

초연신 Poly(vinylidene fluoride)/Poly(vinyl acetate) 블렌드의 물성

김 봉 식[†] · 상 영 재^{*}

영남대학교 공업화학과, *엘지전선연구소 고분자 연구실

(1995년 11월 28일 접수)

Physical Properties of Ultradrawn Poly(vinylidene fluoride)/ Poly(vinyl acetate) Blends

Bong Shik Kim[†] and Yeung Jae Sang^{*}

Dept. of Industrial Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

*Polymer Laboratory, LG Cable Research Institute, Anyang 430-080, Korea

(Received November 28, 1995)

요 약: Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)와 poly(vinyl acetate) (PVAc)의 조성을 달리한 용액 주조 블렌드 필름을 만들고 고상압출법으로 70 °C에서 연신하였다. 각종 연신 PVDF/PVAc 블렌드 필름의 복굴절, 열적, 기계적특성 및 동역학적 특성을 조사하였다. 연신의 증가에 의해서 결정화도는 증가하였지만, 용점강하현상은 연신비와 무정형고분자함량이 증가함에 따라 크게 나타났다. 인장탄성률은 조성비 PVDF/PVAc, 40/60의 연신비 6에서 최대치 3.34 GPa를 나타내며 이는 PVAc의 값보다 크고 PVDF의 값보다 1.6배나 큰 값이며 상승효과가 나타났다.

ABSTRACT: Blend films of poly(vinylidene fluoride) and poly(vinyl acetate) with different compositions were prepared by solution casting and quenching in ice water after melt-pressing to obtain amorphous films. Films were drawn by solid state extrusion with capillary rheometer at 70 °C. Properties of drawn blend films were investigated by birefringence, differential scanning calorimetry, dynamic mechanical and tensile testing analysis. Crystallinity increased with draw ratio. Magnitude of melting point depression increased with amorphous polymer content and draw ratio. Maximum tensile modulus of 3.34 GPa was obtained at draw ratio of 6 for PVDF/PVAc, 40/60 with high synergistic effect, which is 1.6 times higher than that of PVDF homopolymer.

Keywords: PVDF, PVAc, blends, thermal properties, mechanical properties.

서 론

최근 신소재로서 고분자제품의 가공성, 기계적 특성과 가격에서의 경쟁력을 유지하기 위한 방법으로 이용되어온 고분자 블렌드에서는 주로 블렌드 성분간의 상용성이 주요한 변수로 작용한다. 일반적으로 상용성 블렌드에서는 그들의 물성이 각각의 단일 중합체의 혼합규칙에 의해 예상되는 물성보다 좋은 상승

효과를 나타내는 경우도 많은 것으로 알려져 있다. Poly(alkyl acrylate)계의 methyl과 ethyl member 들은 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)와 상용성이 있는 것으로 입증되어 왔고, 몇몇 이들 혼합물의 T_g 거동은 다소 복잡하나 상용성은 lower critical solution temperature (LCST) 거동의 관찰에 의해서 확인되어져 왔다.¹ 그리고 서로 상용할 수 있는 것과 상용할 수 없는 고분자 블렌드계에 대한 연구가

진행되어 왔는데 이들 중에는 결정형 고분자 성분과 무정형 고분자 성분의 혼합물로 이루어진 고분자 블렌드계가 있다.

PVDF와 poly(vinyl acetate) (PVAc)의 블렌드는 넓은 조성범위에 걸쳐 하나의 T_g 를 나타내고 서로 상용성이 있다고 보고되어 왔다.¹⁻³

일반적으로 순수 PVDF의 분자쇄 구조는 세가지 형태 즉 α , β , γ 형태로 나눌 수 있으며 이들구조의 특성은 PVDF의 주기적인 특성과 밀접한 관련이 있다. TGTG 구조 또는 나선 구조의 가능성이 제의된 α 형태(form II)와 fluorine의 planar zigzag 배열의 특이성에 의해 전기적특성이 우수한 β 형(form I),⁴⁻⁸ 그리고 β 형태와 유사한 특성을 나타내는 γ 형태(form III)로 구분하여 보고하고 있다.⁴ 반면에 PVAc는 vinyl acetate의 중합에 있어 분자쇄이동과 말단 이중결합반응 등에 의해 광범위한 가지가 생기며 화학적으로 뚜렷한 3개의 구조가 존재하고 있음을 알 수 있는데 α -carbon (structure I), β -carbon (structure II) 그리고 아세테이트 그룹을 통한 구조 (structure III)가 존재하고⁹⁻¹⁴ 있음을 알 수 있다. 이런 가지들은 주로 고분자의 수역학적 특성에 영향을 미친다.

