

카본 블랙이 충전된 Poly(ethylene terephthalate)의 등온 결정화 거동과 기계적 성질

백 태 무 · 박 중 훈* · 정 기 현*

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

Isothermal Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate) Filled with Carbon Black

Tae-Moo Baek, Chong-Hoon Park*, and Ki-Hyun Chung*

Institute of Research & Technology, 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 : 일정량의 TiO_2 와 카본 블랙 충전량이 서로 다른 bulk poly(ethylene terephthalate) (PET) 시료와 filament PET 시료를 제조하여 PET의 결정화 거동, 기계적 성질 및 열역학적 성질을 연구하였다. Bulk 시료의 경우 카본 블랙 충전량이 증가함에 따라 결정화도, 결정화 속도 및 유리 전이온도는 상승하였으나 용융온도는 변동이 없었다. Filament 시료의 경우 melange 효과를 갖는 yarn을 제조할때, 카본블랙 충전량이 증가하면 유리전이 온도는 상승하였으나 용융온도, 특히 결정화도에는 차이가 없었는데, 이것은 바로 thunderbolt 현상에 기인하는 것이었다. 또한 filament 시료중 카본블랙함량이 증가함에 따라 신도는 증가한 반면, 강도, Young's modulus, yield point stress 및 initial tensile load는 감소하였다. 나아가서 카본블랙 충전량에 따른 섬유 질감성도 조사되었다.

Abstract : The bulk poly(ethylene terephthalate) (PET) and the filament PET samples filled with different amounts of carbon black and constant amounts of TiO_2 were prepared in order to investigate the crystallization behavior, mechanical properties and thermal properties of PET. For the bulk sample, as carbon black content in PET increases, crystallinity, crystallization rate and glass transition temperature increased, whereas melting point temperature remained constant. The filament in melange yarn with higher concentration of carbon black showed higher glass transition temperature than those with lower concentration of carbon black. However, there were no change in melting point temperature and particularly in crystallinity, which might be attributed to the thunderbolt phenomenon. Increase of carbon black content in filament also resulted in increase of elongation and decrease of tenacity, apparent Young's modulus, yield point stress and initial tensile load. Furthermore the variation of yarn toughness with carbon black content was also investigated:-

서 론

Poly(ethylene terephthalate) (이하 PET) 섬유는 범용 의류용 합성섬유이나, 흡수성이 좋지 못하고 가공시 정전기를 발생시키며,¹ 특히 염색성이 좋지 못한 단점을 갖고 있다. 따라서 PET의 개질²⁻⁷이나 PET에 충전제를 충전시켜 PET의 성질을 개선하기 위한 연구가 진행되어 왔다.

Dope dyed yarn(이하 DDY)은 선명한 색도, 양호한 대전 방지효과, 우수한 일광견뢰도, 뛰어난 세탁견뢰도등의 장점을 갖고 있어 제품으로 현재 실용화 되어 있으나, 충전에 의한 섬유의 물성변화에 관한 연구가 결여되어 있는 실정이다.

PET의 결정화 거동에 관한 연구로서 Przygocki 등⁸은 순수한 PET에 TiO₂, CaO, MgO, BaSO₄, SiO₂, Al₂O₃등이 충전된 PET의 결정화에 관하여 연구하였으며, 이와같은 충전제는 heterogeneous nucleation을 일으키며, 최종 결정화도는 충전제 농도에 영향을 받는다고 보고하였다. 또한 Ibbotson 등⁹은 서로 다른 충전제가 충전된 PET의 결정화 거동을 연구한 결과, 대부분의 첨가제는 결정화 속도의 증가와 초기 결정화 온도의 저하를 초래한다고 보고하였다.

