Polymer (Korea) Vol. 17, No. 4, pp 441−451 (1993)

용매 처리 폴리에틸렌 테레프탈에이트 필름의 구조 및 특성

이 영 목 · 김 호 동 · 임 승 순 · 김 진 우
한양대학교 섬유공학과
(1993년 4월 29일 접수)

Morphology and Property of Solvent Treated Polyethylene terephthalate Film

Young Mook Lee, Ho Dong Kim, Sung Soon Im, and Jin Woo Kim
Department of Textile Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received April 29, 1993)

요 약 : 용매 처리에 의한 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름의 미세구조 변화 특히 보이드 형성과 이에 따른 염색 전이온도(dyeing transition temperature, T_d)의 변화를 검토하기 위하여 PET의 지방족 부분(-O-CH_2-CH_2-O-CO-, δ=12.1)과 용해도 파라미터(δ)가 근접한 benzyl alcohol(δ=12.1), formic acid(δ=12.15), dimethyl formamid(δ=12.14), dimethyl sulfoxide(δ=13.0)를 사용하여 무배향, 무정형 PET 필름을 용매유도결정화시켰다. 용매유도결정화가 일어나는 동안 형성되는 보이드로 인하여 결정화된 PET 필름은 무정형 PET 필름보다도 낮은 밀도를 나타내었고, 표면으로부터 보이드 형성층까지의 거리는 용매처리시간의 제곱근에 비례하였다. X-선 회절강도선으로부터 용매 처리된 PET 필름은 (010)면이 먼저 성장한다는 것을 확인하였다. 온도-염착량 곡선은 4차 다항식으로 curve fitting하는 컴퓨터 프로그램을 이용하여 T_d를 계산하고 작도법으로 구한 값과 비교한 결과 두 값은 높은 상관성을 나타냈다(correlation coefficient, R=0.91). 또한 결정화된 PET 필름의 T_d는 용매처리시간이 증가함에 따라 저하였다.

Abstract : Effects of solvent treatment on the structure of PET film and the dyeing transition temperature were studied. We selected benzyl alcohol, formic acid, dimethyl formamide and dimethyl sulfoxide because of their similar solubility parameters to that of the aliphatic residue of PET. The PET films treated in the solvents showed an increase in crystallinity but a decrease in density compared with the original films. The abnormaly low density could be introduced from the internal voids formed during crystallization. A linear relationship was observed between the depth of void formation and square root of the time for solvent treatment. Data for dye uptake dependence of temperature were curve-fitted using 4th order polynomial regression program. The curve obtained was used for the computation of dyeing transition temperature(T_d) and the calculated value was compared with the value obtained by graphical methods. The T_d values acquired using different methods showed a good correlation(correlation=0.91). T_d of the film treated with solvent decreased an increase in treating time.

서 론

최근에 섬유의 비수제 가공을 공업적으로 이용하고 또 그것을 이해하기 위해서 섬유와 용매간의 상호작용에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.[1~6]

Moore와 Sheldon[7,8]은 여러가지 용매를 사용하여 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)의 용매유도결정화(solvent induced crystallization)(SINC)에 대한 연구 결과를 보고한 바 있다. 이외에도 PET의 용매유도결정화에 대한 많은 연구가 이루어져 왔는데 이는 PET가 상업적으로 매우 중요한 고분자이며 용융상태의 PET를 급속 냉각(quenching)시킬 경우 다른 고분자에 비해 완벽한 glassy 상태의 고분자 시료를 얻을 수 있기 때문에 용매유도결정화 거동의 해석이 용이하기 때문이다.

용매유도결정화 과정은 다음과 같다. 용매가 확산에 의해 고분자 내부로 침투된 후, 침투된 용매는 고분자 사슬간의 intersegmental force를 저해하여 고분자의 segmental mobility를 향상시킨다. 고분자와 용매간의 상호작용이 충분히 커지면 고분자 사슬은 보다 열역학적으로 안정한 상태-결정구조-로 재배열 할 수 있게 된다. 즉 고분자와 강한 상호 작용을 하는 용매들은 고분자의 결정화를 유도할 수 있다고 생각된다.[9]

용매유도결정화 중에 무정형 PET 필름에는 다공성 구조가 형성되게 된다. Desai[9] 등은 PET에 상호작용이 강한 유기 용매가 침투될 때 용매의 확산 면과 고분자의 접촉면에서 cavitation이 형성된다고 보고하였으며, Durning[10] 등은 methylene chloride와 N,N-dimethyl formamide를 이용한 PET 필름의 용매유도결정화시 표면에서 심한 cavitation이 발생하며 내부 보이드 분률은 용매의 확산이 내부로 진행될수록 점차 증가한다고 보고하였다.

또한 Lawton[11,12] 등은 여러 가지 유기 용매로 결정화시킨 0.8-mil의 PET필름은 필름 내부에 형성되는 보이드로 인하여 무정형 PET 필름보다도 더 낮은 밀도를 나타낸다고 보고하였다. 본 연구에서는 PET의 지방족 부분의 용해도 파라미터(δ=12.1)와 근접한 용해도 파라미터를 갖는 용매들을 사용하여 용매유도 결정화시킨 무배향, 무정형 PET 필름의 미세구조 변화 특히 보이드의 형성과 이에 따른 염색 전이온도(dyeing transition temperature)의 변화를 고찰하였다.

