

단신

전자선 조사로 개질된 PLA의 유변학적 물성

신부영[†] · 김봉식

영남대학교 디스플레이화학공학부

(2010년 4월 12일 접수, 2010년 5월 6일 수정, 2010년 5월 17일 채택)

Rheological Properties of Poly(lactic acid) Modified by Electron Beam Irradiation

Boo Young Shin[†] and Bong Shik Kim

School of Display and Chemical Engineering,

Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

(Received April 12, 2010; Revised May 6, 2010;

Accepted May 17, 2010)

초록: 본 연구에서는 폴리락트산(PLA)의 용융강도를 높이기 위하여 PLA에 글리시딜 메타크릴레이트(GMA)를 PLA에 첨가한 후 전자선을 조사하여 PLA를 개질하였다. GMA는 5 phr(parts per hundred parts of resin)로 고정하고 전자선 조사량을 변화시키며 개질 PLA를 제조하였으며, 이후 열적, 유변학적 특성 및 젤화도를 조사하였다. 주파수 0.1 rad/s에서 조사량 300 kGy로 개질된 PLA와 순수 PLA의 유변학적 물성을 서로 비교해보면 복합점도는 약 210배, 탄성률은 약 14500 배 상승하는 예외적으로 아주 큰 변화를 보였다. 젤화도의 결과로 조사량 200 kGy 이하로 조사된 시료에서 일어난 분자반응은 가교화 반응보다는 가지화 반응이 우세하다는 것을 알 수 있었다.

Abstract: Poly(lactic acid) (PLA) has been modified by electron radiation in the presence of 5 phr glycidyl methacrylate (GMA) to enhance the melt strength of PLA. The modified PLA was prepared by varying the dose of irradiation and was characterized by observing the thermal properties, the melt viscoelastic properties and the gel fraction. The irradiated PLA with 300 kGy in the presence of 5 phr GMA showed drastically improved complex viscosity and storage modulus properties: a complex viscosity of about 210 times higher and a storage modulus of 14500 times higher than those of virgin PLA when measured at a frequency of 0.1 rad/s. Gel fraction study revealed that a branching reaction was more dominant than a crosslinking reaction when the PLA was irradiated with less than 200 kGy.

Keywords: poly(lactic acid), electron beam irradiation, glycidyl methacrylate, complex viscosity, Cole-Cole plot.

서론

최근 PLA는 식물유래 생분해성 고분자로서 이산화탄소를 지속적이고도 친화적으로 재생시킬 수 있는 친환경 청정소재로 주목을 받고 있다.^{1,2} PLA는 압출, 사출제품 등 플라스틱으로의 응용뿐만 아니라

생체적합성이라는 장점을 가지고 있어 의료분야에서도 많이 적용되고 있다.³ 그러나, PLA는 용융 점도 부족으로 증공성형품이나 저밀도 발포제품처럼 높은 용융점도 및 저장탄성률이 요구되는 응용제품 등에는 한계를 보이고 있다.^{4,5} 이러한 단점을 극복하는 방법으로 사슬연장제(chain extender)를 사용하여 분자량을 증가시키거나, 고분자량의 가지 고분자(branched-polymer) 중합, 나노복합체 제조 및 개시제를 첨가한 반응압출 공정으로 고분자의 분자를 가지화(branching)하거나 가교화(cross-linking)하는 방법이 시도되었다.⁶⁻⁹ 반응압출법은 용융점도 증가에 필요한 가지화, 가교반응과 동시에 분해반응이 일어나 반응조절이 힘들다. 이러한 단점을 보완하는 방법으로 최근에는 방사선 혹은 전자선 조사에 의한 고분자 개질 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁰⁻¹⁷ 그렇지만, PLA는 전자선 조사에 의해 분해반응이 쉽게 일어나는 편으로 분자의 가지화나 가교화가 잘 일어나지 않는 것으로 알려져 있다.¹⁷⁻¹⁹ 이전 연구에서는 이러한 분해반응을 줄이고 전자선 조사의 장점을 살리기 위해 GMA 첨가 후 전자선을 조사하여 개질한 PLA의 유변학적 특성을 살펴보았다.¹⁷ 그 결과를 보면 주파수 0.1 rad/s에서 복합점도가 순수 PLA의 약 10배 정도 향상되었다. 복합점도 10배 정도의 향상은 반응개시제를 이용한 반응압출법으로 개질한 PLA와 비슷한 값으로 높은 용융점도가 요구되는 저밀도 발포체, 증공성형물 등의 응용에는 여전히 한계가 있다.

