

띠연신 공정에 있어서 필름의 거동에 관한 연구

김상용 · 한성수 · 권정민*

서울대학교 섬유·고분자공학과
*제일합섬(주) 기술연구소
(1994년 10월 24일 접수)

Studies on the Behavior of Film in the Zone Drawing Process

Sang Yong Kim, Sung Soo Han and Jeong Min Kweon*

Dept. of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
*Cheil Synthetics Inc., Kumi 730-030, Korea
(Received October 24, 1994)

요 약

미연신, 비결정 PET 필름의 띠연신 조건(띠연신 응력, 띠연신 온도, 띠열판의 상승 속도)에 따른 필름의 거동을 연구하였다. 띠열판의 상승 속도가 10, 20, 30, 50 mm/min일 때 온도(T_d) 이하에서는 임계네킹응력이 띠연신 온도가 증가함에 따라 급격히 감소하고 그 온도 이상에서는 거의 변하지 않고 일정했으며, 임계온도 이하에서는 임계온도와 띠연신 온도의 온도차($T_c - T_d$)가 임계네킹응력과 비례관계를 가져 다음과 같은 간단한 실험식을 얻었다. $\sigma_c = 0.838(T_c - T_d) + \sigma_0$ 임계네킹응력에서 띠연신한 필름의 치수는 연신 온도와 띠열판의 상승속도에 거의 의존하지 않고 일정한 값을 나타내었다. 임계네킹응력 이상에서는 연신 조건에 따라 필름의 폭, 두께, 그리고 연신비가 거의 변하지 않았다.

Abstract—The behavior of the unstretched amorphous PET films was studied by varying the conditions of zone drawing, such as drawing stress, drawing temperature and the ascending velocity of the heat band. The relation between the drawing temperature (T_d) and the critical necking stress was investigated. It was found that the critical necking stress decreased rapidly with temperature below the critical temperature (T_c) and changed negligibly above that temperature. Also the temperature difference between T_c and T_d was proportional to σ_c below the critical temperature. The thickness, width and draw ratio of the films which were zone-drawn under the critical necking stress were independent of the drawing temperature and the ascending velocity of heat band, and were 0.33, 0.82 and 3.77, respectively. Above the critical necking stress, the thickness, width and draw ratio of the zone drawn films were almost independent of the conditions of zone drawing.

Keywords: zone drawing, PET film, drawing temperature, heat band, critical necking stress, necking

1. 서 론

고강력 고탄성률 고분자 재료에 대한 제조법에는 고상 압출법[1], 고속 방사법[2], 젤 방사법[3], 단

결정 매트 초연신[4], 유동용액으로부터의 결정화[5], 극초단파 열연신[6] 및 띠연신 등이 있는데, Fig. 1은 이들 중 띠연신 장치를 보여주고 있다.

띠연신 방법은 그림과 같은 인장 시험기의 cross

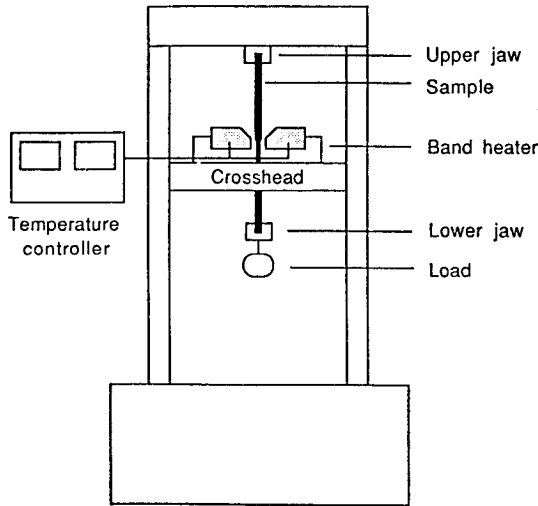


Fig. 1. Schematic representation of zone drawing apparatus.

head 위에 얇은 띠열판(band heater or heat band)을 부착시켜 일정한 속도로 상승 및 하강하는 cross head의 속도로 띠열판의 상승 속도를 조절하고 자동 온도 조절 장치와 추로 각각 시료에 가해지는 온도와 하중을 조정하여 여러 연신 조건으로 연신을 하는 방법이다. 띠열판은 분자사슬을 연신 방향으로 효율적으로 펼쳐서 보통의 열연신 방법보다 고강력 고탄성을 얻을 수 있다고 보고되고 있다.