더우기 유리전이온도(이하 Tg)에 미치는 충전제의 효과에 관한 Howard 등¹⁰의 보고에 의하면, 충전제가 고분자 기질에 흡착되면 고분자의 chain segment의 운동을 제한시켜 Tg가 높아지며, Tg가 높아지는 정도는 고분자와 충전제의 상호작용이 클수록 크다는 것을 실험적으로 증명한 바 있다. 또 epoxy수지에 입자크기가 서로 다른 충전제를 넣은 실험에서 Pinheiro 등¹¹은 같은 충전제라 할지라도 입자크기가 작을수록 그들 사이의 거리는 가까워져 결합력이 커지기 때문에 고분자 chain segment의 운동을 방해하여 Tg가 더욱 증가한다고 보고하였으며, 이와같이 부정형 영역의 분자쇄의 열운동에 관계된 동력학적인 특성에 관하여 Thomson,¹² 石川,¹³ 高柳,¹⁴⁻¹⁷ Word 등¹⁸⁻²⁰의 보고가 있다.

이상과 같이 PET의 결정화 거동과 filled PET의 열역학적인 연구 및 기계적 성질에 관한 일련의 보고가 있으나, carbon black을 충전제로 사용하였을 때, 이 충전제가 PET의 결정화 거동에 미치는 영향은 아직 연구된 바 없으며, 특히 filled PET를 filament로 제조하였을 때 filament의 결정화 거동 및 기계적인 물성에 관하여 연구 검토된 바가 또한 없는 실정이다.

본 연구는 carbon black을 충전제로 첨가하였을 때, PET의 결정화 거동과 특히 filament系의 제조과정 중에서 PET의 구조 및 물성에 미치는 영향등에 관하여 검토하였다.

실 험

원 료 : Semi-dull PET는 제일합섬사의 섬유 grade로서 고유점도는 0.65dl/g, 점도평균분자량은 20,000g/mol, TiO₂함량이 0.45wt%인 PET를 사용하였으며, carbon black master batch는 대일본인쇄잉크사의 섬유 grade로서 고유점도는 0.65 dl/g, 점도평균분자량은 20,000g/mol인 PET에 furnace carbon black(평균입도 : 20~30 μ)이 20wt%인 master batch를 사용하였다.

시료 제조 : 건조된 carbon black master batch와 semi-dull PET를 Fig. 1과 같은 방사장치를 이용하여 일정비율로 압출기내에 공급하였고, 이때 압출기 온도는 280~290℃로 설정하였으며, 혼합용융된 polymer는 spin pack으로 보내지는데 spin pack을 통과하기 직전인 A점에서 채취한 것을 bulk PET시료라 하였고, 또, A점을 지나 spin pack에서 이물질이 제거된 다음 spinneret (0.3mm×0.6mm×48 holes)를 통해서 방사한후 정제된 공기(20℃, 상대습도 65%)로 냉각하면서, finishing oil을 부착시켜 3,133m/min로 권취한 것을 filament PET 시료라 하였다.

한편, DDY를 제조 할 경우, pigment 농도가 1.5wt%를 넘지 않기 때문에 본 연구에서, 시료의 carbon black농도가 0, 0.7, 1.0, 2.0wt%가 되도록

제조하였고, 통상의 DDY는 carbon black을 1.0wt% 함유하기 때문에 1.0wt%의 carbon black이 함유된 bulk-PET-1.0wt%의 시료에 대하여 집중적으로 연구하였다.

또한 semi-dull PET를 용매 O-chlorophenol에 용해시켜 만든 5.0wt%의 용액을 millipore filter paper(1m μ)를 사용하여 TiO₂를 완전히 제거한 후, MeOH로 순수한 PET만을 정제하였고 실온 감압하에 향량이 될때까지 건조하여 flake상의 Bulk-PET-pure 시료를 제조하였다.

열적 성질의 측정 : Du Pont사의 DSC model 1090 thermal analyzer를 사용하였으며, bulk PET 시료는 8mg을 취하여 실온에서 부터 280 $^{\circ}$ C까지 가열한 다음, 결정이 완전히 녹도록 280 $^{\circ}$ C에서 5분간 유지시킨후, -40 $^{\circ}$ C/min의 속도로 임의의 결정화 온도까지 냉각시켰다. 결정화온도에서 annealing 시켜 얻은 발열 peak로 부터 결정화 속도를 구하였다. 또한 filament PET 시료는 실온에서 10 $^{\circ}$ C/min의 속도로 280 $^{\circ}$ C까지 가열시키

면서 검토하였다.