실 험

시 료. 시료로는 선경 화학(주)에서 제공한 두께 250μm의 무배향, 무정형 poly(ethylene terephthalate)(PET) 필름을 사용하였으며 X-선 회절강도선으로 부터 필름의 무정형 상태를 확인하였다.

염료. 염료로는 안트라퀴논계 분산염료인 C.I. Disperse Blue 73을 사용하여 에틸알콜과 아세톤의 1 : 1 혼합 용매를 사용하여 재결정법으로 정제한 후 사용하였다. 사용된 염료의 구조식은 다음과 같다.

시약. 용매로서는 PET의 지방족 부분(δ=12.1)의 용해도 파라미터와 근접한 용해도 파라미터를 갖는 benzyl alcohol(BA), formic acid(FA), N,N-dimethyl foramide(DMF), dimethyl sulfoxide (DMSO)를 사용하였으며, 이들의 분자량, 밀도, 표면장력, 몰부피, 용해도 상수 등을 Table 1에 나타내었다.

이상의 용매 및 염료의 정제에 사용한 시약은 모두 1급 시약을 사용하였으며 용매의 제거를 위한 메탄올은 시약급을 사용하였다.

용매 결정화 및 구조 관찰. PET의 유리전이온도 이상에서 용매유도결정화를 행하는 경우는 처리 온도가 PET의 물리적 성질에 영향을 주므로 순수한 용매에 결정화 효과를 관찰하기 힘들고, 전 보[13]에서도 나타나듯이 유리전이 온도 이하에서도 처리 온도가 올라감에 따라 결정화도, 결정면의 성장 속도 등이 증가하는 경향을 나타냈으므로 처리 온도에 의한 영향을 최소화하고 순수한 용매에 의한 결정화 효과를 보기 위하여 상온에서 용매유도결정화를 행하였다. 따라서 본 논문에서는 26℃에서 무긴장 상태의 PET 필름을 각 용매에 침지시켜 결정화시킨 후, 필름 내부에 잔존하는 용매를 제거하기 위해 메

Table 1. Solvent Characters

	Benzyl alcohol	Formic acid	DMF	DMSO
Mw	108.141	46.026	73.095	78.135
d	1.04127/25℃	1.21405/25℃	0.94397/25℃	1.09580/25℃
γ	40.41/15℃	37.58/20℃	36.76/20℃	43.54/20℃
Mv	103.85	37.91	77.43	71.03
Sp	12.1	12.15	12.14	13.0
Sp_d	9.04	7.4	8.52	9
Sp_p	–	4.5	6.7	8
Sp_h	–	8.5	5.5	5

Mw : Molecular weight γ : Surface tension
d : density Mv : Molar volume
Sp : Solubility parameter

Table 2. Densities of solvent treated PET films in carbon tetrachloride/n-Heptane

	30 sec.	1 min.	10 min.	30 min.	1 hr.	3 hr.	7 hr.
Benzyl alcohol	1.3390	1.3370	1.3310	1.3411	1.3340	1/3411	1.3280
Formic acid	1.3300	1.3229	1.3209	1.3169	1.3119	1.3400	1.3511
DMF	1.3461	1.3471	1.3471	–	1.3692	1.3702	1.3713
DMSO	1.3400	1.3380	1.3370	1.3109	1.2907	1.3008	1.3582

탄올에 24시간 침지시켰고, 용매를 추출한 필름은 진공 건조기에서 72시간 건조시켜 실험에 사용하였다. 밀도 측정은 밀도구배관(Tecam TE-7)을 사용하여 23℃에서 측정하였고[14] CuKα, Ni-filtered X-선 회절기(Rigaku Denki CT3B 55A)를 사용하여 2θ= 5° 부터 35°까지 equational scanning하여 얻은 X-선 회절강도선을 결정 부분과 무정형 부분으로 분리하여 용매유도결정화 된 PET 필름의 결정화도를 산출하였다.[15] 또한 AKASHI alpha-25 A-type scanning electron miroscope을 이용하여 표면 및 단면의 구조를 관찰하였다.

염착량 측정. 정제된 염료를 사용하여 무한염욕 조건에서 35℃부터 100℃까지 5℃간격으로 1시간 용매 처리된 시료를 염색하였다. 액비는 1 : 1000으로 하고 욕비를 일정하게 유지하기 위하여 환류냉각기를 장치한 4구 플라스크 내에서 염색하였다.

염색된 PET 필름을 증류수로 수세하여 표면부착 염료를 제거하고 상온에서 건조시킨 후, 100℃에서 monochlorobenzene을 사용하여 PET 필름에 염착된 염료를 추출하였다.[16] 추출된 염료의 양은 Shimadzu UV-Visible Recording Spectrophotometer UV-240을 이용하여 637nm에서의 흡광도를 측정한 후 미리 마련한 검량선으로부터 구했다.

