

고상압출법(固狀壓出法)

최 석 철 · 이 양 현

1. 머리말

근래에 와서 섬유의 용도가 넓어지면서 점차 고탄성을 섬유의 필요성이 커지고 있다. 이러한 고탄성을 섬유의 개발을 위한 연구는, 합성과정에서 부터 강력한 성질을 갖는 고분자 사슬을 형성해 주는 방법(예; aramide 섬유)과, 본질적으로는 유연한 사슬로 구성되어 있는 물질을 방사(紡絲), 연신(延伸) 등의 공정을 통하여 분자들을 잘 펼쳐진 사슬 형태로 변형시켜 주는 방법 등으로 크게 구분되어 추진되어 왔다.

후자의 경우를 보면, T_g 보다 약간 높은 온도에서 신장 연신시키는 고전적 방법으로는 그 물질을 구성하는 분자사슬의 이온 탄성율에 훨씬 못미치는 낮은 탄성율을 나타내기 때문에, 많은 연구자들이 보다 많은 펼쳐진 사슬을 형성해 주기 위한 방법들을 개발해 왔다. 그리하여 stirred solution법,¹⁻³ gel 방사법,⁴⁻¹⁷ dry-jet wet 방사법,¹⁸ hot drawing법,¹⁹⁻²³ 단결정 매트 초연신법,²⁴⁻²⁷ zone연신/열처리법,^{28,29} pressure orientation법,³⁰⁻³⁴ 그리고 고상압출(solid state extrusion)법 등의 다양한 기법들이 개발되었으며, 일부는 이미 실용화 단계에 접어든 것들도 있다.

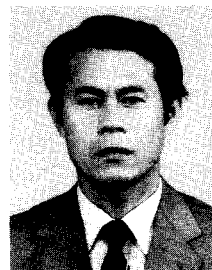
이들 중, 고상압출법은 60년대 말, 고밀도 polyethylene을 capillary rheometer를 이용해서 conical die를 통해서 용융압출하는 실험을 하는 과정에서, 높은 압력에 의한 supercooling 효과가 발생함에 따라 결정화가 초래되어 결과적으로 고체상태의 투명한 압출물(extrudate)이 만들어지는 것을 우연히 발견하면서 부터 연구되기 시작했다.^{35,36} 그 이후 1971년에 Image 등³⁷이 고분자의 용점보다 낮은 온도, 즉 고체상태의 결정성 고분자 원기둥형 막대(billet)를 직접 conical die를 통해 압출하여 연신시키는 방식의 고상압출법으로 발견시켰다.

본고에서는 국내에서는 비교적 소개가 되어 있지 않은 이 고상압출법에 대해서 총괄적으로 기술해 보고자 한다.

2. 고상압출의 효과 및 변형 mechanism

고상압출법은 섬유 제조공정과 관련지어 보면 그 명칭상 '방사(spinning)'의 한 기법으로, 그리고 효과 면에서 보면 '연신(drawing)'의 한 기법으로 볼 수 있다.

그 명칭상으로 뿐만 아니라, 전술되었듯이 당초 용융압출 과정에서 발견되었다는 점으로 보면 우선 '방사'의 한 기법이라는 측면에서 고려해 볼 필요가 있다. 일반적으로 용융방사의 경우, 점도가 높은 용융물이 압출되는 동안 흘러가는(flow) 방향에 대해 직각 방향으로 velocity gradient가 형성되면서 부분적인 rotation이나 migration 등이 발생하게 되어, 분자 사슬의 펼쳐짐이 방해받게 된다. 그러나 이 고상압출법의 경우는 이들 rotational shear



최석철

1964. 2~ 부산대학교 섬유과(공학사)
1967. 2 부산대학교 섬유과(공학석사)
1970. 4~ 東京工業大學 유기재료과
1972. 9 수학

1978. 8 부산대학교 섬유과(공학박사)
1970. 1~ 부산대학교 섬유과 교수
1978. 8 福岡女大 방문연구원
1990. 1~ 1991. 1
1978. 8~ 부산대학교 의류학과 교수



이양현

1980. 2 부산대학교 섬유기계과
(공학사)
1982. 2 부산대학교 섬유과(공학석사)
1987. 2 부산대학교 섬유과(공학박사)
1992. 7~ University of Massachusetts
1993. 7 고분자과 교환교수
1983. 9~ 동아대학교 의류학과 교수
현재

