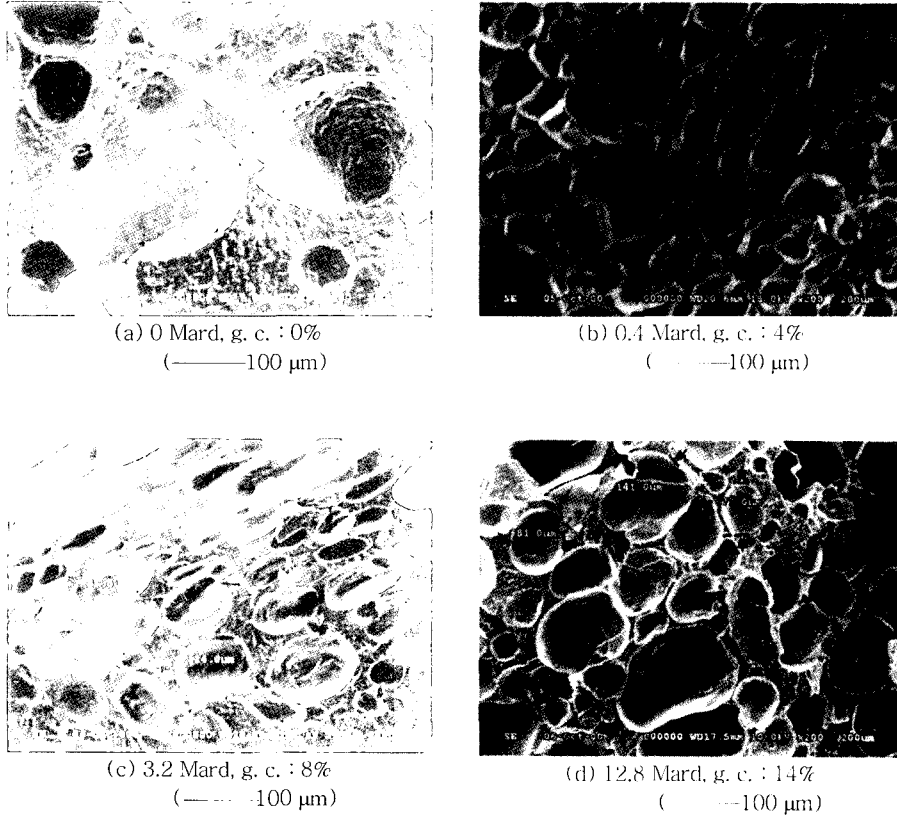


Figure 8. SEM micrographs of SH-6 foamed at 200 °C, Foaming time : (a) 30 sec and (b), (c), (d) 60 sec.

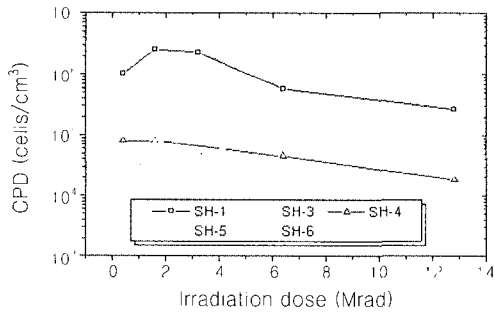


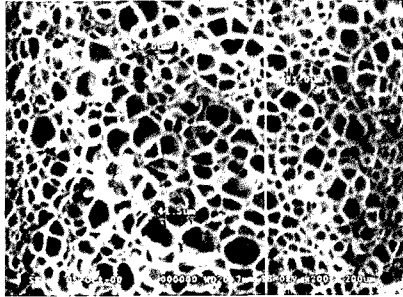
Figure 9. Cell population density(CPD) of the foams by the batch process (foaming temperature 200 °C; foaming time 60 sec).

