

입상무기물 충전 폴리프로필렌의 동역학적 연구

김 척 기 최 규 석*

호남석유화학(주)·*한양대학교 공업화학과
(1987년 7월 11일 접수)

Dynamic Mechanical Behavior of Particulates Filled Polypropylene

Chuck Ki Kim and Kyu Suck Choi*

Dept. of New Products Developments, Honam Petrochemical Corporation

**Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering Hanyang Univ., Seoul 133, Korea*

(Received July 11, 1987)

요약 : 에틸렌 8% 함유된 폴리프로필렌 공중합체에 3가지 상이한 형상의 무기입자 perlite, CaSO₄, CaCO₃를 Acrylic acid(AA)로 표면처리하여 충전된 복합수지의 동역학적 거동을 조사하여 보았다. 동 composite의 점탄성 측정 결과 storage modulus는 표면처리>미처리>pp matrix 순으로 낮아졌으며 이들의 tan δ peak치는 저온에서는 처리>미처리>pp matrix 순이었으나 10°C 이상에서는 이와 반대 현상을 나타내었다. 한편 주파수 분산은 0.1Hz에서 100Hz범위에서 각각의 온도에 따라 storage modulus를 측정하여 이를 W. L. F. 형식을 적용하여 온도 변화에 따른 각각의 master곡선과 shift factor와의 관계를 plot하였다.

Abstract : An experimental study was carried out to investigate the dynamic mechanical properties of three different particulates, perlite, CaSO₄, and CaCO₃ filled polypropylene (pp) by Viscoelastic Spectrometer. The storage modulus of acrylic acid (AA) treated particulates filled pp was higher than that of untreated particulates filled pp, while value of tan δ peak of the former was smaller than that of the latter at low temperature (below 10°C) and inverse phenomenon was observed at high temperature. Frequency dispersion over frequency range from 0.1Hz to 100Hz was measured at various temperature and master curve for the storage modulus as a function of reduced frequency was plotted.

서 론

고분자 복합재료가 다양한 용도에 사용됨에 따라 이들의 사용 한계를 결정지어주는 동역학적 성질의 규명은 매우 중요시 되고 있다. 특히 결정성 고분자를 matrix로 한 복합재료의 경우에는 비정형 고분자를 matrix로 하는 복합재료의 경우보다 매우 복잡한 양상을 나타내어 최근까지도 그의 해석에 많은 논의가 되고 있다. matrix인

고분자에 딱딱한 무기입자의 충전제를 첨가하면 시간 의존성을 갖는 하중이나 변형하에서의 거동 등이 matrix 고분자에 비해 상당한 변화를 갖게 된다. 물론 이와같은 거동들은 matrix인 고분자 재료의 점탄성질에 지배됨은 말할 나위가 없으나 탄성충전제를 첨가 하였을 때 일어나는 변화를 아는 것은 매우 중요하다. 이들 충전제에 의한 점탄성 성질의 변화는 충전제 함량, 형상, 크기 및 충전방법에 따라 큰 영향을 받으며^{1,2} 특히

충전물과 matrix간의 계면에서의 접착성 및 접착 정도 등은 탄성율을 결정하는데 매우 중요한 요인이 되고 있다. 또한 재료의 강도 응력과 변형에도 상당한 영향을 미치게 된다.

이와같은 무기물질을 충전한 고분자 복합수지의 동역학적 성질에 관한 연구는 matrix 고분자의 결정성이나 비정형같은 분자구조에 연계시켜 진행되고³⁻⁶ 있으며 현재에는 단순한 역학적 거동에서 동역학적 현상을 추구하는 영역으로 확대시켜 재료의 품질설계 면에서 matrix 고분자와 충전물의 선정 및 compounding 방법등을 연관시킨 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 일 예로 일찌기 Nielsen,⁷ Bohme⁸ 등은 폴리프로필렌에 금속 알루미늄이나 glass sphere같은 무기물질을 충전할때 이들의 계면 접착성을 향상시키기 위해 폴리프로필렌에 acrylic acid같이 관능기를 갖는 단량체를 graftomer로 하여 공중합시켜 복합수지를 제조 이들의 역학적, 동역학적 성질을 고찰하여 본 결과 상당한 품질개선이 있음을 알 수 있었다. 또한 이러한 연구 중에서도 matrix 고분자와 무기물질에 coupling agent을 사용하여 이들 계면에서의 접착성을 향상시킨 복합수지의 역학적 동역학적 성질에 관한 연구가 많이 진행되었다.⁹⁻¹¹

본 연구는 에틸렌 8% 함유한 폴리프로필렌 블록공중합체 (polypropylene block copolymer)에 세가지 상이한 형상을 갖는 무기물질(perlite, CaSO₄ ½ H₂O, CaCO₃)을 benzoyl peroxide을 개시제, acrylic acid을 graftomer로 하여 이들의 계면에서의 접착성을 향상시켜 제조한 복합수지의 역학적 성질에 관한 연구에¹² 이어 이들의 동역학적 성질에 관하여 고찰하였다.

