

초고분자량 폴리에틸렌 겔 필름에서 농도가 띠연신비 및 물리적 성질에 미치는 영향

지병철 · 김의경 · 이철주* · 류원석* · 윤원식** · 한성수**†

경북대학교 염색공학과, *한국과학기술연구원 고분자연구부, **영남대학교 섬유공학과
(1995년 7월 15일 접수)

Effect of Polymer Concentration on the Zone Draw Ratio and the Physical Properties of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Gel Film

B. C. Ji, E. K. Kim, C. J. Lee*, W. S. Lyoo*, W. S. Yoon**, and S. S. Han**†

Dept. of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University

**Korea Institute of Science and Technology, Division of Polymer Research*

***Dept. of Textile Engineering, Yeungnam University*

(Received July 15, 1995)

요약 : 겔 필름 제조시 용액의 농도가 띠연신의 연신비 및 그 물리적 성질에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 농도 0.3, 0.5, 0.7, 1.0%(w/v)의 용액으로부터 초고분자량 폴리에틸렌 겔 필름을 제조하여 여러 띠연신 조건으로 연신하였다. 1회 띠연신비의 경우에 0.5% 농도로 제조된 필름이 가장 연신비가 컸으며 농도가 그보다 높거나 낮은 경우에 연신비는 작아졌다. 최대 연신비의 경우에도 비슷한 경향을 나타내었으며 최대 탄성률과 최대 강도는 0.5% 농도 시료에서 각각 72 GPa와 5.6 GPa이 나왔다.

Abstract : To investigate the effect of concentration of the initial polymer solution on the zone draw ratio and physical properties, the ultra high molecular weight polyethylene gel films which had been prepared from the solution concentrations of 0.3, 0.5, 0.7, 1.0%(w/v) were drawn at various conditions.

One step draw ratio of the gel film was maximum at 0.5% concentration, and gradually decreased at higher and lower concentrations. This tendency was similar to the results observed in the maximum draw ratios. Maximum tensile strength and modulus were 5.6 GPa and 72 GPa respectively at 0.5% concentration.

Keywords : concentration effect, zone draw ratio, polyethylene gel film, maximum tensile modulus, maximum tensile strength.

서 론

고강력 및 고탄성 섬유고분자의 제조 방법에는 강직한 구조를 가지는 새로운 고분자를 합성하는 방법과 폴리에틸렌과 같은 유연한 분자 사슬로 구

성된 기존의 범용 섬유고분자의 사슬을 섬유축 방향으로 가능한 한 최대한 배향시켜 제조하는 방법이 있다.

이 중 유연한 고분자 사슬을 재편성하는 경우는 용융 또는 용액 상태에서부터 결정화된 라멜라 구조

를 어떻게 잘 펼쳐진 사슬구조로 바꾸어 줄 수 있는가가 그 관건으로서 여러 가지 방법이 있다.¹⁻⁶

겔 연신법은 지금까지 Smith,^{6,7} Matsuo^{8,9} 등 많은 사람들에 의하여 연구되어 왔는데, 이는 decalin, xylene, liquid paraffin 등의 용매에 수백만의 초고분자량 폴리에틸렌을 용해시켜 필름을 만들거나 방사한 후 연신하여 고강력 및 고탄성률을 얻는 방법이다.

한편 띠연신법은 주로 Takayanagi,¹⁰ Kunugi,^{11,12} Kim¹³⁻¹⁷ 등에 의하여 많은 연구가 진행되어 왔는데, 이 방법에서는 Fig. 1과 같이 띠연신 시험편에 일정한 하중을 가한 상태에서 띠열판을 시험편의 아래에서 위로 일정한 속도로 이동시켜 띠열판 내에서만 시료의 급격한 변형을 일으키게 하여 연신시킨다. 여기에서는 시험편 전체에 걸쳐서 열을 받지 않고 시험편의 좁은 범위(띠열판의 두께)에서만 열을 받으며 또 가해진 하중은 열을 받아 연화(softening)된 좁은 띠 부분에만 집중적으로 작용하므로 많은 결정핵의 생성을 억제할 수 있고, 분자사슬의 되접힘(back folding)을 방지하여 완전히 펼쳐진 분자사슬(fully extended molecular chain)을 쉽게 형성시킬 수 있다. 더불어 가열시간이 짧기 때문에 열분해를 방지할 수 있으며 또 시험편의 좁은 범위만 가열하므로 연신시 사용되는 열량도 적다. 이 방법은 섬유뿐만 아니라 필름에도 적용이 가능하고 어느 특정한 고분자 뿐만이 아니라 거의 모든 고분자 재료에 적용할 수 있으며 화학약품을 쓰지 않아도 된다는 장점이 있다.

