

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.04.011

超声波辅助聚丙烯五腔导管的微挤出成型

傅志红, 万月, 张磊, 藏公正

(中南大学机电工程学院, 长沙 410083)

摘要:建立了医用聚丙烯(PP)的黏弹性挤出模型,并利用Polyflow仿真软件,以五腔导管挤出制品的各型腔直径和外直径为评价标准,对超声波辅助PP五腔导管(外直径为3.3 mm)气辅挤出成型过程进行仿真,研究了在等注气压力、等牵引速率条件下,超声功率、挤出机头温度、挤出速率对挤出制品截面各部位尺寸的影响;通过实际挤出实验验证不同超声功率下机头温度对制品尺寸影响的仿真结果。仿真和实验结果均表明,对于PP五腔导管制品而言,不同超声功率下随机头温度的升高,各部位的尺寸均存在一个最大值,且该最大值以及对应的机头温度均会随超声功率的升高而降低。仿真结果表明不同超声功率下随着挤出速率的上升,制品各部位的尺寸均增大,并且超声功率越高,制品的尺寸越小。

关键词: 聚丙烯; 五腔导管; 微挤出成型; 仿真; 尺寸; 超声波

中图分类号: TQ320.66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)04-0052-06

Micro-extrusion Molding of Ultrasonic-assisted Polypropylene Five-lumen Catheter

Fu Zhihong, Wan Yue, Zhang Lei, Zang Gongzheng

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A viscoelastic extrusion model of medical polypropylene (PP) was established, and Polyflow simulation software was used to simulate the gas-assisted extrusion process of ultrasonic-assisted PP five-lumen catheter (the outer diameter is 3.3 mm) by using each lumen diameter and outer diameter of the catheter as the evaluation standards. The effects of ultrasonic power, extruder head temperature and extrusion rate on the dimensions of the various parts of the extruded product under equal injection pressure and equal traction rates were studied. The simulation results for the influence of extruder head temperature on the product size under different ultrasonic powers were confirmed through practical extrusion experiment. Simulation and experimental results show that, for PP five-lumen catheter products, there is a maximum of each part size with the increase of the head temperature under the different ultrasonic powers, and the maximum and the corresponding head temperature all decrease with the increase of ultrasonic power. The simulation results show that with the increase of extrusion rate under different ultrasonic powers, the size of each part of the product increases, and the higher the ultrasonic power, the smaller the size of the product.

Keywords: polypropylene; five-lumen catheter; micro-extrusion molding; simulation; size; ultrasonic

挤出成型是塑料加工的重要手段之一。目前挤出成型加工的制品占我国塑料制品生产总量的1/3以上^[1]。聚合物挤出加工具有速度快,操作简便,生产效率高等优点,在聚合物成型加工领域占有举足轻重的地位^[2-3]。随着微加工领域的蓬勃发展,许多传统产品向轻量化、小型化、微型化、精密化转变,聚合物加工也出现了新的技术——微挤出成型技术^[4-6]。

但是微挤出加工技术在我国仍然是一项巨大的空白:受挤出模具设计与制造技术、挤出成型技术、挤出设备等限制,微挤出技术仍然面临着不少技术方面的难题:尺度进入微观范围后,微结构的形态和变形行为开始对材料的整体行为产生巨大影响^[7-8]。正是这些可以造成挤出物尺寸波动变形、挤出胀大及表面不稳定的现象,对制品的尺寸精度造成

基金项目: 湖南省重点研发计划(应用基础研究)项目(2015JC3008)

通讯作者: 傅志红,博士,教授,主要从事聚合物微挤出研究 E-mail: zhihongfu@csu.edu.cn

收稿日期: 2018-01-28

引用格式: 傅志红,万月,张磊,等. 超声波辅助聚丙烯五腔导管的微挤出成型[J]. 工程塑料应用,2018,46(4):52-57.

Fu Zhihong, Wan Yue, Zhang Lei, et al. Micro-extrusion molding of ultrasonic-assisted polypropylene five-lumen catheter[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(4):52-57.