원래 이 방법은 1969년 Zurkov 등이 처음으로 연신시에 시료가 열을 받는 시간을 줄이기 위해서 시료에 열을 가해 주는 부분을 움직이면서 연신하여 나일론 6, POM, PVA의 강력을 증가시켰다고 발표하였으며 이러한 방법을 국부가열(local heating)이라고 표현하였다. 그 뒤 1973년 Savitskii 등도 국부가열방법을 여러 고분자에 적용하였으며 그 뒤에 여러 학자에 의해서 많은 연구가 이루어져 왔다.

먼저 Kihō 등이 1974년에 띠열판(zone drawing)이라는 용어를 사용하여 LDPE에 적용하여 70 GPa의 탄성률을 얻으며, 이어서 Takayanagi[7, 8], Kunugi 등[9-13]에 의하여 광범위한 연구가 진행되었다. 그들은 Polyether ether ketone 필름의 연신온도(T_d)와 띠열판 안에서 네킹을 발생시키는데 필요한 최소 응력인 임계네킹응력(critical necking tension, σ_c) 사이의 관계를 고찰하여 연신 온도 20°C ~ 100°C 사이에서 임계네킹응력은 연신 온도에

반비례하는 것을 발견하여 $\sigma_c = 0.055(T_g - T_d)$ 와 같은 실험식을 만들었다[12]. 한편 1993년에는 PVC의 띠열판 연신 온도와 임계네킹응력과의 관계를 검토하여 연신 온도 60°C ~ 75°C 사이에서 임계네킹응력은 연신 온도에 반비례하지만 유리전이 온도 이상에서는 연신 온도에 거의 의존하지 않고 일정하였다. 유리전이 온도 이하에서는 $\sigma_c = 0.947(T_g - T_d)$ 와 같은 실험식이 성립하였다[13]. 한편 Kim 등은 1989년 초고분자량의 PE 젤 필름과 매트를 다단계 띠열판하여 각각의 최대 연신비는 324와 200이었고 최고 저장탄성률은 젤 필름의 경우 -150°C와 25°C에서 각각 200 GPa와 150 GPa, 젤 매트の場合は 각각 215 GPa와 165 GPa를 얻었다. 젤 필름의 연신성이 젤 매트의 그것보다 좋았으나, 최대 저장탄성률은 젤 매트의 경우가 더 크게 나왔다[14].

띠열판 공정은 크게 세 가지의 공정조건(띠열판의 온도, 띠열판의 상승 속도, 시료에 가해진 하중)에 의해서 연신 후 고분자 재료의 치수 및 구조와 물성이 바뀐다. 엄밀히 말하면 연신 횡수도 조건이 되지만 본 연구에서는 1회 띠열판을 함으로 여기서는 제외한다. 지금까지의 띠열판에 관한 연구는 주로 최고의 물리적 성질이 나오는 최적조건을 찾고 물리적 성질과 고차 구조의 관계를 규명하는 방향으로 진행되어 왔다.

본 연구의 목적은 띠열판의 공정 조건(띠열판의 온도, 띠열판의 상승 속도, 시료에 가해진 하중)에 따라 띠열판 중 필름의 거동을 연구하는 데 있다. 즉 연신 조건에 따라서 필름의 폭과 두께가 변화하는데 그 변화를 조사하여 띠열판 거동의 내용을 살펴보고 띠열판 메카니즘에 관한 기본적인 자료를 제공하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시료

시료로 사용한 PET 필름(주식회사 코오롱제)은 상업용의 투명한 미연신 필름으로 두께는 약 670 μm 이고 밀도로부터 계산한 결정화도는 2.2%였다. DSC로 열량 분석한 결과 Fig. 2에 나타난 것과 같이 미연신 PET 필름의 유리전이 온도는 약 75°C, 결정화 온도는 약 130°C 이고, 용융온도는 255°C 이다.

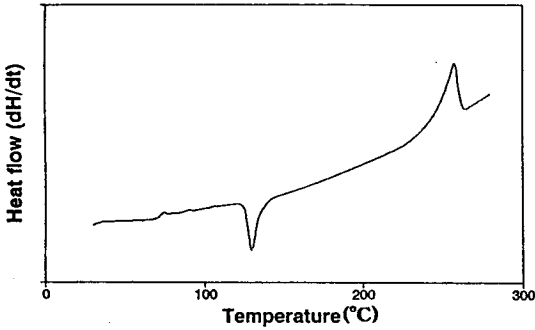


Fig. 2. Differential scanning calorimetry thermograms of undrawn PET film (scan rate : 10°C/min).