여기에서는 고강력 및 고탄성률 제조의 대표적인 방법이라 할 수 있는 겔연신법과 띠연신법을 결합한 즉, 겔 필름을 만들어서 효과적 연신을 할 수 있는 띠연신법으로 연신 시료를 만들고자 한다. 한편 시료의 연신성은 시료의 분자량 및 그 분포,¹⁸ 고분자 용액의 농도,^{3,18} 필름의 겔화 및 결정화 온도¹⁹ 등과 같은 인자에 영향을 받는데 일반적으로 분자량이 커질수록 많은 연신이 가능하며, 분자량이 충분히 큰 고분자인 경우 최대 연신은 먼저 겔이 만들어지는 용액의 농도에 의존한다. 이것은 농

도 변화에 의해 시료의 사슬엉킴(entanglements)의 정도가 달라지는데 이것의 양에 따라 시료 연신성이 달라지기 때문이다. 이러한 최대 연신비를 얻기 위한 최적 사슬엉킴 수는 분자당 한 쌍의 사슬 겹침(one set of coil overlap)이 일어나야 한다고 알려져 있다.²⁰

따라서 고연신을 얻고 고강력 및 고탄성 재료를 얻기 위해서는 제조 필름의 농도가 매우 중요한 인자가 된다. 한편 일반적 열연신에 있어서는 최대연신비를 결정하기가 매우 힘들다. 그것은 열연신의 경우 최대 연신비라함은 연신 필름이 과단되기 직전의 연신비이므로 실제로 최대 연신비의 시료를 만들 수 없다. 그러나 띠연신의 경우는 이것이 상당히 용이하고 타당성이 있다. 따라서 여기서는 여러 농도의 겔 필름을 만들어서 그것을 띠연신하여 연신성을 살펴보고, 그러한 시료의 물리적 성질을 살펴보고자 한다.

실 험

초고분자량 폴리에틸렌 겔의 제조. 실험에 사용된 폴리에틸렌은 Hoechst사의 Hostalen GUR 415이며 점도 평균 분자량은 7.3×10^6 g/mol, 밀도는 0.93 g/cm^3 이다. 초고분자량 폴리에틸렌(UHMW PE)에 decalin을 넣어 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 % (w/v) 농도가 되도록 하였다. 여기에 산화 방지를 위해 2, 6-di-tert-butyl-p-cresol을 소량 첨가한 후, 열을 가하여 균일한 폴리에틸렌 용액을 만들고, 이것을 알루미늄 용기에 부어서 겔을 형성시킨 후 건조시켜서 겔 필름을 만들었다.

겔 필름의 띠연신. 겔 필름을 폭 0.5 cm, 길이 8~12 cm로 잘라서 Fig. 1과 같은 띠연신 장치를 이용하여 연신하였다. 이때 연신 응력 4.5 MPa, 연신 온도(띠열판의 온도) 135℃, 띠열판 속도 10 mm/min를 기준 조건으로 한 후, 여러 공정 조건으로 연신하였다.

복굴절 측정. 복굴절은 Nikon 편광현미경을 사용하여 시료의 지연(retardation)을 측정하여 복

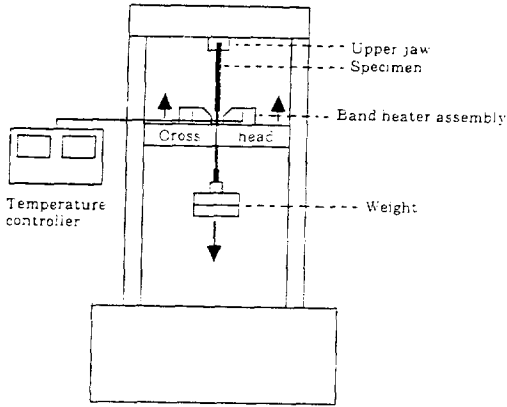


Fig. 1. Schematic representation of zone drawing apparatus.

굴절을 계산하였다.

시차 주사 열분석. 시료의 용융거동은 시차 주사 열분석기 Perkin Elmer DSC 7을 이용하였다. 이때 시료의 양은 1~2 mg, 승온 속도는 10 °C/min으로 하였다. 시료의 용융점은 흡열 피이크의 최대점으로 하였고 결정화도 계산은 이상 폴리에틸렌 결정의 융해열 (294 J/g)로부터 계산하였다.

적외선 분광 분석 (FT-IR). 시료를 2 cm로 잘라 Nicolet magna-IR 550으로 적외선 분광 분석을 하였다.