실험내용은 이들 충전물 각각에 대하여 표면처리 여부에 따라 즉, 충전물이 표면처리 되지 않은 pp-composite(이하 미처리라 함) 와 충전물이 표면처리된 pp-composite(이하 처리라 함)에 대하여 선형점탄성 실험을 온도분산, 주파수 의존성과 이들의 복소 탄성율을 pp-matrix와 비교 고찰하였다.

실 험

원료 및 시편제작

본 실험에서 사용한 원료는 호남석유화학의 폴리프로필렌(이하 pp라 함) grade J-350 (melt Index 8)을 사용하였다. 충전제로는 perlite (삼순퍼라이트 제품으로 평균입도 7µm), CaCO₃ (일신화학 제품으로 평균입도 10 µm), CaSO₄½H₂O (삼우화학 제품으로 평균입도 11 µm)를 사용하였다. 시료의 제조에 있어 표면처리 및 배합은 전보¹²에 따라 행하였으며 얻어진 배합 pellet로, 본 실험에서는 일본 北十字사의 유압 성형기로 230℃에서 120kg/cm²의 압력으로 10분간 압축성형 후 냉각하여 넓이 2.5mm 두께 1.2mm 길이 50mm의 크기로 시편을 제조하여 사용하였다.

동역학적 성질의 측정

사용기기는 일본 Iwamoto사의 Viscoelastic spectrophotometer / model VES HF-Ⅲ를 이용하여 저장탄성율 E', 손실탄성율 E'' 및 loss tanδ를 온도 -150℃부터 150℃ 부터 사이에서 주파수 10Hz로 고정시켜 측정하였다.

단순신장변형에 의한 점탄성 viscoelastic의 측정에서 시편의 늘어난 길이 즉 dynamic displacement 가 ΔL_{o-p} 이고 이때 시편에 생긴 힘 즉, dynamic force를 ΔF_{o-p} dyne라 하면 이 두 관계에서 발생된 위상차 δ 및 주파수 Hz를 이용하여 complex modulus E*을 측정 할 수 있다.}

즉, complex modulus E*는

$$E^* = \frac{(\Delta F_{o-p} / A) e^{i(\omega a + \delta)}}{(\Delta L_{o-p} / L) e^{i\omega t}}$$

$$= (\Delta F_{o-p} / \Delta L_{o-p})(L / A)$$

$$(\cos \delta + i \sin \delta) \quad (1)$$

여기서 L은 시편의 길이 A는 단면적이고, |E*| = (ΔF_{o-p} / ΔL_{o-p})(L/A)라 하면 dynamic storage modulus 즉 동적탄성율은}}

$$E' = |E^*| \cos \delta \quad (\text{dyne/cm}^2) \quad (2)$$

Dynamic loss modulus 즉, 손실탄성율은,

$$E'' = 1E' \sin \delta \text{ (dyne/cm}^2\text{)} \quad (3)$$

(2), (3)식에 의해 loss $\tan \delta$ 는 (4)식과 같다.

$$\tan \delta = E''/E' \quad (4)$$

한편 탄성율의 주파수 의존성은 주파수 0.1 Hz에서 100Hz까지 각각의 충전물에 대하여 온도를 25°C부터 10°C 간격으로 105°C까지 측정하였으며 이 이상의 온도에서는 scattering 현상으로 측정치의 확인이 곤란하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1~3은 각각 표면처리와 미처리 perlite, CaSO₄ 및 CaCO₃를 30 wt% 충전한 pp 및 pp matrix의 저장탄성율 E'와 tan δ의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 저장탄성율 E'은 virgin pp<미처리<처리 순으로 증가하고 있으며 충전물 종류별로는 CaCO₃<CaSO₄<perlite 순으로 증가하고 있는데 이는 전보¹²의 역학적 성질 즉, 인장강도와 잘 일치하고 있다. 이는 무기충전물의 표면처리에 의한 계면접착성의 증대와 충전물 각각의 형상차이에 의한 영향에 기인한다고 할 수 있다.

한편 손실지수 tan δ에 있어서는 pp matrix는 에틸렌을 8% 함유한 block copolymer 임으로

-50°C 부근에서는 폴리에틸렌에 의한 Tg가 나타나고 있고 이 Tg 위치는 pp matrix에 비해 미처리 처리 순으로 약간씩 고온쪽으로 shift하는 경향이 있으며 손실지수 tan δ의 값은 저온의 경우 pp matrix 미처리 처리 순으로 나타내다가 pp성분의 Tg인 10°C 이상에서 다시 감소 후 30°C 이상에서는 pp

