

# 금속 및 인 화합물을 함유한 Poly(ethyleneterephthalate)의 결정화 거동에 관한 연구

김환철<sup>†</sup> · 이혜수 · 김학용 · 박병기 · 이방원

전북대학교 공과대학 섬유공학과

(1998년 7월 18일 접수)

## Crystallization Behaviour for Poly(ethyleneterephthalate) Containing Metal and Phosphorous Compounds

Hwan Chul Kim<sup>†</sup>, Haesu Lee, Hak Yong Kim, Pyong Ki Pak, and Bang One Lee

Department of Textile Engineering, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

<sup>†</sup>e-mail : hckim@moak.chonbuk.ac.kr

(Received July 18, 1998)

요약: 인과 금속 화합물을 PET 중합 공정에서 첨가하여 이 화합물들이 PET의 결정화 거동에 어떠한 영향을 미치는지 확인하였다. 비등은 결정화 거동을 측정하기 위하여 DSC를 이용하였고 Ozawa 식에 의하여 그 결과를 해석하였다. 인과 금속 화합물이 증가함에 따라 무정형 고분자의 온도를 상승시켜 구한 가열 결정화 온도( $T_{ch}$ )는 감소하였고, 용융물을 냉각시키면서 구한 냉각 결정화 온도( $T_{cc}$ )는 증가하였다. Ozawa 식의 지수  $n$ 은 1.1-3.9의 범위에서 변화되었는데, 이 값이 정수 값이 되지 않은 이유는 결정화 과정에서 핵의 생성이 heterogeneous하기 때문이다.

ABSTRACT: The effect of trimethylphosphate (TMP) and calciumacetate (CA) as a nucleating agent on the crystallization of PET was studied by means of nonisothermal crystallization kinetic analysis. TMP and CA were added at the stage of polycondensation reaction. Nonisothermal crystallization thermograms obtained by differential scanning calorimetry (DSC) were analyzed based on the Ozawa equation. Thermal studies clearly showed that the addition of TMP and CA resulted in decreasing the crystallization temperature obtained on heating scan from the glassy state and increasing the crystallization temperature obtained on cooling scan from the melt. The values of the Ozawa exponent  $n$  varied in the range of 1.1 to 3.9; non-integer values are indicative of heterogeneous thermal nucleation in the crystallization procedure.

Keywords: poly(ethyleneterephthalate), crystallization, nucleating agent, Ozawa, kinetics.

### 서 론

결정성 고분자 물질에서의 결정학적 연구는 결정 구조의 판별에 중요한 단서를 제시해 준다. 고분자의 결정화 거동은 매우 복잡한 물리적 상태 변화로서, 고분자의 결정화는 그 방법에 따라서 형성되는 구조가 현저하게 달라진다. 이러한 다양한 구조는 열역학적 특성 및 용융 거동과 밀접한 관계가 있으며 분자

량과 분자량 분포에도 영향을 주게 된다. 따라서, 결정 구조 형성에 관한 예측을 통해 고분자의 기계적, 물리적 성질의 조절이 가능하다. 즉, 결정성 고분자의 물성은 결정성과 무정형상이 갖는 물리적 성질들이 상호 작용하여 나타나는 결과이며, 중합이나 가공 후 얻어지는 결정 형태학 (crystal morphology)에 의해 큰 영향을 받는다.<sup>1-3</sup>

고분자의 결정화도는 일반적으로 30-90% 범위로

서 그 결정이 완결된 상태로 존재하기는 어렵다. 그 이유는 엉켜있는 용융체로부터 질서있게 사슬들이 배열되는 것이 어렵고 결정 단위의 계면 에너지가 상당히 높기 때문이다. 결정성 고분자의 예로서 유연성이 있는 폴리에틸렌인 경우는 1차 결정화도가 70%인데 반해, 페닐기의 도입으로 강직성을 갖는 poly(ethyleneterephthalate) (PET)의 경우는 1차 결정화도가 25-29% 정도이다.<sup>4</sup> 이러한 결정화도 차이는 결정화 속도의 차이로 이해될 수 있다.

