

카본 블랙이 충전된 부분 배향 PET 섬유의 물리적 성질에 대한 권취 속도의 영향

백 태 무·이 재 호*·정 기 현*

신아화학 기술연구소·*인하대학교 공과대학 고분자공학과
(1988년 2월 29일 접수)

Effect of Winding Speed on the Physical Properties of Partially Oriented PET Yarn Filled with Carbon Black

Tae-Moo Baek, Jae-Ho Lee*, and Ki-Hyun Chung*

Institute of Research & Development, Shin-A Chemical Mfg. Co., Anyang 430-082, Korea
**Dept. of Polymer Sci. and Tech., College of Engineering, Inha Univ., Incheon 402-024, Korea*
(Received February 29, 1988)

요약: 권취 속도는 섬유 물성과 섬유 생산성을 결정짓는 가장 중요한 인자중의 하나이다. 카본블랙이 충전된 부분배향 poly(ethylene terephthalate) (PET) 섬유(POY)의 물리적 성질에 대한 권취속도(2,000-4,000m/min)의 영향을 밀도 구배관, 시차 열분석, X선 회절 및 응력-변형 분석등을 이용하여 연구하였다. 3,250m/min 보다 큰 권취속도에서 배향 결정화로 인하여 결정화도는 급격히 증가하였으며, 권취속도가 증가할수록 유리전이 온도, tenacity, 결정 배향도등은 증가했고 elongation은 감소하였다. 3,250m/min 부근의 권취속도가 카본블랙이 충전된 PET POY 생산성의 극대점을 나타내는 권취속도라고 판단된다.

Abstract: Winding speed is one of the most important process parameters which can change the properties and efficiency of production of the yarns. In this study, the effect of winding speed(2,000-4,000m/min) on the physical properties of partially oriented poly(ethylene terephthalate) (PET) yarns (POY) filled with carbon black has been investigated. Yarn properties have been characterized by density gradient column, differential scanning calorimetry, X-ray diffraction and stress-strain curves. The crystallinity of yarns increased sharply beyond the winding speed, 3,250m/min due to the stress-induced crystallization. As the winding speed rose, glass transition temperature(Tg), tenacity and crystalline orientation function (fc) of the yarn increased while vice versa is true for elongation. The winding speed of about 3,250m/min was concluded to be the optimum speed in the case of carbon black filled PET POY.

서 론

고분자를 섬유화하는 방사공정에 있어서 일반적으로 권취속도는 섬유물성과 생산효율을 결정짓는 가장 중요한 가공인자이다.¹

따라서 권취속도에 대한 연구는 PET, polyamide, polyolefin 등에 대해 그동안 많이 수행되어 왔다. 1950년대에 Ziabicki² 이 방사시 발생하는 고분자배향에 대한 연구를 시작한 이래, 1960년대에 들어와서 Ziabicki,³ Han⁴, Kase,^{5,6} Shimizu⁷ 등이 용융방사시의 동력학적인 simulation, Ziabicki와 Jarecki⁸의 응력에 의한 배향결정화에 관한 연구가 수행된 결과, 권취속도가 섬유물성을 결정짓는 중요한 인자임이 밝혀졌다.

응력에 의해 배향결정화된 PET yarn에 대한 morphology에 관한 연구는 Keller,⁹ Yeh,¹⁰ Schultz¹¹ 등에 의해 수행되어져 왔고, Shimizu¹² 등은 권취속도가 증가할수록 결정이 커지며 그 형태가 완벽한 상태를 갖고 있음을 주장했으며, Kawai¹³ 등은 PET의 배향결정화의 실험을 통하여 PET yarn의 morphology는 extended chain crystal이 아니고 bundle-like crystal로부터 형성되는 배향된 fringed micelle에 유사하다고 하였다. 또한 Jarecki⁸ 등은 배향결정화의 이론적 연구에서 권취속도, 즉 tensile stress의 증가가 어느 임계점이상이 되면 fold chain crystal 보다는 bundle-like crystal을 형성하게 된다고 발표하였다.

Miller¹⁴ 등은 무배향 yarn에 대한 cold crystallization kinetics를 연구하였으며, Heuvel과 Huisman¹⁵ 은 shrinkage, cold crystallization temperature와 peak의 크기 그리고 melting peak의 변화가 권취속도의 변화(즉, 배향도의 변화)와 밀접한 관계에 있다고 발표하였으며, 그의 여러학자들^{16~18}에 의해 여러방법으로 권취속도와 관련된 PET yarn의 열역학적 성질이 연구되었다.