그러므로, 본 연구에서는 이전 연구에서 달성하지 못했던 크게 향상된 용융 점도 및 저장 탄성률을 갖는 개질 PLA를 제조하고자 하였다. 이를 위하여 기능성 단량체인 GMA 함량을 5 phr로 크게 높이고 전자선 조사량도 다양화하였다. 제조된 시료들의 유변학적, 열적 물성과 젤화도를 측정하여 본 연구의 목적 달성 여부를 판단하였다.

실 험

시약. PLA(Nature Work®PLA Polymer 2002D)는 하중 2.16 kg과 온도 190 °C에서 측정된 MI 값이 4~8 g/10 min로 Cargill Dow LLC로부터 구입하였으며 50 °C에서 24시간 건조하여 사용하였다. Glycidyl methacrylate(GMA)는 Aldrich사로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다.

PLA와 GMA의 혼합. PLA와 GMA 5 phr을 플라스틱 봉지에 넣고 미리 혼합한 다음 이축 압출기(SM PLATEK Co. Ltd., TEC 30, Korea)로 용융혼합하였다. 이축압출기 스크류(screw) 지름은 30 mm 이고 길이/지름(L/D) 비는 36이었다. 스크류 회전수는 분당 200회, 배럴(barrel)의 온도는 160~190 °C, 다이(die) 온도는 185 °C로 유지하였고, 토출량은 10 kg/hr로 조절하였다. GMA를 함유한 PLA는 지름 2 mm 이하의 칩(chip) 형태로 절단하여 50 °C 오븐에서 24시간 건조한 후 분쇄하여 사용하였다.

전자선 조사. 전자선가속기(ELV-0.5, BINP, Russia)를 이용하여 질소분위기와 상온 상압에서 조사량 1, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400, 500 kGy를 시료에 조사하였다. 조사량의 전류세기와 조사시간으로 조절하였다. 조사된 시료는 잔류 라디칼(radical) 제거와 건조를 하기 위하여 50 °C에서 12시간 이상 오븐에 방치한 후 밀봉하여 보관하였다.

분석. 시료의 열적 특성은 먼저 시차 주사 열량계(DSC, perkin-elmer pyris 6)를 이용하여 측정하였다. 시료는 상온에서 200 °C까지

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

20 °C/min으로 가열하였고, 시료의 열적 이력을 동일하게 하기 위해 5분 동안 200 °C를 유지한 후 -30 °C까지 급랭시켰다. 그 후 질소 분위기 하에서 10 °C/min으로 200 °C까지 재가열하였다. 시료의 겔화도를 측정하기 위해서 초기 시료의 무게를 측정하고 soxhlet 장치를 사용하여 24시간 동안 끓는 chloroform을 용매로 사용하여 추출한 다음, 잔류량의 무게 퍼센트로 계산하였다. 주파수에 따른 시료들의 복합점도, 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'') 변화는 advanced rheometric expansion system(ARES, Rheometric Scientific Co. Ltd.)을 이용하여 측정하였다. 이를 위해 ARES 측정용 시편은 지름 25 mm, 두께 2 mm 규격의 원판을 압축성형법으로 제조하였다. 측정 온도는 190 °C, 변형률(strain)은 5%(선형 점탄성 영역)로 고정하였고, 주파수는 0.1~100 rad/s까지 변화시켜 측정하였다.