2.2. 미연신 방법

Fig. 1에 보인 것과 같은 장치를 이용하여 미연신 PET 필름을 미연신하였다. 즉 길이 7 cm, 폭 2.5 cm, 두께 2 mm의 두개의 얇은 미열판을 인장시험기의 cross-head에 부착하고 이 미열판에 열전대(thermocouple)를 부착하여 미열판의 온도를 상온에서 300 °C 까지 일정하게 조절할 수 있게 하였고 미열판 위쪽의 열전달을 방지하기 위해 냉각장치를 부착하였다. 본 실험에서는 미연신시 미열판이 시료에 접촉되어 있으므로 미열판의 온도가 미연신 온도가 된다. 이 미연신 온도는 미연신 PET 필름의 유리전이 온도인 75°C 와 160°C 사이에서 변화시켰다.

미연신 응력은 시료에 가해주는 하중으로 조절하였으며 미열판의 속도 조건은 cross-head의 속도로 조절할 수 있게 하였다. 이때 미연신 응력은 시료에 가해주는 하중을 변형 전의 단면적으로 나눈 값인 공칭응력(nominal stress)으로 하였다.

2.3. 필름 치수 측정

필름의 두께와 폭은 마이크로미터와 버니어 캘리퍼스로 각각 측정하였다.

Fig. 3은 미연신에서의 필름의 치수 변화에 대한 모식도를 나타낸 것이다. 상대 두께는 식 (1)로 계산하였고, 상대 폭은 식 (2)로 계산하였다.

$$\text{Relative thickness} = \frac{t}{t_0} \tag{1}$$

$$\text{Relative width} = \frac{w}{w_0} \tag{2}$$

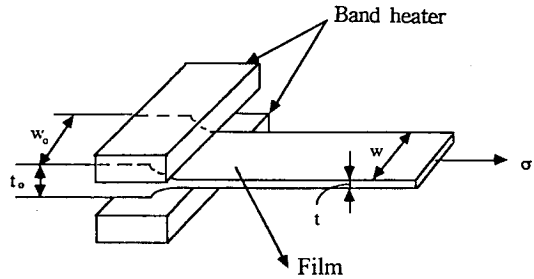


Fig. 3. Schematic representation for the dimensional change of the film in the zone drawing.

여기에서 $t_0(=670 \mu\text{m})$ 와 $w_0(=10 \text{ mm})$ 는 연신 전의 필름의 두께와 폭을 나타내고, t 와 w 는 연신 후의 두께와 폭을 나타낸다.

연신비는 필름의 변형 전과 후에 부피의 변화가 없다는 가정하에서 식 (3)과 같이 필름의 단면적의 감소로 계산했다.

$$\text{Draw Ratio} = \frac{A_0}{A} \tag{3}$$

여기에서 $A_0(=w_0 \times t_0)$ 와 $A(=w \times t)$ 는 필름의 연신 전과 후의 각각의 단면적을 나타낸다.

2.4. 시차 주사 열량 분석

Perkin-Elmer DSC 7로 분석하였다. 시료를 약 2~3 mg 채취하여 알루미늄 셀에 넣고 질소 기류 하에서 실시하였다. 승온 속도는 10°C/min으로 하였으며 온도 범위는 30°C 에서 270°C 까지 였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미연신 과정에서의 네킹

미연신에서는 시험편에 하중이 걸려 있는 상태에서 미열판과 같이 좁은 영역에서 시험편을 가열함으로써 시험편 내부에서 국부적인 항복 유동 변형이 일어나, 유동 변형한 영역과 미변형 영역 사이에 네킹이 발생한다. 이렇게 발생한 네킹은 미열판을 미연신 부분으로 일정한 속도로 이동시킴에 따라 연속적으로 이동한다. 미연신에서는 미열판의 온도를 일정하게 했을 때 연신 응력이 네킹 발생에 필요한 항복응력을 초과하지 않으면 네킹이 발생하지 않고, 역으로 과도한 응력을 시료에 가하면 네킹이