결과 및 고찰

밀도 및 결정화도. PET와 상호작용이 없는 용매인 carbon tetrachloride/n-heptane의 혼합액을 사용한 밀도 구배관을 사용하여 측정한 용매 처리된 PET 필름의 밀도를 Table 2에 처리 시간별로 나타냈다. Benzyl alcohol, formic acid, dimethyl sulfoxide로 용매유도결정화시킨 PET 필름의 경우, 무정형 PET 필름의 밀도보다 더 낮은 비정상적인 밀도를 나타내고 있다. 용매 처리된 PET 필름을 진공상태에서 건조시킬 경우 잔존 용매의 양은 필름에 흡수된 양의 1.5% 정도에 불과하므로, 용매유도결정화된 PET 필름의 낮은 밀도 값은 시료내부에 잔존하는 낮은 밀도의 용매에 기인한다고 볼 수 없다. 반면에 X-선 회절강도선으로부터 구한 결정화도를 처리 시간에 따라 나타낸 Fig. 1은 밀도의 경우와는 달리 처리 시

간이 증가함에 따라 결정화도가 크게 증가하고 있다. 따라서 밀도구배관의 겉보기 밀도값과 X-선 회절 강도선으로 부터 구한 결정화도의 차이는 PET 필름 내부에 상당량의 보이드가 형성되었음을 나타내는 것이라 생각된다.

전자현미경 사진. Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5는 각각 benzyl alcohol, formic acid, dimethyl formamide 및 dimethyl sulfoxide로 처리한 PET 필름의 단면 구조를 전자현미경으로 관찰한 것이다.

처리 시간이 증가함에 따라 보이드 형성층이 필름 표면으로부터 점점 필름의 중심부로 이동하고 있음을 볼 수 있다. Fig. 6은 전자현미경으로 관찰된 필름 표면으로부터 보이드 형성층까지의 거리를 용매 처리 시간의 제곱근에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 보이드 형성층의 이동은 대부분의 시간에서 용매 처리 시간의 제곱근과 잘 비례하고 있는데 이는 필름 내부로 용매의 확산이 Fickian 거동을 보임을 뜻하며,[17] 용매가 이러한 Fickian 확산을 함에 따라 PET 필름이 팽윤되고 결정화하는데 기인한다고 생각한다.[18,19] 그리고 그림에서 볼 수 있듯이 보이드 형성층의 이동이 초기 시간에서는 매우 빠른 것을 알 수 있는데 이는 용매에 의해 시료에 surface cavitation이나 roughness가 발생하였기 때문이라 생

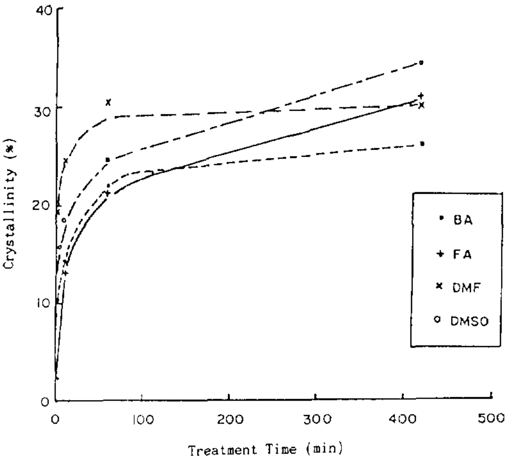


Fig. 1. Changes in crystallinity of solvent treated PET films with increasing treatment time.

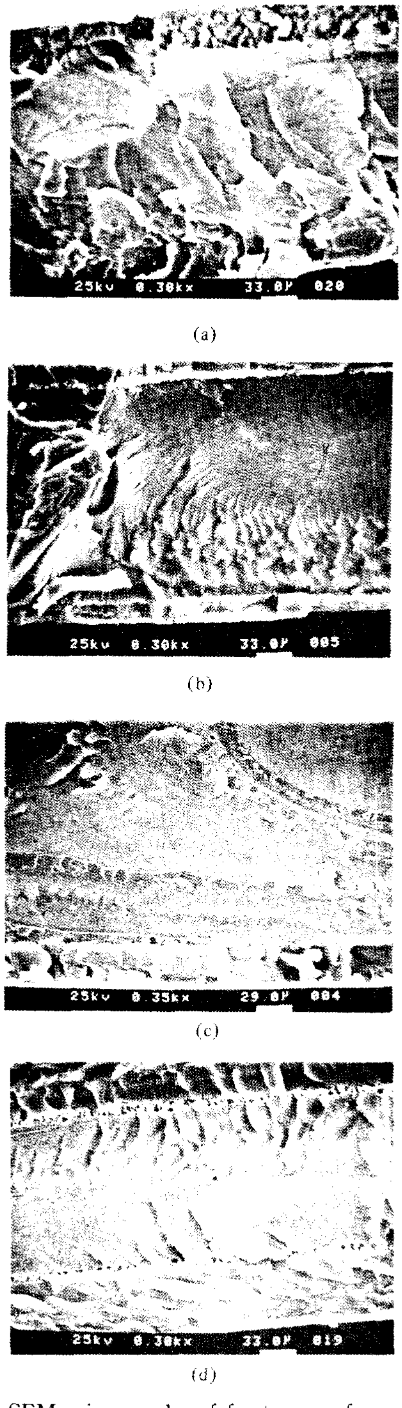


Fig. 2. SEM micrographs of fracture surface of PET films obtained from different immersion time in benzyl alcohol.
Treatment time : a) 1min. b) 10min. c) 1hr. d) 7hrs.