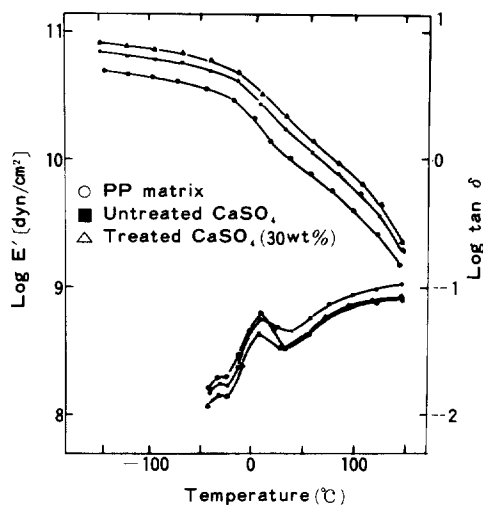


Fig. 2. Storage modulus and loss tangent and temperature of CaSO₄ filled CO-PP (30 wt %).

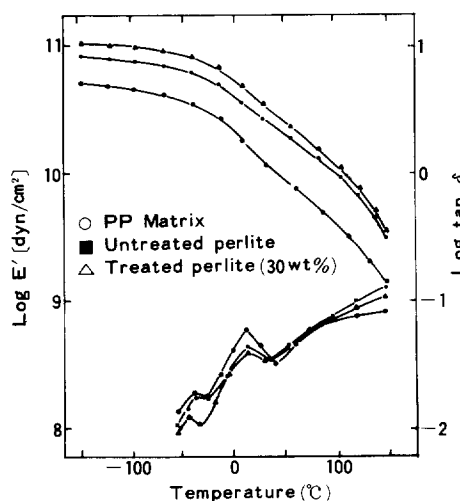


Fig. 1. Storage modulus and loss tangent and temperature of perlite filled CO-PP (30 wt %).

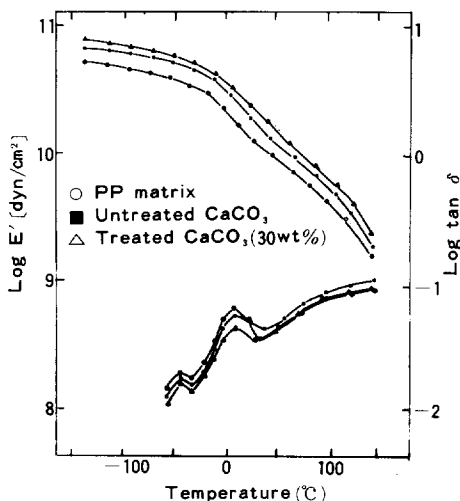


Fig. 3. Storage modulus and loss tangent and temperature of CaCO₃ filled CO-PP(30 wt %).

matrix의 $\tan \delta$ 값이 충전된 pp값보다 감소하고 있음을 알 수 있다. 특히 저온에서의 $\tan \delta$ 값이 pp matrix 미처리 처리 순으로 낮은 것은 충전물의 존재 때문에 비정 부분의 분자 운동의 속박에 의한 damping의 감소를 뜻하며^{11,14}, 또 처리 시가 미처리 시보다 낮은 것은 계면접착의 증가때문에 비정 부분의 분자 운동이 구속되어 더욱 damping이 감소함을 보여주어 복합재료에서의 계면의 중요성을 나타내어 주고 있다. 그런데 고온에서의 $\tan \delta$ 는 matrix 고분자 보다 filler 충전시가 높게 나타나 있는데 이는 충전물과 matrix의 열팽창률 차에 의한 것으로 해석된다.^{11,17,18}

또 미처리 시보다 처리 시가 낮은 값을 보이고 있는데 이는 filler의 표면처리에 의하여 확실치는 않으나 계면결합이 형성되어, 미처리 시의 filler의 열팽창률에 의한 영향이 더욱 크게 나타난 때문으로 생각된다. 이와같은 현상은 각각의 filler 충전물 모두 같은 현상을 나타내고 있으며 120°C 이상에서는 scattering 현상을 나타내고 있어 이 이상의 온도에서는 점성이 보다 지배적임을 시사해 주고 있다.

일반적으로 복합탄성율에 대하여 많은 실험식 및 이론이 있는데 여기서는 2상 복합재료에 있어서 복합인장탄성율은 2상이 등방성(isotropic)이라고 가정한다면 (5)식과 같이 나타낼 수 있다.²⁰

$$E_c = E_c(C, E_p, E_f, V_p, V_f) \quad (5)$$

여기서 C는 충전재료의 체적분율, E_p 는 matrix의 탄성율, E_f 는 충전물의 탄성율, V_p 는 matrix의 poisson's ratio, V_f 는 충전물의 poisson's ratio이다.

