

폴리프로필렌의 물리적인 개질 (4) : Polypropylene/Poly(vinyl alcohol-co-ethylene) 블렌드

임상규 · 손태원[†] · 박준호 · 전영민* · 정광섭

영남대학교 섬유학부, *한국원사직물시험연구원
(1998년 5월 15일 접수)

Physical Modification of Polypropylene (4) : Polypropylene/Poly(vinyl alcohol-co-ethylene) Blends

Sang Kyu Lim, Tae Won Son[†], Jun Ho Park, Young Min Jeon*, and Kwang Seop Jeong

School of Textiles, Yeungnam University, Kyeongsan 712-749, Korea

*FITI Testing & Research Institute

[†]e-mail : twson@ynucc.yeungnam.ac.kr

(Received May 15, 1998)

요약: 소수성 고분자인 polypropylene (PP)의 좋지 않은 물성 중의 하나인 젖음성 (wettability)을 향상시키기 위해서, 본 연구에서는 PP와 poly(vinyl alcohol-co-ethylene) (EVOH) 블렌드에 의한 물리적 개질을 시도하였다. EVOH의 함량-10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 wt%-에 따라 PP와 용융혼합시켜 각각 시료를 만들었고, 접촉각 측정과 대전압 측정으로 그 표면의 친수화 정도를 평가하였다. 그리고, 화학구조 조사, 역학적 성질 조사, 열적 분석 및 형태학적 관찰 등의 실험으로 EVOH의 함량에 따른 폴리프로필렌의 고유한 물성 변화를 알아 보았다. EVOH 함량이 증가함에 따라 PP의 우수한 성질이 전반적으로 저하되었지만 친수화의 정도는 증가되고 있음을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT: An attempt was carried out to investigate a change of the surface property of polypropylene (PP) when it was blended with poly(vinyl alcohol-co-ethylene) (EVOH) at the various contents of EVOH; 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, and 90 wt%. Prominently, PP/EVOH blends were evaluated over a contact angle measurement and an antistatic measurement for their surface property. General properties of the blends, viz, analysis of chemical structure, mechanical property, thermal analysis, melt-flow behavior, and morphological observation, would be also discussed in the results whether property depression of PP in the blends was occurred or not. The results showed that the surface property of the PP/EVOH blends was improved with increasing of EVOH contents. However, property depression of PP was thoroughly found in the PP/EVOH blends with increasing of EVOH contents.

Keywords: polypropylene, poly(vinyl alcohol-co-ethylene), blend.

서 론

Polypropylene (PP)은 그 조성이 탄화수소로 구성되어 있기 때문에 소수성의 성질을 가지며 강도는 폴리아미드, 폴리에스테르와 비교할 만큼 좋은 성질

을 가지고 있다. 또한, PP는 고결정성 고분자이고, 내화학성이 우수하고, 낮은 비중을 가지고 있어서 섬유 및 성형재료로 널리 이용되고 있으나, 흡습성, 염색성 등이 좋지 않다. 그러므로, PP의 우수한 물성의 손실을 줄이고, 상기의 단점을 보강하는 것이 요

구되는데, 이러한 단점을 보완하고자 블렌드, 화학적 개질, 첨가제의 부가 및 물리적 후처리 등의 여러 방법이 이용되고 있다.¹⁻⁵

그 중에서 블렌드 기술은 이미 오래 전부터 사용되어 왔으며 최근에는 일반수지나 섬유 및 엔지니어링 플라스틱 분야에도 응용되고 있으며, 이에 대한 많은 연구가 행하여지고 있다.⁶⁻¹¹ 블렌드에 의한 PP 개질에 관한 연구로는 J. Shimizu 등이¹² PP와 polystyrene (PS)을 블렌드하였고, J. I. Ito 등이¹³ PP와 polyethylene (PE)을 블렌드하였으며, A. K. Gupta 등은¹⁴ PP와 ethylene-co-vinyl acetate (EVA)를 블렌드하여 동적 점탄성에 대해 연구하였고, 그리고, Z. Liang 등이¹⁵ PP와 polyamide (PA)를 블렌드한 사례들이 있다. 또한, Sumitomo사에서는 PP와 에틸렌비닐에스테르 및 아미노화합물을 블렌드하여 산성염료에 염색가능한 PP 개질 섬유를 연구하였다.¹⁶ 그리고, 본 실험목적과 관련된 연구로서는 PP와 phenoxy resin (PHE) 블렌드에 의한 PP의 친수화에 관해 Jeung 등이 연구하였고,¹⁷ 10 wt% 이하의 poly(vinyl alcohol-co-ethylene) (EVOH)를 첨가, 용융혼합시켜 물성변화를 연구한 예는 본 실험을 바탕으로 하였다.¹⁸