기계적 성질의 측정 : Shimadzu사의 stress-strain tester, model S-100-C형의 autograph를 사용하였고, 21 $^{\circ}$ C, 상대습도 65%의 분위기하에서 cross head speed는 300mm/min로 하였으며 시료의 길이는 200mm이었다.

결과 및 고찰

Bulk 시료의 결정화 거동 : Fig. 2는 충전물이 제거된 bulk PET(Bulk-PET-pure) 및 TiO₂만 함유한 semi-dull bulk PET(Bulk-PET-white), 0.7wt%의 carbon black을 함유한 semi-dull bulk PET(Bulk-PET-0.7%), 1.0-wt%의 carbon black을 함유한 semi-dull bulk PET(Bulk-PET-1.0%), 2.0wt%의 carbon black을 함유한 semi-dull bulk PET(Bulk-PET-2.0%)등의 시료를 결정화온도 225 $^{\circ}$ C에서 등온 결정화 시켰을때, 시간에 따른 결정화도를 plot한 것으로 임의의 시간(t)에서의 결정화도(X_t)는 다음식(1)을 사용하여 얻었다.

$$X_t = \int_0^t (dH/dt) dt / \int_0^{\infty} (dH/dt) dt \quad (1)$$

여기서 분자는 zero시간부터 임의의 시간까지

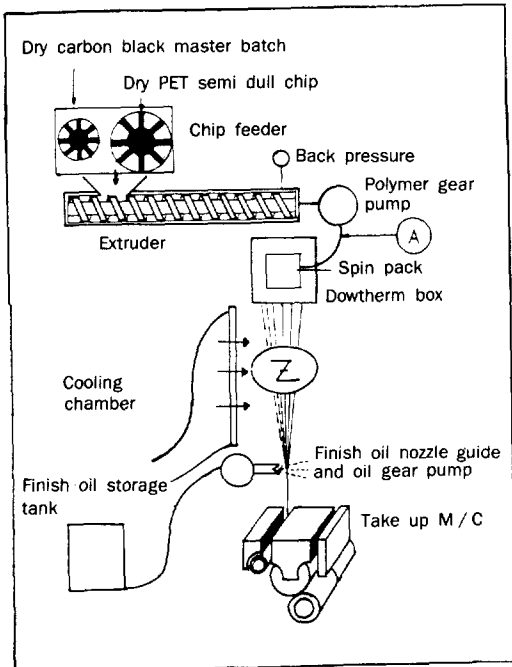


Fig. 1. Schematic diagram of melt spinning process.

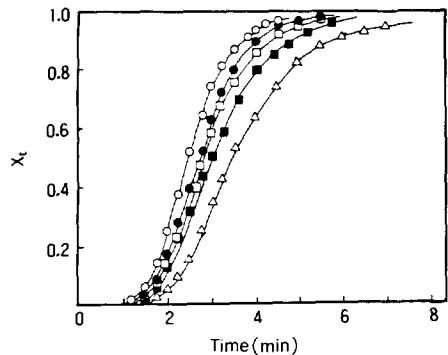


Fig. 2. Crystallinity as a function of time for Bulk-PET-pure(Δ), Bulk-PET-white(\blacksquare), Bulk-PET-0.7%(\square), Bulk-PET-1.0%(\bullet) and Bulk-PET-2.0% carbon black(\circ), respectively. Crystallization temperature(T_c): 225 $^{\circ}$ C.

의 발열 peak면적이며, 분모는 발열 peak의 전체 면적이다.

Fig. 2에서 도시된 각 curve의 직선 부분의 slope로부터 결정화 속도(conversion fraction / min : Vc)를 구하고, 결정이 $\frac{1}{2}$ 형성되는데 걸리는 시간, 즉 half crystallization time($t_{0.5}$)을 구하여 그 값을 Table 1에 나타내었다.