(5)식은 복합재료의 탄성율의 충전재료의 체적분율 C, matrix 탄성율 E_p , 충전물의 탄성율 E_f , 각각의 matrix와 충전물의 poisson's ratio V_p, V_f 에 의존하는 것을 나타낸 것이다. 일반적으로 탄성율은 복소탄성율로 나타낼 수 있으므로 (6)식과 같이 바꾸어 쓸 수 있다.

$$E^* = E^*(C, E_p, E_f, V_p, V_f)$$

$$E^* = E' + iE'' \quad (6)$$

고분자에 있어서 poisson's ratio는 일반적으로 복소수 형태로 나타내지만 여기서는 실수라고 생각한다. 또한 $\tan \delta$ 는 voigt model을 이용하면 (7)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\tan \delta = \frac{(1-C) \tan \delta_p}{(1-C) + C(E_p'/E_f) + C(E_p'/E_f) \tan^2 \delta_p} \quad (7)$$

여기서 $\tan \delta_p$ 는 polymer phase에서의 loss tangent이고, E_p 는 polymer의 저장탄성율, C는 volume fraction이다.

Tg점 이하에서는 E_p 와 E_f 가 거의 같다고 가정하고 $\tan^2 \delta_p \ll 1$ 이라면 (7)식은 (8)식과 같이 표현할 수 있다.

$$\tan \delta_c = (1-C) \tan \delta_p (E_p - E_f) \quad (8)$$

(8)식에 의하면 복합재료의 $\tan \delta_c$ 강도는 일반적으로 matrix polymer의 $\tan \delta_p$ 보다 항상 적은 값을 나타냄으로 실험 결과가 매우 타당함을 알 수 있다.

한편 고온에서는 고분자의 탄성율은 크게 감소하고 충전제의 탄성율은 온도의 영향이 적으므로 $E_p \ll E_f$ 라고 하는 관계가 성립하게 된다. 이를 (7)식에 대입하면 (9)식과 같게된다.

$$\tan \delta_c = \tan \delta_p \quad (9)$$

따라서 Fig. 1~3에서와 같이 $\tan \delta$ 강도가 역전하는 것도 타당한 결과라 하겠다.

Fig. 4~7은 pp matrix와 perlite, $CaSO_4$, $CaCO_3$ 각각에 대하여 처리 및 미처리 filler를 30% 충전한 것에 대한 저장탄성율 E' 와 $\tan \delta$ 의 주파수의존성을 온도 변화에 따라 나타낸 그림이다. 저장탄성율 E' 은 pp matrix와 미처리 및 처리충전제를 충전한 경우 저온에서 고온으로 갈수록 저하되며 주파수가 증가함에 따라 상승하여가는 것을

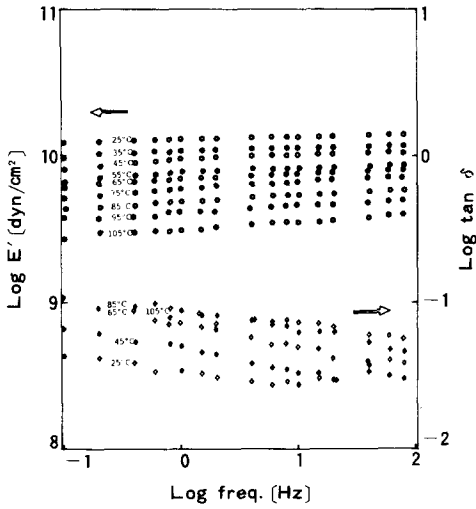


Fig. 4. Frequency dispersion of storage modulus and loss tangent of PP matrix.

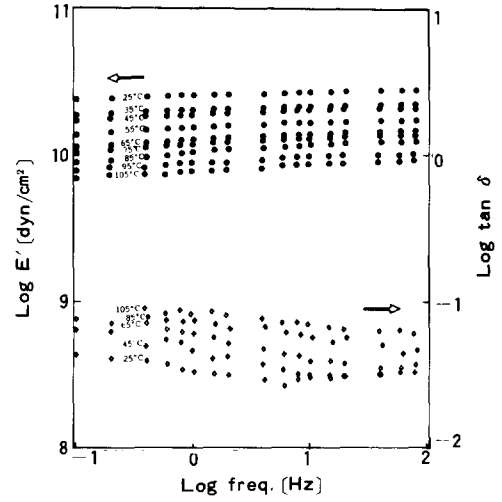


Fig. 5a. Frequency dispersion of storage modulus and loss tangent of treated perlite filled PP.

볼 수 있다. 여기에서 주파수에 따른 저장탄성률 E' 의 변화는 각 온도마다 경향이 유사하여 주파수-온도의 중첩원리가 성립됨을 알 수 있다. 또한 E' 의 크기는 pp matrix에서 미처리 처리 순으로 증가하였고 충전물의 종류별로는 $\text{CaCO}_3 < \text{CaSO}_4 < \text{perlite}$ 순으로 증가하고 있어 앞에 설명한 온도 분산 실험 결과와 일치하고 있다.