Miller¹⁹ 등은 PET yarn에 대한 점탄성에 관한 연구에서 권취속도가 증가할수록 $\tan\delta$ maximum intensity가 감소하며, 이것은 amorphous orientation

function(fa)의 증가와 밀접한 관계가 있다고 주장하였다. PET yarn에 대한 권취속도에 따른 tenacity, elongation, Young's modulus, initial tensile load 등과 같은 기계적 성질에 관한 연구는 여러학자들^{20~22}이 그동안 많이 수행해 왔으나, 지금까지의 연구는 pure PET yarn, 즉 non-filled system에 관한 것이며, filled system 특히 carbon black이 충전된 dope dyed yarn(DDY)에 대한 권취속도의 영향을 검토한 사례는 전무한 상태이다.

그러므로 본 연구에서는 carbon black PET DDY에 대한 partially oriented yarn(POY)에 해당하는 권취속도 구간에서 권취속도의 변화에 따른 PET yarn의 물성변화를 연구하고 최고의 생산효율을 나타내는 권취속도를 찾고자 한다.

실 험

원료 : Semi-dull PET는 제일합섬사의 섬유 grade(CPS-Ⅲ A-2060)로서 고유점도는 0.65dl/g, 점도평균분자량은 20,000g/mole, TiO₂ 함량이 0.45wt. %인 PET를 사용하였다.

Carbon black master batch PET는 대일본인쇄잉크사의 섬유 grade(EG Black KL-8125)로서, 이때 사용된 PET의 고유점도는 0.65dl/g, 점도평균 분자량은 20,000g/mole이며 carbon black은 furnace carbon black으로 평균입도가 20~30 μ 이고 master batch중 carbon black 함량은 20wt. %였다.

시료제조 : 수분함량이 20ppm이하가 될 때까지 PET chip을 180℃ 항온 건조기 내에서 9시간 동안 건조하여, 동일한 조건하에서 건조된 carbon black master batch를 Fig. 1과 같은 방사장치를 이용하여 일정비율로 압출기내에 공급하였다. 이때 압출기의 구간온도는 280℃(feeding zone), 280~290℃(melting zone), 290℃(mastering zone)으로 설정하였으며, 이렇게 혼용된 polymer는 polymer gear pump를 통하여 spin pack으로 보내지게 된다. 상업적인 섬유는 대개 1wt. % 정도의 pigment

를 포함하고 있으므로 본 연구에서도 PET chip과 master batch의 양을 조절하여 carbon black의 양을 1 wt. %로 고정하였다. 이 혼합용융된 polymer는 Fig. 1과 같이 150kg/cm²의 일정한 back pressure하에서 polymer gear pump(1.6 cc/rev., double type)로 보내어지며 gear pump의 rpm은 22.5로 일정량의 용융 polymer가 토출된다. 또 Dow Chemical사의 Dowtherm oil 300으로 항온상태로 보존되어 있는 spin pack내에서 이물질이 제거된 다음 spinneret (0.3mm×0.6mm×48holes)를 통하여 방사된다.

방사된 용융 filament는 정제된 공기(20℃, 상대습도 65%)로 cooling되며 완전히 고화된 filament는 finishing oil nozzle guide에서 10%희석된 수용성 finishing oil(TERON-2062)에 의해 집속성, 윤활성, 평활성을 부여받으며 finished filament는 Murata사의 model no. 720인 take-up machine에 의해서 2,000, 2,500, 2,750, 3,000, 3,250, 3,500 그리고 4,000m/min의 7가지 속도에서 권취하여

시료를 제작하였다. 이와같은 시료들은 POY에 해당된다.¹

밀도측정 : Cosolvent (n-hexane, 50Vol. % + ethyl ether, 50Vol.%)로 finishing oil을 완전히 제거시킨 시료 약 2g을 무작위로 선택하여 CCl₄/n-hexane 혼합용액계 density gradient column을 사용하여 밀도를 측정하였다. Volume fraction crystallinity는 아래식을 사용하여 구하였다.

$$V_c = \frac{d - d_a}{d_c - d_a}$$

여기서 d, d_a, d_c는 각각 시료의 밀도, 100% 무정형 일때의 밀도(1.335g/cm³), 100% 결정형 일때의 밀도(1.455g/cm³)이다.²³

열적 성질의 측정 : Du Pont사의 DSC model 9900 thermal analyzer를 사용하였으며, 시료 8mg을 취하여 실온에서 290℃까지 10℃/min의 승온속도로 scanning하여 열분석하였다.

광각 X선 회절분석(WAXS) : 결정에 관한 정보를 얻기 위하여 wide angle X-ray diffractometer를 사용하였으며, 결정생성여부는 적도방향의 scan을, 배향도는 방위각 scan으로 구하였다. 적도방향의 scan은 Phillips사의 PW-1700 기종을 사용

하였으며, target element와 filter는 각각 Cu-K α , Ni이었고 tube voltage, tube ampere 및 range는 각각 40KV, 25mA 및 2000cps이었다. 또한 방위각 scan은 Rigaku사의 D-MAX II / A 기종을 이용하였으며, 이때 fiber specimen attachment (point focus 이용)를 사용하였다. Target element와 filter는 각각 Cu-K α , Ni이었고 tube voltage, tube ampere 및 collimator는 각각 35KV, 20mA 및 1.0mm이었다.