了很大影响。为了解决这些问题,往往采用辅助挤出技术。常用的辅助挤出技术有振动挤出技术、润滑挤出技术、气体辅助挤出技术等。将超声波振动加入到聚合物挤出过程中正是其中一种较为新颖的技术^[8]。超声波能作为一种新能量,常以一种辅助方式引入到传统加工方法中,在聚合物的加工工艺中已得到广泛应用,并且以振动及波作为辅助的新型加工方法也在不断地被挖掘。而常规的超声辅助挤出一般用于异型材挤出的形状精度控制,并没有考虑中空的微尺度类制品如介入导管的挤出条件,而单纯的气辅挤出又难以达到微细导管的尺寸精度要求。有效利用超声波的优良传导特性降低口模出口处熔体压力,简化机头设计难度,并结合气辅在提升腔室形状精度和改善尺寸精度两方面的优点,将两者相结合,搭建超声-注气挤出系统,可提升制品挤出精度,降低加工成本,达到1+1大于2的目的。

目前为止,微挤出成型精度上的控制一般是以控制工艺参数为主,或辅以某一种辅助挤出手段,借此来提升加工精度。然而,几乎所有的辅助挤出手段都存在着缺点,单纯的改变加工参数又难以完全消除这些缺陷。因此,诸如超声辅助+气辅等多手段辅助挤出技术的研究几乎成为了必然。超声辅助优势在于对熔体的超空化作用可以有效地降低熔体分子链纠缠,气辅挤出优势在于扩大型腔表面壁面滑移程度,降低熔体与口模之间的张力作用,减小挤出胀大程度。

一些文献对聚合物制品超声辅助成型工艺进行了研究,如李霞等^[9]对超声注塑系统进行了仿真研究,得到了一组较好的工具头设计尺寸;魏玲娇等^[10]设计了一种超声波辅助挤出毛细管模头,并对超声波的影响进行了数值模拟和实验研究,发现采用超声波对毛细管的挤出精度具有一定的改善。但是目前在聚合物的挤出加工领域,关于超声的研究仍然比较少,为此笔者以医用聚丙烯(PP)为挤出材料,微尺寸五腔导管为研究对象,采用超声+气辅的挤出成型工艺,研究挤出过程中聚合物制品的成型尺寸与超声波功率、机头温度和挤出速率的关系,定性分析了超声波对微尺寸挤出塑料制品尺寸变化的影响。

1 材料选取与模型

聚合物材料按照其功能、来源、性能可分为很多种类,其用处也各不相同。PP为无毒、无臭、无味的乳白色高结晶聚合物,密度只有0.90~0.91 g/

cm³,其对水特别稳定,在水中的吸水率仅为0.01%,分子量8万~15万,成型性好^[11],是一种理想的聚合物导管挤出材料。

如何描述位于熔融态聚合物的流变学特性,对于准确模拟其真实的流动过程具有重要意义。目前,国内外学者已经建立了许多关于非牛顿流体的本构方程和模型。对于PP的挤出成型过程而言,聚合物的黏性表现出更重要的作用,所以在选取本构方程时将PP流体视为非牛顿黏性流体。目前,应用较为广泛的非牛顿黏度模型主要有^[12]: Power-Law模型, Cross模型, Carreau-Yasudo模型和 Bird-Carreau模型。这些模型中, Bird-Carreau模型既可以描述低剪切速率,又可以描述高剪切速率,且更容易收敛,模型更为简易,故采用 Bird-Carreau模型对医用PP进行数值模拟。这样,既可以表现PP熔体的黏弹性特性,又能较为准确地反应PP熔体流动过程中的剪切特性。

该模型的表达式为:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^2} \quad (1)$$

式中: η ——黏度;

$\dot{\gamma}$ ——剪切速率;

η_{∞} ——无穷剪切黏度;

η_0 ——零剪切黏度;

λ ——松弛时间;

n ——牛顿指数。

选用韩国SK公司生产的牌号为HX3900的PP材料,测定其在不同温度下的流变性能,并拟合 Bird-Carreau模型表达式,得到的参数如表1所示。

表1 不同温度下PP材料流变特性参数

温度/℃	$\eta_{\infty}/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	$\eta_0/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	λ/s	n
190	0	403.711	0.024 98	0.417 38
195	0	371.397	0.023 77	0.423 46
200	0	343.974	0.022 61	0.429 54
205	0	322.804	0.021 91	0.434 10
210	0	295.234	0.020 58	0.441 62
215	0	249.560	0.017 16	0.458 10
220	0	192.518	0.013 06	0.477 54