Solid State Extrusion

부산대학교, 동아대학교 의류학과(Suk Chul Choi, Dept. of Clothing and Textiles, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea, Yang Hun Lee, Dept. of Clothing and Textiles, Dong-A National University, Pusan 604-704, Korea)

flow가 최소화됨으로써 분자 사슬의 펼쳐짐이나 배향에 보다 좋은 효과를 얻을 수 있다는 장점을 지니게 되는 것이다.³⁸

한편, 이 고상압출법은 고체상태에서의 변형(deformation)이라는 관점에서 보면 '연신'의 개념으로 파악하는 것이 보다 실질적인 해석이 될 것이다. Fig. 1은 가장 보편적인 방법인 ram extrusion의 개요를 나타낸 것인데, barrel 내경과 같은 직경과 가진 고분자 billet이 아래쪽으로 압력을 받게 되면 conical die의 작은 구멍으로 밀려 나오는 과정에서 billet의 굵기는 가늘어져서 결국 연신의 효과를 나타내게 되는 것이다. 이때 이미 알려진 일반적 냉연신에서의 necking 현상과 같은 변형과정을 conical die의 형태에 의해서 강제적으로 거치게 된다는 점이 특이하다.

Fig. 2는 ram extrusion과는 달리 billet을 둘러싸고 있는 oil을 통해서 압력을 고루 전달하면서, 동시에 이 oil이 billet과 die 표면들 사이의 마찰을 감소시키는 효과를 갖는 hydrostatic extrusion 기구를 나타낸 것이다.³⁹

고상압출법에 의한 결정의 morphological change는 Peterlin 등이 제시한 바 있는 일반적 연신에 대한 양상^{40~46}과 유사한 과정을 거치는 것으로 알려져 있다. 즉, 먼저 lamella 결정의 shear, rotation, 그리고 분자 사슬들의 tilt, slip 등이 발생하고, 이어서 lamella들이 microfibril 다발로 변형된 후, microfibril 및 fibril들이 신장(伸張)-경화(硬化) 단계 동안 서로 sliding되는 과정을 거쳐서 잘 배향된 상태로 정돈되는 것이다. 따라서 이 고상압출법은 일반적인 냉연신과 같은 효과를 나타내게 되며, 게다가 공정중에 가해지는 높은 압력은 고압배향^{30~34}의 효과까지 결들여져서 분자 사슬들이 펼쳐지는데 더욱 유리하게 작용할 것으로 생각된다. 그리하여 고상압출물의 인장특성을 보면 다른 방법에 의한 연신물의 그것과 같거나 더 큰 값을 지니게 되는 일반적이다.⁴⁷

이상과 같은 개요의 고상압출법의 효과는 온도, 압력,

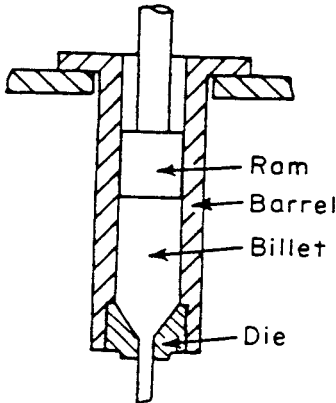


Fig. 1. Schematic of solid state ram extrusion apparatus.³⁹

속도 등의 압출조건은 물론이고, 사용되는 die의 형태, 나아가 billet의 형태 등 많은 요소들에 의해서 달라지게 되는데, 이들에 대해서 구체적으로 살펴보기로 한다.

2.1 압출연신비(extrusion draw ratio : EDR)

압출연신비(EDR)는 고상압출법에 의한 변형(연신)의 정도를 나타낸다는 점에서 일반 연신비와 같은 개념이다. 그러나 연신의 정도를 나타내는 방법이 단순한 길이의 변화로부터 구하는 것이 아니라, 단면적의 변화로부터 구한다는 점이 다르다. 즉, EDR이란, die의 출구(outlet, 가는 부분)에 대한 입구(inlet, 굵은 부분)의 단면적비를 나타내는 것이다.^{48,49}

Fig. 3에 나타낸 것처럼 die의 모양이 원추형이며, 압출 과정에서 압출 대상물의 부피가 그대로 보존된다는 가정하에서, 입구의 반경을 R_a , 출구의 반경을 r 이라 하면 EDR은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

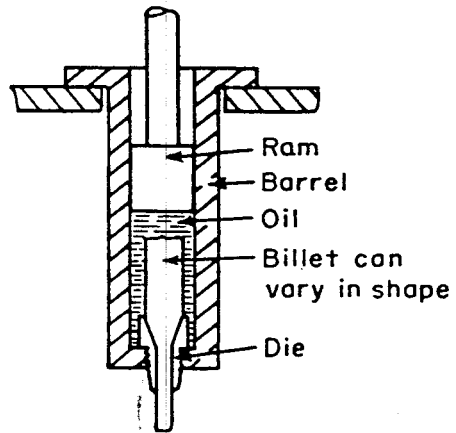


Fig. 2. Schematic of solid state hydrostatic extrusion apparatus.³⁹

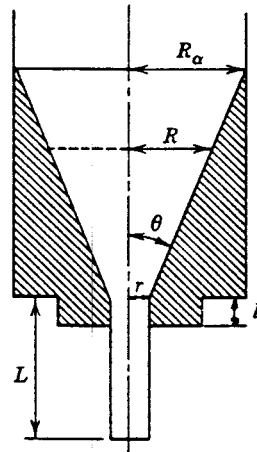


Fig. 3. Variation of conical extrusion die.