연신에 의한 새로운 거대구조의 형성을 기대할 수 있는 고상에서의 연신법이 많은 고분자들 중에서 PVDF가 특히 많은 관심을 끌고 있는 것은 이 고분자가 연신에 의해 배향이 증대될뿐 아니라 역학적 특성 및 전기적특성이 우수한 고분자로 개질될 수 있다는 것이다. Nihi 등,¹⁵ Paul 등,¹⁶ 그리고 Martuscelli 등은¹⁷ 상호작용 파라메타와 용점강하의 상관관계를, 그리고 Mead 등은¹⁸ 결정구조의 전이에 대해 연신온도와 연신비의 상관관계를 보고하였다. Lando 등은^{15,19} 연신을 통한 결정구조의 전이는 주로 연신비와 연신온도에 의존한다고 보고한 반면 Porter 등은¹⁸ 정수압 압출법에 의해 연신하여 열분석 등을 통해 결정구조의 전이 과정을 관찰한 결과를 Lando 등과 상반키게 보고하였다. 즉 Lando 등은 50 °C 이하의 저온에서 β 형 결정이 형성되고 100 °C 이상의 고온에서는 β 형 결정은 형성되지 않고 α 형 결정만 형성된다고 보고한 반면 Porter 등은 정수압 압출법에 의해 β 형 결정이 110 °C의 고온에서도 생성된다고 하였다.

그런데 결정성 고분자 PVDF와 비결정성 고분자 PVAc의 블렌드에 관한 상용성, 열적분석 및 분광학적 조사에 관한 보고는^{1,20} 있으나 이들은 모두 미연신 블렌드에 관한 것뿐이고 연신블렌드에 관한 보고는 전혀 보고되어 있지 않다. 따라서 연신을 통해 얻어진 이들 블렌드 필름의 열적 및 기계적특성을 조사하고, 이들 블렌드에서 PVDF의 결정화 거동에 대해 연신비와 PVAc 조성에 따른 의존성을 조사하였다. 본 연구에서는 고상에서 분자쇄를 늘어뜨림으로서 분자쇄의 완화가 적고 새로운 라멜라 형성을 방지할 수 있는 고상압출법으로²¹⁻²⁴ 이들 블렌드 필름을 연신하였다.

실 험

시 료. 본 실험에 사용된 시료는 Polyscience사의 PVDF와 Scientific Polymer Products사의 PVAc이며 이들 분자량 ($\bar{M}_n$)은 각각 8.0×10^4 , 1.7×10^5 이다. PVDF/PVAc의 무게비 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80으로 하여 용매는 N,N-dimethylformamide (DMF)를 사용하였다. 블렌드 용액을 균일하게 혼합하기 위해 DMF에 대해 10 wt%로 60 °C에서 48시간 교반한 후 유리관상에서 용액주조하여 필름을 얻었으며 용매를 제거하기 위하여 30 °C의 진공건조기에서 5일간 건조하였다. 이렇게 얻어진 필름을 열처리 효과를 제거하기 위해서 200 °C의 hot press상에서 5분간 용융하고 얼음물에 급냉시켜 건조시킨 후 원시료 필름으로 사용하였는데 두께는 30-50 μ m였다. 필름의 연신에는 capillary rheometer (Instron, Model 3211)를 사용하였고 연신온도는 70 °C로 하였다. T_g 가 40 °C 부근인 100 % PVAc 필름의 경우, 연신온도가 70 °C이므로 이 온도에서는 연신이 불가능하여 연신필름을 얻을 수 없었다.