폴리에틸렌과 같이 결정화 속도가 빠른 고분자 물질은 용력 수준에 따라 결정체의 배향 상태가 달라지므로 구조에 따른 기계적 변화가 크다. 이에 반해 PET는 유리전이온도가 높고 결정화 속도가 느리기 때문에 구조 제어가 용이하여 상온에서 무정형인 섬유나 필름의 제조가 가능하나, 사출 성형과 같은 고분자 공정의 적용에는 느린 결정화 속도가 난점으로 작용한다.<sup>5-7</sup>

고분자의 결정화 과정은 핵 형성 과정과 결정의 성장 과정으로 이뤄지며, 이 두 과정의 상대적 속도에 따라 결정성 물질의 최종 형태가 결정된다. 일반적으로 고분자의 결정화는 기핵 과정에 의해 지배된다고 보고되고 있다.<sup>8</sup>

기핵제는 고분자 결정화에 있어서 불균일 핵으로 작용하여 핵 형성에 수반되는 표면 자유에너지를 낮추어 핵 형성을 가속화시킨다.<sup>9</sup> 그러므로, 기핵제를 사용하게 되면 결정화 속도가 빨라지고 미세한 구멍이 많이 유도되어 성형성의 개선과 함께 강성 등과 같은 물리적 특성이 우수하게 된다. 이와 같이 기핵제와 고분자간의 상호관계는 결정화 거동이나 구조적 특징과 관련지을 수 있는 여러 특성의 변화에 중요한 역할을 한다. 특히, 기핵제의 온도에 의한 영향은 결정화 거동에서 중요하게 작용하므로 결정화 거동에서 기핵제의 효과는 온도의 요소를 고려한 결정화 속도론적 해석이 요구된다.<sup>10</sup>

기핵제는 고분자의 용점 이상에서 녹지 않고 고분자 내에 미세하게 분산될 수 있어야 하며 그 고분자와 유사한 결정구조를 갖는 물질이어 한다. 일반적인 기핵제로서 용융온도가 높은 무기 광물질, 유기산 알칼리 금속 염 등이 있다.<sup>11</sup>

본 연구에서는 심색성 PET를 만들기 위해 첨가한 trimethylphosphate (TMP)와 calciumacetate (CA)

가 결정화 거동에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보았다. TMP와 CA는 중합 과정에서 알칼리 가용성 입자를 형성하며, 실로 만들어진 후에 알칼리 감량을 하면 이 가용성 입자가 떨어져 나오기 때문에 표면에 요철을 형성시키기 위해 투입된다.<sup>12</sup> 본고에서는 요철의 크기와 개수를 결정하는 TMP/CA의 비율 변화에 따른 결정화 거동 변화를 알아보고자 한다.

## 실 험

시 료. 본 연구에 사용한 PET 올리고머는 중합도가 약 9정도인 (주)삼양사 제품을 사용하였다. 인 화합물은 Junsei Chemical사의 trimethylphosphate (TMP)를, 금속 화합물은 Shinyo Purge Chemical사 제품인 calciumacetate (CA)를 사용하였다. 인과 금속 화합물 용매로 사용된 에틸렌글리콜(ethyleneglycol (EG))은 Shinyo Purge Chemical사, 중합 촉매인 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (antimonytrioxide)는 Junsei Chemical사의 시약 급을 사용하였다.

중축합 반응. Table 1과 같이 TMP와 CA를 함량별로 중합하여 인과 금속 화합물이 첨가된 PET를 제조하였다. CA와 TMP의 함량 변화에 따른 PET의 결정화 거동을 비교하기 위해서 PET 반복 단위에 대한 TMP의 조성비를 0.4, 1, 2, 4 몰%로 변화시켰으며, CA에 대한 TMP의 몰 비를 0.5, 2, 4로 변화시켜 실험하였다.