Figure 1~3에서 분자량이 높은 시료일수록 G' , G'' , η_0 및 λ 의 증가를 볼 수 있었는데, 이러한 유변 물성의 증가가 발포체의 안정성과 균일성에 지대

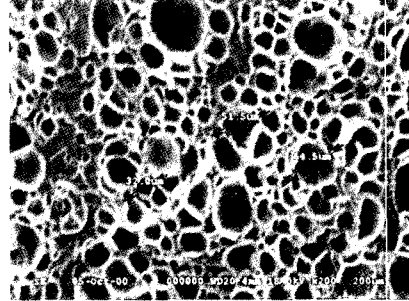
Table 3. Density and CPD Changes with Increase of Foaming Time

sample	30 sec		60 sec	
	density (g/cm ³)	CPD (cells/cm ³)	density (g/cm ³)	CPD (cells/cm ³)
SH-1	0.3847	5.36×10^6	0.4019	2.25×10^7
SH-3	0.3538	4.19×10^6	0.4025	2.26×10^7
SH-5	0.3981	1.92×10^7	0.3787	8.0×10^6
SH-6	0.3383	1.85×10^7	0.3645	5.2×10^6

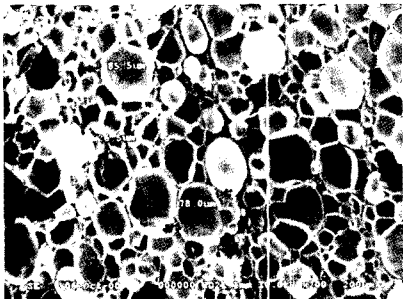
한 영향을 나타내었음을 알 수 있었다. 특히, SH-1의 경우 급격한 λ 의 상승을 보였는데, 발포체 구조의 균일성에 커다란 변수로 작용하였음을 알 수 있었다. 전단 속도 감소에 따른 수치들간의 G' , G'' 차이 증가와 η_0 값의 차이가, 셀들이 내부 가스 압력에



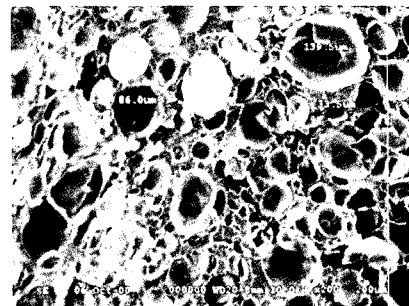
(a) SH-1(M_w : 469500), 0.4 Mrad
(—— 100 μm)



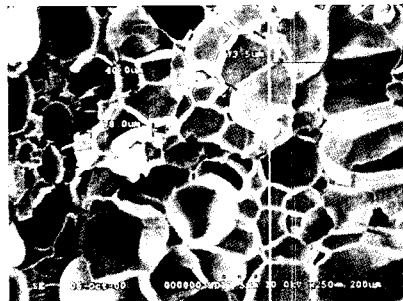
(a) SH-3(M_w : 444100), 0.4 Mrad
(—— 100 μm)



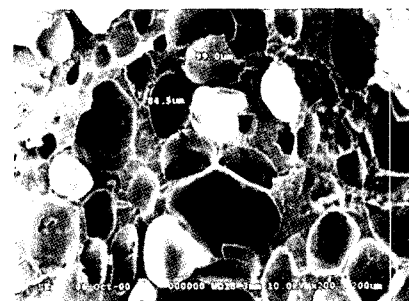
(b) SH-3(M_w : 444100), 3.2 Mrad
(—— 100 μm)



(b) SH-5(M_w : 295800), 3.2 Mrad
(—— 100 μm)



(c) SH-4(M_w : 357100), 6.4 Mrad
(—— 100 μm)



(c) SH-6(M_w : 264100), 6.4 Mrad
(—— 100 μm)

Figure 10. SEM micrographs of the foams with the gel content of 30%.

Figure 11. SEM micrographs of the foams at the gel content of 12% approximately.

의한 전단이나 연신의 영향을 받지 않을 정도로 충분히 성장하였을 때 안정한 구조의 셀 형태를 유지하는데 영향을 미친 것으로 보인다. 본 실험에서는 셀 직경 40 μm 이하의 균일한 셀 구조를 형성하기 위해서 M_w 가 약 470000 이상이며, λ 는 약 0.16 s 일 때 가능하였다.