특성측정. 열분석에는 컴퓨터 (TADS)가 부착된 differential scanning calorimetry (Perkin Elmer DSC-4)를 사용하였고, DSC 측정시 온도보정에는 naphthalene(mp 83.7 °C)과 indium(mp 157.9 °C)을 사용하였으며 승온속도는 10 °C/min로 하였다. 동력학적 특성 측정에는 질소기류하에서 Rheovibron Viscoelastomer (model DDV II-EP)를 이용

하여 동적 저장 탄성률, 동적 손실 탄성률 및 $\tan \delta$ 등을 구하였으며, 주파수는 110 Hz, 승온속도는 3 °C/min, 측정온도 범위는 -100 °C에서 150 °C까지로 하였다. 필름의 복굴절 측정에는 Zeiss사의 편광 현미경을 사용하였다. 광원은 파장이 560 nm인 백색광을 사용하였다. 기계적특성 측정에는 인장시험기 (Shimadzu model IS-500)를 사용하였고 최초시료의 길이는 5 cm로 하였다. 측정은 상온에서 cross head speed를 0.5 mm/min 으로 하였으며, 인장탄성률은 변형이 0.1% 미만의 용력-변형 곡선의 기울기로부터 구하였고 인장강도는 파괴점에서 그 값을 취하였다.

결정화도 (% Crystallinity)는 열적측정으로 구한 용해열을 이용하여 (1) 식으로부터 구하였다.

$$\% \text{ Crystallinity} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (1)$$

ΔH_f : Heat of fusion of sample.

ΔH_f^0 : Heat of fusion of 100% crystallized.

결과 및 고찰

열적특성. Fig. 1은 연신비에 대한 % 결정화도를 조성별로 나타낸 그림이다. % 결정화도는 DSC의 용해곡선의 아래 면적으로 계산된 용해열을 사용하여 (1) 식으로부터 구한 것이다. PVDF의 100% 결정의 용해열은 25 cal/g을 사용하였다.^{25,26} 연신비가 증가함에 따라 결정화도는 증가하고 있으며 PVAc의

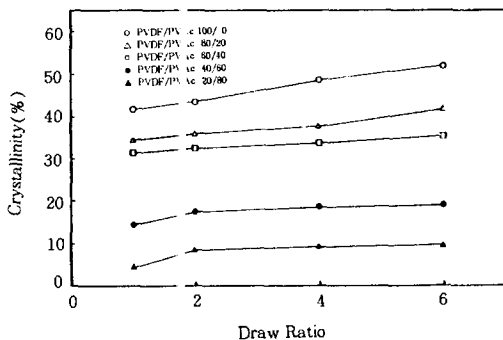


Fig. 1. % Crystallinity as a function of draw ratio for PVDF/PVAc blend films at blend compositions.

함량이 증가함에 따라 연신비에 따른 결정화도의 증가는 둔화되고 있다. 특히 순수 PVDF의 경우에 미 연신의 경우 41%, 연신비 6에서는 약 52%로 결정화도의 증가를 나타내어 Mead 등이¹⁸ 나타낸 10% 증가보다 약간 높은 값을 나타내었다. 그리고 블렌드에 있어 PVAc의 조성이 증가할수록 % 결정화도는 감소하고 있음을 나타내는데 이것은 결정성 고분자인 PVDF의 각각의 고분자쇄들을 격리시키기 때문이며 결과적으로 무정형 성분이 많을수록 결정성 고분자의 domain은 결정화를 하기위한 임계핵의 크기보다 더 작게 되므로 결정화에 방해가 받아 결정화도가 감소한 것으로 생각된다.

Fig. 2는 PVDF/PVAc 블렌드에 있어서 연신비에 따른 용점의 변화를 나타낸 것이다. PVAc의 함량이 증가할수록 PVDF의 용점강하현상이 크게 일어나고 있으며, 또한 연신비의 증가와 더불어 더욱 크게 용점강하가 일어나고 있다. 여기서 PVAc와 연신은 결정성 고분자인 PVDF의 결정화에 크게 영향을 미치며, PVDF의 용점강하에 크게 영향을 미치고 있음을 알 수 있고 이러한 효과는 PVAc와 PVDF가 상용하다는 결과와 일치한다. 또한 이 블렌드 계는 다른 고분자 블렌드 계와는 달리 연신비가 증가할수록 분자간의 강한 상호작용의 증가에 기인하여 용점강하현상이 더욱 크게 일어나는 것으로 생각된다.