2 有限元仿真模型

为了研究挤出成型工艺参数对五腔导管尺寸的影响,建立了如图1所示的挤出成型有限元模型截面形状。

在实际仿真过程中,为了简化运算,只选取截面的一半进行仿真。仿真软件采用Ansys软件中的Polyflow模块进行,模型采用理想化非牛顿流体黏

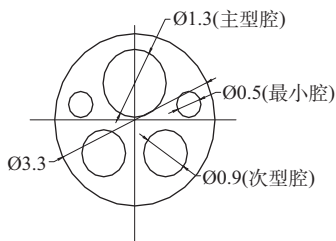


图1 有限元模型的截面形状

性模型。网格采用 Gambit 进行划分,将入口流率的波动边界条件作为超声波的作用方式。结合聚合物的流变学特性,以及实际流动中的主要影响因素,在仿真时对模型作出如下假设:

- (1) 聚合物熔体在流道中的运动为层流运动;
- (2) 聚合物熔体具有不可压缩性;
- (3) 忽略聚合物熔体受到的重力和惯性力;
- (4) 聚合物熔体经过超声波作用后的流变学特性不变。

根据本实验的实际情况,超声作用的引入方式以入口流率 $Q(t)$ 的波动边界条件输入:

$$Q(t) = Q' [1 + A_g \sin(2\pi ft)] \quad (2)$$

式中: Q' ——稳态挤出时体积流率, m^3/s ;

A_g ——体积流率的振动幅值系数;

f ——振动频率, Hz;

t ——时间, s。

具体到 Polyflow 软件中,可选取余弦函数 $f(t) = a \cos(bt+c) + d + et$ 来表征。通过对 a, b, c, d, e 5 个参数的设置来实现不同超声振动激励,从而可定性分析超声振动参数对聚合物熔体在挤出机内的各流场影响规律。

3 仿真结果分析

3.1 不同超声功率下机头温度对成型尺寸的影响

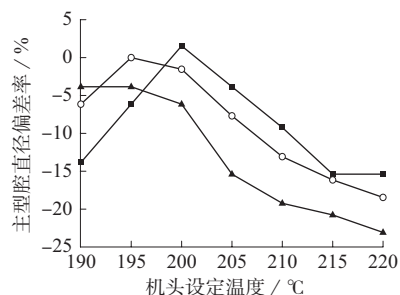
为了研究超声功率以及机头温度对五腔导管尺寸精度的影响,分别在超声功率为 0, 400, 800 W 时采用不同机头温度对五腔导管进行挤出成型。牵引速度设定为 14.1 mm/s, 并保持不变, 注气压力 6000 Pa, 挤出速度为 4.7 mm/s, 机头温度分别为 190, 195, 200, 205, 210, 215, 220 °C。图 2 示出了在不同的超声功率和机头温度下五腔导管横截面的主型腔、次型腔、最小腔直径和导管外直径偏差率, 直径偏差率的计算公式如式 (3) 所示。

$$\text{直径偏差率} = (D - D_{\text{设}}) / D_{\text{设}} \times 100\% \quad (3)$$

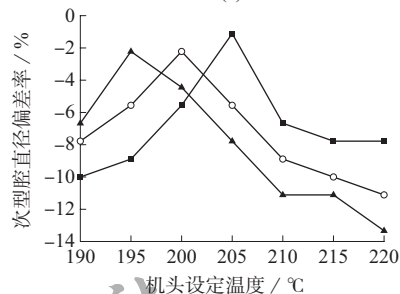
式中: D ——挤出成型后制品的尺寸;

$D_{\text{设}}$ ——制品的设计尺寸。

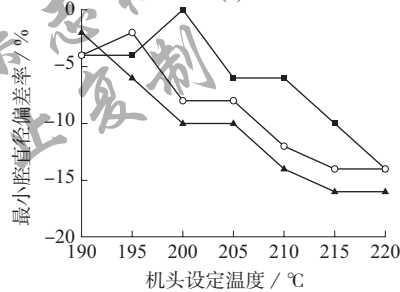
从图 2 可以看出, 在同样的超声功率下, 对于



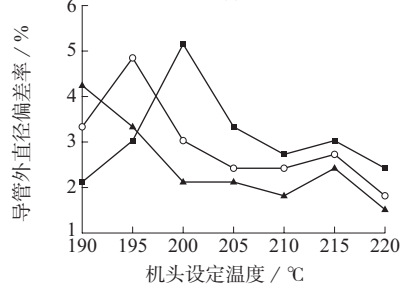
(a)