인장 시험. 각 조건별로 연신한 시료를 Shimadzu Instron AGS 500 A를 이용하여 인장 시험을 실시하였다. 이때 시험편의 길이는 20 mm로 하였고 cross-head speed는 100 mm/min으로 하여 상온에서 측정하였다.

결과 및 고찰

연신 거동. Fig. 2는 연신 온도 135 °C, 연신 응력 4.5 MPa에서 띠열판 속도를 1, 5, 10, 50, 100 mm/min로 변화시켰을 때 농도에 따른 1회 띠연신비를 나타낸 것이다. 농도별로 연신비를 비교하면 모든 띠열판 속도에서 0.5% 농도에서 가장 연신비가 높고, 0.3%로 농도가 내려가거나 0.7 및 1.0%로 농도가 증가할수록 연신비가 작아진다.

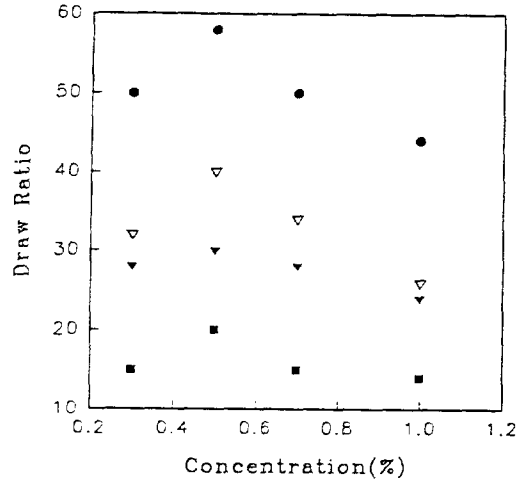


Fig. 2. Draw ratio dependence on the concentration of UHMWPE solution at various heat band speed : (●)1 mm/min ; (▽)5 mm/min ; (▼)10 mm/min ; (□)50 mm/min ; (■)100 mm/min.

젤 필름의 연신시 분자량이 충분히 큰 고분자인 경우 최대 연신비는 젤이 만들어지는 용액의 농도에 크게 의존한다. 젤 필름은 용융 필름보다 훨씬 높은 비의 연신이 가능한데 이것은 젤 필름 제조시 희박 용액 상태에서 분자 사슬들의 엉킴을 충분히 풀어 주어, 용융 필름에 비해 젤 필름의 분자당 사슬엉킴이 많이 감소했기 때문이다. 그러나 사슬엉킴이 너무 적을 경우에는 brittle한 필름이 만들어지거나 제조된 필름도 연신시 분자간의 미끄러짐이 많아 고연신이 이루어지지 않는다. 즉, 높은 연신비를 얻기 위해서는 고분자 시료의 사슬엉킴이 너무 많거나 너무 적어서도 안된다. 연신이 가장 잘 일어날 수 있는 적당한 사슬엉킴 정도는 적당한 고분자 용액 농도를 선택함으로써 얻을 수 있다. 0.5% 농도에서 1회 띠연신비가 제일 높은 것은 이 농도에서 제조한 필름이 최대 연신에 가장 적당한 사슬엉킴을 지니고 있기 때문으로 사료된다. 물론 고분자의 분자량 및 제조 조건 등에 따라 최적 농도는 달라지지만 본 실험 조건에서는 이 농도가 최대 연신을 위한 최적 농도라고 생각할 수 있다.

한편 연신 응력과 연신 온도에 따른 1회 띠연신

비의 실험 결과 연신 응력이 1.0, 2.2, 3.3 및 4.5 MPa로 증가할 경우와, 연신 온도가 90, 105, 120 및 135℃로 증가할 경우의 농도에 따른 1회 띠연신비는 Fig. 2와 거의 유사한 양상을 보여 준다. 즉 일반적으로 주어진 시료와 같은 경우에 최적 농도로 계산되어지는 약 0.4~0.5% 농도의 겔 필름이 최대 1회 띠연신비를 나타내었다. 이러한 1회 띠연신시의 연신비가 최대 연신에 있어서도 비례 관계를 갖고 있음을 Fig. 3으로부터 볼 수 있다. 연신 응력 4.5 MPa, 연신 온도 135℃ 및 띠열판 속도 10 mm/min일 때 UHMW PE 용액 농도에 따른 겔 필름의 최대 연신비와 1회 띠연신비 그리고 그들의 비를 나타내고 있다. 농도가 0.5%에서 최대 연신비가 가장 크고 이 농도보다 낮거나 높을수록 최대 연신비가 감소한다. 0.5%일 때 효율적 연신에 가장 적당한 사슬 엉킴을 가져 최대 연신비가 가장 높고, 농도가 더 높으면 사슬 엉킴이 너무 많아 이것이 연신시 변형에 방해가 되어 연신비가 감소하고, 농도가 더 낮으면 사슬 엉킴이 너무 적어 분자 사슬의 미끄러짐에 의해 최대 연신비가 감소하는 것으로 생각된다. 이 결과는 UHMW PE 용액의 농도가 다단계 띠연신에 의한 최대 연신비에 미치는 영향과 1회 띠연신비에 미치는 영향이 일치한다는 것을 의미한다. 즉, 농도별 비교에서 1회 띠연신비가 크면 다단계 연신비도 더 크다는 것을 뜻한다. 이러한 현상을 나타낸 것이 Fig. 3(c)인데, 그림에서 1회 띠연신비와 최대 띠연신비의 비가 일정한 값이 아니라 0.5%에서 다른 경우보다 더 큰 값을 나타내는데 이것으로부터 1회 띠연신비가 큰 시료와 작은 시료와의 연신비의 차이는 연신단계에 따라 더욱 더 연신비의 차이가 커짐을 알 수 있다.