$$EDR = \left(\frac{R_a}{r}\right)^2 \quad (1)$$

만약, 그림에서와 같이 반경 R인 위치 이하의 압출 대상물이 압출되어서, 반경 r이고 길이 L인 압출물이 만들어 진다면 다음과 같은 관계식이 가능해진다.

$$R^3 - r^3 = 3 \cdot \tan\theta \cdot r^2 \cdot L \quad (2)$$

$$\text{따라서, } R = (r^3 + 3Lr^2 \tan\theta)^{1/3} \quad (2)'$$

여기서 θ 는 그림에서 나타낸 것처럼 die의 반각(半角)을 의미한다. 결국 이 경우 EDR은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$EDR = \left(\frac{R_l}{r}\right)^2 = \left(1 + \frac{3L \tan\theta}{r}\right)^{2/3} \quad (3)$$

그런데, 이 EDR은 실제값이 아닌 겉보기 값이라 할 수 있다. 실제 고상압출 시에는 압출물이 공기중으로 나온 후에는 잔류 응력(압출)을 완화시키면서 어느 정도까지 다시 굽어지기 때문에 실제의 EDR은 (3)식으로 계산한 값과 정확하게 일치하지는 않은 것이 일반적이다. 즉, die의 출구 반경 r과 실제 압출물의 반경 사이에는 차이가 생기기 때문이다.

따라서 실제 실험에서는 (3)식과 값을 die연신비(DDR)라 하여 취급하고, 실제 연신비는 압출 대상물에 길이 방향으로 일정 간격의 표시를 한 후, 압출물에서의 간격을 측정하여 결정하는 방법이 많이 쓰인다. 물론, 겉보기 EDR(DDR)과 실제 연신비 사이의 차이는 사용되는 고분자의 고유한 성질이나 압출조건 등에 따른 압출시의 점도에 따라 달라진다.

2.2 die의 형태

고상압출에 사용되는 die의 형태에 있어서 중요한 요소로는 다음과 같이 크게 3가지로 나누어 볼 수 있다.

(1) 겉보기 EDR : 2.1에서 검토하였음.

(2) die 반각(半角) : die의 중심축과 경사면이 이루는 각도(Fig. 3에서 θ)

(3) capillary 길이 : die내에서 직경이 최소화된 상태로 유지되는 부분(capillary)의 길이(Fig. 3에서 l)

이상의 형태적 요소들이 최적상태가 되도록 하는데는, 사용되는 고분자의 종류와 압출조건 등에 따라 달라진다. 예를 들면, Perkins⁵⁰는 high density polyethylene (HDPE)의 고상압출에 관한 연구에서 die의 entrance angle이 증가할수록 maximum EDR은 증가하고 압출 속도는 감소한다고 보고한 바 있다. Capillary의 길이가 길 경우를 가정해 보면, 변형이 일단 완료된 후에도 그 상태를 강제적으로 한동안 유지해 주게 되므로 그만큼 응력완화가 많이 일어날 것이고, 그에 따라 연산효과는 더 좋아질 것이라 생각된다.

결론적으로, die의 형태는 신장변형과 전단변형의 적절한 균형을 유지해 줄 수 있도록 설정되어야만 높은 EDR과 그에 따른 좋은 인장특성을 생산해 낼 수 있을 것이다.

3. 압출조건

3.1 기본적 조건 : 온도, 압력, 속도

고상압출시 고려되어야 할 기본적 조건들로는 온도, 압력, 그리고 압출속도 등으로 꼽을 수 있다. 물론 이 세가지 조건들은 서로 대단히 밀접한 관계를 유지한다. 예를 들어, 온도를 증가시키면 압력이 줄어들거나 속도가 빨라질 것이고, 같은 온도에서도 압력을 증가시키면 압출속도가 빨라질 것이다.

여기서 이들의 관계를 좀더 구체적으로 기술해 보기로 한다.

만약, 일정한 온도에서 일정한 EDR을 얻기 위한 고상압출을 실시할 경우 압출속도(extrusion rate : ER)와 압력과의 관계는 다음 식과 같이 표시된다.

$$\ln(ER) = k(P_A - P_0) \quad (4)$$

여기서, P_A 는 가해지는 압력, 그리고 k 및 P_0 는 주어진 온도에서 상수로 나타내어진다.

한편, 압출속도의 온도에 대한 의존성은 다음과 같이 간단한 활성화에너지 식으로 나타낼 수 있다.

$$\ln(ER) = k' - \frac{\Delta H}{RT_E} \quad (5)$$

여기서 T_E 는 압출온도, 그리고 k' 는 역시 상수이다.