결과 및 토론

열적특성. 개질 PLA의 유리전이온도(T_g), 용융온도(T_m), 용융열(ΔH_f) 및 겔화도를 Table 1에 보였다. 전자선 조사에 의한 특성변화를 보기에 앞서 기능성 단량체로 선택한 GMA가 PLA의 열적 특성에 미치는 영향을 살펴보면, GMA 5 phr을 첨가한 PLA(전자선 조사 이전)의 T_g 와 T_m 는 순수 PLA(virgin PLA)와 비교하여 각각 10 °C와 5 °C 감소하였다. 이러한 온도의 감소는 GMA가 PLA에 혼화성(miscibility)이 있다는 증거로 용융혼합 시 PLA와 분자단위로 잘 혼합될 수 있음을 의미한다. 또한, ΔH_f 도 급격하게 증가하였는데 이러한 현상은 GMA가 PLA의 가소제 역할을 하여 PLA분자 유동성을 증가시켜 결정화 속도가 빨라졌기 때문이다.^{20,21}

전자선 조사의 영향을 살펴보면, 모든 열적 특성들이 전자선 조사량에 크게 영향을 받고 있음을 Table 1이 보여주고 있다. 먼저 T_g 변화를 보면, GMA 첨가로 10 °C나 감소하였던 T_g 가 전자선 조사량이 증가할수록 증가하여 조사량 200 kGy에서 완전히 회복되었다. 이러한 T_g 의 회복은 가소제로 작용했던 GMA가 분자 개질반응에 참가하여 소모되었기 때문으로 판단된다. 그렇지만, GMA 자체가 고분자 단량체로서 전자선에 의해 GMA 고분자가 생성될 가능성도 있다. 그러나 방사선이 조사될 때 시료들은 고체 상태이고 기계적 용융혼합공정

이 없었기 때문에 분자량이 큰 GMA 고분자의 생성 가능성은 매우 낮다고 판단된다. 한편, T_m 변화를 보면 비교적 낮은 조사량인 10 kGy 까지 약간 증가 후 낮아지다가 조사량 400 kGy 이상에서는 용융피크를 관찰할 수 없었다. 용융열(ΔH_f) 결과를 보면, 조사량 5 kGy 조사 시료의 용융열이 급격하게 감소하여 400 kGy 이상에서는 완전히 사라진다. 이러한 결과는 전자선 조사에 의해 가지화 반응이나 가교화 반응이 일어나 점도상승에 의한 결정화 속도 감소와 더불어 가지점 및 가교점에 의한 결정의 완벽도 저하 등의 원인 때문으로 판단된다. 열적특성의 결과로만 볼 때, 본 연구의 개질 반응에서 일어난 반응(분해 반응, 가지화 반응 및 가교화 반응) 중에서 어떤 반응이 주로 일어났는지 확정지을 수는 없으나, 겔화도의 결과로 볼 때 조사량 200 kGy까지는 분해 혹은 가지화 반응이 가교화 반응보다 우세하고, 조사량 300 kGy 이상에서 가교화 반응이 우세한 것으로 판단된다.

유변학적 물성. 일반적으로 고분자의 유변학적 물성은 분자량, 분자구조 및 분자량분포에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 고분자 개질 연구 문헌에 의하면,²²⁻²⁸ 가지사슬(branched-chain) 및 가교사슬(crosslinked-chain)이 증가함에 따라 유체의 흐름특성은 뉴턴유체(newtonian fluid)에서 멱승법칙(power-law)을 따르는 비뉴턴유체의 흐름 특성으로 변함과 동시에 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'')의 상관관계도 크게 변하는 것으로 알려져 있다. Figure 1은 주파수에 따른 복합점도(η^*) 변화를 보여주는 그래프이다. Figure 1의 순수 PLA 흐름특성을 보면, 주파수 10 rad/s 이하에는 뉴턴 유체특성을 보이다가 그 이상에서는 전단담화(shear thinning) 현상을 보여주는 전형적인 선형 사슬 고분자의 흐름특성을 보이고 있다. 전자선을 조사하지 않고 GMA만 함유한 PLA의 복합점도를 보면 순수 PLA보다 크게 감소하였다. 이는 GMA가 PLA의 가소제 역할을 하였음을 의미한다.