기계적특성. Fig. 3은 PVDF 조성에 대한 인장탄성률을 나타내었다. 무정형 고분자인 PVAc의 조성이 많아짐에 따라 인장탄성률이 계속 증가하다가 PVDF/PVAc 40/60 이상에서부터는 점차 감소하는

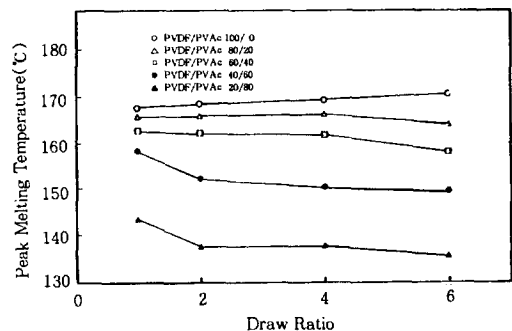


Fig. 2. Peak melting temperature as a function of draw ratio for PVDF/PVAc blend films at blend compositions.

경향을 보이고 있다. 즉 PVDF/PVAc 40/60에서 두 고분자간에 최대의 상호작용이 있음을 제시해 준다. 그리고 연신비가 증가함에 따라 인장탄성률 역시 증가하고 있음을 보여주고 있는데, 이것은 인장탄성률이 결정화도와 길도의 영향을 받음으로서, 연신비가 증가할수록 밀도와 결정화도의 증가에 기인해 인장탄성률이 증가하는 것으로 생각된다. 또한 PVDF/PVAc 40/60, 연신비 6에서 3.34 GPa의 가장 큰 인장탄성률을 나타내었는데 이는 synergistic effect에 의한 것으로 생각된다. PVAc 100% 미연신 필름의 인장탄성률은 PVDF/PVAc, 20/80의 것보다도 낮은 값을 얻었는데, 100% PVAc의 경우 연신이 불가능하여 연신필름에 관한 값은 얻을 수 없었다.

Fig. 4는 PVDF 조성에 대한 인장강도의 변화를 나타낸 것으로 PVDF의 조성이 많아짐에 따라 인장

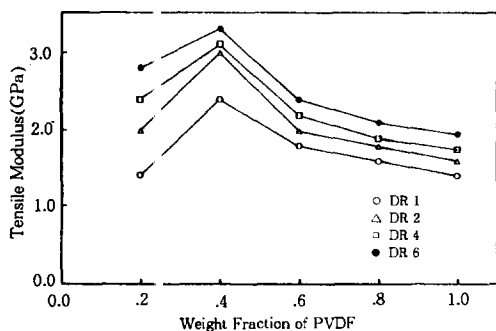


Fig. 3. Tensile modulus as a function of weight fraction of PVDF for PVDF/PVAc blend films at draw ratios.

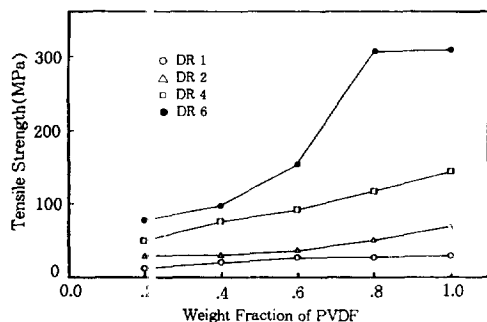


Fig. 4. Tensile strength as a function of weight fraction of PVDF for PVDF/PVAc blend films at draw ratios.

강도가 증가하고 특히 순수 PVDF의 연신비 6에서 310 MPa를 나타내어 미연신의 35 MPa보다 약 885 %의 증가를 나타내었으나 인장강도에 있어서는 인장탄성률과는 달리 synergistic effect는 나타나지 않았다.