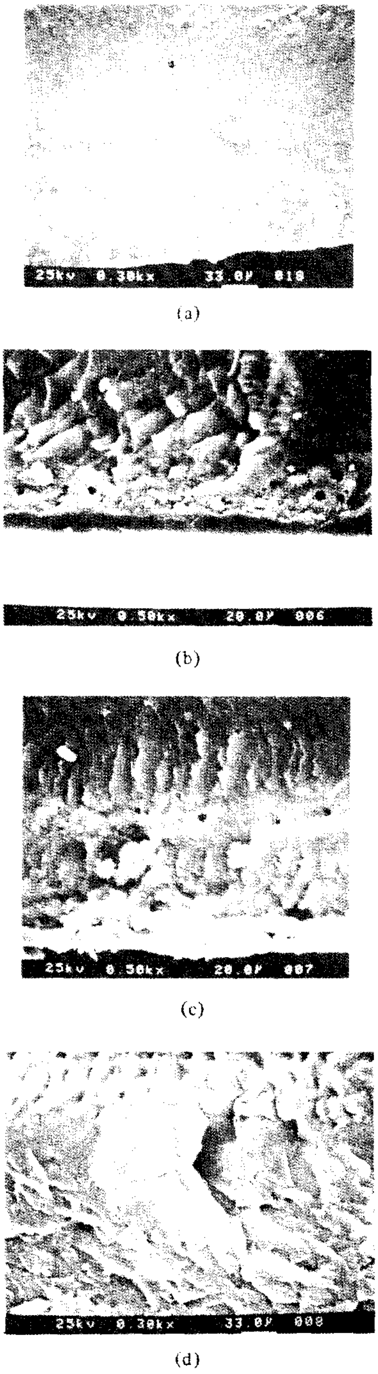


Fig. 3. SEM micrographs of fracture surface of PET films obtained from different immersion time in formic acid.
Treatment time ; a) 1min. b) 10min. c) 1hr. d) 7hrs.

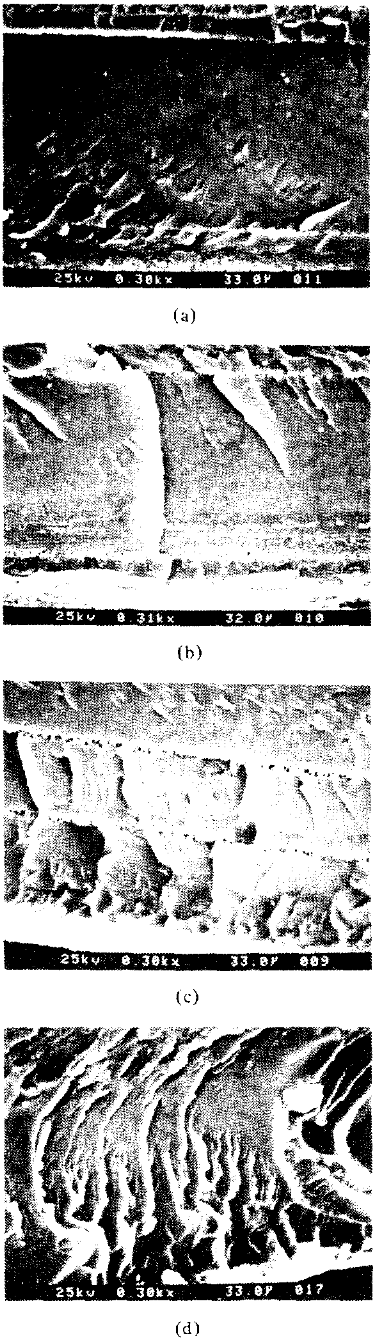
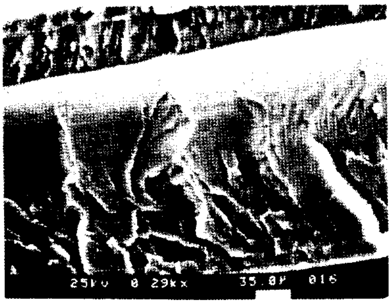
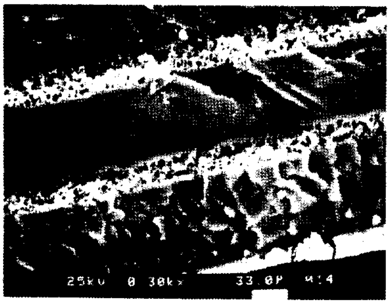


Fig. 4. SEM micrographs of fracture surface of PET films obtained from different immersion time in dimethylforamide.
Treatment time ; a) 30sec. b) 1min. c) 10min. d) 1 hrs.



(a)

(b)



(c)

(d)

Fig. 5. SEM micrographic of frature surface of PET films obtained from different immersion time in dimethyl sulfoxide.
Treatment time ; a) 1min. b) 10min. c) 1hr. d) 2hrs.

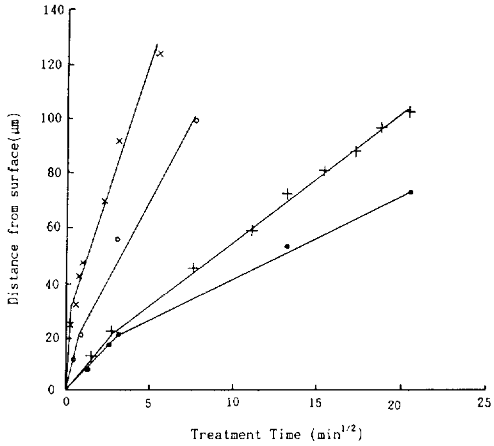


Fig. 6. Movement of void formation face from film surface as a function of square of treatment time ; treated with BA(●), FA(+), DMF(×), DMSO(○).