전자선 조사량에 따른 복합점도의 변화를 보면, 지금까지 발표된 결과들과^{8,26,29} 확연히 다른 아주 큰 변화를 보여준다. 전자선 조사를 받은 모든 시료는 복합점도가 주파수에 의존하는 멱승수 법칙을 따르는 비뉴턴성 유체의 특성을 보였으며, 조사량이 증가할수록 주파수 의존도가 큰 흐름특성을 보였다. 이는 전자선에 의한 고분자 개질 반응에서 가지사슬 혹은 가교사슬이 생성되었기 때문으로 판단된다.^{17,22,25} 한편, 전자선 1, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300 kGy 조사시 주파수 0.1 rad/s에서의 순수 PLA와 비교하여 복합점도는 각각 약 0.8, 2.6,

Table 1. Gel Fraction and Thermal Properties of Irradiated PLA Containing 5 phr GMA

Irradiation dose (kGy)	Gel fraction (%)	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)
Virgin PLA	0.1	61	154	0.02
0	1.1	51	149	15.4
1	0.8	51	149	17.4
5	0.5	56	151	6.2
10	0.7	58	151	2.9
20	0.6	58	150	1.7
50	0.4	59	149	1.8
100	0.9	59	148	0.8
200	1.1	61	146	0.9
300	28	60	142	0.9
400	68	59	-	-
500	69	58	-	-

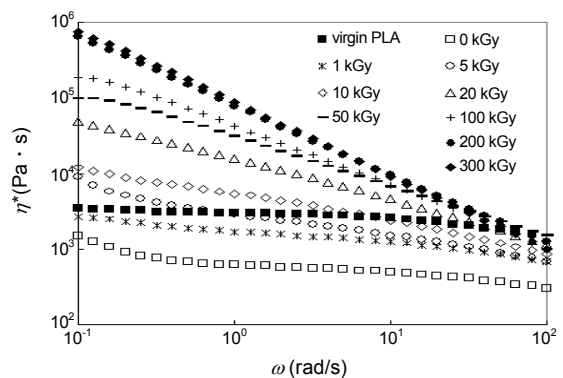


Figure 1. Complex viscosity curves of irradiated PLA with 5 phr GMA measured at 190 °C.

3.4, 14, 28, 53, 180, 210배 높았다. 이는 현재까지 보고된 점도향상 연구에서 볼 수 없었던 결과이다.^{8,22-29} 여기에 젤화도의 결과와 같이 해석해보면, 조사량 200 kGy 이하 조사 샘플의 젤화도는 0.8~1.1% 사이로 조사되었다. 이는 조사량 200 kGy 이하의 전자선 조사에 의해 일어난 분자의 구조변화는 가교화 반응보다 분자량이 큰 가지화 반응이 주로 일어났음을 말해준다. 그러나, 300 kGy 이상 조사된 시료의 젤화도는 급격하게 증가하는 것으로 보아 300 kGy 이상에서는 가교화도 일어남을 말해준다.