복굴절. Fig. 4는 연신 응력 변화에 따라 1회 띠연신한 겔 필름의 초기 고분자 용액 농도에 따른 복굴절을 나타낸 것이다. 농도별로 보면 모든 연신 응력에서 농도 0.5% 필름의 복굴절이 최대이고 이 농도에서 멀어질수록 점차 작아진다. 농도 0.3% 필름에서는 최적 조건보다 사슬 엉킴이 더 적고

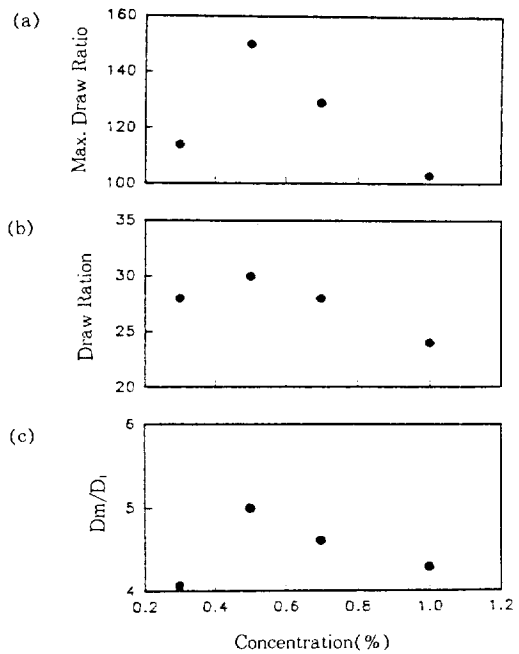


Fig. 3. Maximum draw ratio dependence on the concentration of UHMWPE solution.

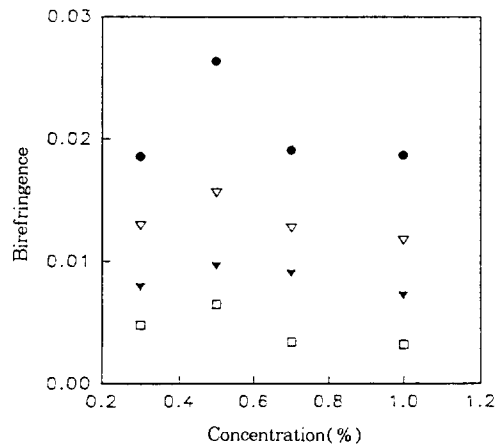


Fig. 4. Birefringence as a function of the concentration of UHMWPE solution for one-step zone drawn gel films at various zone drawing stress : (●) 4.5 MPa ; (▽) 3.3 MPa ; (▼) 2.2 MPa ; (□) 1.0 MPa.

0.7 및 1.0% 농도 필름에서는 사슬 엉킴이 더 많으므로 최적 농도 필름보다 연신이 작게 되어 배향도가 작은 것으로 생각된다. 한편 응력이 증가할수록 모든 농도에서 복굴절이 증가하였다. 연신 응력이

증가하면 1회 연신이 많이 되어 배향도도 증가하게 된다. 따라서 연신 필름의 배향은 연신비 변화 경향과 같이 연신이 많이 된 0.5% 농도 필름에서 배향도가 가장 크고 농도가 낮거나 높아질수록 감소하며, 연신 응력이 증가할수록 배향도가 커지는 것을 볼 수 있다. 한편 여러 온도와 띠열판 속도에서 농도에 따른 복굴절도 응력의 결과와 비슷한 결과를 나타내었다.