각한다.[9]

일반적으로 어떤 고분자와의 열역학적인 상호작용이 매우 약한 분자의 확산현상은 그 거동을 자유 부피 이론으로 설명할 수 있다.[17] 이러한 고분자와 상호작용이 약한 저 분자량 물질의 확산은 간단히 concentration-independent diffusion coefficient으로 표현될 수 있는데 이는 침투 분자가 고분자 내로 확산하는데 필요한 최소한의 보이드 크기가 고분자 평균 자유 부피보다 작기 때문이다.

반면에 침투 분자가 크거나 용매 결정화와 같이 고분자와의 상호작용이 매우 큰 경우에는 그 확산 과정이 매우 복잡해진다. 고분자의 자유 부피 보다 더 큰 분자가 확산하기 위해서는 고분자의 자유 부피가 변화되어져야만 한다. 또한 분자들이 상한 상호작용을 갖기 때문에 그들은 고분자와 응집(clustering)되거나 고정(immobilization)된다. 따라서 이러한 경우의 확산 거동은 concentration-dependent diffusion coefficient으로 표현될 수 있다.

중량 변화율. Fig. 7은 각기 다른 용매로 처리한 PET 필름의 중량 변화율을 처리 전후의 중량 증감으로 부터 구한 것이다.

네 경우 모두 1.5%미만의 적은 변화를 보이고 있다. Benzyl alcohol, formic acid, dimethyl formamid 및 dimethyl sulfoxid로 처리한 PET 필름의 경

우, 처리 시간이 증가함에 따라 중량 변화율이 약간 증가하는 경향을 보이고 있는데 이는 필름 내부로 깊이 침투한 용매가 완전히 제거될 수 없기 때문이라고 생각된다. 또한 dimethyl formaide로 처리한 경우에는 PET가 dimethyl formaide에 의해 일부 용해되기 때문에 약간의 중량 감소를 나타내는 것이라고 생각된다.

X-선 회절 강도선. Fig. 8은 PET의 분자 배열을 도식화한 것이고 Fig. 9는 PET 단위 격자를 간략하게 도식화한 것이다. 그림에서와 같이 PET 단위 격자는 삼사 결정(triclinic)구조를 갖고 있고 분자간의 상호작용은 a축에서는 벤젠 고리간의 방향족 π-electron으로, b축에서는 쌍극자-쌍극자 상호작용으로 이루어져 있다(c축은 PET 분자 사슬 방향). X-선 회절강도선의(010) 피크는 a축 수직 방향의 결정입자폭을 의미하고(100) 피크는 b축에 수직 방향의 결정입자폭을 나타낸다.[20]

Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12 및 Fig. 13은 각 용매로 처리한 PET 필름의 X-선 회절강도를 나타낸 것으로 네 경우 모두(010) 피크가 먼저 성장하는 경향을 보이고 있으며 특히 DMF의 경우 그러한 경향은 더욱 뚜렷하다. 이는 실험에 사용된 유기 용매와 PET의 지방족 부분 -쌍극자-쌍극자 상호작용-과의 상호작용이 우세하기 때문이라고 추정된다.

염색 전이온도. 미처리 시료의 온도에 따라 분산염료의 염착량 곡선은 Fig. 14에 나타나 있다. 일반적으로 염색 전이온도 T_d는 온도-염착량 곡선이 두 개의 직선 부분으로 나누어진다고 가정하고 두 개의 직선이 교차하는 점의 온도로부터 구할 수 있다[21].

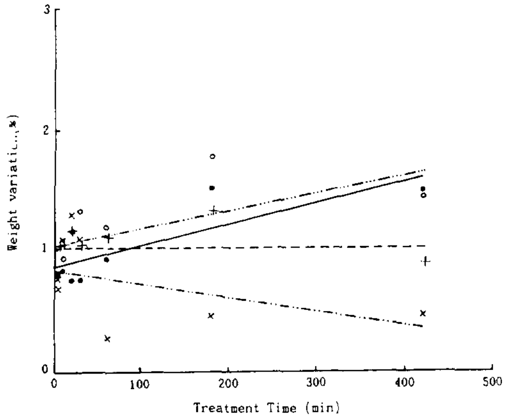


Fig. 7. Weight variation of solvents treated PET films with increasing treatment time.
treated with : ——— (●) ; BA
- - - - - (+) ; FA
— · · — (×) ; DMF
— ··· — (○) ; DMSO

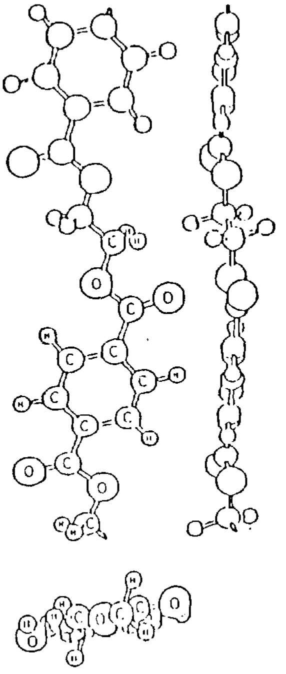


Fig. 8. Molecular structure of polyethylene terephthalate.