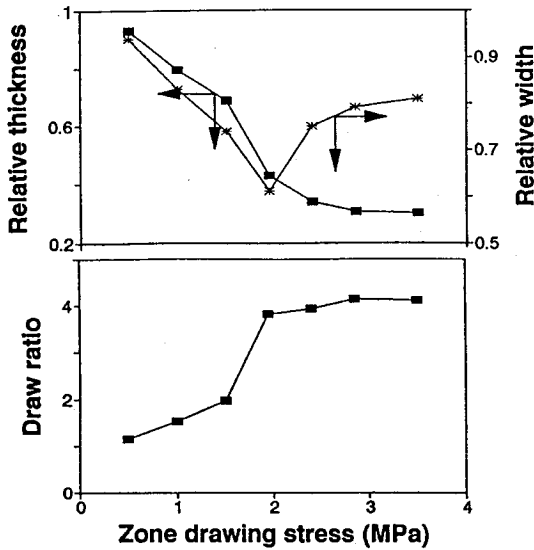


Fig. 4. Effect of zone drawing stress on the dimension in the critical necking stress region at the heat band velocity of 20 mm/min and the drawing temperature 90°C.

띠열판 위에서 발생해 버린다. 띠연신은 냉연신과 달리 시험편에 온도를 가함으로 시험편이 변형에 필요한 활성화 에너지가 냉연신 보다 훨씬 작은 응력에서 네킹이 발생한다[12]. Kunugi 등은 띠연신에서 띠열판 내에서 네킹이 일어나는 최소한의 응력을 임계네킹응력(critical necking tension, σ_c)이라고 정의했다[13].

단면적의 빠른 감소(rapid decrease)가 일어나는 네킹현상의 관찰시, 어떤 띠연신 온도와 띠연신 상승 속도에서는 단면적의 감소 정도가 띠연신 응력에 따라 달라서 임계네킹응력을 결정하는데 어려움이 있었다. 즉 예를 들면 띠열판의 온도가 90°C 이고 띠열판의 상승속도가 20 mm/min인 조건에서 띠연신 응력이 1.9 MPa에서 2.4 MPa로 증가함에 따라 연신비는 거의 변하지 않고 두께가 거의 거의 연속적으로 감소했기 때문에 임계네킹응력을 결정하기 어려웠다. 이렇게 임계네킹응력을 결정하기 어려운 조건에서는 Fig. 4와 같이 띠연신한 필름의 폭이 최소가 되는 응력 부근에서 띠연신응력에 따라 필름의 폭과 두께와 연신비를 도시하고 띠열판에서 필름의 두께 거동을 관찰하여 임계네킹응력을 결정하였다.

Fig. 4의 결과에서는 2.9 MPa보다 낮은 응력인 1.9

MPa에서 필름의 폭이 최소값을 보인다. 그것은 1.9 MPa의 연신 응력에서는 연신 방향으로 2.9 MPa보다 더 넓은 범위에서 연신이 일어남으로 폭이 더 많이 줄어들 수 있었기 때문이다. Kunugi 등도 띠연신시 연신 방향으로 열을 공급받는 필름의 범위의 대소에 따른 필름의 거동을 고찰했다. 이들은 띠연신과 열연신을 비교하였는데, 띠연신의 경우는 띠와 같이 좁은 범위에서 열을 받지만 열연신에서는 시료 전체가 열을 받는 범위이기 때문에 폭이 상대적으로 더 많이 줄어든다는 것이다. 그리고 띠연신시 네킹이 발생하더라도 필름의 폭의 감소는 적는데 이는 시료가 열을 받는 영역이 좁기 때문이라고 하였다. 그리고 필름의 폭이 넓을수록, 시료가 열을 받는 영역의 수직폭(vertical width)이 좁을수록 필름의 폭의 감소는 줄고 주로 두께 방향으로 변형한다는 것이다[10]. 이는 미연신 부분이 연신 영역의 윗부분의 변형을 막는 역할을 하기 때문에 필름의 폭이 넓고 시료가 열을 받는 영역의 수직 폭이 좁으면 열을 받고 있는 필름의 변형 부분에 있는 고분자 사슬이 필름의 폭 방향보다 두께 방향으로 이동하는데 에너지가 적게 들어서 필름의 폭 방향보다 두께 방향으로 변형하기 쉬운 것이다. 이런 이유로 해서 1.9 MPa의 띠연신 응력에서 필름이 최소의 폭을 가진다.

본 실험에서는 자세히 연구되지 못했지만 임계네킹응력 부근에서의 필름의 거동과 필름의 폭과 시료가 열을 받는 영역의 수직 폭 사이의 관계를 자세히 연구하면 띠연신 거동의 메카니즘을 이해하는데 도움이 될 것이다. 본 실험에서는 여러 띠열판 상승속도에서 띠연신 온도와 임계네킹응력 사이의 관계를 규명하고 임계네킹응력에서와 임계네킹응력 이상에서의 필름의 거동을 살폈다.