한편 $\tan \delta$ 는 matrix polymer인 경우 주파수가 증가할수록 점차 감소하지만 충전물계의 경우 처리, 미처리 모두 감소 하다가 10Hz에서 부터 다시 증가하기 시작하였다. 이는 matrix polymer에 있어서 일반적으로 주파수가 증가할수록 탄성 (elasticity)이 강하게 나타나며 점성(viscosity)이 약하게 나타나는 전형적인 고분자의 $\tan \delta$ 의 주파수 의존성을 보이지만^{21,22} 충전물계의 경우는 고 주파에서 $\tan \delta$ 값이 증가 현상을 나타내었다. 충전물 각각의 perlite, CaSO_4 , CaCO_3 을 충전한 복합수지에 대하여 저장탄성률 E' 의 주파수 의존성을 온도별로 측정된 결과를 토대로 합성곡선 즉, master curve을 작성하였다. 여기서 이동계수인 shift factor a_T 의 온도의존성을 WLF형식에 의해 표현할 수 있다.

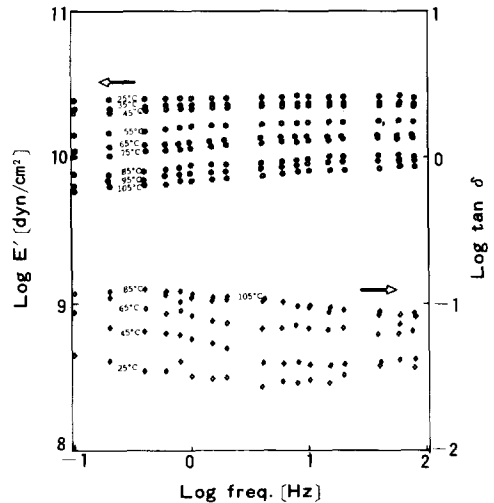


Fig. 5b. Frequency dispersion of storage modulus and loss tangent of untreated perlite filled PP.

$$\log a_T = \frac{-C_1(T-T_0)}{C_2+T-T_0} \quad (10)$$

여기서 C_1, C_2 는 기준온도 T_0 (reference temperature)를 318 K°로 했을 때의 상수이다. 식(10)에서

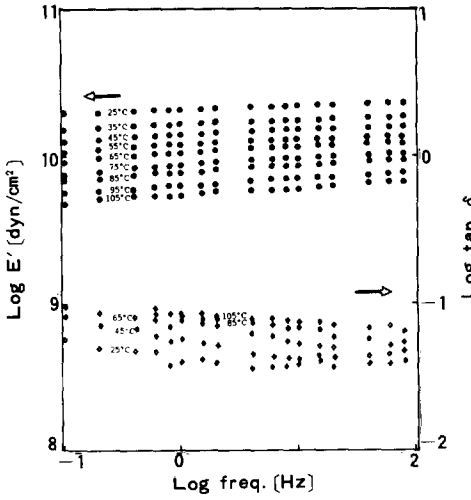


Fig. 6a. Frequency dispersion of storage modulus and loss tangent of treated CaSO₄ filled PP.

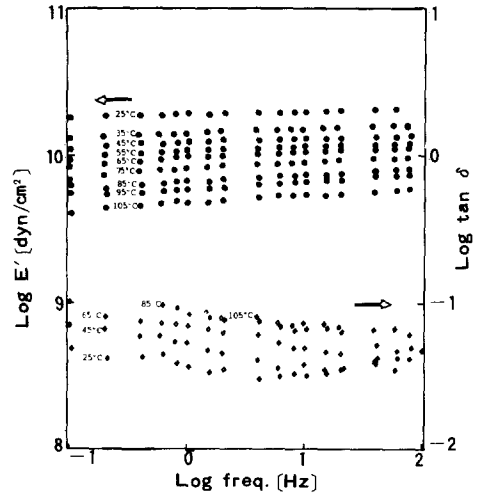


Fig. 7a. Frequency dependency of storage modulus and loss tangent of treated CaCO₃ filled PP.

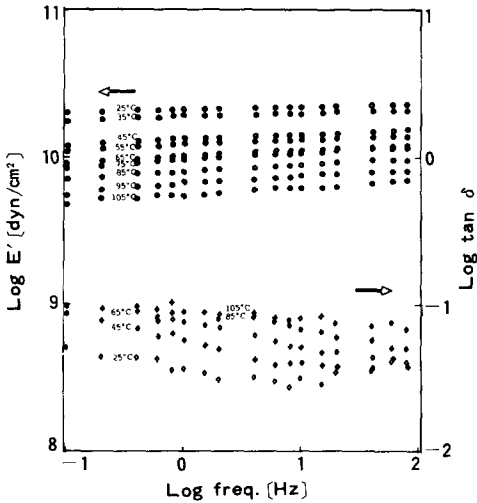


Fig. 6b. Frequency dispersion of storage modulus and loss tangent of untreated CaSO₄ filled PP.