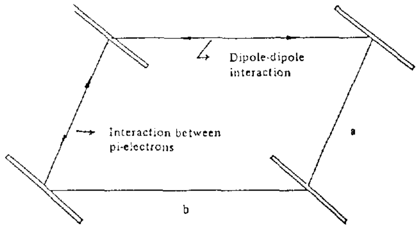


Fig. 9. Schematic resprentation of cross section of the PET unit cell and intermolecular interactions.

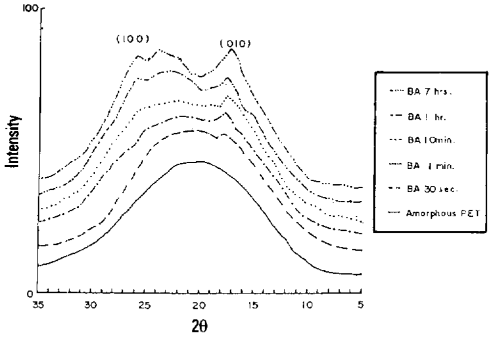


Fig. 10. Change of X-ray diffraction curves in benzyl alcohol treated PET films.

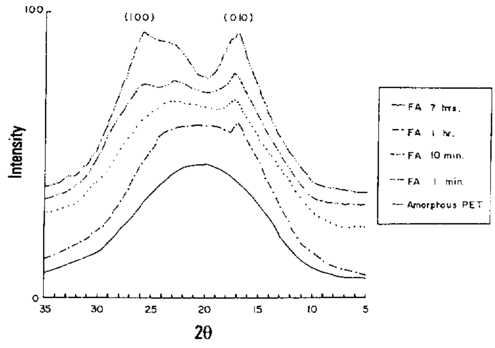


Fig. 11. Change of X-ray diffraction curves in formic acid treated PET films.

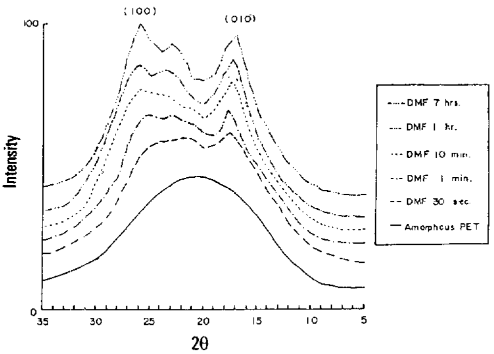


Fig. 12. Change of X-ray diffraction curves in dimethyl formaide treated PET films.

그러나, 이러한 방법은 온도-염착량 곡선으로 부터 만족할 만한 직선이 얻어질 경우에는 쉽게 T_d를 구할 수 있지만 대부분의 경우 객관적인 자료를 얻기에는

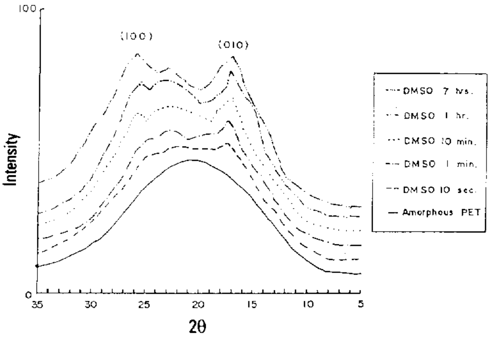


Fig. 13. Change of X-ray diffraction curves in dimethyl sulfoxide treated PET films.

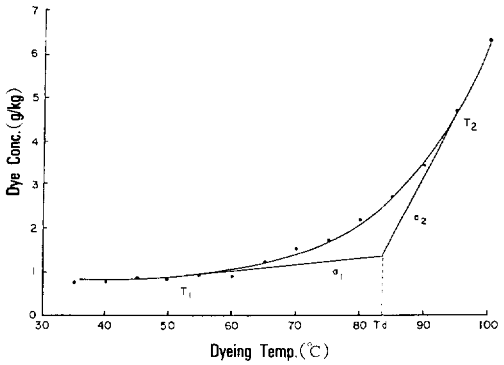


Fig. 14. A typical curve used for evaluation of dyeing transition temperature.

문제점이 있다. 따라서, 객관적인 T_d를 얻어내기 위해 각 온도에서의 염착량에 따라 일정한 계수를 갖는 다항식을 이용하여 curve fitting한 후 컴퓨터프로그램을 사용하여 T_d를 구했다.[22]

다항식 곡선회귀분석(polynomial curve fitting) 컴퓨터 프로그램을 이용하면 염착량-온도 곡선은 다음과 같은 일반적인 식으로 나타낼 수 있다.

$$F(x) = a_n X_n + a_{n-1} X_{n-1} + \cdots\cdots + a_2 X_2 + a_0 \qquad (1)$$

a_0, a_1, a_2, ······a_n : adjustable coefficients

실험치와 가장 잘 맞는 다항식의 치수는 각 치수의 곡선과 실험치를 시각적으로 비교하면 회귀 분석의 상관계수 값을 비교하여 선택하였다. 본 실험에서 얻어진 염착량 값은 다음과 같은 4차의 다항식에 가장 잘 일치하였다.

$$f(T) = a_4T^4 + a_3T^3 + a_2T^2 + a_1T + a_0 \quad (2)$$

T : temperature(℃)

a_0, a_1, etc : coefficients

다항식으로부터의 염색 전이온도는 다음의 식을 이용하여 계산하였다.