점탄성적 성질의 측정 : 유리전이온도(T_g), dynamic moduli (E') 및 loss moduli (E'')을 구하기 위해서 Toyo Baldwin사의 Rheovibron DDV-II을 사용하였으며, 110Hz의 진동수, 측정온도는 실온에서 150℃까지 1℃/min의 승온속도로 하여 측정하였다.

기계적 성질의 측정 : 48가닥의 multifilament

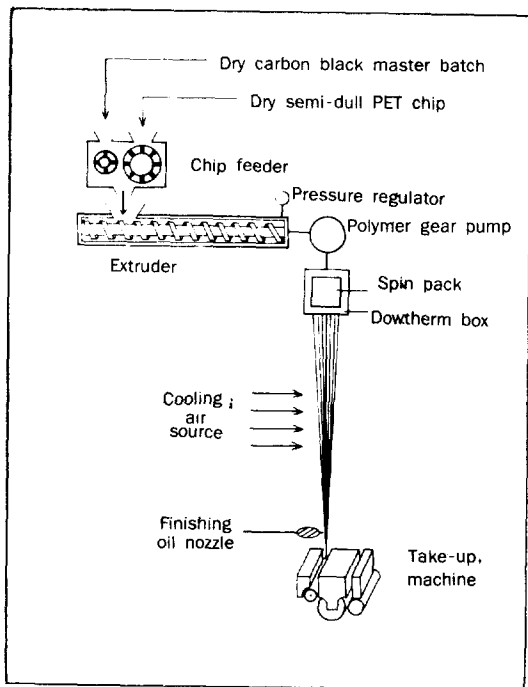


Fig. 1. Schematic diagram of the melt spinning process.

카본블랙이 충전된 PET섬유의 물리적성질에 대한 권취속도의 영향

로 된 POY를 200mm의 길이로 잘라 시료로 하였으며, 21℃상대습도 65%의 분위기하에서 stress-strain tester(Shimadzu사의 model S-100-C형의 autograph)를 이용 POY의 기계적 성질을 측정하였다. 이때 tester의 crosshead speed는 300mm/min이었다.

결과 및 고찰

Fig. 2는 측정된 밀도치를 이용하여 구한 volume fraction crystallinity를 도시한 것으로 권취속도의 증가에 따라 결정화도가 증가함을 알 수 있다. PET, polyolefin 그리고 polyamide류등 결정화할 수 있는 고분자들은 권취속도가 증가하면 임계 결정화온도의 증가와 결정화속도가 크게 증가하여 결과적으로 밀도와 결정화도가 증가하는 것으로 보고된 바 있다.^{8,14,21,24-26} 분자배향도 $f=0$ 인 경우에는 낮은 결정화속도를 나타내다가, 권취속도가 증가하여 배향도가 증가하게 되면, 결정화도는 증가하게 된다. 특히 배향이 임계치를 넘으면 응력에 의한 배향결정화에 의하여 결정화

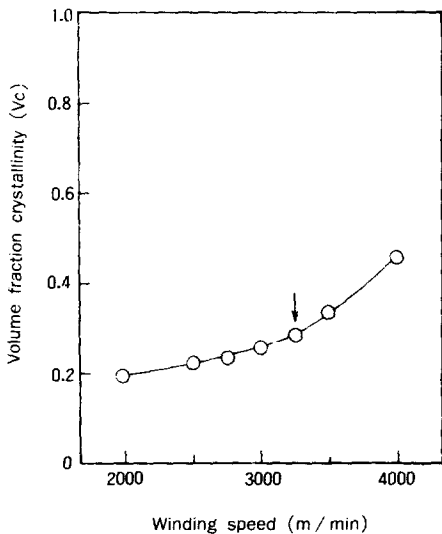


Fig. 2. Variation of volume fraction/crystallinity of POY determined from density measurements with winding speed.

도는 급격히 증가하게 된다.⁸ 그러나 분자배향이 완전한 $f=1$ 에 접근할수록 결정화도는 일정값을 유지하거나 최고치에 도달한 후, 권취속도의 증가에 따라 감소하여 권취속도가 무한대로 되면 결정화도는 0이 된다.

약 3250m/min에서 결정화도가 급격히 증가되는 것은 이 권취속도 주변이 응력배향결정화가 중요해지는 권취속도임을 의미하는 것으로 해석된다.