Shimada⁵¹은 HDPE를 EDR 30으로 고상압출하는 실험을 통하여 Fig. 4와 Table 1과 같은 결과를 발표한 바 있다. 그림의 (b)에서, 105°C의 불연속 부분(파선으로 나타낸 부분)은 T_g 와 관련한 α 전이 영역 때문에 생긴 현상으로 보았다.

3.2 기 타

고상압출을 보다 효과적으로 원활하게 수행하기 위한 조건으로서 전술한 기본적 조건 이외에도 다음과 같은 몇가지 사항들이 검토되어 왔다.

Table 1. Values for Constant k in eq.(4) at Different Temperature (T_E) and the Activation Energy in eq.(5) for Different Extrusion Pressures(P_E).

Values for constant k in eq.(4)		Values for the activation energy in eq.(5)	
T_E °C	k(cm/min GPa)	P_E , GPa	ΔH kcal/°K mole
120	7.22	0.21	89.7
115	6.91	0.23	90.6
110	6.24	0.27	92.3
100	4.13	0.30	95.6
		0.33	98.8

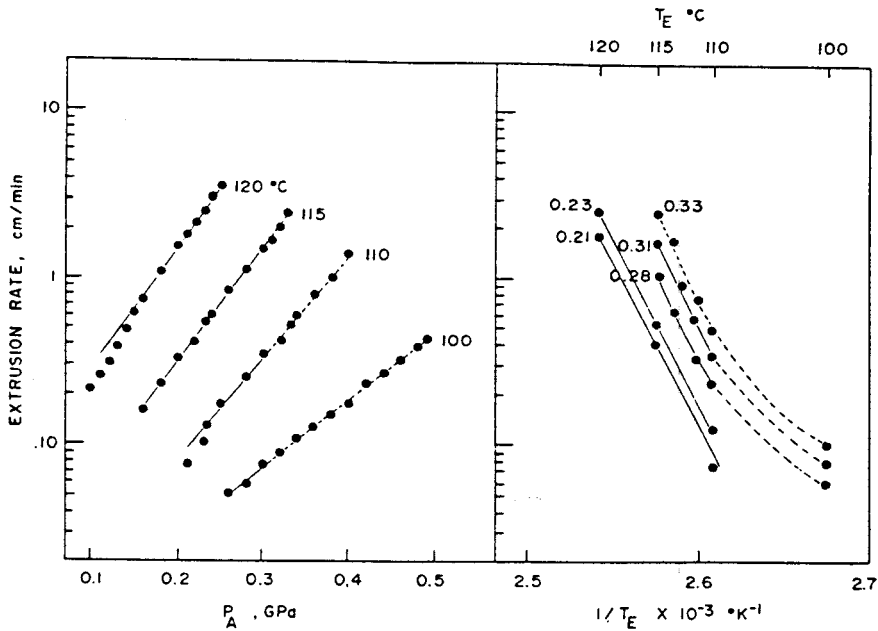


Fig. 4. Logarithmic plots of extrusion rate with (a) extrusion pressure and (b) extrusion temperature. Dashed lines represent data obtained under combined effects of extrusion pressure and pull load.

(1) 사용 고분자의 분자량-분자량이 클수록 chain entanglement가 많아져서 압출속도와 EDR이 감소한다.⁵²

(2) billet의 길이와 윤활제 사용-billet과 barrel 내부 표면 사이의 마찰이 압출과정에 방해 요소로 작용하게 된다. 따라서 billet의 길이가 길수록 마찰면적이 증가하여 압출이 원활하지 못하게 된다(Fig. 5 참조). 이러한 점을 개선하기 위해서는 전술되었던 hydrostatic extrusion 기법을 이용하거나, billet의 표면에 Teflon spray나 silicon, castor oil 등을 발라서 계면의 마찰력을 줄여 줄 수 있다.⁴⁹

(3) billet의 형태-일반적으로 barrel의 내부와 그 모양이 같은 solid billet을 그대로 사용하는 것보다 특별한 방법으로 billet 구성물의 표면적(free surface)을 넓혀주면 응력을 들어주게 되어 압출속도를 증가시키고 압력을 줄일 수 있게 된다. 따라서 Fig. 6⁵³에 나타난 것과 같이 billet을 길이방향으로 두쪽으로 자른 split billet,⁵⁴ 그리고 분말상태나 granule 상태의 고분자를 mold에서 압착시켜서 만든 compacted powder billet^{55~57} 등으로 좋은 효과를 본 바 있다.

4. 변형된 고상압출법

압출과정을 보다 원활하게 하고 그 활용도를 넓히기 위해서 기존의 고상압출법을 개량한, 다음과 같은 기법들이 개발되어 이용되고 있다.