Figure 2의 주파수에 따른 저장탄성률(G')의 변화를 보면, 전자선 1, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300 kGy 조사시 주파수 0.1 rad/s에서의 순수 PLA 저장탄성률과 비교하여 약 2, 30, 60, 500, 1410, 3280, 12500, 14500배 높았다. 또한, 전자선 조사량에 따라 저장탄성률이 손실탄성률보다 큰 고체와 같은(solid-like) 현상을 보이며, 높은 조사량에서는 전형적인 탄성체가 보여주는 rubber-plateau형의 특이한 곡선을 보여준다. 이러한 현상은 분자량이 큰 가지화 고분자나 가교화도가 높은 고분자에서 비슷하게 나타나는 현상으로 가교화도가 크지 않은 가지사슬 고분자의 경우 Kim 등은²⁸ 분자량이 큰 가지 사슬의 사슬엔킴 현상에서 생성되는 일시적인 물리적 가교구조(temporary pseudostructure of the physical network) 때문으로 설명하고 있다.

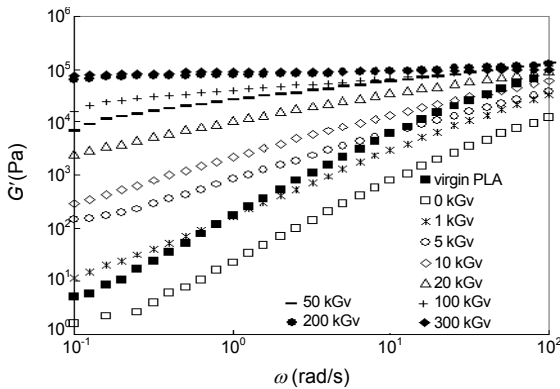


Figure 2. Storage modulus versus frequency for irradiated PLA with 5 phr GMA measured at 190 °C.

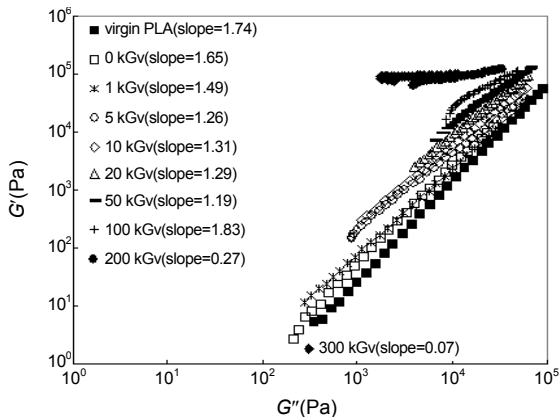


Figure 3. Plot of storage modulus(G') against loss modulus(G'') for irradiated PLA with 5 phr GMA.

Figure 3의 변형 Cole-Cole 곡선(modified Log G' vs. Log G'' plot) 역시 개질반응에서 일어난 가지화, 가교화 및 분자량 분포에 관한 정보를 얻을 수 있다고 알려져 있다.^{17,22,23} 일반적으로 등방성 선형사슬 고분자의 곡선 기울기는 약 2정도이고 이 값은 측정 온도나 분자량에는 영향을 받지 않는다고 알려져 있다. 그러나 고분자 사슬이 가지화되거나 가교화되면 그 기울기는 2보다 작아지고 온도와 분자량분포에 영향을 받는 것으로 발표되었다. Figure 3을 보면 순수 PLA의 기울기는 1.74로 2보다 약간 낮은 수준이지만, 이전 연구에서도 선형사슬 PLA의 기울기는 2보다 낮은 결과를 보였었다.²² 이 기울기는 전자선 조사량에 따라 계속 감소하여 젤화도가 낮은 200 kGy 조사 시료는 0.27로 매우 낮은 값을 보여주며, 젤화도가 높은 300 kGy 조사 시료의 기울기는 더욱 낮아져 그 값이 0.07로 거의 완전한 탄성체에서 보여주는 rubbery-plateau 현상을 보여준다. 이러한 결과는 복잡점도와 더불어 매우 이례적으로 매우 낮은 기울기 값으로 지금까지 발표된 개질 고분자에서는 보이지 않았던 값이다.^{17,22,23,29} 조사량 200 kGy 이하로 조사된 시료들은 Kim²⁸ 등이 설명한 바와 같이 사슬엔킴 현상에서 생성되는 일시적인 물리적 가교구조 때문으로 판단된다. 300 kGy 조사 시료는 분자량이 큰 가지사슬과 더불어 삼차원 가교분자들이 많이 형성되었기 때문으로 판단된다. 400, 500 kGy 조사 시료들은 가교화도가 높아 200 °C 이상에서도 시료들이 녹지 않아 유변학적 물성은 구할 수 없었다.