PET의 중축합 반응을 위하여 PET 올리고머와

Table 1. Identification of Samples

sample code	TMP/PET repeating unit (mole%)	CA/TMP mole ratio
A1	0.4	0.5
A2	0.4	2
A3	0.4	4
B1	1	0.5
B2	1	2
B3	1	4
C1	2	0.5
C2	2	2
C3	2	4
D1	4	0.5
D2	4	2
D3	4	4

TMP, CA를 Table 1과 같은 몰 비로 혼합하고, 촉매  $Sb_2O_3$ 의 농도는 PET 반복 단위에 대하여  $2.0 \times 10^{-4}$  mole을 기준으로 첨가하였다. 반응은 반응기 온도가 250 °C에 도달하면 교반과 진공을 동시에 걸어 주어 시작하였다. 교반 속도는 180 rpm으로 일정하게 유지시키고 반응기 온도 증가와 동시에 진공을 가하면서 반응시키며, 부산물로 생성되는 에틸렌글리콜은 냉각기로 응축시켰다. 이때 진공도는 단계적으로 조절하여 최종 진공도를 1 mmHg로 유지하고 2.5시간 동안 반응시킨 후 최종 단계에서 중합도를 올리기 위해 290 °C, 0.5시간 동안 반응을 진행시켰다.

**결정화 거동 분석.** 비등은 결정화 거동은 시차 주사 열량기 (differential scanning calorimeter: DSC, TA 2010)를 이용하여 조사 분석하였다. 샘플은  $9 \pm 0.5$  mg 범위에서 알루미늄 시료 팬에 담아 밀봉한 후 질소 분위기 하에서 300 °C까지 승온시켜 완전 무정형 상태로 유지시키기 위해 5분 동안 300 °C로 유지한 후 냉각 속도를 5, 10, 15, 20 °C/min로 변화시켜 비등은 결정화 거동을 알아보았다.

또한 10 °C/min의 속도로 25 °C에서 300 °C까지 승온시킨 후 액화 질소를 이용하여 급냉시켜서 무정형 상태로 제조한 시료를 10 °C/min의 속도로 25 °C에서 300 °C까지 승온하여 유리전이온도 ( $T_g$ ), 가열시 결정화 온도 ( $T_{ch}$ ), 용융 온도 ( $T_m$ ) 등을 측정하였다. 냉각시 결정화 온도 ( $T_{cc}$ )는 300 °C에서 5분 동안 유지한 후에 5 °C/min으로 냉각시켜 측정하였다.

### 결과 및 고찰

**결정화 거동.** 고분자 가공 중에 이루어지는 결정화는 냉각 속도와 결정화 속도의 두 요소에 영향을 받는다.<sup>13</sup> 일반적으로 고분자의 결정은 비등온적으로 형성되므로 기핵제에 의한 결정 형성 효과는 결정화 온도의 전 범위 내에서 비등온 결정화의 속도론적 해석에 의한 파악이 등온 결정화의 속도론적 해석보다 공정상태의 판단에 의한 고분자의 최종 제품의 물성 조절에 더욱 유용한 판단 근거를 제시해 줄 수 있을 것이다.

Fig. 1과 2는 Table 1의 조성에서 D type으로 중합 제조된 PET를 DSC를 이용하여 측정한 냉각시 결정화 온도  $T_{cc}$ 와 가열시 결정화 온도  $T_{ch}$ 를 각

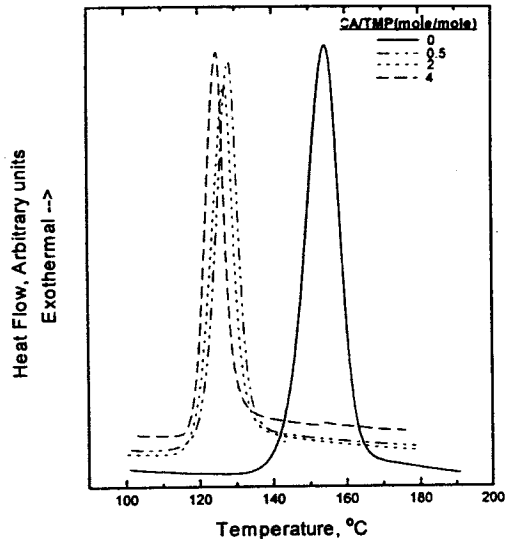


Figure 1. DSC crystallization exotherms during heating of the D type samples.