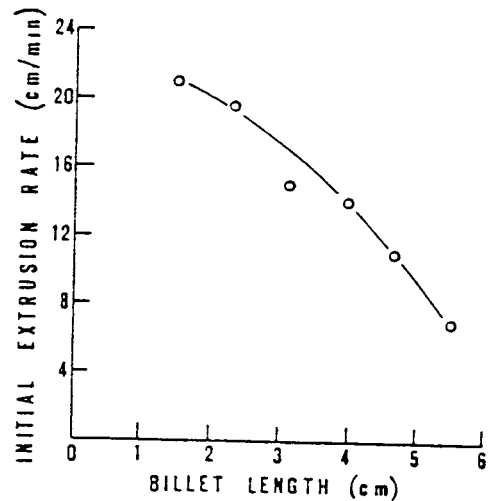


Fig. 5. Initial extrusion rate of HDPE versus length of original billet.

4.1 Push-Pull Extrusion

이 기법은 일반적인 고상압출 공정이 속도가 매우 느리다는 단점을 개선하기 위해서, 금속이나 고분자 복합재료에서 흔히 이용되는 pultrusion 기법⁵⁸을 응용해서, 고상압출시에 압출물에 pull force를 동시에 작용시키는 방법이다. Shimada 등⁵¹은 pull force의 영향에 대한 연구에서, pull force(P_L)가 증가함에 따라 압출속도도 증가하며,

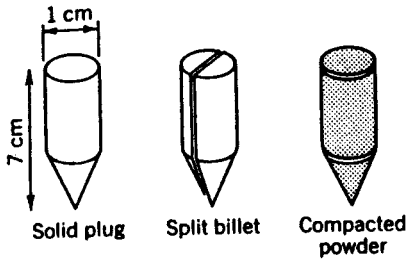


Fig. 6. Billet geometries.

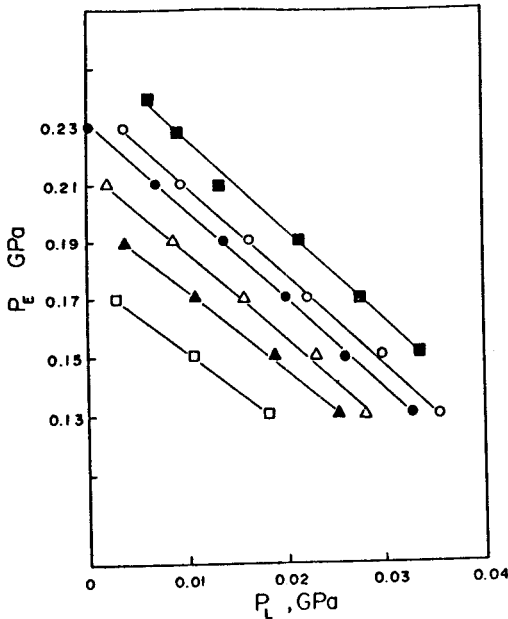


Fig. 7. Variation of extrusion pressure with applied load for steady-state extrusion at 120°C and EDR=30 at rates: (○) 3.0, (●) 2.5, (△) 2.0, (▲) 1.5, (□) 1.0 cm/min, and in region of tensile failure, (■).

push force(P_E)와 P_L 의 관계는 Fig. 7과 같이 역비례 관계가 있으므로 다음 식으로 나타낼 수 있다고 하였다.

$$P_E = \lambda P_L \quad (6)$$

이때 비례상수 λ 는 그림의 각 직선의 기울기로부터 구할 수 있다. 여기서 고분자 재료에 가해지는 총압력(P_A)은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$P_A = P_E + \lambda P_L \quad (7)$$

그리고, 이 기법에 의한 압출물의 기계적 성질은 pull load의 영향을 거의 받지 않는다고 하였다.

결국, 이 push-pull extrusion은 pull force를 가해줌으로써 기존의 push force를 감소시키고 동시에 압출속도를 증가시키는 효과를 갖게 되는 것이다.

4.2 Solid State Coextrusion

이것은 처음에 Griswold 등⁵⁹이 고상압출시의 고분자의 변형양상(연신정도 및 flow line)을 관찰하기 위해, Fig. 8과 같이 billet을 길이방향으로 쪼개어서(split) 그 사이에 일정 간격으로 grid line을 그어놓은, billet과 동일한 재료의 필름을 끼워넣어 압출하게 된 것이 계기가 되어 개발된 기법이다. 물론, 전술한 split billet 자체의 개발도 이때 이루어진 것이다.

그 이후 이 방법은 얇은 필름상태(split billet coextrusion^{60~66}) 또는 barrel의 직경보다 작은 직경을 갖는 섬유상의 시료(concentric billet coextrusion^{67~69})를 고상압출하는 수단으로 많이 이용되고 있다(Fig. 9⁵³ 참조). 그리고 사용되는 재료들, 즉 billet과 필름이 꼭 같은 재료이어야 할 필요없이 가능하다는 것도 밝혀져서, 일반적으로 연신성이 좋은 polyethylene 등이 billet 재료로 많이 이용되고 있다.