예상반응 분석. 본 연구는 반응성 단량체를 먼저 PLA에 혼합하고 난 후 상온에서 전자선을 조사하여 개질하는 순서로 이루어지는 것이 개시제, 반응성 단량체를 동시에 혼합 개질하는 반응압출법과는 다르다. 본 연구의 열적, 유변학적 결과를 근거로 실험 순서대로 일어나는 예상 반응메커니즘을 Figures 4-6에 보였다. Figure 4에서는 전자선 조사에 의한 PLA의 분해반응 및 가교화 반응메커니즘을 보여 준다.¹⁷⁻¹⁹ 이전 연구에서도¹⁷ 순수 PLA에 전자선만 조사하면 분해 반응만 일어나는 결과를 보였다. 본 연구에서 순서대로 일어난 반응을 예상해보면 다음과 같다. 먼저 GMA를 PLA에 용융혼합할 때는 Figure 5에서 보인 바와 같은 반응을 예상할 수 있다. GMA는 2중 결합 1개와 에폭시기(epoxy group) 1개를 가지고 있는 2 기능성 단량체로서 혼합된 GMA의 일부는 PLA 말단기(-OH, -COOH)와의 에테르화 반응(etherification) 및 에스테르화 반응(esterification)을 일으키고,^{17,30} 나머지 GMA(미반응 GMA)는 PLA 분자 사이사이에 고르게 혼합되어 가소제로서의 역할을 하는 것으로 판단된다. 그 다음으로 고체상태 (상온)의 시료에 전자선을 조사하면, 2종의 PLA 고분자 라

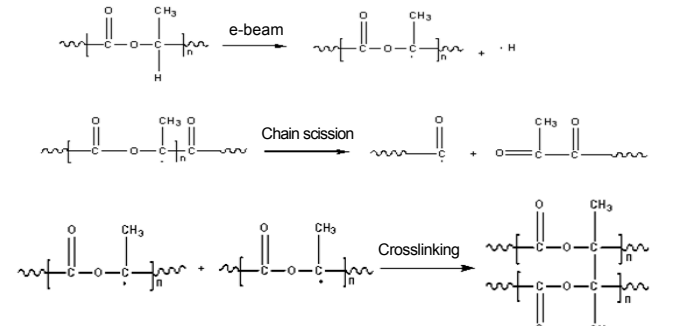


Figure 4. Expected reaction mechanism for the chain scission and crosslinking of PLA by irradiation.

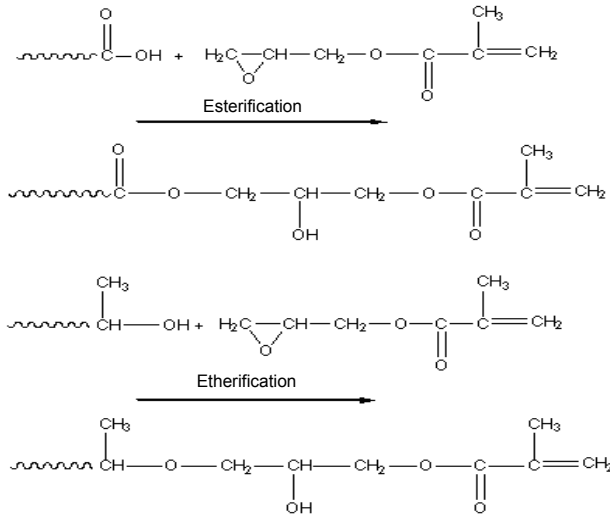


Figure 5. Schematic of reaction between GMA and PLA chain ends.