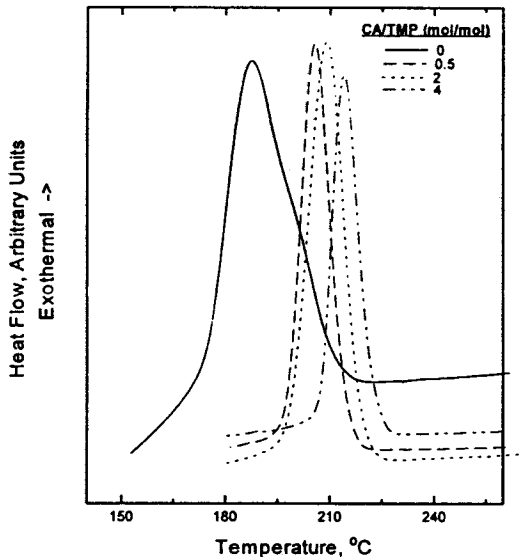


Figure 2. DSC crystallization exotherms during cooling of the D type sample.

각 나타내었다. 입자 형성제가 첨가된 경우가 그렇지 않은 경우에 비해 가열 시 결정화 온도가 감소하였고, 입자형성제가 첨가된 경우는 첨가량 증가에 따라 냉각 시 결정화 온도가 증가함을 보여주고 있다. 이는 첨가된 CA와 TMP가 기핵제로서 역할을 하여

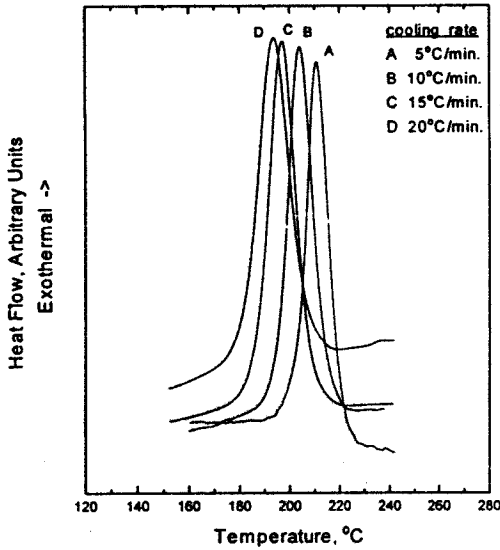


Figure 3. DSC crystallization exotherms of D1 obtained at different cooling rates.

결정화 속도를 증가시켰기 때문이다. 이 결과는 Legras 등의<sup>14</sup> 기핵제의 양과 결정화 온도에 관한 연구 내용 중 기핵제의 양이 증가할수록 결정화 속도의 증가에 따라  $T_{ch}$ 가 감소되고  $T_{\infty}$ 가 증가되는 결과와 일치한다. 이는 기핵제가 첨가되어 고분자 결정화 과정에서 nucleation site의 형성을 촉진하여 생성되는 핵의 밀도를 증가시키기 때문이다.

Fig. 3은 D1 시료에 대하여 냉각 속도를 5, 10, 15, 20 °C/min로 달리한 조건의 전형적인 비등온 결정화 거동을 나타낸 그림으로 냉각 속도의 증가는 냉각 시 결정화 온도를 저하시키게 된다. 이는 냉각 속도의 증가로 분자사슬의 유동성이 급격히 저하되기 때문으로 추측된다. Fig. 4는 Fig. 3의 냉각 속도별로 측정된 결정화 발열피크로부터 구한 결정화도의 변화를 나타낸 그래프이다. 이 그래프는 온도에 따른 냉각 속도 차이에서 오는 결정화 속도의 차이를 보여 주고 있다.

Ozawa는<sup>15</sup> 등온 결정화의 속도론적 해석을 제시하고 있는 Avrami 이론을 비등온 결정화에 확대 적용시켰다.

$$\ln\left[-\ln\left(1-\frac{X(T)}{X_{\infty}}\right)\right]=\ln[K(T)]+n\ln|\lambda^{-1}| \quad (1)$$