이 방법은 같은 시료를 split billet만 새것으로 바꾸어 주면 여러차례 압출을 되풀이 할 수 있다는 장점을 갖는 반면, 사용되는 billet과 필름 또는 섬유의 유연한 정도에 차이가 있을 경우 기대한 것과는 다른 효과를 나타낼 수 있기 때문에 주의를 해야하기도 한다. 다시 말해서, 어떤 온도에서 사용된 billet보다 필름의 유연성 또는 연신성이 적다면 결과적인 billet의 연신비는 기대한 대로 나오더라도 필름의 연신비는 그보다 작게 나올 수밖에 없다는 것이다.

4.3 Powder Extrusion

원래 분말상태의 공정은 금속이나 세라믹에서 많이 이용되던 방법인데, 이것을 고상압출법에 도입하게 된 것이다. 즉, 고분자 분말 또는 granul을 barrel 안에서 압착하고 gel

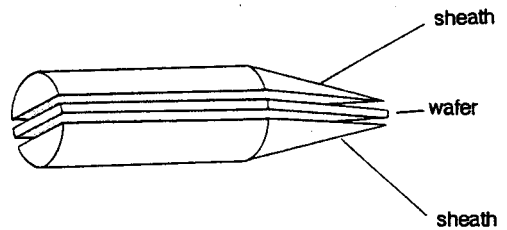


Fig. 8. Schematic of split-billet assembly.

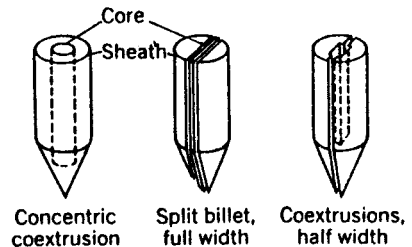


Fig. 9. Billets for coextrusion.

상태가 되도록 가열한 후 냉각 응고시켜서 전술한 compact powder billet을 만들어서 용점보다 낮은 온도에서 압출해주는 방법이다.^{55~57} 이것은 분자들의 엉킴을 최소화시킬 수 있기 때문에 좋은 연신효과를 거둘 수 있다는 장점을 지닌다.

5. 적용 고분자들

지금까지 이 고상압출법을 적용시켜서 연구되어온 고분자를 보면 polyethylene(PE)이 압도적으로 많을 뿐 아니라 그 효과도 매우 성공적인 것으로 보고되어 있다. 즉, 저밀도 PE,^{70,71} 고밀도 PE,^{36~38,48,51,56,59,70~77} 특히 고밀도 PE의 단결정 매트^{57,65}에 이르기까지 대단히 많으며, polypropylene,^{66,73,78,79} poly(4-methyl-1-pentene)^{80,81}과 같은 polyolefin들도 있다. Polystyrene,^{62,82,83} poly(ethylene oxide)^{84,85} 등에 대해서도 꽤 좋은 효과를 나타내는 것으로 보고되었으며, 아직 특별하게 좋은 효과를 얻지는 못하고 있지만 poly(ethylene terephthalate)^{63,86,87}와 nylon^{60,88~91}에 관한 연구들도 보고되고 있다. 그밖에 poly(1-butene),⁹² poly(vinylidene fluoride),⁷³ polytetrafluoroethylene,⁹³ poly(methyl methacrylate),⁹⁴ poly(ethylene 2,6-naphthalate),⁹⁵ poly(ether ether ketone)⁹⁶ 등의 고분자들도 시도된 바 있다.

6. 맺 음 말

고상압출법에 대한 지금까지의 연구결과만으로 보면, 압출물의 탄성율이나 강도 등의 기계적 성질에 있어서 gel 방사법 등과 같은 다른 초연신법에 비하여 약간 높거나 거의 같은 효과를 나타내고 있을 뿐 아니라, 용제를 사용하지 않고도 초연신이 가능하다는 장점을 지니고 있다. 다만 그 공정속도가 느리다는 점과 연속공정이 쉽지 않다는 문제점이 남아 있기는 하지만, 최근에 일본의 한 회사에서 이미 연속공정 장치를 개발하여 시제품(試製品) 생산에 성공한 것으로 알고 있다. 특히 최근에는 매우 높은 분자량을 갖는 polyethylene reactor powder를 powder extrusion 방식으로 직접 연신하는 데 성공함으로써,^{64,97,98} 이 기법은 큰 발전의 가능성을 갖는 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. A. J. Pennings, A. M. Kiel, *Kolloid-Z-Z. Polymere*, **205**, 160 (1965).
2. A. J. Pennings, J. M. A. A. van der Mark, and H. C. Booij, *Kolloid-Z-Z. Polymere*, **236**, 99 (1970).
3. H. L. Doppert and J. G. van Dijk, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1177 (1988).
4. P. Smith, P. J. Lemstra, *J. Mat. Sci.*, **15**, 505 (1980).