$$T_d = [a_2T^2 - a_1T^1 - \Delta f(T)]\Delta f'(T) \quad (3)$$

$\Delta f(T) = f(T^2) - f(T^1)$

$\Delta f'(T) = f'(T^2) - f'(T^1)$

$a_2 = f'(T^2)$

$a_1 = f'(T^1)$

T_d = dyeing transition temperature

각 용매로 처리한 PET 필름에 대한 염색 전이온도를 수학적인 계산으로 구한 값과 작도법에 의해 구한 값과의 관계를 Fig. 15에 나타내었다. 두 방법에 의해 구한 염색 전이 온도 사이에는 좋은 상관성(상관 계수=0.91)을 보이고 있으며, 선형회귀분석에 의한 직선으로 부터 약간의 분산을 보이는 것은 작도법에 의해 T_d를 구할 때 실험치의 선정, 접선의 선정 등에 기인한 오차 때문이라고 생각된다.

본 연구에서는 좀더 정확한 자료를 얻기 위해 수학적인 방법으로 구한 T_d를 염색 실험의 분석에 이용하였다.

용매처리시간에 따른 염색 전이온도의 저하(ΔT_d)를 Fig. 16에 나타내었다. 처리시간이 증가함에 따라 ΔT_d가 증가하는 것은 필름 내부로의 용매의 침투로 인해 PET 사슬이 가소화된 결과로 유리 전이온도(T_g)가 저하하기 때문이다. 이러한 경향은 염색 전이온도의 결정화도 증가에 따른 변화를 나타낸 Fig. 17에서도 잘 나타나고 있다.

염색성. Fig. 18은 각 용매로 시간을 달리하여 처리한 PET 필름을 100℃에서 염색했을 때의 염착량의 변화를 나타낸 것이다.

Benzyl alcohol과 dimethyl sulfoxide로 처리한 PET 필름의 경우, 무정형 PET 필름의 염착량보다도 더 낮은 값을 보이며 처리 시간이 증가할수록 염착량이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 결정화도 증가로 인해 분산염료가 염착할 수 있는 영역-무정형 영역-의 양이 감소했기 때문이라고 추정된다.

반면에 dimethyl formamide로 처리한 PET 필름은 높은 염착량 값을 보인다. 이는 용매 처리 PET 필름의 표면구조를 관찰한 Fig. 19의 전자현미경 사진에서 볼 수 있듯이 dimethyl formamide로 처리한 PET 필름은 표면에 심한 cavitation이 형성되어 있다. dimethyl formamide로 처리한 경우에 나타나는 높은 염착량은 cavitation에 의한 표면적의 증가 때문이라고 생각된다.

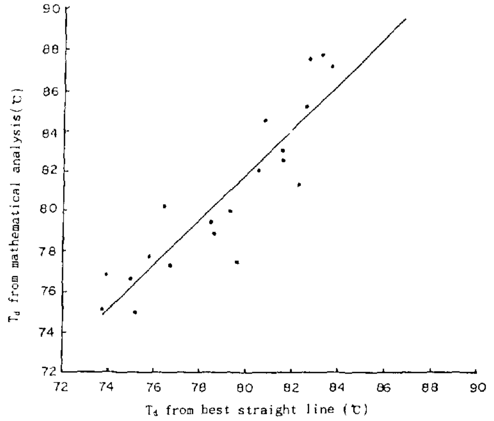


Fig. 15. Comparison of dyeing transtion temperatures obtained from general method and curve-fiting for solvent treated PET film dyed with disperse dye.

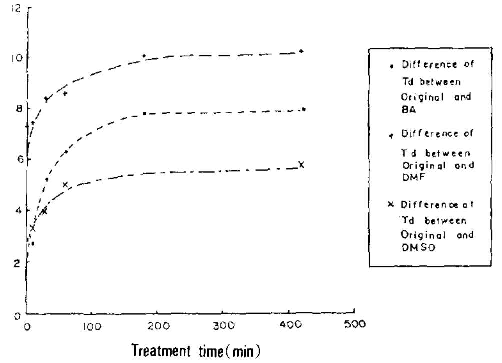


Fig. 16. Differences of dyeing transition temperature between amorphous and solvent treated PET films with increasing treatment time.

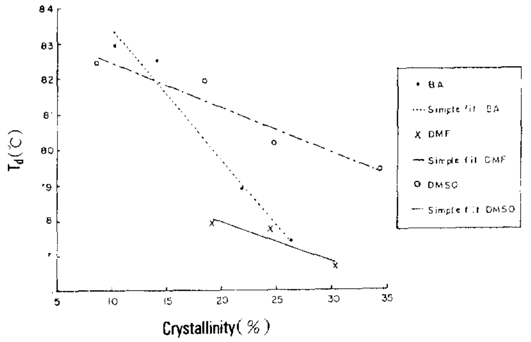


Fig. 17. Dyeing transition temperature of solvent treated PET films as a function of crystallinity.