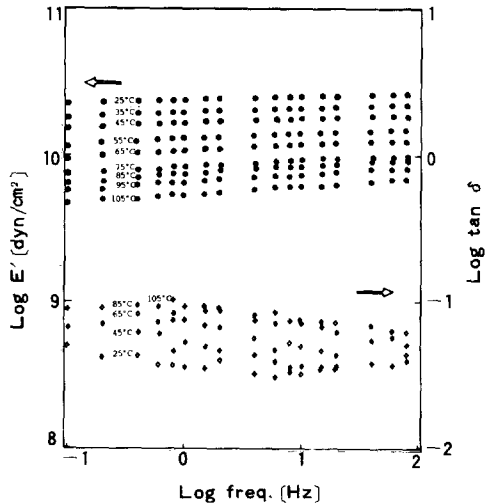


Fig. 7b. Frequency dependency of storage modulus and loss tangent of untreated CaCO₃ filled PP.

$T - T_0$ 을 t 로하여 치환하고 이를 역으로 취하면,

$$-\frac{1}{\log a_T} = \frac{C_2}{C_1 t} + \frac{1}{C_1} \quad (11)$$

따라서 $-\frac{1}{\log a_T}$ 에 대하여 $t (= \frac{1}{T - T_0})$ 을

plot하면 기울기가 C_2/C_1 이고 절편이 $1/C_1$ 이 되는 직선형이 된다. 이렇게 하여 계산한 결과는

Table 1. Constant C_1 and C_2 of the W. L. F Equation of the Reference Temperature at 318°K for Perlite Filled PP

Con- tent	Untreatment			Treatment		
	10 %	20 %	30 %	10 %	20 %	30 %
C_1	23.8	29.3	35.7	25.6	30.3	34.7
C_2	101.7	117.3	119.9	109.7	117.4	123.3

Table 2. Constant C_1 and C_2 of the W. L. F Equation of the Reference Temperature at 318°K for CaSO₄ Filled PP

Con- tent	Untreatment			Treatment		
	10 %	20 %	30 %	10 %	20 %	30 %
C_1	19.2	16.6	14.7	34.2	27.6	22.7
C_2	79.8	90.2	111.8	169.5	180.1	195.3

Table 3. Constant C_1 and C_2 of the W. L. F Equation of the Reference Temperature at 318°K for CaCO₃ Filled PP

Con- tent	Untreatment			Treatment		
	10 %	20 %	30 %	10 %	20 %	30 %
C_1	15.6	22.7	13.8	21.7	20.8	18.7
C_2	76.9	90.8	52.2	92.5	78.1	84.0

Table 1~3과 같다. 또한 각각의 충전물에 대한 shift factor a_T 의 온도의존성 관계를 Fig. 8~10에 나타냈다. 그림에서 shift factor a_T 의 값은 각각의 filler 처리시와 미처리시 상당한 차이가 있음을 알 수 있었으며 a_T 의 값은 온도가 상승함에 따라 70°C 이상에서는 거의 직선적으로 감소하는 경향을 나타내고 있다.

한편 70°C 이하에서는 data의 scattering이 매우 심하게 나타나고 있다. 이는 ref. 70°C 부근에서 pp 결정의 전이에 기인하는 것으로 사료되나 명확하지는 않다.²⁷

Fig. 7~13은 충전물 각각에 대한 합성 master

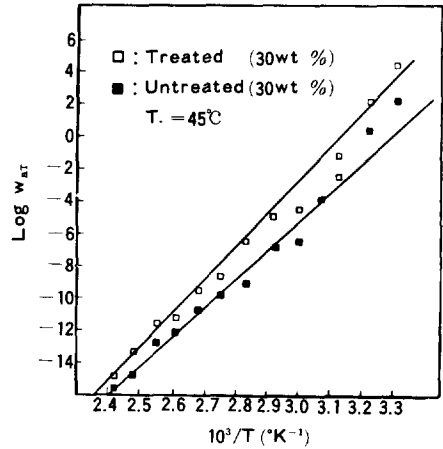


Fig. 8. Temperature dependency of shift factor for composing the master storage modulus from frequency dispersion of perlite filled PP.

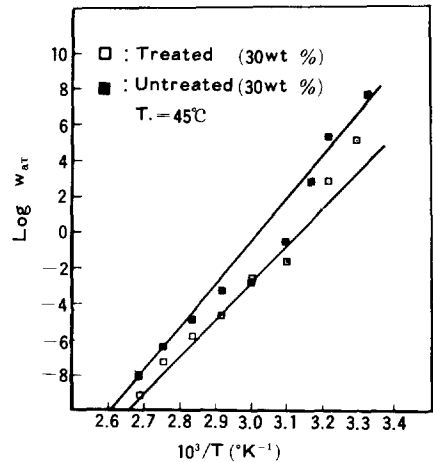


Fig. 9. Temperature dependency of shift factor for composing the master storage modulus from frequency dispersion of CaSO₄ filled PP.