Fig. 5는 최대 연신한 겔 필름의 농도에 따른 복굴절을 나타낸 것이다. 역시 0.5%에서 가장 큰 복굴절을 나타내고 이 농도에서 멀어질수록 복굴절이 작아진다. 이 농도에서 최대 연신비가 가장 크므로 배향도도 높게 나타난다. 한편 Fig. 4의 1회 띠연신한 시료의 복굴절과 비교해 보면 1회 띠연신한 큰 차이가 나지 않던 복굴절값이 최대 연신비에서는 농도에 따라 큰 차이가 남을 볼 수 있는데 이는 농도에 따라 저 연신비에서는 큰 차이가 나지 않던 배향성이 연신비가 점점 커지면서 차이가 커짐을 의미한다.

결정화도. Fig. 6은 연신 응력 4.5 MPa, 연신 온도 135°C, 띠열판 속도 10 mm/min에서 1회 띠연신한 겔 필름의 결정화도를 UHMW PE 용액 농도에 따라 나타낸 것이다. 결정화도 또한 앞의

연신비 거동과 같이 0.5% 농도에서 가장 크고 이 농도에서 멀어질수록 결정화도가 감소한다.

적외 분광 분석. Fig. 7은 0.5% 농도 UHMW PE 겔 필름의 연신비에 따른 FT-IR 스펙트럼이다. 1,463 cm^{-1} 과 1,473 cm^{-1} 의 피이크는 CH_2 변형 피이크(deformation peak)로 각각 b축과 a축의 쌍극자 모멘트 변화와 관련되고, 1,303 cm^{-1} 는 gtg^* , 1,352 cm^{-1} 는 gg , 1,368 cm^{-1} 는 gtg 또는 gttg^* 와 관련되는 피이크이다.²¹ 연신비가 증가함에 따라 1,303, 1,352, 1,368 cm^{-1} 의 피이크가 사라지는데 이것은 분자쇄가 트랜스 형태로 바뀌어지

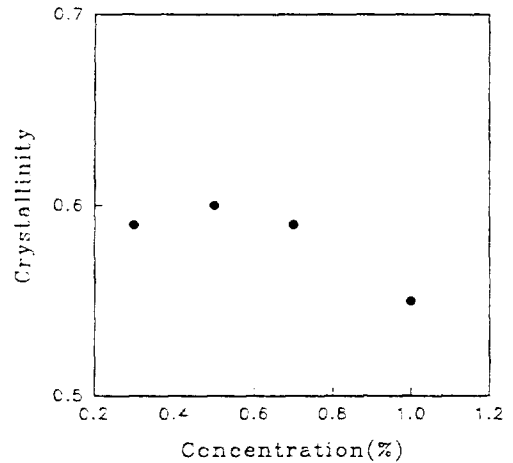


Fig. 6. Crystallinity of one-step zone drawn gel films versus concentration of UHMWPE solution.

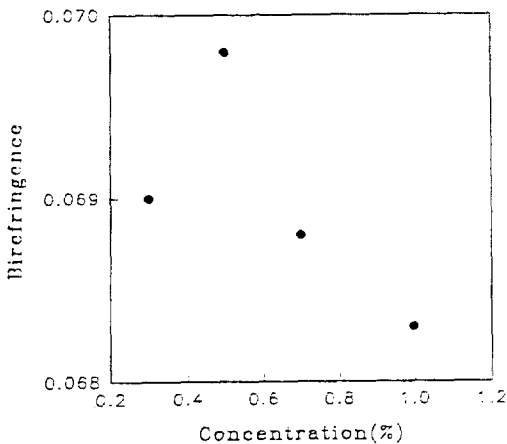


Fig. 5. Birefringence of maximum drawn gel films as a function of the concentration of UHMWPE solution.

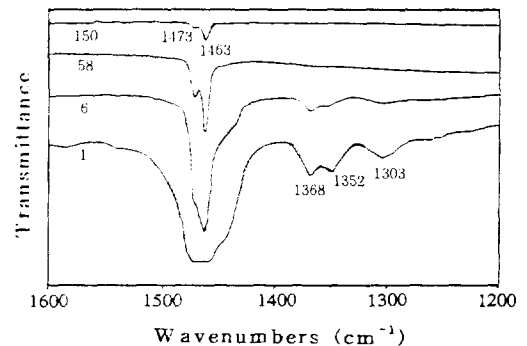


Fig. 7. FT-IR spectra of UHMWPE gel films at the indicated draw ratio.

는 것을 의미한다. 분자쇄가 트랜스로 바뀌어진다는 것은 펼쳐진 상태의 분자쇄로 되어진다는 것을 의미하고, 따라서 연신이 진행됨에 따라 분자쇄가 연신방향으로 잘 배향되어 짐을 의미한다.