3.2. 띠연신 온도와 임계네킹응력과의 관계

Fig. 5는 PET 필름을 60°C에서 160°C까지의 온도 범위에서 측정된 연신 온도(T_d)에 따른 임계네킹응력(σ_c)을 나타낸 것이다. 이때 띠열판의 속도(V_h)는 10, 20, 30, 50 mm/min으로 하였다. 띠열판의 속도가 50 mm/min에서는 임계네킹응력은 약 90°C까지는 연신 온도의 증가에 따라 지수함수적으로 감소하다가 그 이상의 온도에서는 임계네킹응력이 일정하거나 감소량이 작다. 이때의 임계네킹응력이 약 2

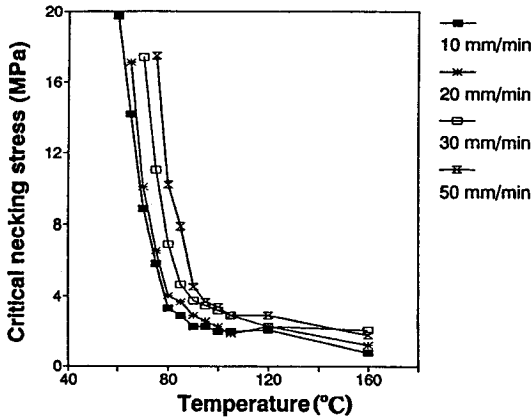


Fig. 5. Changes in the critical necking stress with drawing temperature.

MPa이다. 이 온도를 임계온도(T_c)라 한다. 띠열판의 속도가 30, 20, 10 mm/min일 때 각각의 임계온도는 대략 85°C, 80°C, 80°C다. Kunugi 등도 PEEK 필름 [12]과 PVC 섬유[13]로 연신 온도와 임계necking응력 사이의 관계를 고찰하였는데 본 실험과 비슷한 양상을 보였으나, 이들의 실험에서는 임계온도가 유리전이 온도와 같다고 보고하였으나, 본 실험에서는 임계온도가 유리전이 온도(75°C)보다 약간 높은 값을 나타내었고 띠열판의 상승 속도에 따라 변하는 것을 알 수 있었다. 본 실험의 결과와 Kunugi 등[12]의 결과와 다른 점은 본 실험에서는 띠열판 위에 냉각장치의 부착으로 띠열판 위로의 열전달이 방지되어 미연신 시료가 띠열판 안으로 들어오기전에 예열되지 않았다는 점과 필름의 두께가 670 μm 로 상당히 두꺼워 실험중 열전달 특성이 다른 점을 들 수 있을 것이다. 즉 열전달 속도가 늦어져 측정된 임계온도가 PET의 유리 전이 온도보다 높고 띠열판의 상승속도에 가열전달 속도를 변화시켜 임계온도가 변한다는 것이다. 하지만 이 임계온도는 그 고유한 특성이 유리전이 온도와 상당히 밀접한 관계를 맺고 있다고 추측된다.

Kunugi 등은 연신 온도가 유리전이 온도 이하에서 유리전이 온도(T_g)와 연신 온도(T_d)의 차($T_g - T_d$)와 임계necking응력(σ_c)의 사이에 원점을 통과하는 직선 관계가 성립함을 실험적으로 보이고 이 직선 관계를 다음 식 (4)와 같은 실험식으로 표현하고 이런 관계가 비결정성 고분자 재료에 성립한다고 하였다.

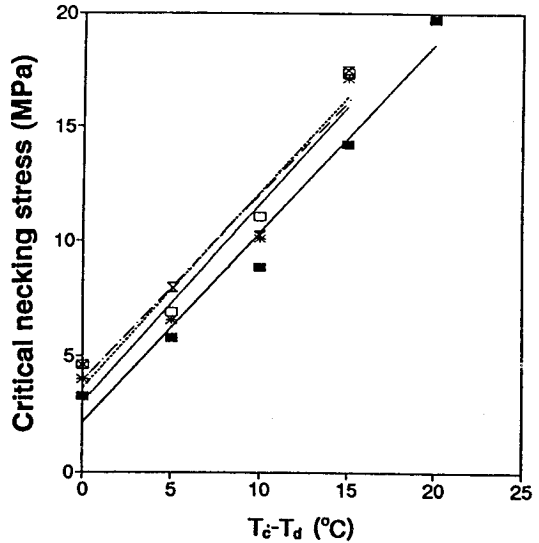


Fig. 6. Relation between the critical necking stress and ($T_c - T_d$).