곡선이다. 이들 합성 master 곡선은 온도 변화에 따라 즉, 임의온도에서의 점도의 거동등 정보를 추정할 수 있으며^{25,26} 본 실험에서 사용한 세가지 무기충전 폴리프로필렌에 대한 합성 master 곡선은 모두 주파수가 감소함에 따라 탄성율도 감소하는 연계성이 있게 변하고 있었다. 특히, 본 실

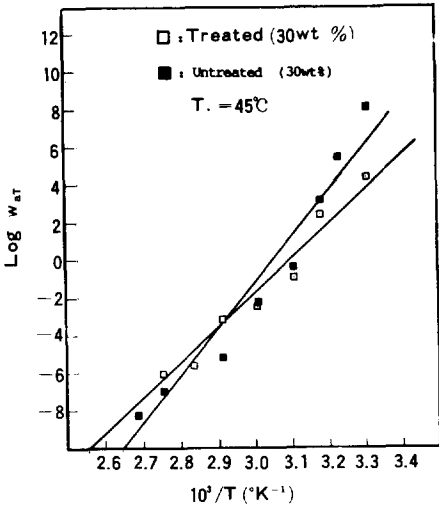


Fig. 10. Temperature dependency of the shift factor for composing the master storage modulus from frequency dispersion of CaCO₃ filled PP.

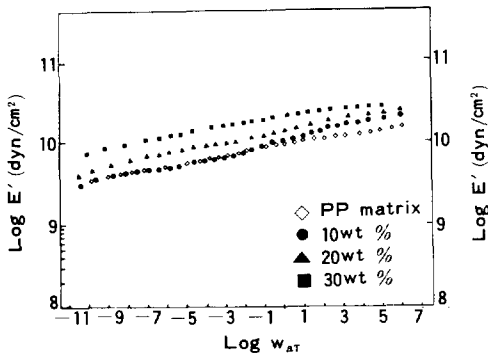


Fig. 11a. Master curves of storage modulus as a function of reduced frequency for untreated perlite.

험에서는 perlite을 충전한 폴리프로필렌 복합수지의 storage modulus가 대체적으로 타 충전복합수지 보다 큰 폭으로 변함을 알 수 있었다.

결론

이상과 같은 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

폴리머 제11권 제5호 1987년 10월

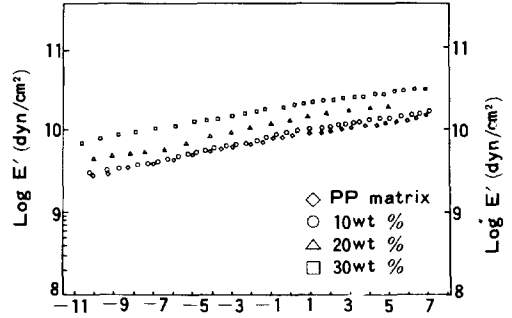


Fig. 11b. Master curves of storage modulus as a function of reduced frequency for treated perlite.

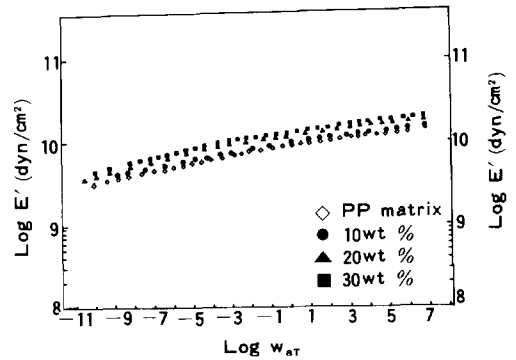


Fig. 12a. Master curves of storage modulus as a function of reduced frequency for untreated CaSO₄.

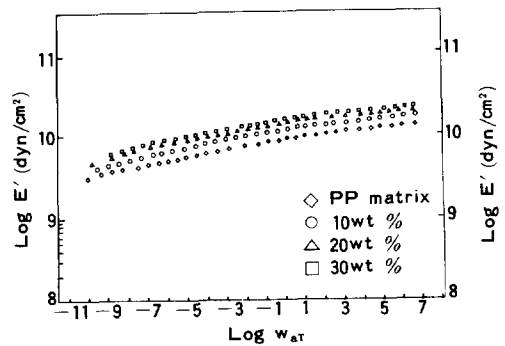


Fig. 12b. Master curves of storage modulus as a function of reduced frequency for treated CaSO₄.

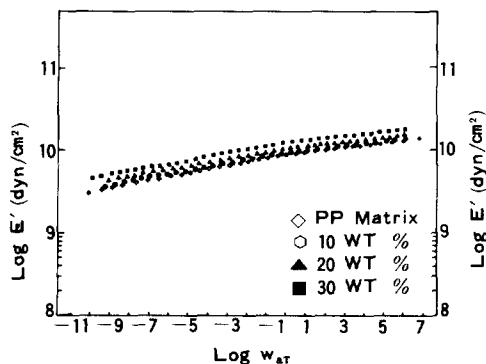


Fig. 13a. Master curves of storage modulus as a function of reduced frequency for untreated CaCO_3 .