Table 1은 여러 연신비에서 $1,463\text{ cm}^{-1}$ 의 피이크 면적(A_{1463})에 대한 $1,473\text{ cm}^{-1}$ 의 피이크 면적(A_{1473})비를 나타낸 것이다. a축과 관련된 1473 cm^{-1} 피이크 흡수가 작아지는 것으로부터 우리는 연신비가 증가함에 따라 a축은 필름 두께에 수직하게 b축은 평행하게 배향되어 이축 배향을 한다는 것을 알 수 있다.

인장 탄성률, 인장 강도. Fig. 8은 여러 연신 온도에서 1회 띠연신한 겔 필름의 초기 용액 농도에 따른 인장 탄성률을 나타낸 것이다. 일정 연신 온도에서 농도에 따른 인장 탄성률을 비교해 보면 앞의 여러 경우에서와 같이 0.5%에서 최대 인장 탄

성률이 나타남을 알 수 있다. 또한 여러 연신 온력과 띠연판 속도에서도 유사한 경향을 나타내었다.

Fig. 9는 기준 조건에서 최대 연신한 겔 필름의 탄성률을 나타낸 것이다. 1회 연신한 것과 같이 0.5%농도 필름의 인장 탄성률이 72 GPa로 가장 크다. 연신비의 증가로 인해 인장 탄성률도 증가하며 1회 연신비가 더 큰 시료가 최대 연신비도 더 크고, 따라서 인장 탄성률도 더 높다는 것을 알 수 있다.

Fig. 10은 연신 응력 변화에 따라 1회 띠연신한 겔 필름의 초기 용액 농도에 따른 인장 강도를, Fig. 11은 기준 조건에서 최대 연신한 겔 필름의 인장 강도를 나타낸 것이다. 여러 연신 조건에서 1회 띠연신한 필름과 마찬가지로 0.5%농도 필름의 인장강도가 5 GPa로 가장 높다. 이것은 연신비 증가에 따른 결과로 생각된다. 따라서 적정 사슬영킴을 가지는 필름은 1회 띠연신비와 최대 연신비가 더 높고 인장강도도 더 높게 나타나는 것으로 생각 된다.

실제 연신된 고분자 물질이 응력을 받았을 때는 마이크로 피브릴과 마이크로 피브릴을 연결하는 피브릴간 연결(interfibrillar tie) 분자가 먼저 힘을

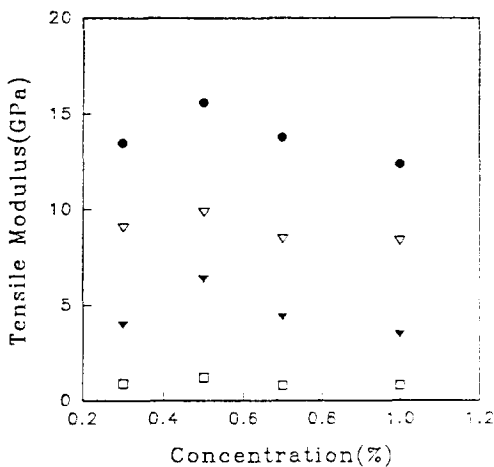


Fig. 8. Tensile modulus as a function of the concentration of the UHMWPE solution for one-step zone drawn gel films at gradual drawing temperature : (●) 135°C ; (▽) 120°C ; (▼) 105°C ; (□) 90°C .

Table 1. A_{1463}/A_{1473} Ratios in FT-IR Spectrum of UHMWPE Gel Films Obtained as a Function of Drawn Ratio

Draw Ratio	1	6	59	150
A_{1463}/A_{1473}	~1	1.7	4.4	8.1

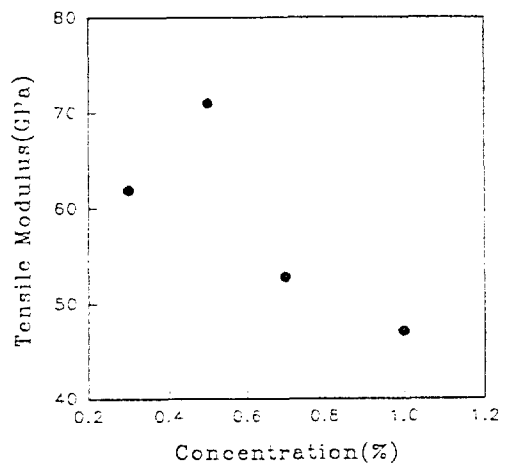


Fig. 9. Tensile modulus as a function of the concentration of the UHMWPE solution for maximum drawn gel films.