동역학적 특성. Fig. 5와 Fig. 6은 각각 블렌드 필름의 연신비 1과 연신비 6의 온도에 따른 고분자의 동적저장탄성률 E' 을 나타낸 것으로, PVDF의 함량과 연신비가 증가할수록 결정화도의 증가에 기인하여 E' 의 값이 크게 증가하고, 곡선은 고온쪽으로 이동하며, 고온쪽의 넓은 온도범위에 걸쳐 E' 의 값이 완만히 감소함을 알 수 있다. 이러한 PVDF 함량과 연신비의 증가에 따라 E' 값이 크게 증가하고, 넓은 온도범위에 걸쳐 완만히 감소하는 현상은 PVDF 함량의 증가와 연신비 증가에 따라 밀도와 결정화도가 증가하여 무정형영역에서의 분자운동이 억제되고 있기 때문이라고 생각된다.

동적손실탄성률 E'' 값은 순수 PVDF의 경우

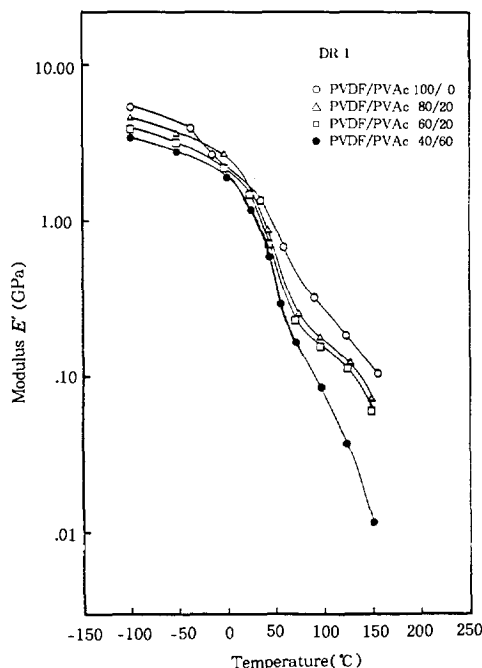


Fig. 5. Dynamic storage modulus E' as a function of temperature for PVDF/PVAc blend films at draw ratio of 1.

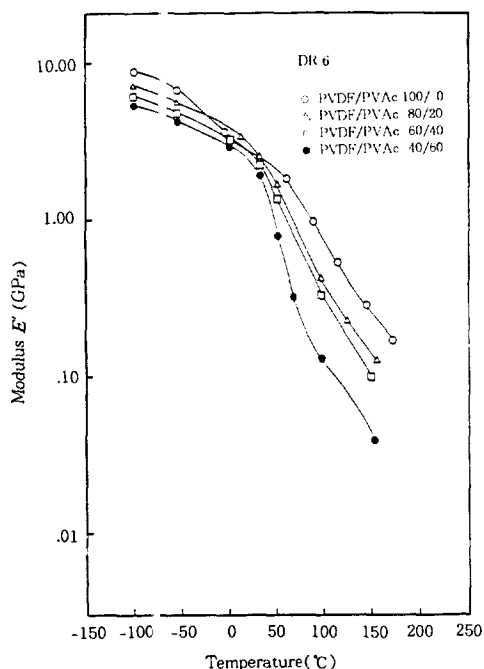


Fig. 6. Dynamic storage modulus E' as a function of temperature for PVDF/PVAc blend films at draw ratio of 6.

57.2 °C 부근에서 α 피이크, -35.6 °C 부근에서 β 피이크가 나타남을 알 수 있으며, 여기서 α 피이크는 결정영역과 결정손실과 관련이 있는 분자운동이며, β 피이크는 무정형영역에서 주쇄의 운동을 나타내고 있는 것으로 보고되어 있다.^{27,28}

반면에 순수 PVAc는 -15~100 °C 온도 범위내에서 2개의 명확하게 인식할 수 있는 완화현상을 볼 수 있다. 일반적으로 α 피이크는 유리전이의 결과로서 생각되며, β 피이크는 아세테이트 측쇄기의 운동으로부터 유래된 것이며, E'' 에서 α 피이크는 52 °C, β 피이크는 -88 °C에서 나타난다고 보고하고 있다.¹

Fig. 7과 Fig. 8은 각각 블렌드 필름의 연신비 1과 연신비 6에서의 온도에 따른 동적손실탄성률 E'' 값을 나타낸 그림이다. PVDF의 α 피이크의 크기는 무정형 고분자인 PVAc의 함량이 증가함에 따라 더욱 증가하고 있음을 나타내고 있으며, β 피이크의 크기는 반대로 감소하고 있음을 나타내고 있는데 이것은 PVAc의 함량이 증가할수록 PVAc에 의한 완화동 현상이 줄어들고 있음을 의미한다. 그리고 연신비