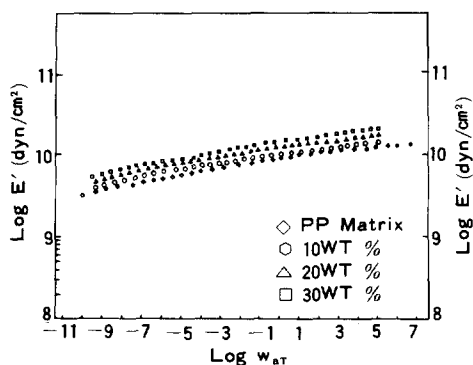


Fig. 13b. Master curves of storage modulus as a function of reduced frequency for treated CaCO_3 .

1) 저장탄성을 E' 은 pp matrix보다 충전 pp가 크고 처리시가 미처리시 보다 높으며 이들 모두 온도가 상승함에 따라 감소하여 10°C 부근 즉, T_g 점 이상에는 급격히 감소하였다. 충전물 종류별로는 perlite) CaSO_4) CaCO_3 순으로 표면처리 효과가 있음을 알 수 있었다. 또한 $\tan \delta$ 값은 저온에서 pp matrix) 미처리) 처리 순으로 나타내었으나 T_g 인 10°C 부근 이상에서는 이와 반대로 pp matrix가 충전 pp 보다 큰 값을 갖고 있다.

2) 저장탄성을 E' 의 주파수 의존성은 주파수가 증가 할수록 커지고 온도가 상승할수록 낮아지는

경향으로 증첩효과를 갖게 되며 $\tan \delta$ 의 주파수의 의존성은 pp matrix의 경우 주파수가 0.01 Hz 에서 증가 할수록 감소하나 충전 pp의 경우는 10 Hz 까지는 감소하다가 그 이상에서는 다시 약간씩 상승하고 있음을 확인 할 수 있었다.

3) 증첩원리를 이용한 합성곡선 즉, master curve에서 storage modulus는 처리한것이 크며 특히 본 실험에서는 perlite을 처리했을 때 제일 큰 값을 나타내고 있었다.

참 고 문 헌

1. J. D. Ferry, Viscoelastic properties of polymers Wily and Sons, Inc. New York(1961).
2. F. Bucche, *J. Chem. Phys.*, **22**, 603, 1954(1964).
3. J. Furukawa *J. Polym. Sci.*, **15**, 193(1955).
4. K. Fujine, T. Horino, K. Miyamoto, and H. Kawai, *J. Colloid Sci.*, **16**, 411(1961).
5. K. Fujine, K. Senshu, T. Horino, and H. Kawai, *J. Colloid Sci.*, **17**, 721(1962).
6. K. Fujii, T. Mochizuki, G. Imoto, J. Ukida and M. Matsumoto, *J. Polym. Sci.*, **A2** 2327 (1964).
7. L. E. Nielsen, *Trans. Soc. Rheol.*, **13**, 141(1969).
8. R. O. Bohme, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1097 (1968).
9. T. Hirai and D. E. Kline, *J. Compos. Mater.* **7**, 160(1973).
10. J. L. Kardos, W. L. McDonnell, and J. Raison, *Macromol. Sci.*, **B6**, 397(1972)
11. B. L. Lee and L. E. Nielsen, *J. Polym. Sci.*, **B15**, 683(1977).
12. Kyu Suck Chio and Chuck-Ki Kim, *Polymer (Korea)*, **11**, April(1987).
13. L. E. Nielsen, R. A. Woll, and P. G. Richmond, *SPE. J.*, **11**, 22(Sept 1955).
14. R. F. Landel and T. L. Smith, *ARS J*, **31** 599 (1961).

15. I. Galperin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1475(1967).
16. A. Yim and L. E. St Pierre, *J. Polym. Sci.*, **137**, 237(1969).
17. L. E. Nielsen and T. B. Lewis, *J. Polym. Sci.*, *A2* **7**, 1795(1969).
18. R. A. Shapery, *J. Composite. Mater.*, **2**, 380 (1969).
19. Z. Hashim, *Int J. Solid. Structures*, **6**, 539(1970).
20. M. T. Takemori, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 1193 (1978).
21. M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Sci.*, **77**, 3701(1955).
22. M. L. Williams, *J. Phys. Chem.*, **51**, 95(1955).
23. A. V. Tobelsky and E. Catsitt, *J. Polym. Sci.*, **19**, 11(1956).
24. R. F. Landel, *J. Colloid Sci.*, **12**, 308(1957).
25. K. W. Kim, *Polymer(Korea)*, **9** (Feb 1985).
26. W. C. Child and J. D. Ferry, *J. Colloid Sci.*, **12**, 327(1957).
27. R. L. Miller, *Polymers*, **1**, 135(1960).