Fig. 3은 권취속도 변화에 따른 DDY의 열적 거동의 변화를 DSC thermogram으로 나타낸 것인데, 권취속도가 증가할수록 ① cold crystallization이 더욱 진행되어 결정화에 의한 발열 peak가 감소하고, ② cold crystallization temperature (Txc)이 저온 쪽으로 이동하며, ③ 용융 peak가

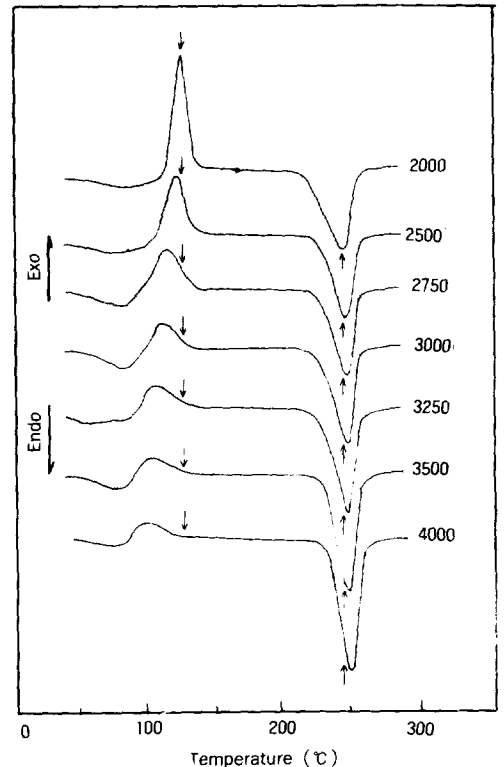


Fig. 3. DSC thermograms of POY wound at various speeds. Winding speeds are denoted on each curve.

Table 1. Results of DSC Measurements

Winding speed (m/min)	ΔH_{xc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	T_{xc} ($^{\circ}C$)	T_m ($^{\circ}C$)	$\Delta H_m - \Delta H_{xc}$ (J/g)	X_c (%)	V_c (%)
2000	26.60	49.63	116.2	252.2	20.03	19	19
2500	24.45	49.97	109.8	252.2	25.52	21	22
2750	22.25	51.25	106.0	255.1	29.00	24	23.5
3000	19.70	52.24	99.7	256.6	32.54	27	25.5
3250	17.50	53.25	93.9	256.8	35.75	30	28
3500	13.51	55.34	92.9	256.9	41.83	34	33
4000	8.60	56.28	84.8	257.8	47.68	40	45

커지는 동시에 예리해지며, ④ melting point(T_m)가 고온쪽으로 이동하는 등 4가지 변화를 관찰할 수 있다.

이와같은 변화는 다음과 같이 설명할 수 있다. 첫번째 변화는 권취속도가 증가할수록 결정화도는 증가^{8,14,21,24-26}하므로, 그 상대적인 무정형 부분이 감소하게 된다. 따라서 DSC scanning중에 진행되는 cold crystallization 할 수 있는 부분이 적어져서, 결정화에 의한 peak가 감소하는 것으로 설명된다. 두번째 T_{xc} 의 저온쪽에서의 이동은 분자배향의 증가와 직선적 관계가 성립²⁷하는 것으로 다음과 같이 설명된다. 즉 권취속도가 증가하면 무정형부분의 chain이 섬유축에 배향을 보다 잘하게 되므로, 미결정핵의 생성이 촉진된다. 그 결과 핵생성속도가 증가되고 결정상호간의 충돌이 빨라지게 되어 결정화하는데 필요한 에너지가 적게 된다.^{17,28,29} 따라서 권취속도가 증가하면 T_{xc} 의 저온쪽에서의 이동이 발생된다. 세번째 및 네번째의 변화는 Fig. 2, 4에서 확인할 수 있듯이, 권취속도가 증가할수록 결정화도가 증가하며 생성되는 결정형태가 보다 완전하고 균일하게 생성되기 때문에, 고온에서 보다 예리한 용융 peak가 나타나게 된다고 생각한다.

Table 1은 DSC thermogram상에서 얻은 data를 정리하여 나타낸 것이며, X_c 는 용융 peak의 enthalpy (ΔH_m)에서 cold crystallization enthalpy (ΔH_{xc})를 뺀 값을 100% 결정형일때의 ΔH_f (120J/g)^{30,31}으로 나눈 값으로 구한 것이다. 참고로 밀도측정으로 부터 구한 volume fraction

crystallinity, V_c 를 비교하기 위하여 Table 1에 나타내었다.