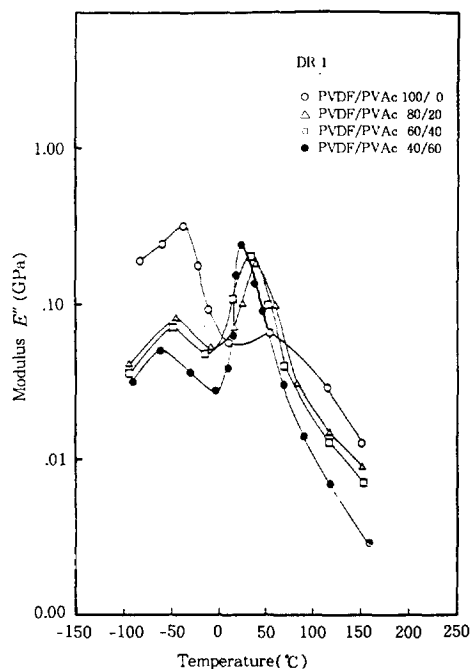


Fig. 7. Dynamic loss modulus E'' as a function of temperature for PVDF/PVAc blend films at draw ratio of 1.

가 증가함에 따라 결정화도 증가에 기인하여 유리전이온도에 해당하는 α 피이크는 고온쪽으로 10 °C 정도 크게 이동하며 피이크의 크기에는 큰 차이가 없으나, β 피이크는 반대로 저온쪽으로 이동하고 있음을 나타내었다. PVDF의 함량이 증가함에 따라 피이크의 강도는 점점 작아졌다. 이것은 결정고분자의 함량이 많아질수록 손실탄성률이 적어지기 때문이다.

Fig. 9와 Fig. 10은 각각 블렌드 필름의 연신비 1과 연신비 6에서의 내부마찰 계수인 $\tan \delta$ 값을 나타내고 있으며 $\tan \delta$ 값은 (2) 식에 의하여 정의된다.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2)$$

여기서 E' 은 동적저장탄성률, E'' 은 동적손실탄성률을 나타낸다. PVDF의 함량과 연신비가 증가함에 따라 $\tan \delta$ 의 고온측에서의 피이크 최고값은 더욱 더 고온으로 이동함을 알 수 있고, 피이크의 강도에는 연신비에 따라 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 그리고 PVAc의 함량이 많은 조성에서 $\tan \delta$ 값은

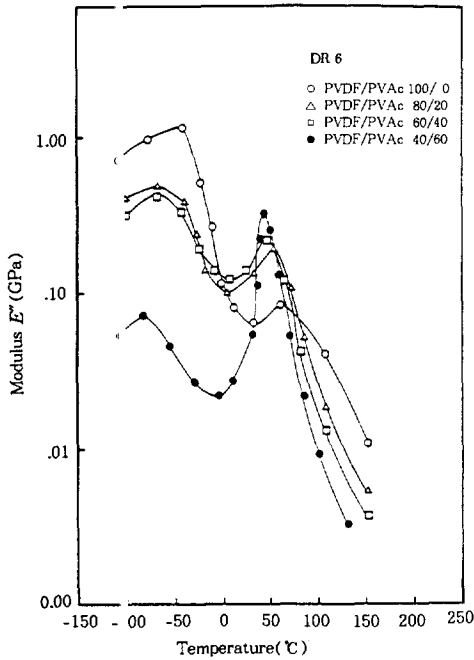


Fig. 8. Dynamic loss modulus E'' as a function of temperature for PVDF/PVAc blend films at draw ratio of 6.