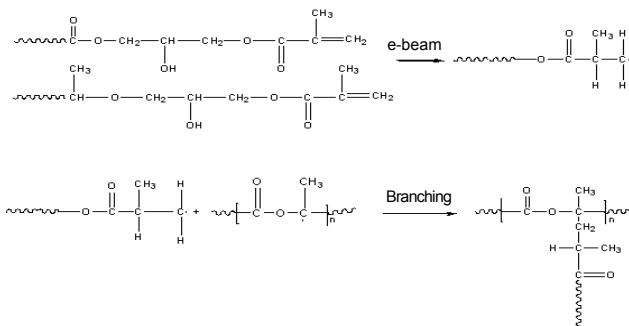


Figure 6. Expected reaction mechanism for the branching modified PLA with GMA by irradiation.

디칼(radical)과 1개의 GMA 라디칼이 생성될 수 있다. 즉, 순수 PLA 내 제4탄소(quaternary carbon)의 수소원자가 탈취(abstraction)되어 분자사슬 중간에 라디칼들을 갖는 PLA고분자 라디칼(Figure 4), GMA와 반응한 PLA 말단에 있는 GMA의 2중 결합에서 생성된 라디칼을 포함하는 PLA 고분자 라디칼(Figure 6), 그리고 미반응 GMA 단량체로부터 생성된 라디칼이다. 이들 고분자 라디칼들은 서로 가까이 있는 고분자 라디칼끼리 반응하여 가지화(Figure 6)반응 혹은 가교화 반응(Figure 4)이 일어나거나 분해반응(Figure 4)이 일어날 수 있다.¹⁷⁻¹⁹ 본 연구에서의 조사된 아주 낮은 켈화도(200 kGy 이하 조사량)와 높은 복합점도 및 저장탄성률의 결과로만 해석해 볼 때, 2종의 고분자 라디칼들은 서로 잘 반응하여 분자량이 큰 가지사슬을 형성하나 분해반응과 가교반응은 PLA 분자 사이사이에 고르게 혼합되어 있는 GMA 라디칼이 분해와 가교반응(Figure 4)으로 진행할 고분자 라디칼과 반응하여 이들 반응을 억제하기 때문으로 추측된다. 그러나 조사량 300 kGy 이상에서는 가교화 반응이 모두 억제되어 지지 않은 것으로 생각된다. 이는 강한 조사에너지는 더 많은 라디칼을 생성하기 때문에 분해 혹은 가교반응을 억제할 GMA가 부족하기 때문으로 추측된다.

결론

높은 용융강도를 얻기 위해 기능성 단량체인 GMA 5 phr을 PLA와 먼저 용융혼합하고 이후 다양한 조사량으로 전자선을 조사하여 개질한 PLA의 열적, 유연학적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다. 열적 특성분석 결과 GMA는 PLA와 분자단위로의 상용성이 있음을 보여 주었다. 개질 PLA의 열적특성은 전자선 조사에 큰 영향을 받았다. 켈화도 결과를 보면 조사량 200 kGy 이하에서는 켈화도가 0.1~1.1%로 매우 낮았으나, 300 kGy 이상에서는 28~69%로 급격히 상승하였다. 전자선 조사에 의한 복합점도의 변화를 보면 조사량 1, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300 kGy 조사시 순수 PLA와 비교하여 복합점도는 각각 약 0.8, 2.6, 3.4, 14, 28, 53, 180, 210배 높았고, 저장탄성률은 각각 약 2, 30, 60, 500, 1410, 3280, 12500, 14500배 높았다. 유연학적 특성과 켈화도의 결과로 볼 때 조사량 200 kGy 이하에서는 전자선 조사에 의한 반응은 가지화 반응이 우세하고 조사량 300 kGy 이상에서는 가교화 반응이 우세한 것으로 해석된다.