Fig. 4는 WAXS를 사용하여 equatorial scan을 했을때 얻어지는 WAXS intensity curve가 권취속도에 따라 어떻게 변화하는지를 나타낸 것이며, Fig. 5는 (100)면에 대하여 azimuthal scan을 보인 것이다. 또한 Fig. 6는 azimuthal scan intensity curve의 half width를 측정하여 얻은 crystalline orientation function(f_c)와 mesophase orientation

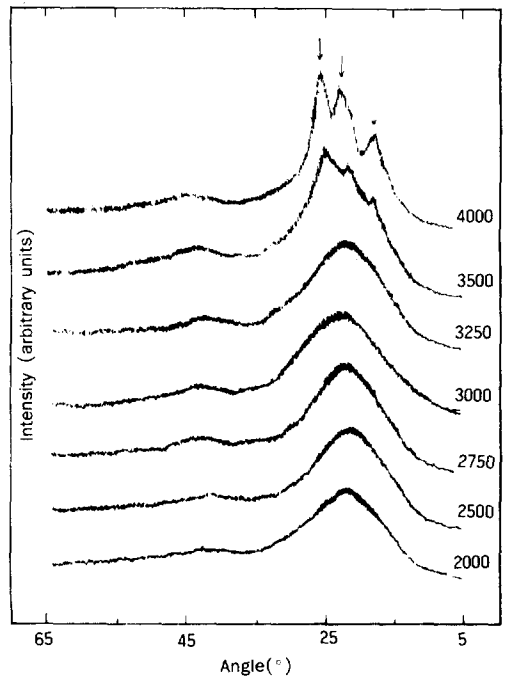


Fig. 4. Equatorial X-ray diffractometer scans of POY. Winding speeds are denoted on each curve.

function(fm)의 권취속도 의존성을 보이는 것이다.

Fig. 4에서 보면 3250m/min이상의 빠른 권취속도의 curve들에서는 고각으로부터 (100), (1 $\bar{1}$ 0), (010)면의 세 reflection peak³²를 확인할 수 있으나, 3250m/min 이하의 낮은 권취속도의 curve들에서는 PET 고유결정면에 대한 reflection peak를 발견할 수 없는 것을 알 수 있다. 이것은 3500m/min이상의 빠른 권취속도에서 비로소 stress 증가로 인한 분자배향이 촉진되어 응력에 의한 배향결정화가 가능해지는 것을 의미한다. 또한 권취속도가 증가할수록 분리된 세 peak의 모양이 더 예리해지는 것은 생성되는 결정이 더 완벽한 형태를 갖게 되는 것을 의미한다.³³ 나아가서 권취속도의 증가에 따라 결정의 배향도가 증가할 뿐만 아니라 결정과 비정형의 중간 형태인 mesophase의 배향도도 증가하는 것을 알 수 있다(Fig. 6 참조).

3250m/min 이상의 권취속도에서 결정화도가 급격히 증가하는 이러한 결과는 DSC 결과와 좋은 일치를 보이고 있다.

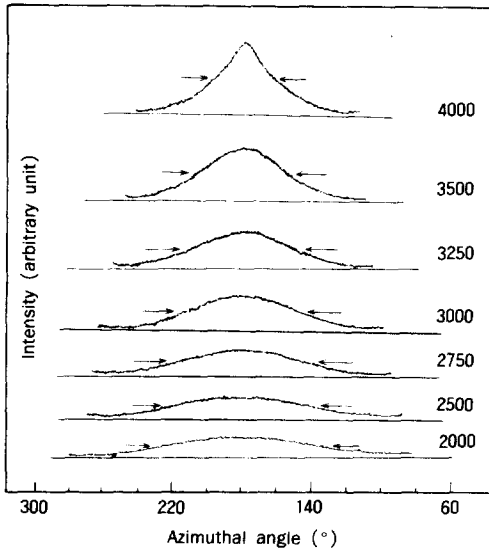


Fig. 5. Azimuthal X-ray diffractometer scans of POY. Winding speeds are denoted on each curve.

사용한 고분자와 방사조건의 차이로 인한 영향이 적다고 가정하고, pure PET yarn에 대한 WAXS 측정보고^{12,14}들과 비교해 보면 본 실험의 carbon black DDY 시료가 pure PET yarn에 비해 약 1000m/min 정도 낮은 권취속도에서 응력에 의한 배향결정화가 시작됨을 알 수 있다. Przycki³⁴ 등은 TiO₂, CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃ 등 첨가제를 충전하는 경우, 이들 충전물들이 heterogeneous nucleation agent로 작용하여, PET의 결정화도가 상승된다고 보고한 바 있는데, carbon black도 nucleation agent로 작용하여 pure PET에 비해 결정화가 촉진되므로, 낮은 권취속도에서도 배향결정화가 일어나는 것으로 해석된다.

Fig. 7에 권취속도를 변화시키면서 얻은 DDY의 점탄성거동을 조사한 결과를 나타내었으며, Fig. 8에는 dynamic modulus(E')을, Fig. 9에는 loss modulus(E'')가 권취속도에 따라 어떻게 변하는 가를 보인 것이다.