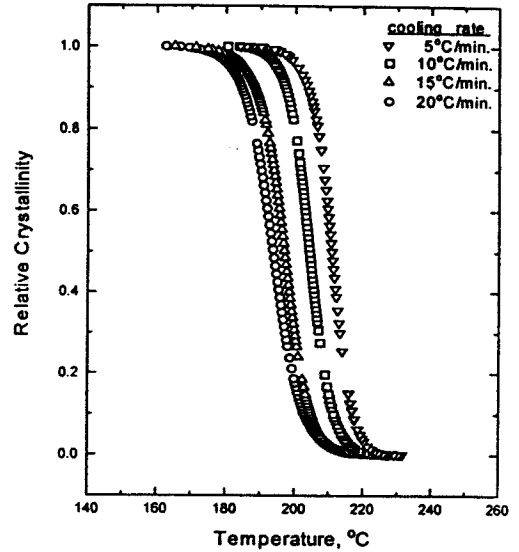


Figure 4. Plot of relative crystallization as a function of temperature for D1 at different cooling rates.

식 (1)에서  $\ln\left[-\ln\left(1-\frac{X(T)}{X_{\infty}}\right)\right]$ 을  $\ln|\lambda^{-1}|$ 에 대해 플롯을 하면 기울기와 절편으로부터  $n$ 과  $K(T)$ 를 구할 수 있다. 여기에서  $T$ 는 온도이고  $\lambda$ 는 냉각 속도이다.  $T_0$ 와  $T_{\infty}$ 는 각각 결정화가 시작되는 온도와 완결되는 온도를 나타낸다. 상대적 결정화도는 결정화 완료 시 1이 되고, 그 값은 0에서 1 사이의 값을 갖는다.  $X_{\infty}$ 는 결정화가 완결된 때 결정화도이고,  $X(T)$ 는 온도  $T$ 에서의 결정화도를 나타낸다.  $K(T)$ 는 온도  $T$ 에서 비등온 결정화의 냉각 속도이고,  $n$ 은 Ozawa 지수 (또는 Avrami 지수)이다.

측정된 상대적 결정화도로 Ozawa식을 이용한 비등온 결정화 거동을 해석하고자 하였다. Fig. 5는 D1 시료에 대해  $\ln\left[-\ln\left(1-\frac{X(T)}{X_{\infty}}\right)\right]$ 과  $\ln|\lambda^{-1}|$ 의 관계를 나타낸 그림으로, 일정 온도에서 냉각 속도별 상대적 결정화도를 계산하여 구하였다. 이 그래프의 직선성은 비등온적 결정화 거동에서의 Ozawa식의 적용에 대한 타당성을 제시해준다. 각 시료에 대한  $n$ 과  $K(T)$ 에 대한 데이터를 Table 2에 나타내었다.

결정화 속도는 열역학적 변수 값인  $n$ ,  $K$ 로 계산되는 반결정화 시간의 값으로 비교된다. 본 연구에서는 온도 의존적인 값  $n$ 이 자기 다른 경우에서 결정화 속도 상수 값을 이용한 결정화 속도의 비교를 위

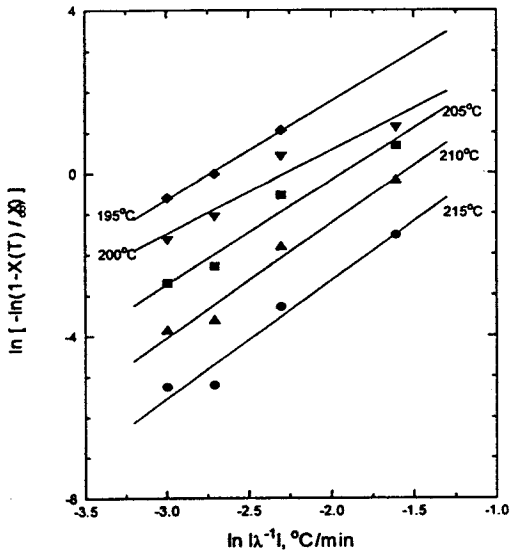


Figure 5. Plot of  $\ln\left[-\ln\left(1-\frac{X(T)}{X_\infty}\right)\right]$  vs.  $\ln|\lambda^{-1}|$  for the nonisothermal crystallization of D1 at different crystallization temperatures.