5. P. Smith and P. J. Lemstra, *Polymer*, **21**, 1341 (1980).
6. P. Smith and P. J. Lemstra, *Macromolecules*, **16**, 1802 (1983).
7. P. J. Lemstra and C. W. M. Bastiannsen, *Polymer J.*, **19**, 85 (1987).
8. B. Kalb, A. J. Penning, *J. Mat. Sci.*, **15**, 2584 (1980).
9. J. Smook and A. J. Penning, *J. Mat. Sci.*, **19**, 31 (1984).
10. *ibid.*, 1359 (1984).
11. *ibid.*, 3443 (1984).
12. M. Matsuo, K. Inoue, and N. Abumiya, *Sen-i Gakkaishi*, **40**, T-275 (1984).
13. M. Matsuo and R. St. Manley, *Macromolecules*, **16**, 1505 (1983).
14. C. Seoul and S. Y. Kim, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **26**, 1965 (1988).
15. 최철림, 이광희, 김경현, *폴리머*, **13**, 752 (1989).
16. *ibid.*, **14**, 76 (1990).
17. 김창경, 조재환, 김진사, *한국섬유공학회지*, **27**, 749 (1990).
18. A. E. Zachariades, R. S. Porter, "High Modulus Polymers", Chapter 1, Marcel Dekker, New York, 1988.
19. G. Capaccio and I. M. Ward, *Polymer*, **15**, 233 (1974).
20. G. Capaccio, T. A. Crompton, and I. M. Ward, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **17**, 693 (1979).
21. *ibid.*, **18**, 301 (1980).
22. W. Wu and W. B. Black, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1163 (1979).
23. W. Wu, P. G. Simpson, and W. B. Black, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 751 (1980).
24. T. Kanamoto, A. Tsuruta, K. Tanaka, M. Takeda, and R. S. Porter, *Polymer J.*, **15**, 327 (1983).
25. K. Furuhashi, T. Yokokawa, C. Seoul, and K. Miyasaka, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **24**, 59 (1986).
26. 설 창, 김상용, *한국섬유공학회지*, **22**, 223 (1985).
27. *ibid.*, 311 (1985).
28. M. Takahiro, N. Okui and T. Sakai, *Sen-i Gakkaishi*, **40**, T-311 (1984).
29. J. W. Cho, B. C. Ji, and S. Y. Kim, *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, **22**, 427 (1985).
30. F. R. Anderson, *J. Appl. Phys.*, **35**, 64 (1964).
31. T. Hatakeyama, H. Kanetsuma, and T. Hashimoto, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B7**, 411 (1973).
32. J. H. Southern and R. S. Porter, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B4**, 49 (1970).
33. K. Imada, *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **6**, 537 (1971).
34. N. E. Weeks, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci.*, **A2**, **12**, 635 (1974).
35. U. S. Pat. 3,382,220 (1968), M. Bowman.
36. J. H. Southern and R. S. Porter, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B4**, 541 (1970).
37. K. Imada, T. Yamamoto, K. Shigematsu, and M. Takayanagi, *J. Mater. Sci.*, **6**, 537 (1971).
38. N. J. Capiati, S. Kojima, W. G. Perkins, and R. S. Porter, *J. Mater., Sci.*, **13**, 334 (1977).
39. W. G. Perkins, R. S. Porter, *J. Mater. Sci.*, **12**, 2355 (1977).
40. I. L. Hay and A. Keller, *Kolloid-Z-Z. Polymere*, **204**, 43 (1965).
41. R. D. Vadimsky, H. D. Keith, and F. J. Padden, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **7**, 1367 (1969).
42. R. S. Stein, S. Onogi, K. Sasguri, and D. A. Keedy, *J. Appl. Phys.*, **34**, 80 (1963).
43. Y. F. Yu and K. Ullman, *J. Polym. Sci.*, **60**, 55 (1962).
44. P. Ingram and A. Peterlin, *J. Polym. Sci. Part B*, **2**, 739 (1964).