Fig. 7에서 보면 권취속도가 증가할수록 loss tan δ maximum intensity가 감소하였고 maximum loss tan δ peak(즉, Tg)가 고온쪽으로 이동하는

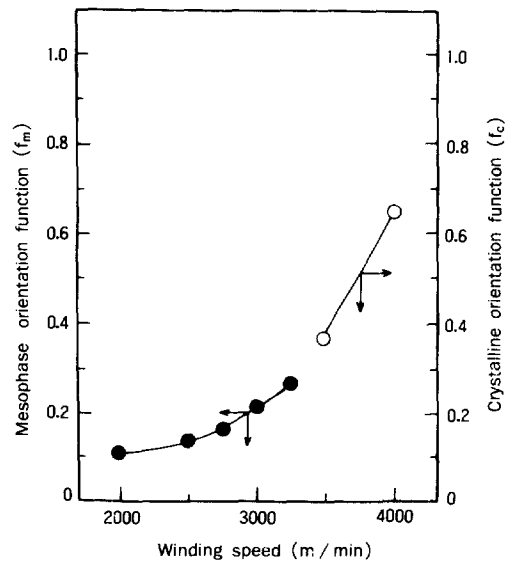


Fig. 6. Crystalline and mesophase orientation function of POY vs. winding speed.

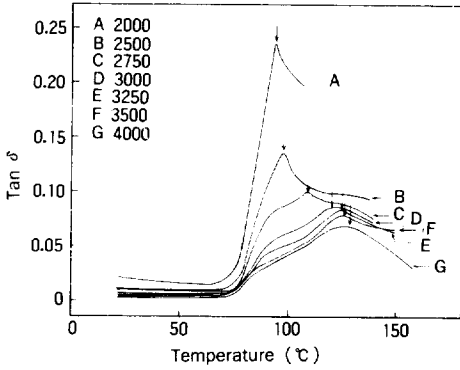


Fig. 7. Loss tangent ($\tan\delta$) of POY. Winding speeds are denoted on each curve.

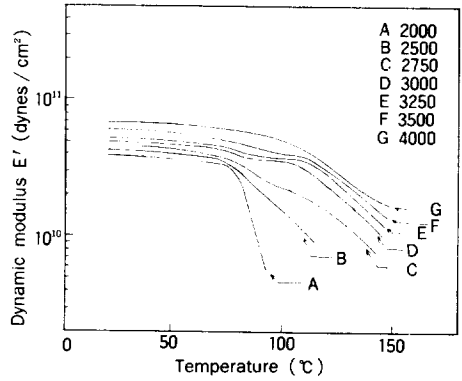


Fig. 8. Dynamic modulus (E') of POY. Winding speeds are denoted on each curve.

경향을 나타내고 있는데, 이는 Miller등¹⁹이 지적한대로 amorphous orientation(f_a)의 증가에 기인하는 것으로 생각된다. 권취속도의 증가에 따른 Tg의 상승은 권취속도 증가에 따른 비정형부분의 배향도 증가에 따른 amorphous chain의 mobility의 감소에 의한 것이라고 해석된다. Amorphous orientation function(f_a)의 증가는 Fig. 3의 DSC thermogram상의 Txc의 저온 쪽으로의 이동으로도 뒷받침된다.

Fig. 8에서 보면 권취속도가 증가할수록 dynamic modulus (E')가 증가하는데, 이는 결정화도의 증가와 분자배향도의 증가의 영향이라 생각된다. Takayanagi³⁵와 Iller³⁶가 주장한 것 같이 loss modulus(E'')의 maximum intensity는 결정화도에 반비례 하는 바, 권취속도의 증가에 따르는 loss modulus(E'')의 감소는 결정화도 증가에 의한 것임을 알 수 있다.

Fig. 10은 DDY의 인장강도, 신도를 나타내었고, Fig. 11은 apparent Young's modulus를 권취속도의 함수로 나타내었다. 권취속도가 증가하면 분자배향도가 증가(Fig. 6 참조)하고, 분자배향도의 증가는 인장강도의 증가와 신도의 감소를 가져왔다고 생각된다. Fig. 11에서 나타나는 겉보기 Young's modulus의 기울기의 증가는 전술한 바와 같이 3250m/min를 경계로 나타나는 응력에 의한 배향결정화와 깊은 관계를 가지고 있는 것

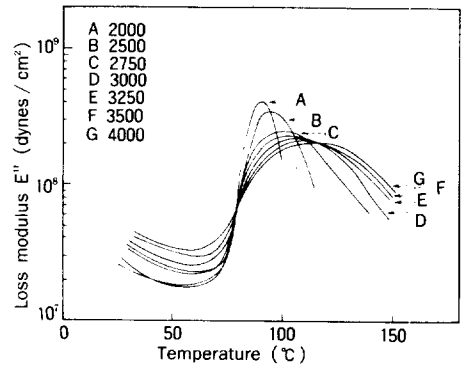


Fig. 9. Loss modulus (E'') of POY. Winding speeds are denoted on each curve.