—■— 10 mm/min, —*— 20 mm/min, ...□... 30 mm/min, —x— 50 mm/min

Table 1. Constants for equation (5) at various heat band velocities

V_h (min/min)	C ($\text{MPa}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	σ_0 (MPa)
10	0.825	90	2.1
20	0.858	85	3.0
30	0.848	85	3.6
50	0.822	80	3.8

$$\sigma_c = C(T_g - T_d) \quad (\text{단, } T_g > T_d) \quad (4)$$

본 실험에서는 임계온도(T_c) 이하에서 임계온도와 연신 온도의 차($T_c - T_d$)와 σ_c 사이의 관계를 보인 Fig. 6에서 식 (5)와 같은 실험적인 관계식을 얻었다.

$$\sigma_c = C(T_c - T_d) + \sigma_0 \quad (\text{단, } T_c > T_d) \quad (5)$$

Table 1은 Fig. 6의 각각의 띠열판의 속도에서의 실험 데이터를 선형 회귀 분석하여 차원이 $\text{MPa}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ 인 정수(C)와 임계온도(T_c)와 임계necking응력의 절편값(σ_0)을 보인 것이다. 이 중에서 기울기값인 C 는 띠열판의 상승속도와 무관하나 띠열판의 상승속도와 절편값(σ_0)과는 좋은 양의 상관성을 보인다. 이에 반해 띠열판의 상승속도와 임계온도(T_c)와는 음의 상관성을 보인다. 서로 다른 띠열판의 속도에 대하여

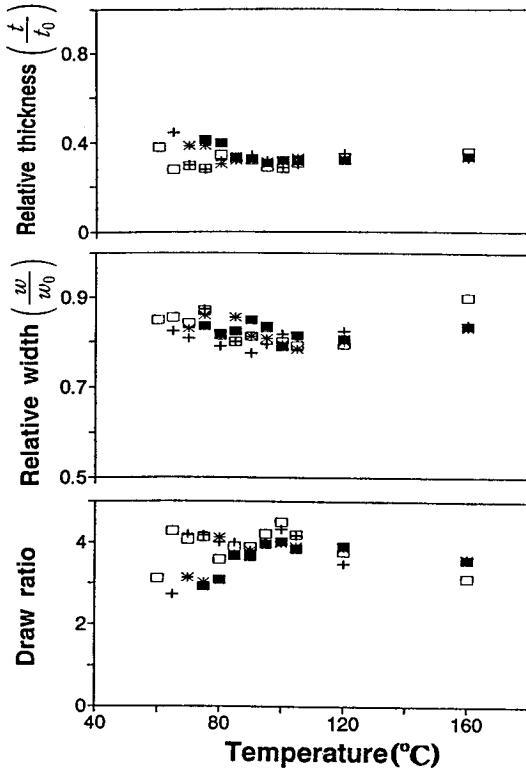


Fig. 7. Changes of the dimension of the films zone drawn under critical necking stress with the drawing temperature and the heat band velocity.
 □ 10 mm/min, + 20 mm/min, * 30 mm/min, ■ 50 mm/min

평균값을 취하여 정수(C)는 약 $0.838 \text{ MPa}^\circ\text{C}^{-1}$, 임계네킹응력의 절편값(σ_0)은 약 3.1 MPa 임을 알 수 있다.

3.3. 임계네킹응력에서의 필름의 거동

Fig. 7은 여러 띠열판의 상승 속도에서 임계네킹응력에서 띠연신한 필름의 치수(상대 두께, 상대 폭, 연신비)의 변화를 띠열판의 온도에 따라 보인 것이다. 임계네킹응력에서 띠연신한 필름의 상대 두께와 상대 폭은 연신 온도와 띠열판의 속도에 거의 의존하지 않고 일정하며 상대 두께와 상대 폭의 크기는 각각 약 0.33, 0.82 정도였다. 따라서 단면적의 변화로 계산한 연신비도 약 3.77로 거의 일정했다.