받게 되고 다음에 마이크로 피브릴내의 결정 block들을 연결하는 피브릴내 연결 (intrafibrillar tie) 분자가 힘을 받게 되는 것으로 알려져 있다. 이 때에 힘을 받는 tie 분자 중에서는 가장 길이가 짧은 tie 분자가 먼저 힘을 받게 되며 점차로 긴 tie 분자로 힘이 전달되게 된다. 따라서 강력이나

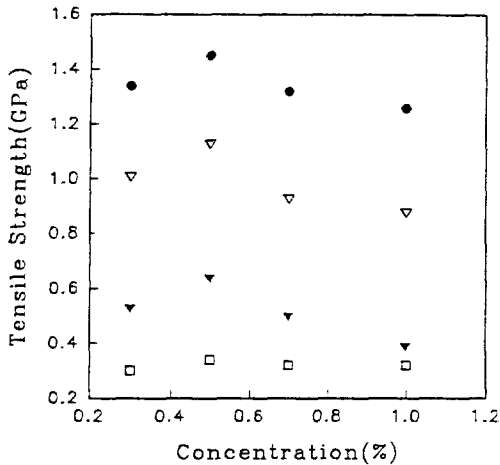


Fig. 10. Tensile strength as a function of the concentration of the UHMWPE solution for one-step zone drawn gel films at gradual drawing stress : (●) 4.5 MPa ; (▽) 3.3 MPa ; (▼) 2.2 MPa ; (□) 1.0 MPa.

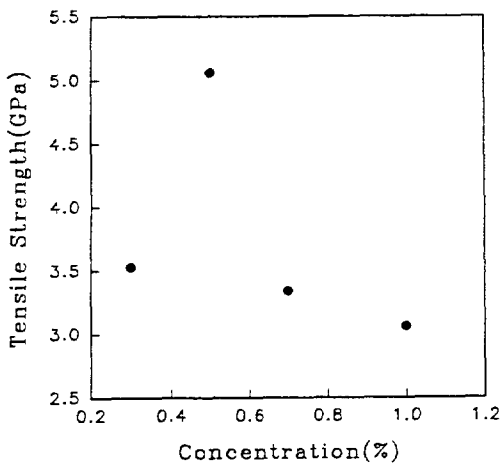


Fig. 11. Tensile strength as a function of the concentration of the UHMWPE solution for maximum drawn gel films.

탄성률이 크다는 것은 피브릴간 연결분자 및 피브릴내 연결 분자 수가 많아지고 또한 그들의 길이 분포도 좋아진다는 것을 의미한다. 따라서 0.5% 농도의 경우에 최대 강도와 탄성률이 나온 것은 0.5% 농도의 경우에 겔 필름의 라멜라 구조로 결정화될 때 적정량의 라멜라내 연결 (interlamellar tie) 분자가 생성되고 그것들의 길이 분포도보다 균일해지기 때문이라고 생각할 수 있다. 농도가 0.5% 이상일 경우에는 tie 분자가 더 많아져서 더 큰 강력과 탄성률이 나올 것으로 예상되나 이러한 경우에는 tie 분자의 사슬 엉킴이 분자쇄의 연신 방향으로의 배향을 방해하여 오히려 강력과 탄성률이 떨어진다.

Fig. 12와 13은 각각 여러 조건으로 연신한 시료의 탄성률과 인장강도를 연신비에 따라 나타낸 것이다. 탄성률의 경우 연신비에 따라 거의 직선적으로 증가하며 150배 연신 시료의 경우에 72 GPa 이었다. 농도에 따른 탄성률은 연신비가 같을 경우에는 거의 비슷한 양상을 나타내었다. 인장 강도의 경우는 연신비에 대하여 제곱근의 관계로 증가하여 최대 5.6 GPa의 고강도를 보였다. 그리고 저농도의 경우는 연신비가 작을 때는 강력이 크나 고연신

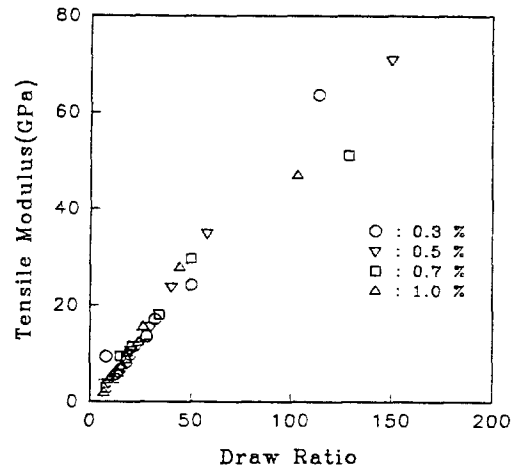


Fig. 12. Tensile modulus as a function of draw ratio at indicated concentration of UHMWPE solution.