산소차단용 필름, 가스분리막, 포장용 필름 등에 이용되고 있는, 고부가가치 상품용 고분자인 poly(vinyl alcohol-co-ethylene) (EVOH)는 우수한 가스 차단성, 투명성, 오일에 대한 저항성이 좋고, 가공성이 우수하며, 그리고, 습기에 민감하고 흡습성이 좋은 친수화된 수지로서 저결정성이며, 특히, 그 구조 중에 -OH 극성기를 갖고 있기 때문에 본 연구에서 블렌드의 한 성분으로 채택하게 되었다.¹⁹

따라서, 본 연구에서는 PP의 친수화를 유도하기 위하여 PP에 EVOH를 용융혼합하여 PP/EVOH 블렌드를 제조하고 그 특성과 기타 기본이 되는 물성들을 조사하였다.

실 험

시 료. 본 실험에 사용된 polypropylene (PP)은 (주)호남석유에서 생산된 용융거동지수가 30인 것을 사용하였다. 그리고, poly(vinyl alcohol-co-ethylene) (EVOH)는 에틸렌기가 38 wt%인 것을 Al-

drich 화학회사에서 판매된 시약을 진공건조하여 사용하였다.

블렌드 및 필름 제조. PP와 EVOH를 트윈 스크류(twin-screw)가 장착된 Brabender (Plasticoder, 독일)를 이용하여 온도 180 ℃에서 용융혼합하였다. 이때, EVOH의 함량-10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 그리고 90 wt%-에 따라 전 범위에 걸쳐 용융혼합하였다. 여기서 얻은 PP/EVOH 블렌드를 필름 제조기 (Tester사, 일본)를 이용하여 온도 170 ℃, 압력 100 kg/cm²의 조건에서 필름을 제조하였다.

화학구조 분석. 제조된 PP/EVOH 블렌드의 화학구조분석을 위하여, 박막 필름을 제조하고, 이를 Fourier transform infrared (FT-IR) 스펙트로메타 (Perkin-Elmer사, 1760x, 미국)를 이용하여, 주사 회수 5회 및 분해능 4 cm⁻¹의 조건으로 측정하였다.

열적 분석. 시료의 열용량을 조사하기 위해 시차주사열량계 (TA-9900, DuPont사, 미국)를 이용하여 용점 (T_m) 및 결정화 온도 (T_c)를 EVOH의 함량에 따른 변화 정도를 측정하였다. 실험조건은 질소기류 하에서 승온속도는 20 ℃/min으로 하여 -50 ℃에서 200 ℃까지 승온시킨 후 200 ℃에서 1분간 등온시킨 후 5 ℃/min 속도로 상온까지 냉각시켜 측정하였다. 이때 PP/EVOH 블렌드 시료는 약 10 mg 취하여 측정하였다. 그리고, PP/EVOH 블렌드 시료의 열분해 거동은 열중량분석기 (Perkin-Elmer사, TGS-2, 미국)를 사용하여 시료 1~2 mg을 취하여 질소기류 하에서 20 ℃/min의 승온속도로 700 ℃까지 측정하였다.

기계적 물성. 인장실험기 (Shimadzu 사제, Auto-graph IS-500S, 일본)를 이용하여 제조된 PP/EVOH 블렌드 시료의 역학적 성질을 조사하였다. 사용된 PP/EVOH 블렌드 시료의 길이는 50 mm이고, cross-head 속도는 50 mm/min이고, 10 kg_f의 무게 추를 장착하여 측정하였다. 초기탄성율은 초기의 기울기에서, 강도와 신도는 절단점에서의 값을 측정하였다.