해 Galeski와 Kowalewski가<sup>16</sup> 제시한 결정화 속도 상수 값을 적용시켰다. 가장 일반적인 고분자의 결정화 현상은 heterogeneous thermal nucleation에 의해 핵 생성과 결정의 성장이 3차원적으로 이루어지는 것으로 알려져 있다.<sup>17,18</sup> 이 경우 Ozawa 지수 값은 3을 나타내므로 결정화 속도 상수 값을 다음의 식 (2)처럼 나타낼 수 있다.

$$K(T) = \frac{4}{3}\pi NG(T)^3 \approx K(T)^{\frac{3}{n}} \quad (2)$$

여기서  $N$ 은 단위 부피당 활성화된 핵의 수,  $G(T)$ 는 결정의 성장 속도를 의미한다. 식 (2)는 Galeski와 Kowalewski가<sup>16</sup> 제시한 결정화 속도 식이다. 계산된  $n$ ,  $K(T)$ ,  $K'(T)$ 는 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 Ozawa 지수  $n$ 은 1.1에서 3.9의 범위의 값을 보였다.  $n$ 의 값이 정수가 아닌 이유는 일반적으로는 결정화가 결정핵 밀도, 결정 성장 속도의 다양화, 2차 결정화, 복합적인 기핵과정으로 이루어지기 때문인데,<sup>16-18</sup> 본 실험에서도 CA과 TMP가 기핵제의 효과로서 고분자를 용융상태에서 냉각시킬 때 heterogeneous thermal nucleation에 의한 냉각 시 결정화 과정이 위와 같은 복잡성과 다양성에 의한 2

Table 2. Rate Constants and Ozawa Exponents at Various Crystallization Temperatures

sample	temp. (°C)	Ozawa exponent $n$	rate constant $K$	corrected rate constant $K'$
A1	215	2.4	1.60	1.80
	210	2.2	$1.20 \times 10$	$2.96 \times 10$
	205	2.2	$6.88 \times 10$	$3.20 \times 10^2$
	200	2.4	$1.89 \times 10^2$	$7.01 \times 10^2$
	195	3.3	$4.23 \times 10^3$	$1.98 \times 10^3$
	190	2.9	$2.63 \times 10^3$	$3.45 \times 10^3$
	185	3.4	$2.50 \times 10^4$	$7.60 \times 10^3$
B1	215	2.4	3.40	4.62
	210	2.3	$1.40 \times 10$	$3.10 \times 10$
	205	2.6	$8.60 \times 10$	$1.71 \times 10^2$
	200	2.3	$1.32 \times 10^2$	$5.83 \times 10^2$
	195	2.9	$1.53 \times 10^3$	$1.97 \times 10^3$
	190	2.7	$1.75 \times 10^3$	$4.01 \times 10^3$
	185	2.3	$1.28 \times 10^3$	$1.13 \times 10^4$
C1	215	3.8	$4.38 \times 10$	$1.98 \times 10$
	210	3.8	$2.47 \times 10^2$	$7.74 \times 10$
	205	3.4	$3.93 \times 10^2$	$1.95 \times 10^2$
	200	3.5	$1.77 \times 10^3$	$6.08 \times 10^2$
	195	3.4	$3.86 \times 10^3$	$1.46 \times 10^3$
	190	3.4	$1.90 \times 10^4$	$5.96 \times 10^3$
	185	2.7	$5.14 \times 10^3$	$1.33 \times 10^4$
D1	215	2.9	$2.33 \times 10$	$2.60 \times 10$
	210	2.8	$8.23 \times 10$	$1.13 \times 10^2$
	205	2.6	$1.42 \times 10^2$	$3.04 \times 10^2$
	200	2.1	$1.07 \times 10^2$	$7.93 \times 10^2$
	195	2.4	$7.51 \times 10^2$	$3.93 \times 10^3$
	190	1.6	$1.63 \times 10^2$	$1.41 \times 10^4$
	185	1.1	$5.87 \times 10^2$	$3.55 \times 10^7$
D2	215	3.3	$1.83 \times 10$	$1.41 \times 10$
	210	3.4	$1.04 \times 10^2$	$6.02 \times 10$
	205	3.1	$2.43 \times 10^2$	$2.04 \times 10^2$
	200	2.7	$2.52 \times 10^2$	$4.66 \times 10^2$
	195	3.1	$2.37 \times 10^3$	$1.84 \times 10^3$
	190	2.5	$1.28 \times 10^3$	$5.35 \times 10^3$
	185	2.6	$2.69 \times 10^3$	$9.07 \times 10^3$
D3	215	2.5	1.49	1.61
	210	2.6	$1.51 \times 10$	$2.29 \times 10$
	205	3.2	$1.57 \times 10^2$	$1.14 \times 10^2$
	200	3.5	$8.17 \times 10^2$	$3.13 \times 10^2$
	195	3.9	$9.87 \times 10^3$	$1.18 \times 10^3$
	190	3.3	$6.08 \times 10^3$	$2.75 \times 10^3$
	185	3.6	$3.60 \times 10^4$	$6.26 \times 10^3$