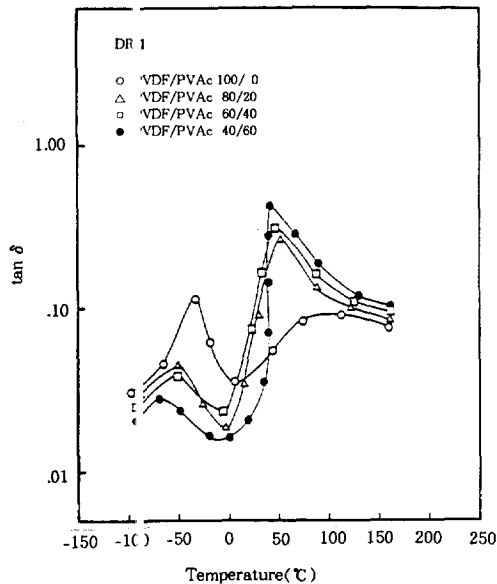


Fig. 9. Loss factor $\tan \delta$ as a function of temperature for PVDF/PVAc blend films at draw ratio of 1.

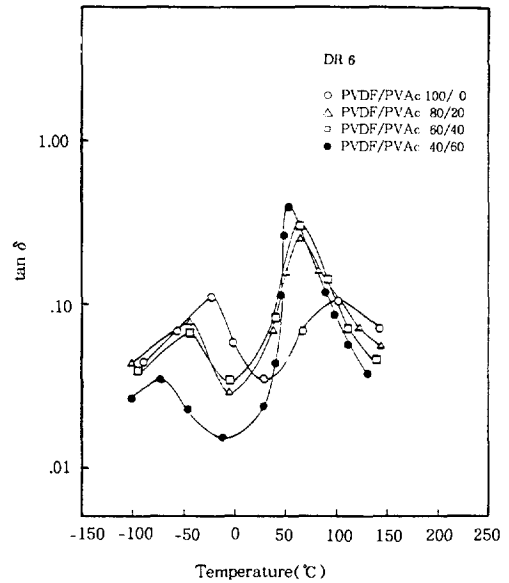


Fig. 10. Loss factor $\tan \delta$ as a function of temperature for PVDF/PVAc blend films at draw ratio of 6.

T_g 에 가까워짐에 따라 급격히 증가하는 현상을 나타내고 있는데, T_g 부근에서 마이크로 브라운 운동이 일어나기 때문에 무정형 PVAc에 의한 마찰계수가 증가함을 의미한다.

복굴절. Fig. 11은 연신비에 대한 복굴절을 조성별로 나타낸 그림으로서 일반적으로 연신된 필름의 배향정도를 알기 위해 복굴절을 측정하는데, 복굴절 측정은 결정은 물론 비결정상의 배향도까지 나타내며 총복굴절 Δn_T 는 (3) 식에 의해 얻어진다.²⁹

$$\Delta n_T = \frac{R}{t} = \frac{\Gamma_\lambda}{t} \quad (3)$$

여기서 λ 는 파장(nm), R 은 지연, Γ_λ 는 특정파장 λ 에서의 지연, t 는 시료의 두께(nm)이다.

이 그림에서 보는 바와 같이 연신비 4까지는 급격한 복굴절 증가를 나타내지만 점차 완만한 증가를 보여주고 있다. 그리고 PVDF/PVAc 20/80에서는 연신비가 상당히 증가해도 분자 배향이 크게 일어나고 있지 않음을 알 수 있다. 이는 PVAc의 함량이 증가하면 비결정성 고분자의 존재때문에 결정화가 저해됨에 의해 총복굴절이 감소한데 기인한 것으로 생각된다. 순수 PVDF의 연신비 6에서 얻은 복굴절

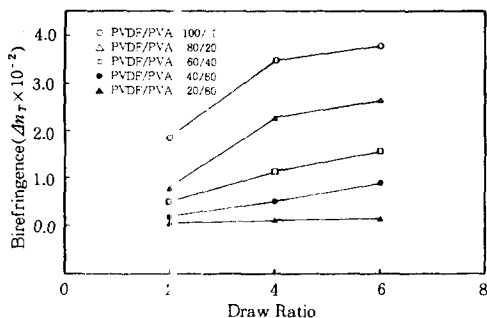


Fig. 11. Birefringence as a function of draw ratio for PVDF/PVAc blend films at blend compositions.

0.0337은 Shuford의 보고치 0.032,³⁰ Mead의 보고치 0.035와³¹ 유사한 복굴절 값을 보이고 있다.