45. A. Peterlin, *J. Mater. Sci.*, **6**, 490 (1971).
46. A. Peterlin, *Text. Res. J.*, **42**, 20 (1972).
47. J. H. Southern, A. J. Capiati, T. Kanamoto, R. S. Porter, A. E. Zachariades, "Solid-State Extrusion" in J. I. Kroschwitz *et al.*, eds., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., Vol 15, John Wiley & Sons, New York, pp. 346-362.
48. W. T. Mead and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **63**, 289 (1978).
49. A. E. Zachariades and R. S. Porter, "Solid-state Extrusion of Thermoplastics" in A. E. Zachariades and R. S. Porter, eds., *The Strength and Stiffness of Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1983, pp. 1-50.
50. W. G. Perkins, Ph. D. Dissertation, University of Massachusetts, Amherst, Mass., U. S. A., 1978.
51. T. Shimada, A. E. Zachariades, M. P. C. Watts, and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1309 (1981).
52. A. E. Zachariades, T. Kanamoto, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 575 (1980).
53. W. P. C. Watts, A. E. Zachariades, and R. S. Porter, "New Methods of Production of Highly Oriented Polymers by Solid State Extrusion" in M. Shen, ed., *Contemporary Topics in Polymer Science*, Vol. 3, Plenum Press, New York, 1979, pp. 297-318.
54. A. E. Zachariades, P. D. Griswold and R. S. Porter, *Polym. Eng. & Sci.*, **18**, 861 (1978).
55. H. K. Palmer and R. C. Rowe, *Powder Technol.*, **10**, 225 (1974).
56. A. E. Zachariades, M. P. C. Watts, and R. S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 555 (1980).
57. T. Kanamoto, E. S. Sherman, and R. S. Porter, *Polymer J.*, **11**, 6497 (1979).
58. "Modern Plastic Encyclopedia", Vol 55, No. 10A, McGraw-Hill, New York.
59. P. D. Griswold, A. E. Zachariades, and R. S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 861 (1978).
60. A. E. Zachariades and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1371 (1979).
61. T. Shimada, A. E. Zachariades, W. T. Mead, and R. S. Porter, *J. Cryst. Growth*, **48**, 334 (1980).
62. A. E. Zachariades, E. S. Sherman, and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 2137 (1979).
63. J. R. C. Pereira and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1133 (1983).
64. T. Kanamoto, T. Ohama, M. Takeda, and R. S. Porter, *Polymer*, **28**, 1517 (1987).
65. T. Kanamoto, A. Tsuruta, M. Takeda, and R. S. Porter, *Polymer J.*, **15**, 327 (1983).
66. T. Kanamoto, A. Tsuruta, K. Takeda, and M. Takeda, *Polymer J.*, **16**, 87 (1984).
67. N. J. Capiati and R. S. Porter, *J. Mater. Sci.*, **10**, 1671 (1975).
68. A. E. Zachariades, R. Ball and R. S. Porter, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2671 (1978).
69. J. M. Lupton and J. W. Regester, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2451 (1974).
70. C. Benelhadjsaid and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 741 (1985).
71. J. L. Pezzuti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4251 (1985).
72. P. Peredecki and W. O. Statton, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **10**, 87 (1972).
73. A. G. Kolbeck and D. R. Uhlmann, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 27 (1977).
74. C. J. Farrel and A. Keller, *J. Mater. Sci.*, **12**, 966 (1977).
75. W. W. Adams, R. M. Briber, E. S. Sherman, R. S. Porter, and E. L. Thomas, *Polymer*, **26**, 17 (1985).
76. A. E. Zachariades, W. T. Mead, and R. S. Porter, *Chem. Rev.*, **80**, 351 (1981).
77. H. H. Chuah, R. E. DeMicheli, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 791 (1983).
78. T. Kunugi, Y. Yoneyama, and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 455 (1990).
79. T. Kunugi, Y. Yoneyama, A. Suzuki, R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 429 (1991).
80. T. He and R. S. Porter, *Polymer*, **28**, 946 (1987).
81. T. Kanamoto and O. Ohtsu, *Polym. J.*, **20**, 179 (1988).
82. G. Hadziioannou, L. H. Wang, R. S. Stein, and R. S. Porter, *Macromolecules*, **15**, 880 (1982).
83. B. Appelt and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2841 (1981).
84. B. S. Kim and R. S. Porter, *Macromolecules*, **18**, 1214 (1985).
85. D. J. Mitchell and R. S. Porter, *Macromolecules*, **18**, 1218 (1985).
86. T. Sun, T. Kyu, J. Shen, D. Lefebvre, R. S. Stein, and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 251 (1985).
87. T. Sun, A. Zhang, F. M. Li, and R. S. Porter, *Polymer*, **29**, 2115 (1988).
88. H. H. Chuah and R. S. Porter, *Polymer*, **27**, 1022 (1986).
89. *ibid.*, 241 (1986).
90. T. Shimada and R. S. Porter, *Polymer*, **22**, 1124 (1981).
91. W. Perkins, R. S. Porter, *J. Mater. Sci.*, **16**, 1458 (1981).
92. R. Ball and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 519 (1977).
93. R. McGee and J. R. Collier, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 239 (1986).
94. L. H. Wang, C. L. Choy, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 657 (1972).
95. A. M. Ghanem and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **27**, 2587 (1989).
96. Y. Lee, and R. S. Porter, *Macromolecules*, **24**, 3537 (1991).
97. G. T. Pawlikowski, R. S. Porter, and D. J. Mitchell, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 1865 (1988).
98. L. H. Wang, S. Ottani, and R. S. Porter, *Polymer*, **32**, 1776 (1991).