3) 발포시간에 따른 발포체 구조 변화
서로 다른 분자량과 유변 특성을 갖는 시편들의 발포시간에 따른 발포체 구조의 열 안정성을 비교하기 위해, 실리콘 오일 내에서의 발포시간을 30초에서 60초까지 변화시켜 Table 3에 밀도 변화와 셀밀도(CPD)의 변화를 비교하였고, Figure 12에 구조변화

분자량 및 유변 특성에 따른 단일 중합체 폴리프로필렌의 발포체 변화 : (1) 회분식 공정

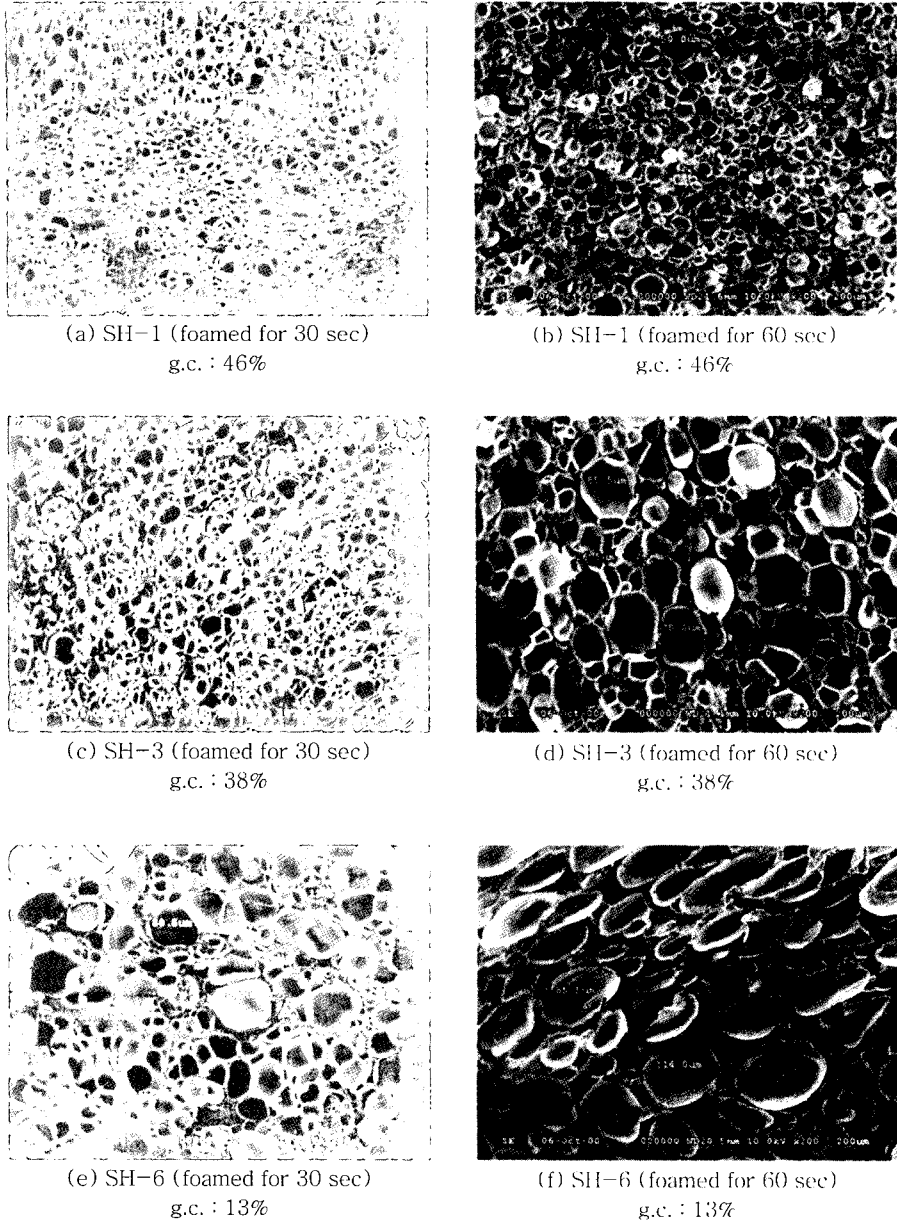


Figure 12. Structural changes with foaming time delay (— 100 μm).

를 나타내었다.