결론

고상압출법에 의한 PVDF/PVAc 블렌드필름의 연신을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 블렌드에 있어 PVDF의 조성이 증가할수록 그리고 연신비가 증가함에 따라 결정화도는 증가하였다.
2. 용점강화현상은 연신비와 무정형함량이 증가함에 따라 크게 나타났다.
3. 기계적인 특성에서 특히 인장 탄성률에 있어 PVDF/PVAc, 40/60의 경우 상승효과가 크게 나타났다으며 연신비가 증가할수록 더욱 크게 나타났다.
4. 동역학적 특성에서 α 피이크는 결정성 고분자 성분과 연신비가 증가함에 따라 고온쪽으로 크게 이동하였다.

감사의 글: 본 연구는 '92 한국과학재단의 연구비 지원(과제번호 921-1000-012-2)에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. E. Bernstein, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 683 (1978).
2. T. K. Kwei, G. D. Patterson, and T. T. Wang, *Macromolecules*, **9**, 780 (1976).
3. R. E. Bernstein, M. S. Thesis, The University of Texas at Austin, 1977.
4. W. M. Prest Jr. and D. J. Luca, *J. Appl. Phys.*, **46**, 4136 (1975).
5. J. B. Lando, H. L. Olf, and A. Peterlin, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **4**, 941 (1966).
6. R. Hasegawa, Y. Takashi, Y. Chatani, and M. Tadokoro, *Polym. J.*, **3**, 600 (1972).
7. M. G. Broadhurst and G. T. Davis, "Topics in Applied Physics", G. M. Sessler Ed., vol. 33, p. 285, Springer, Berlin, 1975.
8. Ye. L. Gal'perin, Yu. V. Strogalin, and M. P. Mlenik, *J. Polym. Sci.*, **7**, 933 (1965).
9. S. H. Agarwal, R. F. Jenkins, and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 113 (1982).
10. W. W. Graessley, R. D. Hartung, and W. C. Uy, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **7**, 1919 (1969).
11. T. L. Cottrell, "The Strength of Chemical Bonds", Butterworths, London, 1958.
12. A. Casale and R. S. Porter, "Polymer Stress Reactions", Academic, New York, vol. 1, 1978 and vol. 2, 1979.
13. S. N. Zurkov, E. E. Tomashevskii, and V. A. Zakrevskii, *Fiz. Tverd. Tela*, **3**, 2841 (1961).
14. P. Yu. Butyagin, *Vysokomol. Soedin.*, **A9**(1), 136 (1967).
15. T. Nishi and T. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
16. D. R. Paul, J. W. Barlow, R. E. Bernstein, and C. Wahrmund, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 1225 (1978).
17. E. Martuscelli, M. Canetti, L. Vicini, and A. Seves, *Polymer*, **23**, 331 (1982).
18. W. T. Mead, A. E. Zachariades, T. Shimada, and R. S. Porter, *Macromolecules*, **3**, 473 (1979).
19. R. Hasegawa, Y. Tanabe, M. Kobayashi, H. Tadokoro, A. Sawaoka, and N. Kawai, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **8**, 1073 (1970).
20. R. E. Belke and I. Cabasso, *Polymer*, **29**, 1831 (1988).
21. W. T. Mead, C. R. Desper, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 859 (1979).
22. J. H. Southern and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2305 (1970).
23. K. Dhawan, P. C. Jain, and V. S. Nanda, *Polymer J.*, **17**, 577 (1985).
24. A. E. Zachariades and R. S. Porter, "The Strength and Stiffness of Polymer", Chap. I, Marcel

- Dekker, NY, 1983.
25. K. Nakagawa and Y. Ishida, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 503, 2153 (1973).
26. J. P. Stalling and S. G. Howell, *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 507 (1971).
27. H. Kakutani, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **8**, 1177 (1970).
28. N. K. Kalfojilou and H. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3367 (1973).
29. L. Hay, "Methods of Experimental Physics", Polymer Part C, p. 166, 1979.
30. R. J. Shuford, A. F. Wilde, J. J. Ricca, and G. R. Thomas, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 25 (1976).
31. W. T. Mead, A. E. Zacharides, T. Shimada, and R. S. Porter, *Macromolecules*, **12**, 473 (1979).