으로 믿어지는데, 辻田²¹등은 Young's modulus는 비정형부분의 배향도에 의존함을 지적한 바 있다.

Fig. 12는 stress-strain chart 상에서 48 multifilament가 모두 끊어지는 점까지의 면적을 TA라 하고, 48 multifilament중 최초의 unit filament가 끊어지는 점까지의 면적을 PA라 하여 PA/TA비를 권취속도의 함수로서 도시한 것이다. PA/TA=1이 되면 48 multifilament가 한점에서 모두 끊어진다는 것으로서 multifilament를 구성하는 각각의 filament의 인장강도가 똑같다는 것을 의미하며, 이때가 물성균일도가 최고인 상태이다. 물성균일도가 극대치가 되면, 가장 안정한 물성을 갖는 yarn으로서 후처리(drawing-texturing)

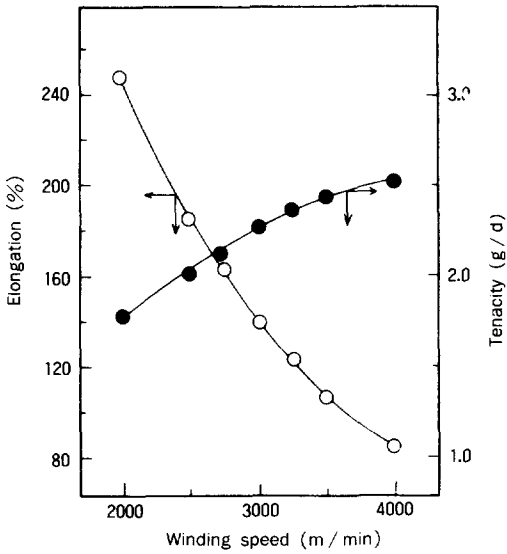


Fig. 10. Tenacity and elongation at break point of POY vs. winding speed.

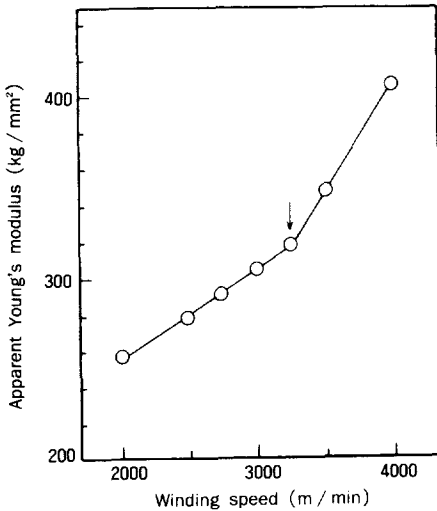


Fig. 11. Apparent Young's modulus of POY vs. winding speed.

을 할 수 있게 되며, 또한 수율의 극대화를 가져온다. 그러나, 실제 공정상에서는 여러인자가 작용하여 PA/TA비가 1보다 작은 값을 갖는다. 예를 들면 air cooling시 각 filament간 열전도도 차이에 따른 고화시기의 변화로 결정화도, 배향

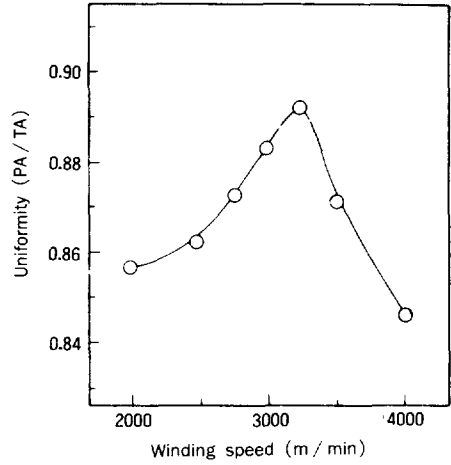


Fig. 12. Uniformity expressed as (PA/TA) of POY vs. winding speed.

도의 차이로 인한 영향을 생각할 수 있으며, 본 실험에서는 carbon black의 분산정도와 polymer와의 interaction에 의해서도 영향을 받을 것으로 생각된다.

본 실험에서는 약 3250m/min의 권취속도에서 물성균일도가 최대점을 갖게 된다.

결론

Carbon black PET DDY에 대하여 권취속도에 따른 PET yarn의 물성변화를 밀도구배관, 시차열분석, X선회절분석, rheovibron, 응력-변형 분석등을 이용하여 고찰하였다.