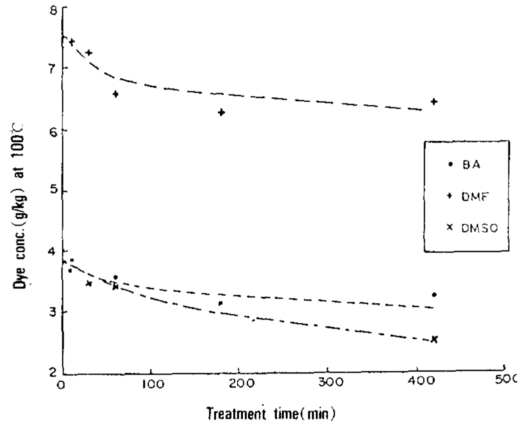


Fig. 18. Changes in dye uptake of solvent treated PET films dyed with disperse dye.(amorphpous PET films ; 6,3209g/kg)

결 론

여러가지 유기 용매로 결정화시킨 무배향, 무정형 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름의 미세구조 변화 특히 보이드 형성과 이에 따른 염색 전이온도(T_d)의 변화를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용매유도결정화가 진행되는 동안 형성되는 내부 보이드로 인하여 결정화된 PET 필름은 무정형 PET 필름보다는 낮은 밀도를 나타내었다.

2. 내부 보이드는 일정한 층을 이루면서 형성되는데, 이때 표면으로부터 보이드 형성층까지의 거리는 용매처리시간의 제곱근에 비례한다.

3. X-선 회절강도선으로부터 용매 처리된 PET 필름은 (010)면의 성장이 우세하다는 것을 확인하였다.

4. 온도-염착량 곡선을 4차 다항식으로 curve fitting하는 컴퓨터 프로그램을 이용하여 T_d를 계산하고 작도법으로 구한 값과 비교한 결과 두 값은 높은 상관성을 나타냈다(correlation coefficient, R=0.91).

5. 결정화된 PET 필름의 염색 전이온도는 용매처리시간이 증가함에 따라 저하하였다.

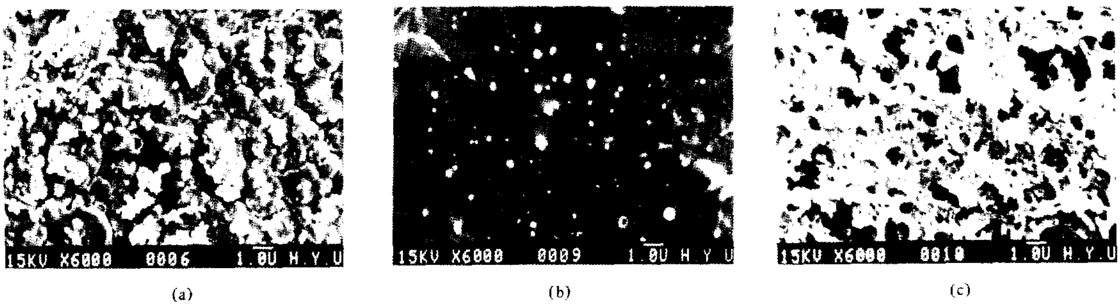


Fig. 19. SEM micrographs of solvent treated PET film surfaces. Teatment time ; 3hrs. a) Benzyl alcohol b) DMSO c) DMF

참 고 문 헌

1. A. S. Ribnick, H. D. Weigmann, and L. Rebenfeld, *Text. Res. J., Dec.,* 720 (1972).
2. B. H. Knox, H. D. Weigmann, and M. G. Scott, *Text. Res. J., Mar.,* 203 (1975).
3. H. D. Veigmann, and M. G. Scott, A. S. Ribnick, and L. Rebenfeld, *Text. Rex. J., Aug.,* 574 (1974).
4. H. D. Weigmann, M. G. Scott, A. S. Ribnick, and R. D. Matkowsky, *Text. Rex. J., Nov.,* 745 (1977).
5. P. J. Makarewicz and G. L. Wilkes, *Text. Res. J., Mar.,* 136 (1978).
6. H. Jameel, H. D. Noether, and L. Rebenfeld, *J. Appl. Polym. Sci.,* **27**, 773 (1972).
7. W. R. Moore and R. P. Sheldon, *Polymer,* **2**, 315 (1961).
8. R. P. Sheldon, *Polymer,* **3**, 27 (1962).
9. A. B. Desai and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci.:Poly. Sym.,* **46**, 291 (1974).
10. C. J. Durning, L. Rebenfeld, W. B. Russel, and H. D. Weigmann, *J. Polym. Sci.:Polym. Phys. Ed.,* **24**, 1341 (1986).
11. E. L. Lawton and D. M. Cates, *J. Appl. Polym. Sci.,* **13**, 889 (1969).
12. E. L. Lawton and D. M. Cates, *Text. Res. J., Aug.,* 478 (1978).
13. Y. M. Lee, K. H. Kim, and S. S. Im. *Polymer(Korea),* 17,275 (1993).
14. ASTM, D 1505-85.
15. W. L. Linder, *Polymer,* **14**, 9 (1973).
16. G. L. Madan and A. H. Kham, *Text. Res. J., Aug.,* 481 (1978).
17. P. J. Makarewicz and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.,* **16**, 1529 (1978).
18. C. J. Durning and W. B. Russel, *Polymer,* **26**, 119 (1985).
19. C. J. Durning and W. B. Russel, *Polymer,* **26**, 131 (1985).
20. 한상규, 한국섬유공학회 1988년도 하계 세미나, p. 156 (1988).
21. M. L. Gulrajani and R. K. Sasena, *J. soc. Dyers Colour., Sep.,* 330 (1979).
22. R. A. F. Moore and H. D. Weigmann. *Text. Chem. Color.,* **19**, 13 (1987).