각 시료는 Avrami equ., 식(2)를 잘 만족시켰으며, Avrami index(n) 값을 또한 Table 1에 수록하였다.

$$\log[-\ln(1-Xt)] = \log K + n \log t \quad (2)$$

식(2)로부터 결정화 속도상수(K)를 구할 수 있으나, K, n 및 $t_{0.5}$ 사이에는 식(3)과 같은 관계가 성립하므로 본 연구에서 결정화 속도상수는 식(3)을 이용하여 구하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

$$K = 2.303 \log 2 / t_{0.5}^n \quad (3)$$

Table 1로부터 충전제 농도가 증가하면 결정화 속도상수가 증가하며, half crystallization time이 감소함을 알 수 있다. 한편 등은 결정화 온도에서 결정이 일어나는데 걸리는 시간으로 정의되는 induction time(τ_1)이 순수한 PET시료보다 충전제가 함유된 시료에 있어서 짧아지고 있는

Table 1. Values of the Induction Time(τ_1), Half-Crystallization Time($t_{0.5}$), Overall Crystallization Kinetic Rate Constant(K) and Avrami Index(n) Crystallized at 225°C for Bulk-PET-pure, Bulk-PET-white, Bulk-PET-0.7%, Bulk-PET-1.0% and Bulk-PET-2.0% Carbon Black

System	τ_1 (min)	$t_{0.5}$ (min)	K (min ⁻ⁿ) ×10 ²	n
Bulk-PET-pure	1.6	3.4	0.6	3.9
Bulk-PET-white	1.4	3.0	1.3	3.6
Bulk-PET-0.7%	1.1	2.8	2.2	3.4
Bulk-PET-1.0%	1.1	2.7	3.6	3.0
Bulk-PET-2.0%	1.0	2.24	6.9	2.6

것으로 미루어 보아, TiO₂와 carbon black이 nucleation agent로서 작용하고 있음을 알 수 있으나, 0.7~2wt%의 범위내에서 carbon black의 함량변화가 τ_1 에 있어서 큰 영향을 미치지 못함을 또한 알 수 있다(Table 1 참조).

Carbon black함량이 서로 다른 bulk시료를 등은 결정화 시키고 실온까지 냉각시킨 다음, 10°C/min의 승온속도로 가열할 때 측정된 유리전이온도(Tg), 용융온도(Tm), overall crystallinity index(Xc)등에 미치는 영향에 관하여 고찰하여 그 결과를 Table 2에 수록하였다. 여기서 overall crystallinity index의 기준치는 순수한 PET가 100%의 결정상태일 때의 apparent enthalpy로 120 J/g^{21,22}의 문헌치를 사용하였다.

Table 2에서 보면 carbon black함량이 증가할수록 Tg가 상승하고 있으며, 이것은 Howard의 보고¹⁰와 같이 충전제가 고분자 chain segment의 운동을 제한시킨 결과라 생각된다. 또 용융온도는 모든 시료에 있어서 거의 변화가 없는 것으로 미루어, 각 시료의 결정크기에 차이가 없음을 알 수 있고, 또 carbon black함량 증가에 따른 overall crystallinity index의 증가는 carbon black이 PET의 결정화 과정중에 nucleation agent로서 작용함을 시사하는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 Bulk-PET-1.0%의 시료를 215, 225, 230 및 235°C에서 등은 결정화 시켰을 때 시간(t)에 따른 결정화도(Xt)를 나타낸 그림이다. 전

Table 2. Values of the Glass Transition Temperature (Tg), Melting Point (Tm), and Overall Crystallinity Index(Xc) for Reheated Samples of Bulk-PET-pure, Bulk-PET-white, Bulk-PET-0.7%, Bulk-PET-1.0%, and Bulk-PET-2.0% Carbon Black

System	Tg(°C)	Tm(°C)	Xc(%)
Bulk-PET-pure	70.0	251.2	42.2
Bulk-PET-white	75.0	252.1	43.5
Bulk-PET-0.7%	75.0	252.3	45.6
Bulk-PET-1.0%	76.0	252.6	45.7
Bulk-PET-2.0%	77.0	252.6	46.6

술한 바와 같이 Avrami plot로 부터 구한 Avrami index(n)와 Fig. 3에서 구한 half crystallization time($t_{0.5}$), 결정화 속도상수(K)등을 수록한 Table 3에서 고찰해 보면, 결정화온도가 낮아짐에 따라서 결정화 속도상수가 증가하며, half crystallization time($t_{0.5}$)은 짧아지고, induction time(τ_1)도 점차 단축됨을 알 수 있다.