POY에 해당되는 권취속도 구간에서 권취속도가 증가할수록 결정화도는 증가하였고, 결정의 형태는 더욱 완전하고 균일하게 생성되었다. 또한, 3250m/min이상의 권취속도에서는 응력에 의한 배향결정화에 의해 결정화도는 크게 증가하였다. 권취속도의 증가에 따라 amorphous orientation function의 증가로 인하여 유리전이온도가 높아지며, 결정화도 및 배향도 증가로 인하여 dynamic modulus는 증가하였고 loss modulus는 감소하였다. 나아가서 결정화도 및 배향도 증가는 DDY의 인장강도는 향상시키나 신도는 저하시키게 하

며, 겉보기 Young's modulus는 증가시키게 한다.
실제로 본 연구에 이용된 방사장치를 이용하여 DDY를 제조할 때, 3250m/min의 권취속도에서 최고의 생산성을 기대할 수 있음을 알았다.

참 고 문 헌

1. G. W. Davis, A. E. Everage, and J. R. Talbot, *Fiber producer*, Feb., 22(1984).
2. A. Ziabicki, and K. Kedzierska, *J. Appl. Polym. Sci.*, 4, 14(1959).
3. A. Ziabicki, "Fundamental of Fibre Formation", Wiley, London, (1976).
4. C. D. Han, "Rheology in Polymer Processing", Academic Press, New York, 1976.
5. S. Kase and T. Matsuo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 251(1967).
6. S. Kase and T. Matsuo, *J. Polym. Sci., A*, 3, 2541(1965).
7. J. Shimizu, N. Okui and T. Kikutani, In "High-Speed Fiber Spinning" (A. Ziabicki and H. Kawai ed.), p173-201, John Wiley & Sons, New York, 1985.
8. A. Ziabicki and L. Jarecki, In "High-Speed Fiber Spinning" (A. Ziabicki and H. Kawai ed.), p226-269, John Wiley & Sons, New York, 1985.
9. A. Keller and M. J. Marchin, *J. Macromol. Sci., (Phys.)*, B1(1), 41(1967).
10. G. S. Y. Yeh, *Polym. Eng. Sci.*, 16, 138(1976).
11. J. M. Schultz and V. M. Nadkarni, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 15, 2151(1977).
12. J. Shimizu et al, In "High-Speed Fiber Spinning" (A. Ziabicki and H. Kawai ed.) p435-449, John Wiley & Sons, New York, 1985.
13. T. Kawai, H. Iquchi and H. Tanami, *Kolloid-Z. A Polym.*, 221, 28(1967).
14. B. Miller, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 2343(1967).
15. M. Heuvel and R. Huisman, *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 2219(1978).
16. R. Hagege, *Text Res. J.*, 47, 229(1977).
17. 許泳祐, 崔榮燁, 韓國纖維工學誌, 13, 33(1976).
18. 許泳祐, 崔榮燁, 韓國纖維工學誌, 14(2), 49(1977).
19. R. W. Miller and T. Murayama, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 933(1984).
20. G. Vassilatos, B. H. Knox and H. R. E. Frandfort, In "High-Speed Fiber Spinning" (A. Ziabicki and H. Kawai ed.), p388-424, John Wiley & Sons, New York, 1985.
21. 近田淳雄, 藤野澄, 我妻直夫, 纖維學會誌, 23, 164(1967).
22. G. Perez, In "High-Speed Fiber Spinning" (A. Ziabicki and H. Kawai ed.), p354-358, John Wiley & Sons, New York, 1985.
23. J. Brandrup, *Polymer Handbook*, 2nd Ed., P V-72, Wiley-Interscience publication, 1974.
24. A. Ziabicki, In "High-Speed Fiber Spinning" (A. Ziabicki and H. Kawai ed.), p47-58, John Wiley & Sons, New York, 1985.
25. P. Desai and A. S. Abhirman, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 23, 653(1985).
26. C. W. Smith and R. D. Steward, *Polymer*, 15, 283(1974).
27. M. Jaffe, In "Thermal Characterization of Polymer Materials" (E. Turi ed.), p730, 1982.
28. H. G. Zachman and H. A. Stuart, *Makromol. Chemie*, 41, 131(1960).
29. M. Jaffe, In "Thermal Methods in Polymer Analysis" (C. W. Shalaby ed.), p93, Franklin Institute Press, Pennsylvania, 1978.
30. R. C. Roberts, *Polymer*, 10, 113(1969).
31. P. C. Vilanova, S. M. Ribas and G. M. Guzman, *Polymer*, 26, 423(1985).
32. I. Katz and M. Lewin, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 31(1977).
33. W. O. Statton and G. M. Godard, *J. Appl.*

- Phys.*, **28**, 1111(1957).
34. W. Przyocki and A. Wlochowicz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2683(1975).
35. M. Takayanagi, M. Yoshino and S. Minami, *J. Polym. Sci.*, **61**, 171(1963).
36. K. H. Iller and H. Brener, *J. colloid Sci.*, **17**, 1(1963).