차 결정화가 이루어지기 때문인 것으로 생각된다.

또한 결정화 속도 상수 값  $K$ 와 수정된 결정화 속

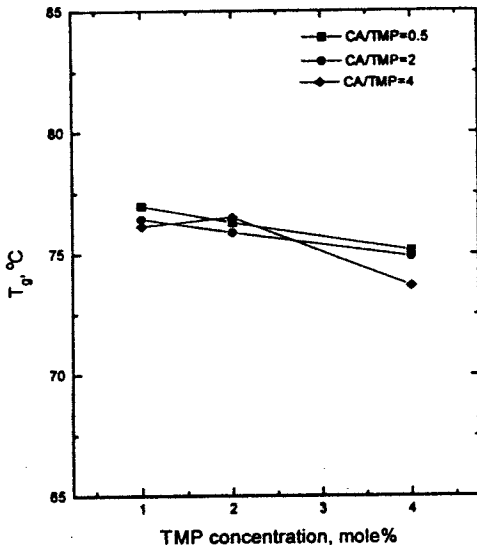


Figure 6. Relationship between the glass transition temperature( $T_g$ ) and the TMP concentration at different mole ratios of CA and TMP.

도상수 값  $K'$ 는 온도가 감소함에 따라서 증가하는 결과를 가져 왔다. 이는 일반적으로 온도의 감소에 따라 열역학적 충돌력의 증가로 결정화 속도의 증가에 의해 생성되는 핵의 수와 함께 결정 형성 수가 많아졌기 때문이다.

시료 A1, B1, C1과 D1의  $K'$ 의 비교의 결과는 입자 형성제의 첨가량 증가로  $K'$ 의 값의 증가를 나타내었다. 이는 입자 형성제로 첨가된 CA와 TMP가 기핵제 역할을 함으로써 핵의 생성을 많게 하고 그 성장 속도도 빠르게 했기 때문으로 생각된다. 그러나 D type 시료들간의 비교에서는 입자 형성제의 첨가량이 증가될수록  $K'$ 는 감소하고 있다. 이는 기핵제의 양과 핵 밀도의 상관관계에 의한 것으로 판단되며, 결정 핵의 증가가 오히려 결정의 성장 제한을 가져다주어 결정화 속도의 감소 경향을 보였다고 생각된다.

유리전이온도 ( $T_g$ )와 용점 ( $T_m$ )의 변화. Fig. 6과 7은 Table 1의 조성에 의해 입자 형성제인 CA와 TMP의 함량 변화에 따라 제조된 PET의  $T_g$  및  $T_m$ 을 각각 나타내었다.  $T_g$ 의 변화 폭은 작지만 TMP 함량이 증가함에 따라  $T_g$ 가 감소하는 것이 관찰되었으며, TMP의 일정 함량에 대해서는 CA의 함량이

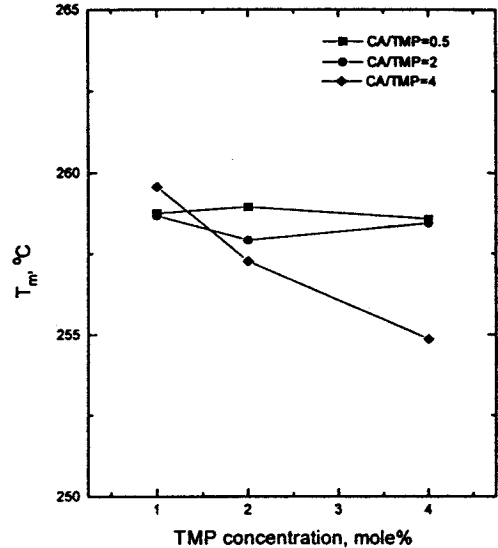


Figure 7. Relationship between the melting transition temperature( $T_m$ ) and the TMP concentration at different mole ratios of CA and TMP.