Filament 시료의 결정화 거동 : Carbon black 함량이 서로 다른 Filament-PET-white와 Filament-PET-0.7%, Filament-PET-1.0%, Filament-PET-2.0%의 시료에 대해서 DSC로 실온에서 280℃까지 승온속도 10℃/min로 scanning하여 얻은 DSC thermogram curve로 부터 filament시료의 유리전이온도, 용융온도, overall crystallinity index를

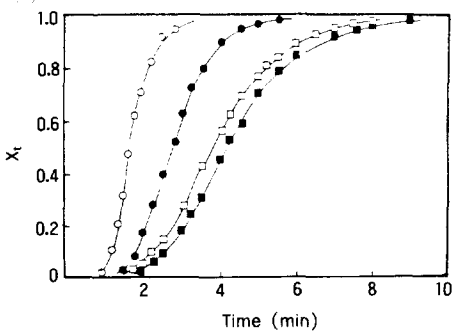


Fig. 3. Crystallinity as a function of time for Bulk-PET-1.0% at various crystallization temperature; 215℃(○), 225℃(●), 230℃(□), 235℃(■).

Table 3. Values of the Induction Time (τ_1), Half-Crystallization Time ($t_{0.5}$), Overall Crystallization Kinetic Rate Constant(K) and Avrami Index(n), Crystallized at Various Isothermal Crystallization Temperature (I. C. T) for Bulk-PET-1.0% Carbon Black

System	τ_1 (min)	$t_{0.5}$ (min)	K(min ⁻ⁿ) × 10 ²	n
I. C. T.-215	0.6	1.8	11.5	3.05
I. C. T.-225	1.0	2.7	3.6	2.98
I. C. T.-230	1.2	3.8	1.8	2.74
I. C. T.-235	1.5	4.15	0.9	3.05

구하여 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 보면 filament내에 carbon black 농도가 증가할수록 유리전이온도가 높아짐을 알 수 있는데, 이것은 cooling zone에서 carbon black 함량이 증가할수록 고화가 더 빨리 촉진됨을 의미한다. 한편 용융온도에 있어서는 시료들 간에 거의 변화가 없는 것으로 보아 filament내의 결정크기는 carbon black의 농도에 관계없이 대등함을 알 수 있다.

그러나 overall crystallinity index는 각각의 filament시료에 있어 변화가 없었으며, 이것은 앞의 bulk시료에서 고찰한 것과 상이한 사실로 filament의 냉각이 bulk시료와 다른데 기인하는 것으로 해석된다. 즉 carbon black의 함량이 적은 시료일수록 낮은 유리전이온도를 가지며, 따라서 carbon black의 함량이 낮을수록 cooling zone에서 고화가 늦게 시작되어 연신점이 take-up 장치 방향으로 이동되고, 이것은 동일한 연신 속도에서 연신시간이 길어짐을 의미하게 된다. 이에 따라 carbon black의 함량이 적은 filament 시료일수록 높은 배향도를 갖게 되며, carbon black의 함량이 적은 시료이라도 배향에 의한 총 결정화도가 촉진되어, filament의 시료에 있어서는 overall crystallinity index가 bulk시료와 달리 carbon black함량에 따라서 비례하지 않는 것으로 설명된다.