(b)



(c)



(d)

超声功率: ■—0 W; ○—400 W; ▲—800 W

a—主型腔直径; b—次型腔直径; c—最小腔直径; d—导管外直径

图2 超声功率分别为 0, 400, 800 W 时, 不同机头温度下

五腔导管各部位的尺寸偏差率

五腔导管各个型腔的直径以及导管的直径而言, 机头温度与尺寸之间并不是线性关系, 而是存在一个极值点。总体而言, 在挤出成型过程中, 所选用的医用 PP 材料导管各部位尺寸在 200 °C 左右会达到最大值, 在其余温度下, 聚合物导管的各型腔尺寸和外直径均会下降。对于各个型腔来说, 当超声功率为 0 W 时, 主型腔和最小腔的直径偏差率在 200 °C 时出现最大值, 近似等于 0, 次型腔则是在 205 °C,

高于或低于该温度会导致型腔直径减小;超声功率为 400 W 时,出现最大值的温度降低到 195~200℃;超声功率为 800 W 时,出现最大值的温度下降到 190~195℃。对于导管外直径而言,超声功率为 0 W 时,偏差率在 200℃时达到最大,而随着超声功率的提升,外直径偏差率出现最大值时的温度依次下降,其值也随之下降。

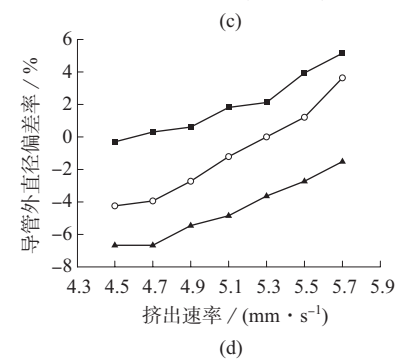
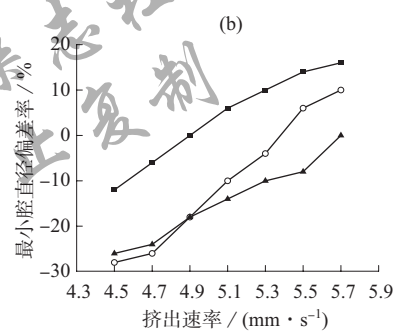
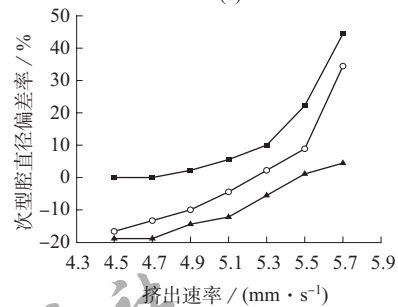
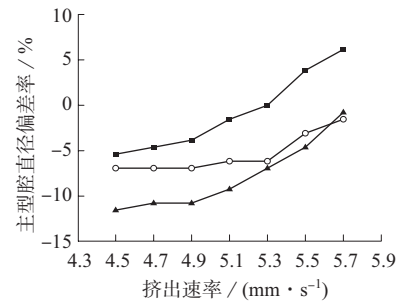
总体来看,随着超声功率的增加,五腔导管各部位尺寸出现最大值时的温度在逐渐下降,其值也在下降。这是因为对于所选用的 PP 材料而言,当温度在峰值点之前时,影响尺寸精度的主要因素是熔体压力。随着温度逐渐接近峰值点,熔体塑化程度上升,熔体压力下降,但同时空腔受到气体的压强作用,熔体压力与气压的差值不断下降,空腔的尺寸上升;随着温度超过峰值点后,内压已经下降到最低,与气压的差值不再下降,但同时流动性过强,导致型腔形状不稳定,圆形型腔周围出现塌陷,平均半径减小,尺寸偏差率绝对值逐渐增大。