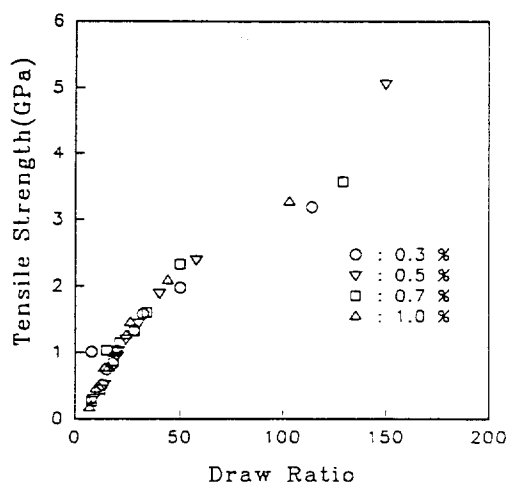


Fig. 13. Tensile strength as a function of draw ratio at indicated concentration of UHMWPE solution.

으로 갈수록 오히려 작아짐을 알 수 있다. 이것은 인장 강도가 taut tie molecule (TTM)의 양에 영향을 받는다고 할 때, 저농도의 경우에는 tie 분자들이 고농도의 같은 연신비의 경우보다 빨리 자유롭게 TTM으로 변화되어 강도가 커지고, 고연신이 되면 사슬들이 빨리 파단되어서 외부의 응력을 지지할 TTM의 양이 상대적으로 부족하기 때문이다.

결 론

겔 필름 제조시의 농도가 띠연신비 및 그 물리적 성질에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 여러 연신 조건에서 농도 0.5%의 용액으로부터 제조된 필름의 1회 띠연신비와 최대 띠연신비가 가장 높았고 이 농도보다 낮거나 높은 농도에서 제조된 필름일수록 연신비가 감소하였다.
2. 같은 농도에서 얻어진 필름의 경우 연신 응력이 증가할수록, 연신 온도가 높을수록, 띠열판 속도가 느릴수록 1회 띠연신비와 최대 띠연신비는 모두 증가하였다.
3. 결정화도, 복굴절, 인장 탄성률 및 인장 강도

도 이와 유사한 경향을 나타내었으며 0.5% 농도 시료에서 최대 인장 강도와 탄성률은 각각 5.6 GPa과 72 GPa이었다.

이 논문은 1995년도 영남대학교 학술연구조성비에 의한 것임.

참 고 문 헌

1. P. Smith, P. J. Lemstra, and H. C. Booiij, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 877 (1981).
2. P. J. Barham and A. Keller, *J. Mat. Sci.*, **20** (1985).
3. T. Kanamoto, A. Tsurata, K. Tanaka, and R. S. Porter, *Polym. J.*, **15**, 327 (1983).
4. W. T. Mead, C. R. Desper, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 859 (1979).
5. P. Smith and P. J. Lemstra, *J. Mat. Sci.*, **15**, 505 (1980).
6. P. Smith and P. J. Lemstra, *Colloid and Polym. Sci.*, **258**, 89 (1980).
7. P. Smith, P. J. Lemstra, J. P. L. Pijpers, and A. M. Kiel, *Colloid and Polym. Sci.*, **259**, 1070 (1981).
8. M. Matsuo and C. Sawatari, *Macromolecules*, **19**, 2028 (1986).
9. B. N. Jang and S. Y. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **30**, 162 (1993).
10. K. Yamada and M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2091 (1982).
11. T. Kunugi and A. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1951 (1981).
12. T. Kunugi and S. Ohmori, *Polymer*, **29**, 814 (1988).
13. S. Y. Kim, S. S. Han, and K. S. Choi, *J. Korean Fiber Soc.*, **26**, 12 (1986).
14. S. Y. Kim, B. C. Ji, and W. S. Yoon, *J. Korean Fiber Soc.*, **30**, 379 (1993).
15. S. Y. Kim and S. S. Han, *J. Korean Fiber Soc.*, **31**, 912 (1994).
16. S. S. Han and S. Y. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **31**, 1012 (1994).
17. S. Y. Kim, S. S. Han, and J. M. Kweon, *Korean J. of Rheology*, **6**, 139 (1994).

18. C. W. M. Bastiaansen, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 1475 (1990).
19. T. Ogita, Y. Kawahara, Y. Soga, and M. Matsuo, *Colloid & Polym. Sci.*, **270**, 833 (1992).
20. C. Sawatari, T. Okumura, and M. Matsuo, *Polym. J.*, **18**, 758 (1986).
21. H. Quin, P. Hu at al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 4433 (1994).