30초의 발포시간에서는 높은 분자량을 갖는 발포체일수록, 셀 크기는 직경 20 μm 이하로 더욱 감소하며 미세하고 균일한 구조를 나타내었다. 발포시간이 60초로 증가하더라도, SH-1의 경우 발포체는 셀

직경 40 μm 이하의 균일하고 안정된 구조를 유지한 반면, 분자량이 낮은 SH-3의 발포체는, 발포시간 증가에 따라 셀 크기 증가와 균일성 저하가 현저하였다. 분자량 증가에 따라 발포체의 셀 구조와 개수의 안정성에 변수로 작용함을 알 수 있다. 그러므로, 온도에

민감한 발포 가공에서 발포용 PP 수지는 높은 분자량(예를 들면, M_w 이 400000 이상)을 가지고 있어야 함을 알 수 있었다.

결 론

폴리프로필렌 수지가 가지는 분자량 특성과 유변 특성이, 회분식 가교 발포 공정을 통해 생산된 발포체 구조 변화에 미치는 영향을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 분자량 증가에 따라 저장 모듈러스(G'), 손실 모듈러스(G''), 체로 전단 점도(η_0) 및 완화시간(λ) 등의 유변 물성 값이 증가하였고, 발포체 구조의 안정성에 직접적인 영향을 미쳤다.

둘째, 회분식 가교 발포 공정에서 분자량이 높을수록 동일한 전자선 조사량에서 높은 겔분율을 나타내었고, 작은 셀 크기의 균일한 발포체를 형성하였다. 겔분율 증가는 3.2 Mrad의 전자선 조사량 이상에서 미세해거나 더 이상 증가하지 않았으며, 발포체 구조 또한, 3.2 Mrad까지 미세하고 균일하게 발전하였지만, 그 이상의 조사량에서 발포체 구조는 더 균일화 되지 않는 현상을 보였다.

셋째, 동일한 겔분율에서 분자량이 서로 다른 발포체를 비교한 결과, 유변 특성이 겔분율과는 관계없이 수지의 분자량이 높은 경우 작고 균일한 안정된 발포체 구조를 형성하였다.

넷째, 셀 직경 40 μm 이하의 균일한 셀 구조를 형성하고, 열 안정성이 좋은 발포체를 형성하기 위해서 본 실험 결과를 고려하면 PP의 M_w 는 약 450000 이상이어야 하며, λ 는 0.16 s 이상이어야 한다고 판단할 수 있다.

참 고 문 헌

1. J. S. Colton, *Materials and Manufacturing Processes*, **4**(2), 253 (1989).
2. A. Nojiri, T. Sawasaki, and T. Koreeda, U. S. Patent 4,424,293 (1984).
3. Y. D. Lee and L. F. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4639 (1986).
4. A. Nojiri, T. Sawasaki, T. Konishi, S. Kudo, and S. Onobori, *Furukawa Rev.*, **2**, 34 (1982).
5. A. Nojiri and T. Sawasaki, *Radiat. Phys. Chem.*, **26**(3), 339 (1985).
6. N. Uejykkoku and Y. Nakutsu, U. S. Patent 5,786,406 (1998).
7. J. J. Park, L. Katz, and N. G. Gaylord, U. S. Patent 5,116,881 (1992).
8. M. B. Bradley and E. M. Phillips, *SPE-ANTEC Tech. Papers*, **36**, 717 (1990).
9. C. W. Macosko, "Rheology: Principles, Measurements, and Applications", p. 117, Wiley, John & Sons, 1994.
10. J. M. Dealy and K. F. Wissbrun, "Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing", p. 60, Chapman & Hall, New York, 1989.
11. D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 74th ed., CRC Press, Florida, 1994.
12. S. K. Goel and E. J. Beckman, *Polymer Eng. & Sci.*, **34**, 14 (1994).
13. L. Matuana-Malanda, C. B. Park, and J. J. Balatinecz, *SPE ANTEC Tech. Papers*, **41**, 2394 (1995).
14. V. Kumar and N. P. Suh, *Polymer Eng. and Sci.*, **30**, 20 (1990).
15. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 4, p. 431, John Wiley & Sons, New York, 1985.