超声波的引入对聚合物熔体传递振动能,并再次塑化熔体,使得熔体温度上升,提前达到峰值点;随着超声波功率的上升,熔体最大内压力下降,各个腔更早开始塌陷,所以尺寸的最大值也随之下降。

3.2 不同超声功率下挤出速率对成型尺寸的影响

为了研究超声功率以及挤出速率对五腔导管各部位尺寸的影响,分别在超声功率为 0, 400, 800 W 时采用不同挤出速率对五腔导管进行挤出成型。牵引速度设定为 14.1 mm/s,并保持不变,注气压力 6 000 Pa,机头温度为 200℃,挤出速度分别设定为 4.5, 4.7, 4.9, 5.1, 5.3, 5.5, 5.7 mm/s。图 3 示出了在不同的超声功率和挤出速率下五腔导管横截面的主型腔、次型腔、最小腔直径和导管外直径偏差率。

从图 3 可以看出,在同样的超声功率下,对于五腔导管的各个型腔的尺寸以及导管的直径而言,随着挤出速率的上升,各型腔尺寸均呈单调上升趋势,且上升速度不断加快。总体来说,在相同挤出速率下,超声功率越大,制品各部位的尺寸越小,且“速率-尺寸”折线越向右偏移。以各部位直径偏差率近似等于 0 时为例,将此时不同超声功率下对应的挤出速率列于表 2。由表 2 可以发现,随超声功率的增加,各部位直径偏差率近似等于 0 时的挤出速率也在增加。这表明,在更高的超声功率下,要达到相同的制品尺寸,就需要更高的挤出速率。



超声功率: ■—0 W; ○—400 W; ▲—800 W

a—主型腔直径; b—次型腔直径; c—最小腔直径; d—导管外直径

图 3 超声功率分别为 0, 400, 800 W 时,不同挤出速率下

五腔导管各部位的尺寸偏差率

表 2 不同超声功率下各部位直径偏差率近似

超声功率/W	等于 0 时对应的挤出速率			
	主型腔	次型腔	最小腔	导管外直径部位
0	5.3	4.5	4.9	4.5
400	5.7	5.3	5.4	5.5
800	5.7	5.7	5.7	5.9

这是因为,当挤出速率不断加大时,单位时间通过口模的聚合物熔体流量加大,故挤出制品截面尺寸也随之增加;然而,由于挤出温度不变,聚合物熔体的

塑化效率不会发生改变,所以随挤出速率的增加,单位体积的聚合物熔体受到的塑化时间减少,使塑化程度下降,挤出胀大效应提高,故各部位尺寸的上升速度也在加快,表现在图3中就是斜率不断加大;同时,因为超声波可以加强熔体的塑化,故超声波的功率越大,挤出制品的各部位尺寸也就相应越小。

3.3 实际挤出实验验证

由于在仿真结果中,发现不同超声功率下机头温度对五腔导管各部位尺寸偏差率的影响比较复杂,为非线性,所以特此进行实际挤出实验研究,以验证仿真结果是否符合实际规律,实际挤出实验中,采用的PP材料与仿真实验相同,采用的设备为佛山市和新精密挤出技术有限公司的HXSJ-25型单螺杆精密挤出机和杭州超声设备公司的TJS-3000型智能数控超声波发生器V6.0,其它工艺参数与仿真结果相同。图4示出了实际挤出实验中,在不同的超声功率和机头温度下五腔导管横截面各个部位的直径偏差率。

经过实验验证,可以发现,总体而言,不同超声功率下机头温度对导管各个部位尺寸的影响趋势比较符合仿真得出的结果。在其它参数不变的情况下,各个部位的“温度-尺寸”曲线均会随着超声功率的增加向左侧移动,当超声功率分别为0,400,800 W时,次型腔直径出现最大值时的温度分别为205,200,195℃,其它部位直径出现最大值时的温度分别为200,195,190℃,且最大值均逐渐减小,这与仿真的结果完全一致。

另外可以看出,相对于仿真结果,实际实验数据中的各个部位的尺寸偏大,这可能是由于实验以及测量过程中的一些误差导致,如实验平台的温度波动、超声波在经过工具头施加到口模中时会有能量的损失、牵引机的速度与挤出速率的比值(拉伸比)可能有一定偏差、对制品尺寸进行测量的过程中存在误差等。但是实际实验的总体趋势与仿真结果相同,且出现最大值时的温度也相同,故而可以接受整个实验的结论。