3.4. 임계네킹응력 이상에서의 필름의 거동

일반적으로 연신 응력이 임계네킹응력보다 크면

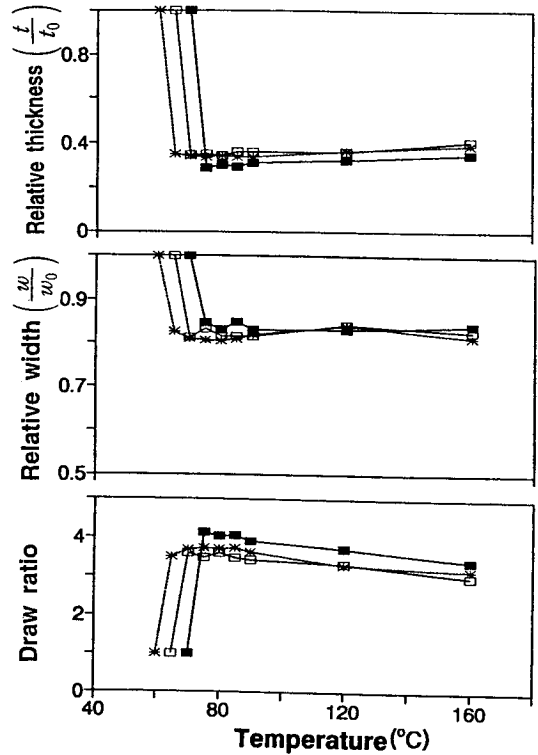


Fig. 8. Effect of zone drawing temperature and stress on the dimension at the heat band velocity of 20 mm/min.
 ■— 6.9 MPa, □— 13.0 MPa, *— 15.6 MPa

띠열판 위에서 네킹이 일어나는데, 본 실험에서는 띠열판 위에 냉각장치를 달아 이를 방지하여 임계네킹응력 이상의 띠연신 조건에서 필름의 거동을 조사하였다.

임계네킹응력 이상에서의 연신 조건을 연신 온도는 $60^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$, 시료에 가한 응력은 6.9, 13.0, 15.6 MPa, 띠열판의 상승속도는 10, 20, 30, 50 mm/min로 각각 변화시키며 필름의 거동을 살폈다.

Fig. 8은 띠열판의 상승속도가 20 mm/min로 일정할 때 여러 연신 응력에서 연신 온도에 따른 띠연신한 필름의 상대 두께, 상대 폭, 연신비를 보인 것이다. 폭은 연신 온도와 응력에 의존하지 않고 일정했다. 연신비는 띠열판의 상승속도가 30 mm/min와 마찬가지로 연신비가 3에서 4사이에 분산되어 있으며 연신 응력이 6.9 MPa인 경우 연신비가 다른 두 응력조건에서보다 약간 큰 값을 나타내고 연신 온도에 따라 약간 감소함을 알 수 있었다. 띠

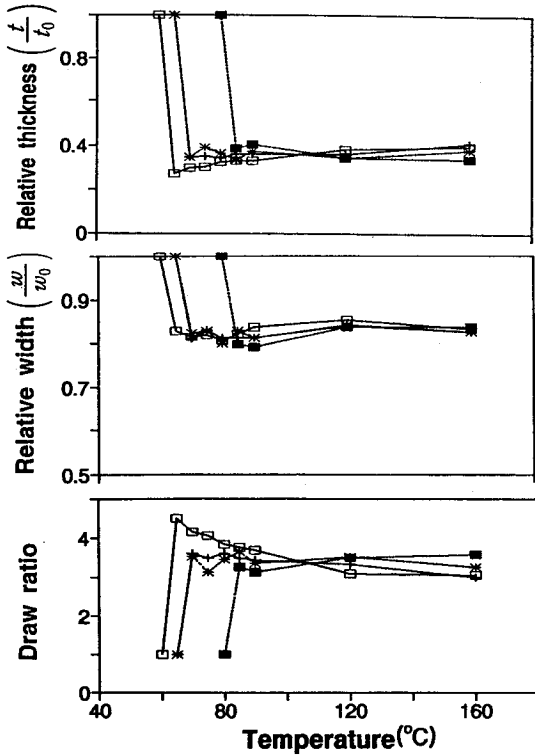


Fig. 9. Effect of heat band velocity on the dimension at the zone drawing stress of 13.0 MPa.
 □ 10 mm/min, + 20 mm/min, * 30 mm/min, ■ 50 mm/min

열판의 속도가 50, 20, 10 등의 경우에도 대체로 비슷한 경향을 나타내었다.