동적 점탄성 거동. PP/EVOH 블렌드 시료의 동적 점탄성 거동은 Rheovibron (DDV-II, Orientec사, 일본)을 이용하였는데, 실험조건은 승온속도 3 ℃/min이고, 주파수는 110 Hz에서 -100~200 ℃ 온도 범위에서 측정하였다. 이때 사용된 PP/EVOH 블렌

드 시료는 길이 30 mm, 폭 20 mm, 두께 0.1 mm의 필름을 이용하였다.

밀도 및 점축각. PP/EVOH 블렌드 시료의 밀도는 사염화탄소와 노르말 헵탄을 혼합용액으로 하여 부침법으로 측정하였다. 시료 내의 기포를 완전히 제거하기 위하여, 혼합용액에 담근 시료를 진공건조하여 측정하였다.

PP/EVOH 블렌드 시료의 젖음성은 점축각 측정기(ERMA사, G40, 일본)를 사용하여 측정하였다. 먼저, 마이크로 주사기로 중류수를 PP/EVOH 블렌드 시료 필름표면에 약 0.02 mL의 액적을 형성시킨 후, 다음과 같이 시간을 재어 15초, 1, 2, 3, 4, 5분간 방치후 각각 점축각을 10회 측정하여 평균치를 얻었다.

포화대전압. PP/EVOH 블렌드 시료의 포화대전압은 대전압 측정기(Shishido Electrostatic사, H-0110, 일본)를 사용하여 전압 3 kV에서 하전손실에 걸리는 반감시간을 측정하였다. 이때 사용된 PP/EVOH 블렌드 시료의 두께는 0.1 mm이고, 길이는 50 mm, 폭은 50 mm이었다.

형태학 (Morphology). PP/EVOH 블렌드 시료의 형태학을 관찰하기 위하여, 주사전자현미경(Hitachi S-4100, 일본)을 사용하였다. 액체 질소를 이용하여 PP/EVOH 블렌드 시료를 파단하였는데, 측정 시 적용된 배율은 1000 및 700 배로 관찰하였다.

결과 및 고찰

PP와 EVOH의 용해도 인자 (Solubility Parameter, δ). PP는 수소성 고분자로서 분자쇄에 화학적 상호작용을 할 수 있는 기능성기를 갖고 있지 않으며, 다른 고분자와 친화력을 나타낼 수 있는 구조적 특성을 보이지 않고 있다. 반면 EVOH는 분자쇄에 친수성을 나타낼 수 있는 -OH기를 갖는 고분자이다. 용해도 인자에 있어서, 대개 블렌드는 상용성에 비해 비상용성이 많이 존재하는 것은 사실이나, 이 용해도 인자 계산에 의해 PP/EVOH 블렌드의 상용성이 있는지를 확인하기 위해 아래와 같이 계산을 해보았다.

EVOH의 용해도 인자 (δ)는 EVOH의 에틸렌 반복단위의 각 구성기의 기여도를 고려하여 아래 (1)식에 의하여 계산될 수 있다.²⁰

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (1)$$

여기서, δ_d , δ_p 및 δ_h 는 각각 용해도 인자의 분산력 부분, 극성력 부분 및 수소결합 부분을 나타내고, 아래의 (2)식에서 값을 구하였다.

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V}, \delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V}, \delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}} \quad (2)$$

물부피는 $V_{ethylene} = 32.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $V_{vinyl alcohol} = 35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 으로 주어지고,^{21,22} 구성기 기여도의 분산력, 극성력 및 수소결합 부분은 F_{di} , F_{pi} , 및 E_{hi} 로 각각 나타내었다.

EVOH의 용해도 인자 값 δ 는 $13.06 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 으로 계산되었고 PP의 용해도 인자 δ 는 $8.33 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 로 얻어진다. 그래서 PP/EVOH 블렌드는 비상용성임을 확인하였다.