증가함에 따라  $T_g$ 가 감소하였다. 이는 TMP의 강한 극성기인 phosphonyl기의 도입이나 에스테르기와 강한 결합력을 가진 금속 화합물의 첨가량 증가에도 불구하고 TMP와 CA 사이에 형성된 배위 화합물이 PET 주쇄에 결합됨에 따라 주사슬의 규칙성이 감소되어 주사슬의 분자 유동성이 증가되었기 때문으로 추정되는데, 이에 관한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

TMP에 대한 CA의 함량비가 0.5, 2 몰비인 경우에 용점 변화를 보여준 그림이 Fig. 7이다. CA의 함량비가 4 몰비인 경우에 TMP의 함량이 증가함에 따라 변화 폭은 작지만 감소하는 경향을 보였다. 이는 PET 주쇄에 TMP가 CA과 배위 화합물을 형성하고, 나머지가 PET의 말단과 반응하여 이때 형성된 말단기는 불완전한 결정 구조적 원인으로 작용하여서  $T_m$ 이 감소되는 것으로 사료된다.

### 결론

PET 제조 단계의 축중합 단계에서 첨가한 인과 금속 화합물이 PET의 결정화 거동에 미치는 영향을 Ozawa의 비등온 결정화 속도 식에 적용시켜 파악하였다. 인과 금속 화합물이 PET의 결정 형성 과정에

서 기핵제의 역할을 한 결과 nucleation site의 형성을 촉진하고 핵 밀도의 증가와 함께 결정 성장 속도가 증가되어 결정화 속도를 증가시킨 것을 알 수 있었다. Ozawa 식에서 얻어진 열역학적 변수 값인 Ozawa 지수  $n$ 은 1.1~3.9의 범위의 값을 보였다. 이는 결정화 과정에서 기핵제 역할을 수반하게 되는 인과 금속 화합물에 의해 heterogeneous thermal nucleation에 의한 결정화가 이루어지기 때문이다. 이는 결정 성장 속도의 다양화와 복합적인 기핵 과정에 의한 결과로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 전북대학교 부설 공업기술연구원 연구소의 지원에 의해 수행되었습니다.

### 참 고 문 헌

1. C. Y. Kim, Y. C. Kim, and S. C. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1445 (1993).
2. T. W. Chan and A. I. Isayev, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 461 (1994).
3. J. M. Schultz, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 770 (1984).
4. F. Gallez, R. Legras, and J. P. Mercier, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **14**, 230 (1976).
5. A. Misra and S. N. Garg, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **24**, 189 (1986).
6. Martin, Tant, and W. T. Culberson, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 423 (1993).
7. C. M. Roland and M. F. Sonivenschein, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 39 (1991).
8. S. P. Kim and S. C. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 110 (1991).
9. I. J. Jansen, "Plastics Additives Handbook", 2nd ed., R. Gachter and H. Muller, eds., Hanser Publishers, Munich, 1983.
10. J. P. Mercier, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 270 (1990).
11. G. Groeninckx, H. Berghmans, N. Overbergh, and G. Smets, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 303 (1974).
12. K. Heiya, *J. Japanese Fiber Soc.*, **37**, 102 (1988).
13. A. Hammami and J. E. Spruiell, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 797 (1995).
14. R. Legras, C. Bailly, M. Daumerie, J. M. Dekonic, J. P. Mercier, V. Zinchy, and E. Nidd, *Polymer*, **25**, 835 (1984).
15. T. Ozawa, *Polymer*, **12**, 150 (1971).
16. T. Kowalewski and A. Galeski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 2919 (1986).
17. D. Mitra and A. Misra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 390 (1988).
18. P. C. Vilanova, S. M. Ribas, and G. M. Guzman, *Polymer*, **26**, 424 (1985).