Fig. 9는 연신 응력이 13.0 MPa로 일정할 때 여러 띠열판의 상승속도에서 띠연신 온도에 따른 두께와 폭 및 연신비의 거동을 나타낸 것이다. 폭은 속도에 따라 거의 일정한데 두께와 연신비는 띠열판의 상승속도에 따른 경향이 없고 폭보다는 변동이 심하지만 거의 일정함을 알 수 있다. 연신 응력이 6.9 MPa, 15.6 MPa의 경우에도 거의 비슷한 경향을 보였다.

위의 결과를 종합하면, 필름의 폭은 연신 조건에 관계없이 거의 일정했고 두께와 연신비도 연신 응력과 띠열판의 상승속도에 대한 경향이 없고 거의 일정한 값을 가진다고 말할 수 있다. 두께와 연신비는 연신 온도에 따라 약간 감소하거나 거의 일정한 값을 가졌다. Kim 등은 두께가 약 150 μm 인 비결정 PET 시료로 띠연신하였는데 연신비가 연신 응력과

연신 온도에 따라 증가한다고 했다[15]. 본 실험과 다른 결과를 보였는데 본 실험에서는 띠열판 위에 냉각 장치를 부착하고 670 μm 의 두꺼운 필름을 사용하여 띠연신했기 때문이라고 생각한다.

위의 결과로 임계네킹응력 이상에서의 필름의 치수와 임계네킹응력에서 필름의 치수(dimension)가 변하지 않고 일정함을 알 수 있다. 따라서 Fig. 6의 연신 온도와 임계네킹응력 사이의 관계로부터 구해지는 최소의 응력으로 네킹에 필요한 최소의 응력을 구할 수 있다. 또한 Fig. 6에서 각 띠열판의 상승 속도에서의 임계네킹응력을 구했는데, 이 띠열판의 상승 속도 조건까지 고려하여 최소한의 에너지로 네킹을 일으키기 위해 필요한 띠연신 조건을 찾을 수 있다고 생각한다.

Fig. 8과 9에서 임계네킹응력 이상의 많은 자료를 통해 임계네킹응력에서의 필름의 치수가 임계네킹응력 이상에서의 치수와 거의 같다는 결과를 얻었다.

4. 결 론

미연신, 비결정 PET 필름의 띠연신 조건(연신응력, 연신 온도, heat band의 상승속도)에 따른 필름의 거동을 살펴서 다음과 같은 결과를 얻었다.

띠열판의 속도를 변화시키면서 연신 온도에 따른 임계네킹응력을 구했다. 각 속도에서 임계네킹응력이 어떤 일정한 임계온도 이하에서는 급격히 감소하고 그 온도 이상에서는 거의 변하지 않았다. 임계네킹 띠연신 필름의 치수는 연신 온도와 heat band의 상승속도에 거의 의존하지 않고 일정한 값을 나타내었다.

임계네킹응력 이상에서는 연신 조건에 따라 필름의 폭, 두께, 그리고 연신비가 거의 변하지 않았다.

참고문헌

1. S.H. Souther and R.S. Porter, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B4**, 541 (1970).
2. J. Shimizu, K. Toriumi, and K. Tamai, *Sen i Gakkaishi*, **33**, T-208 (1977).
3. P. Smith and P.J. emstra, *J. Mater. Sci.*, **15**, 505 (1980).
4. K. Furuhashi, T. Yokokawa and K. Miyasaka, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **22**, 133 (1984).

5. A.J. Pennings, C.J.H. Schouteten and A.M. Kiel, *J. Polym. Sci., C*, 167 (1972).
6. K. Nakagawa, T. Konaka and S. Yamakawa, *Polymer*, **26**, 84 (1985).
7. M. Kamezawa, M. Yamada and M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1227 (1979).
8. K. Yamada and M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2091 (1982).
9. T. Kunugi, A. Suzuki and M. Hashimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 213 (1981).
10. T. Kunugi, C. Ichinose and A. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 429 (1986).
11. T. Kunugi, T. Kawasumi and T. Ito, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 2101 (1990).
12. T. Kunugi, A. Suzuki and F. Hosaka, *Kobunshi Ronbunshu*, **49**, 947 (1992).
13. T. Kunugi, A. Suzuki and K. Kobayashi, *Kobunshi Ronbunshu*, **50**, 205 (1993).
14. S.Y. Kim, S.S. Han and K.S. Choi, *J. Korean Fiber Society of Textile Engineers and Chemists*, **26**, 12 (1989).
15. S.Y. Kim, B.C. Ji and W.S. Yoon, *J. Korean Fiber Society*, **30**, 328 (1993).