화학 구조 분석. Fig. 1은 PP/EVOH 블렌드 시료의 EVOH 중량비에 따른 적외선 스펙트럼으로

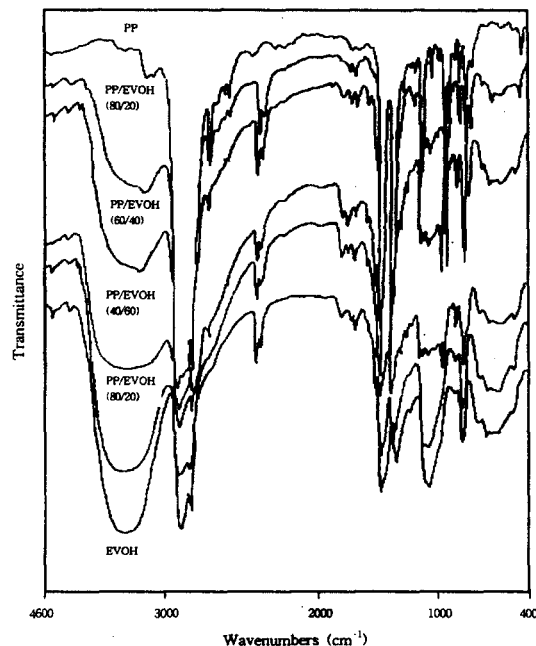
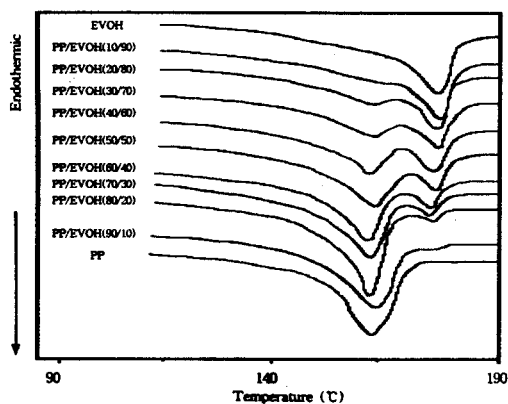
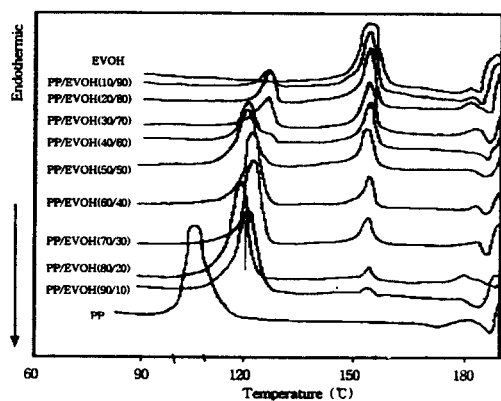


Figure 1. FT-IR spectra of PP, PP/EVOH blends and EVOH.



(a)



(b)

Figure 2. Thermograms of DSC heating curve (a) and cooling curve (b) of PP, PP/EVOH blends, and EVOH.

EVOH가 증가할수록 PP의 특성 피크인 2900 cm^{-1} 의 C-H 신축진동과 1470 cm^{-1} 의 C-H₂ 변각진동과 1370 cm^{-1} 의 대칭성 C-H₃ 변각진동 피크의 강도가 감소하고, EVOH의 특성 피크인 3300 cm^{-1} 부근의 O-H 신축진동 피크의 강도가 증가하는 것으로 보아 PP와 EVOH의 물리적 혼합을 확인할 수 있었으며, 상호간에 상용성을 보이는 현상은 역시 나타나지 않았다.

열적 분석. PP/EVOH 블렌드 시료의 용점 거동과 결정화 거동을 Fig. 2(a), (b)에 나타내었다. Fig. 2(a)에서 블렌드의 용점거동을 보면 고유한 PP의 용점은 163.5°C 로 나타났고, EVOH의 용점은 175°C 로 나타났다. EVOH 함량 10 wt% 블렌드의 경우

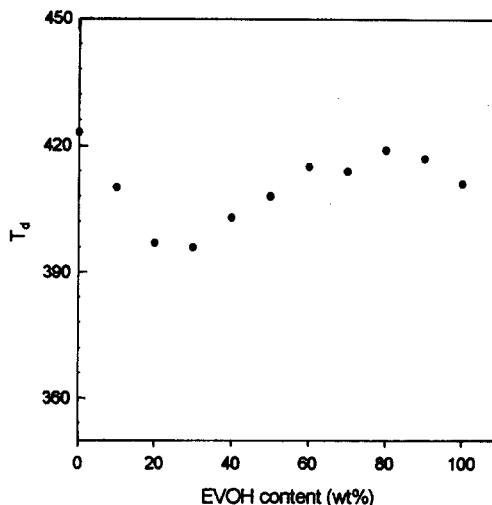


Figure 3. Thermal decomposition temperature of PP, PP/EVOH blends and EVOH.