본 연구의 최종 목표인 실제 응용 면에서 고려해 보면, 저밀도 발포체를 비롯한 중공성형 등의 높은 용융강도가 필요한 응용 분야에 필요한 복합점도와 저장탄성률은 충분히 달성하였다고 판단되고, 나아가 다양한 요구의 유연학적 물성도 전자선 조사량의 변화로 달성할 수 있다고 판단된다.

감사의 글: 이 연구는 2009학년도 영남대학교 학술 연구조성비에 의한 것임.

참고 문헌

1. W. J. Kim, J. H. Kim, S. H. Kim, and Y. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **24**, 431 (2000).
2. S. H. Lee, D. Kim, J. H. Kim, D. H. Lee, S. J. Shim, J. D. Nam, H. Kye, and Y. Lee, *Polymer (Korea)*, **28**, 519 (2004).
3. J. H. Cho, Y. Chang, I. Noh, C. Kim, S. H. Kim, and Y. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **21**, 879 (1997).
4. S. W. Chun, S. H. Kim, Y. H. Kim, and H. J. Kang, *Polymer (Korea)*, **24**, 333 (2000).
5. J. S. Lee, D. J. Choo, S. H. Kim, and Y. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **22**, 880 (1998).
6. A. Södergård, M. Niemi, J. F. Selin, and H. Näsman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1203 (1995).
7. J. Kim, H. J. Kang, and K. H. Seo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 637 (2001).
8. Y. Di, S. Iannace, E. D. Maio, and L. Nicolais, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 1083 (2005).
9. A. H. Hogt, J. Meijer, and J. Jelenic, "Modification of Polypropylene by Organic Peroxides", in *Reactive Modifiers for Polymers*, S. Al-Malaik, Editor, Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, London, p 84 (1996).
10. M. Sugimoto, T. Tanaka, Y. Masubuchi, and J. Takimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1493 (1999).
11. D. H. Han, J. H. Jang, H. Y. Kim, B. N. Kim, and B. Y. Shin, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 431 (2006).

12. D. H. Han, S. H. Shin, and S. Petrov, *Radiat. Phys. Chem.*, **69**, 239 (2004).
13. K. R. Park and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **29**, 91 (2005).
14. H. C. Pyun and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **15**, 425 (1991).
15. I. H. Cho, P. H. Kang, Y. M. Lim, J. H. Choi, T. S. Hwang, and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **31**, 512 (2007).
16. B. S. Ko, J. Shin, J. Y. Sohn, Y. C. Nho, and P. H. Kang, *Polymer(Korea)*, **33**, 268 (2009).
17. B. Y. Shin, K. S. Kang, G. S. Jo, D. H. Han, J. S. Song, S. I. Lee, T. J. Lee, and B. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **31**, 269 (2007).
18. M. C. Gupta and V. G. Deshmukh, *Polymer*, **24**, 827 (1983).
19. K. Jamshidi, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *Polymer*, **29**, 2229 (1988).
20. J. W. Park and S. S. Im, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 2539 (2000).
21. L. V. Labrecque, R. A. Kumar, V. Dave, R. A. Gross, and S. P. McCarthy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1507 (1997).
22. E. R. Harrell and N. Nakajima, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 995 (1984).
23. E. S. Kim, B. C. Kim, and S. H. Kim, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **42**, 939 (2004).
24. M. R. Cleland, L. A. Park, and S. Cheng, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B208**, 66 (2003).
25. U. Yilmazer, M. Xanthos, G. Bayram, and V. Tan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1371 (2000).
26. Y. Di, S. Iannace, E. D. Maio, and L. Nicolais, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**, 689 (2005).
27. M. Xanthos, U. Yilmazer, S. K. Dey, and J. Quintans, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 554 (2000).
28. H. G. Chae, B. C. Kim, S. S. Im, and Y. K. Han, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 1133 (2001).
29. V. C. Barroso and J. M. Maia, *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 984 (2005).
30. B. J. Jeong and M. Xanthos, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 244 (2007).