그러므로 melange yarn (한 spinneret의 48hole을 일정비율로 나누워서 방사한후 한번에 권취하는 yarn으로써 최대의 혼사 효과를 가진다)은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 carbon black이 들어

Table 4. Values of the Glass Transition Temperature (T_g), Melting Point (T_m) and Overall Crystallinity Index(X_c) for Filament Samples Determined by DSC

System	T_g (℃)	T_m (℃)	X_c (%)
Filament-PET-white	65	252.3	38.8
Filament-PET-0.7%	67	252.5	38.4
Filament-PET-1.0%	68	252.4	38.0
Filament-PET-2.0%	70	252.4	36.8

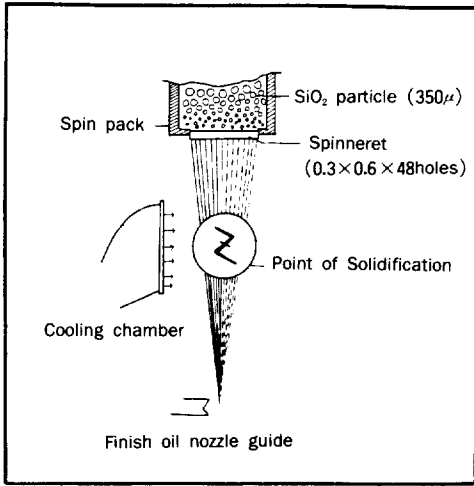


Fig. 4. Thunderbolt phenomenon in the spinning process of melange yarn.

간 filament에선 고화점이 상단에 있게 되고, carbon black이 들어가지 않는 filament에선 고화점이 하단에 있게 되어, 그 filament들의 necking point를 연결하면 마치 Z자 모양의 번개모습과 같은 현상을 나타내게 되므로, 본 연구에서는 이것을 특별히 thunderbolt 현상으로 명명하였으며, 지금까지 이와같은 현상에 관하여 연구된 실적이 없는 바이다.

Filament 시료의 기계적 성질 : Fig. 5는 carbon black함량이 서로 다른 filament 시료에 대한 tenacity와 elongation을 나타낸 그림이다. 처음 unit filament가 끊어지는 점을 peak점이라 했으며, 그 peak점의 강신도 값을 그 filament시료의 강도 및 신도로 선정하였다. 48 unit filament로 구성되어 있는 250denier의 filament 시료는 균일한 break point를 가지는 것이 이상적이라 할 수 있으나, 실제로 unit filament간에 차이가 있다.

Fig. 5를 보면 carbon black의 함량이 증가할수록 tenacity는 감소하였는데, 이것은 충전된 carbon black이 고분자간의 interfacial interaction을 약화시킨 결과로 설명된다.^{23,24} 또한 carbon black 함량이 증가할수록 elongation이 증가한 것은 carbon black을 포함한 시료가 thunderbolt 현상에 의해

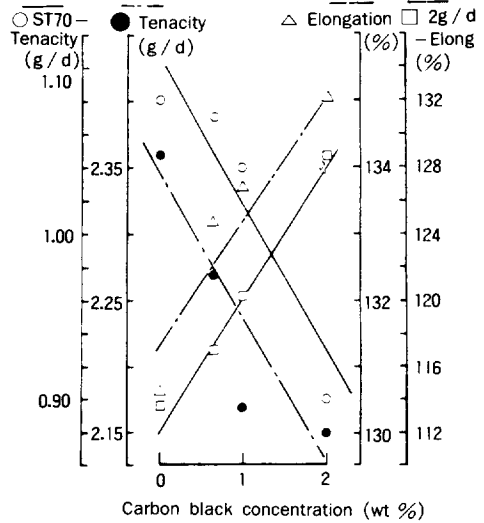


Fig. 5. Influence of carbon black contents on the tenacity and elongation for PET filaments containing carbon black (0%, 0.7%, 1.0%, 2.0%), respectively : ○ : ST70-tenacity (g/d) at 170% elongation, ● : tenacity (g/d) at break, △ : elongation (%) at break, □ : 2g/d Elongation (%) at 2g/d load.