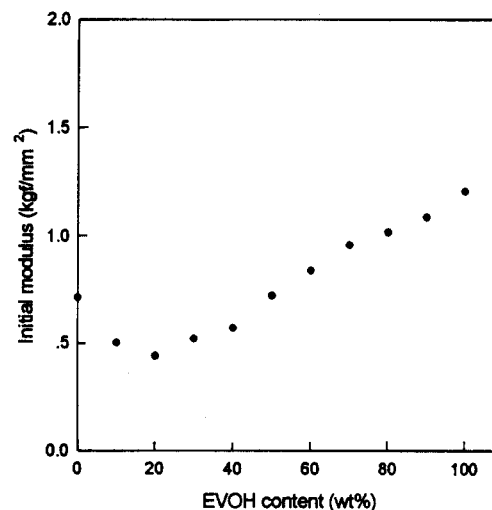


Figure 4. Initial modulus of PP, PP/EVOH blends and EVOH.

PP와 EVOH의 용점은 각각 164.7°C 와 176.1°C 로 나타났고, 다른 특이성은 나타나지 않았다.

Fig. 2(b)에서 PP/EVOH 블렌드 결정화 거동을 보면, EVOH 함량이 10 wt%인 블렌드에 있어서 PP상의 결정화 온도가 약 10°C 정도 크게 고온쪽으로 변화하고 있는데, EVOH가 PP의 결정화에 영향을 미치고 있는 것으로 판단되며, 이로부터 간접적으

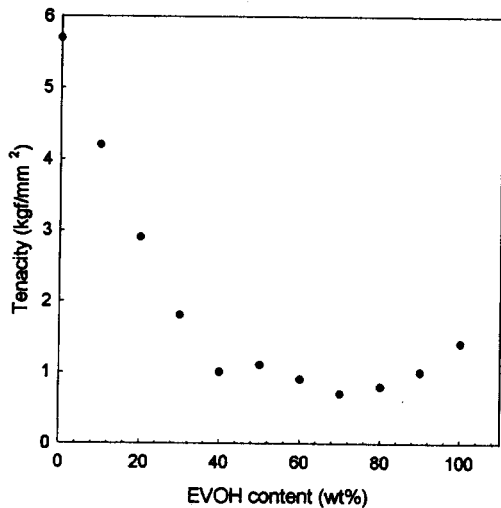


Figure 5. Tenacity of PP, PP/EVOH blends and EVOH.

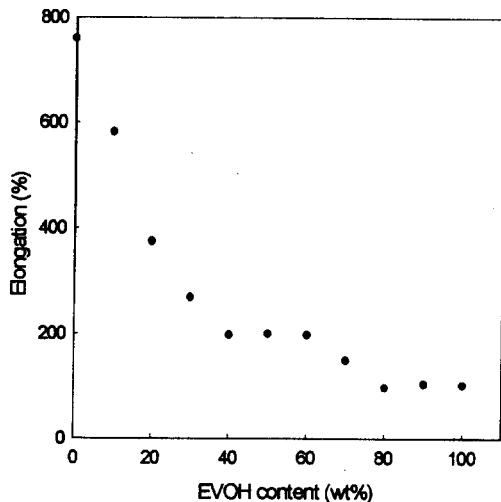


Figure 6. Elongation of PP, PP/EVOH blends and EVOH.

로 EVOH 함량이 10 wt% 미만인 블렌드에 있어서는 EVOH가 PP의 결정화에 크게 영향을 미칠 정도로 상호 친화력이 있음을 알 수 있다. PP/EVOH 블렌드의 열분해 온도를 EVOH의 함량에 따라 Fig. 3에 나타내었다. PP의 열분해 온도는 422.6 °C로 나타났고, EVOH의 열분해 온도는 404.8 °C로 나타났다. 열분해 온도 경향에서 EVOH가 10 wt%만 첨가되어도 분해온도가 40 °C 가량 낮아졌다가, EVOH