4 结论

(1) 仿真与实际实验结果表明,不同超声功率下随机头温度的升高导管各个型腔直径和外直径存在最大值,且随超声功率增加,最大值和出现最大值时的温度均逐渐降低。当超声功率分别为0,400,800 W时,次型腔直径出现最大值时的温度分别为205,200,195℃,其它部位直径出现最大值时的温度分别为200,195,190℃。

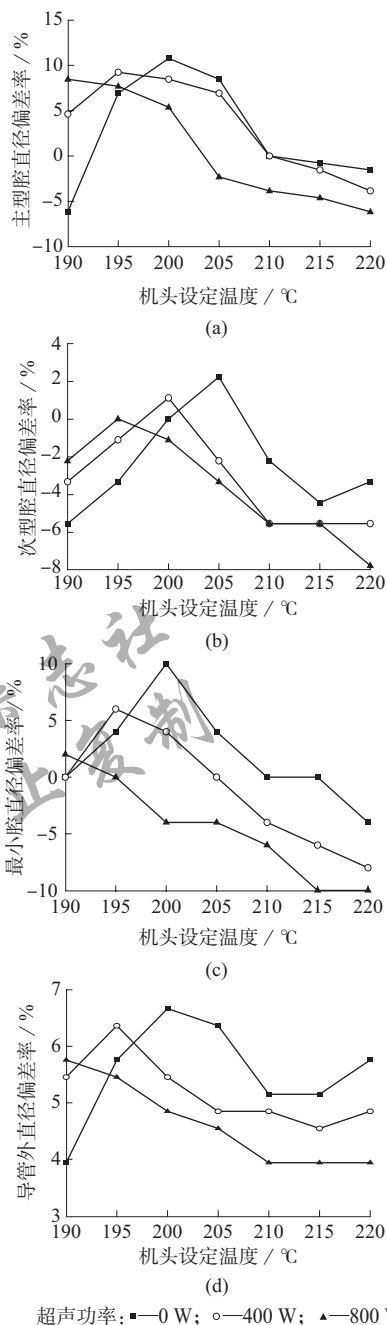


图4 实际挤出实验中超声功率分别为0,400,800 W时,不同机头温度下五腔导管各部位的尺寸偏差率

(2) 仿真结果表明,挤出速率越低、超声功率越大,导管各个部位的尺寸越小。

参考文献

- [1] 朱海燕,吴建国.我国塑料机械对外贸易现状及其发展趋势[J].塑料工业,2013,41(11):10-13.
Zhu Haiyan, Wu Jianguo. Present status and prospect of foreign trade of China plastics machinery industry[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(11):10-13.
- [2] Lin B, Xie Y, Wu M. Research on the micro-extrusion characteristic