서 낮은 배향도를 갖기 때문에 stress-strain tester에 의해 연신될 때, 더 많은 잔류신도의 효과가 나타나기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5의 ST₇₀-Tenacity는 20cm의 시편이 170% 연신되었을 때 tenacity(g/d)값을 표시하는 것이며, 2g/d-Elongation은 2g/d의 tenacity를 가질 때의 elongation(%)값을 나타낸 수치로 연신공정(drawing-texturing process)에서 필요한 자료이다.

Fig. 6은 carbon black함량이 서로 다른 filament 시료에 대하여 yield point stress와 initial tensile load, apparent Young's modulus를 나타낸 그림으로 carbon black함량이 증가할수록 yield point stress와 initial tensile load, apparent Young's modulus가 감소함을 보였다. 이것은 carbon black 함량이 높은 filament가 thunderbolt현상에 의해 고화가 촉진되었고, 그만큼 배향이 낮게 되었으며, 그에 상응하는 정도로 연화되었음을 의미

카본블랙이 충전된 PET의 등온결정화 거동과 기계적성질

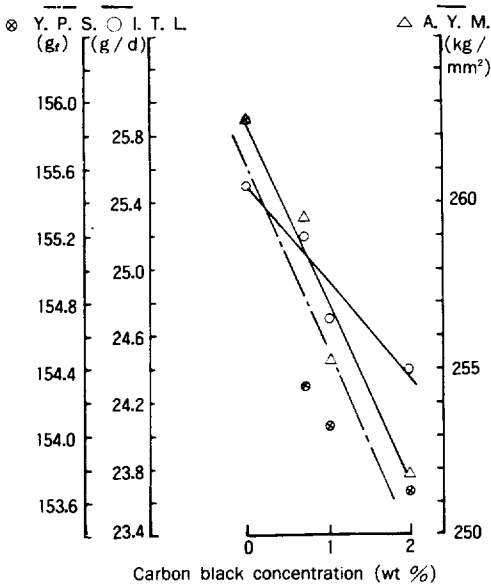


Fig. 6. Variation of mechanical properties of PET filament as a function of carbon black content : \otimes : yield point stress (Y. P. S : gr), \circ : initial tensile load (I. T. L : g / d), \triangle : apparent Young's modulus (A. Y. M : Kg / mm²).

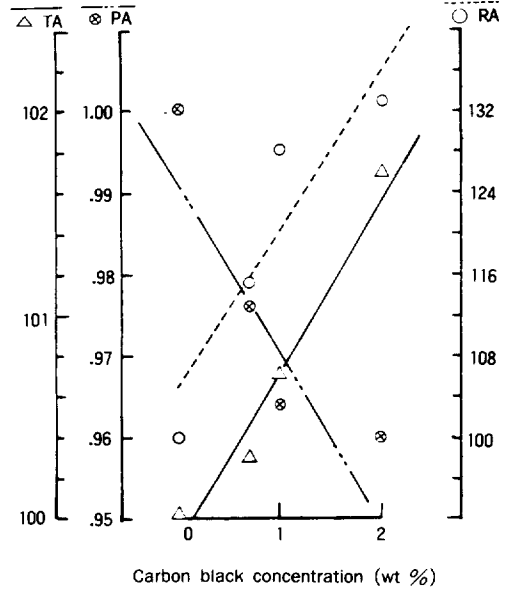


Fig. 7. Effect of carbon black concentration on toughness of PET filament : \triangle : total area, \otimes : peak area, \circ : residual area.

하는 것으로 해석된다.^{24~26}

Carbon black의 함량에 따른 filament시료의 질감성을 조사하기 위하여 stress-strain curve의 면적을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. filament시료의 질감성은 total area, peak area, residual area로 나누어 조사하였으며, peak area는 각 시료에 있어 48multifilament중에서 처음으로 unit filament의 사절이 시작되는 점까지의 면적을 Filament-PET-white 시료를 기준하여 그 비로 나타내었고, total area는 48multifilament가 모두 끊어질 때까지의 면적을 Filament-PET-white 시료를 기준하여 그 비로 나타내었다. 또 residual area는 처음의 unit filament가 사절이 시작되어 마지막 unit filament가 모두 끊어질 때까지의 면적을 Filament-PET-white시료를 기준하여 그 비로 나타내었다.

Fig. 7에서 보면 carbon black의 함량이 증가할수록 peak area는 감소하였는데, 이것은 carbon

black의 함량이 높아질수록 unit filament의 사절이 심하고 방사성(spinning productivity)이 저하됨을 의미하는 것으로 해석된다. 그러나 residual area는 상당히 급증하였으며, 이것은 충전함량이 높아질수록 압출용융시 효율적인 혼합이 이루어지지 못하여 unit filament간 심한 물성차이를 보이고 있는 것으로 만약 효율적인 blend 기술이 개발될 경우, 더 양호한 품질을 갖는 filament를 얻을 수 있을 것으로 설명된다. 또 total area에 있어서도 미세하게 증가하고 있는데, 이것은 충전함량이 증가할수록 충분한 용융 혼합을 한다면 방사성도 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

결론

일정량의 TiO₂를 함유하는 PET에 carbon black의 충전량을 변화시켜 bulk시료 및 filament시료를 제조하였으며, bulk시료에 대해서는 결정화 거동을, filament시료에 대해서는 열역학적 성질 및 기계적 성질을 조사하였다.

Bulk시료에 있어서는 carbon black 함량이 증가할수록 결정화 속도, 유리전이온도, overall crystallinity index는 상승하였으나 용융온도는 변화가 없었으며, filament시료에 있어서는 carbon black의 함량이 증가할수록 elongation은 증가하였으나, tenacity, yield point stress, initial tensile load, apparent Young's modulus 및 peak toughness는 감소하였다. 특히 melange효과를 가지는 yarn을 제조할 경우 carbon black이 충전된 filament는 충전이 안된 filament에 비해서 유리전이온도가 상승하였으나, 용융온도는 일정하였으며 overall crystallinity index는 변동이 없었는데, 이것은 곧 thunderbolt 현상에 기인된 것이었다.

참 고 문 헌

1. 정기현, "플라스틱 이론과 실제", 6판, p92, 보진제, 1984.
2. D. Coleman, *Brit. Patent*, 682,866(1952).
3. O. B. Edgar and R. Hill, *J. Polym. Sci.*, **8**, 1(1952).
4. W. H. Charch and J. C. Shivers, *Text. Res. J.*, **29**, 536(1959).
5. D. Coleman, *J. Polym. Sci.*, **14**, 15(1954).
6. J. C. Shivers, *U. S. Patent*, 3,023,192(1962).
7. E. Leibnitz, G. Reinisch, and U. Faserforsch, *Textiltech*, **21**, 416(1970).
8. W. Przygocki and A. Wlochowicz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2683(1975).
9. C. Ibbotson and R. P. Sheldon, *Brit. Polym. J.*, **11**, 146(1979).
10. G. J. Howard and R. A. Shanks, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3099(1981).
11. F. H. Pinherio and H. M. Rosenberg, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 217(1980).
12. A. B. Tompson, D. W. Woods, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1383(1956).
13. 石川, 白村, 工化誌, **63**, 1516(1960).
14. 高柳, 高分子, **10**, 289(1961).
15. 高柳, 工化誌, **63**, 1492(1960).
16. 高柳, 材料試験, **10**, 418(1961).
17. 高柳, 材料試験, **8**, 330(1959).
18. R. Land, R. E. Richards, and I. M. Words, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 25(1959).
19. I. M. Words, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 648(1960).
20. J. Bisteman, R. E. Richards, and I. M. Words, *Polymer*, **1**, 63(1960).
21. P. C. Vilanova, S. M. Ribas, and G. M. Guzman, *Polymer*, **26**, 423(1985).
22. R. C. Roberts, *Polymer*, **10**, 113(1969).
23. L. E. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 97(1966).
24. L. Nilolais and M. Narkis, *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 194(1971).
25. L. E. Nielsen, *Appl. Polym. Symp.*, **12**, 249(1969).
26. Y. Diament and M. Folman, *Polymer*, **21**, 1079(1980).