- of mini-screw in the screw extruding spray head[J]. Polymer Bulletin, 2010, 64(7):727-738.
- [3] 陈英姿. 超声作用对聚苯乙烯和聚丙烯以及聚丙烯共混填充体系结构与性能影响的研究 [D]. 成都: 四川大学, 2004.
- Chen Yingzi. Effect of ultrasound irradiation on PS and PP as well as PP based blends[D]. Chengdu:Sichuan University, 2004.
- [4] 赵丹阳, 王敏杰, 李凯, 等. 聚合物微挤出成型过程流动的均匀性 [J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(7):159-162.
- Zhao Danyang, Wang Minjie, Li Kai, et al. Flow uniformity of polymer micro extrusion processing[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(7):159-162.
- [5] Lin J F, Li F, Zhang J F. A new approach to investigate real flow stress in micro-extrusion[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(S2):s232-s238.
- [6] Liu F, Peng L F, Lai X M. Study on the size effect and the effect of the friction coefficient on the micro-extrusion process[M]//Tarn T J, Chen S B, Zhou C. Robotic Welding, Intelligence and Automation. Lecture Notes in Control and Information Sciences:vol 362. Berlin:Springer, 2007:493-499.
- [7] Zhao D, Jin Y, Wang M, et al. Experimental study and molecular dynamics simulation of wall slip in a micro-extrusion flowing process[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C:Journal of Mechanical Engineering Science, 2011, 225(5): 1 175-1 190.
- [8] 罗佳, 刘亚青, 付一政, 等. 超声波对聚合物挤出成型的影响及研究进展 [J]. 绝缘材料, 2008(5):56-59.
- Luo Jia, Liu Yaqing, Fu Yizheng, et al. Research development of effect of ultrasonic on polymer extrusion moulding[J]. Insulating Materials, 2008(5):56-59.
- [9] 李霞, 田海港, 张伟伟, 等. 超声塑化注射系统环形间隙的设计与仿真 [J]. 中国机械工程, 2017, 28(15):1 884-1 889.
- Li Xia, Tian Haigang, Zhang Weiwei, et al. Design and simulation of annular clearances for ultrasonic plasticizing injection systems[J]. China Mechanical Engineering, 2017, 28(15):1 884-1 889.
- [10] 魏灵娇. 超声波辅助挤出成型的数值分析与实验研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- Wei Lingjiao. Numerical analysis and experimental study of extrusion assisted by ultrasonic vibration[D]. Changsha:Central South University, 2014.
- [11] 刘迎. 超声作用对聚丙烯及其复合材料结构与性能影响的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- Liu Ying. Study of the effects of ultrasound on the structure and properties of polypropylene and its composites[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2016.
- [12] Jin Guobao, Wang Minjie, Zhao Danyang, et al. Design and experiments of extrusion die for polypropylene five-lumen micro-tube[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2014, 214(1):50-59.
-
- (上接第 51 页)
- grafting of acrylic acid onto polypropylene film and its biodegradability[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2016, 123:37-45.
- [11] Roh J U, Ma S W, Lee W I, et al. Electrical and mechanical properties of graphite / maleic anhydride grafted polypropylene nanocomposites[J]. Composites Part B:Engineering, 2013, 45(1):1 548-1 553.
- [12] 郑超. 马来酸酐接枝聚丙烯的制备及应用性能的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2013:1-50.
- Zheng Chao. Study on the preparation and application performance of PP-g-MAH[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2013:1-50.
- [13] 李瑶, 宋师伟, 段艳兵, 等. 双马来酞亚胺熔融接枝聚丙烯的研究 [J]. 塑料科技, 2011, 39(7):54-57.
- Li Yao, Song Shiwei, Duan Yanbing, et al. Study on bi-maleimide grafted polypropylene by melt extrusion[J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(7):54-57.
- [14] 王学敏, 刘大壮. 酸碱滴定法测定马来酸酐接枝氯化聚丙烯的接枝率 [J]. 工程塑料应用, 2009, 37(1):52-55.
- Wang Xuemin, Liu Dazhuang. Study on the grafting yield of maleic anhydride grafted chlorinated polypropylene by neutralization titration[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(1):52-55.
- [15] 陈立军, 陈丽琼, 张欣宇, 等. 马来酸酐接枝聚丙烯的方法及其发展 [J]. 合成树脂及塑料, 2006(6):68-71.
- Chen Lijun, Chen Liqiong, Zhang Xinyu, et al. Methods of grafting maleic anhydride onto polypropylene and their development[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2006(6):68-71.
- [16] 陈晓东, 柴振中, 杨涛, 等. 无气味高接枝率马来酸酐接枝聚丙烯的制备与应用 [J]. 塑料工业, 2009, 37(2):62-66.
- Chen Xiaodong, Chai Zhenzhong, Yang Tao, et al. Preparation and application of odorless and high grafting ratio PP-g-MAH[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(2):62-66.
- [17] 刘学习, 戴干策. PP-g-Si 对 PP/GF 的增容作用 [J]. 中国塑料, 2004, 18(8):44-47.
- Liu Xuexi, Dai Gance. Compatibilization of silane grafted polypropylene on PP / GF composites[J]. China Plastics, 2004, 18(8):44-47.
- [18] 尹骏, 张军. 马来酸酐与聚烯烃接枝产物的表征 [J]. 功能高分子学报, 2002, 15(1):99-106.
- Yin Jun, Zhang Jun. Characterization and quantification of maleic anhydride grafting polyolefin[J]. Journal of Functional Polymers, 2002, 15(1):99-106.