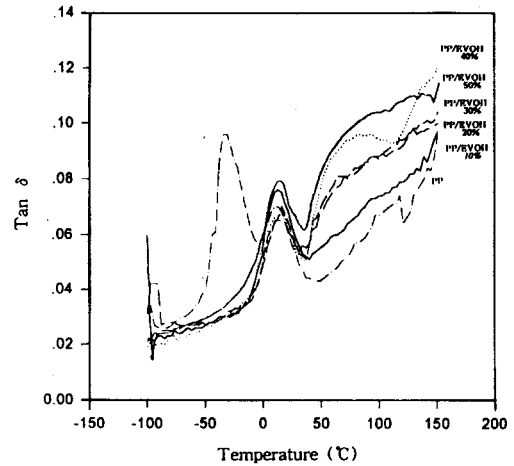
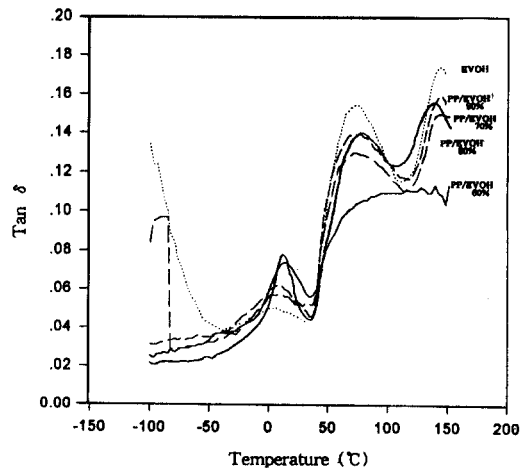


Figure 7. Tangent δ of PP, PP/EVOH blends and EVOH as a function of temperature.



의 증가에 따라 다시 조금씩 상승하는 경향을 보이며, 이 중 EVOH 함량 90 wt% 첨가되었을 때 415.4 °C까지 상승하는 경향을 보여주고 있다. 이는 PP와 EVOH가 용융 혼합됨으로서 EVOH뿐만 아니라 PP의 열분해가 촉진되는 것으로 나타났다. 앞의 결정화 온도의 변화에서 보여주는 것과 같이 EVOH 함량이 10 wt% 미만인 경우에는 PP와 EVOH 사이에 물리적 상호 친화력이 크게 있는 것을 확인할 수 있고, 따라서, PP의 결정화와 분해거동을 크게 변화시킬 수 있는 수준의 미소단위로 혼합이 가능한 것을 의미한다. Dodson, Mcneill 등은²³ 이와 유사한 분해

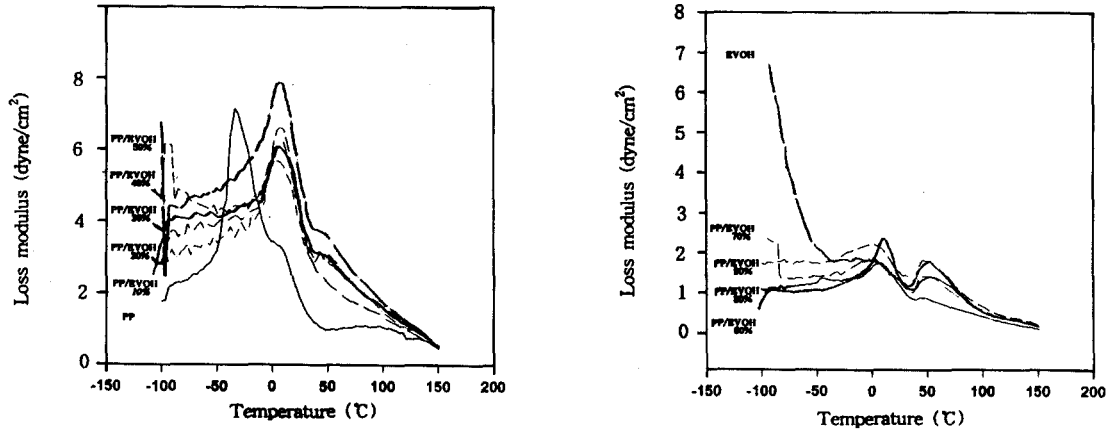


Figure 8. Loss modulus of PP, PP/EVOH blends and EVOH as a function of temperature.

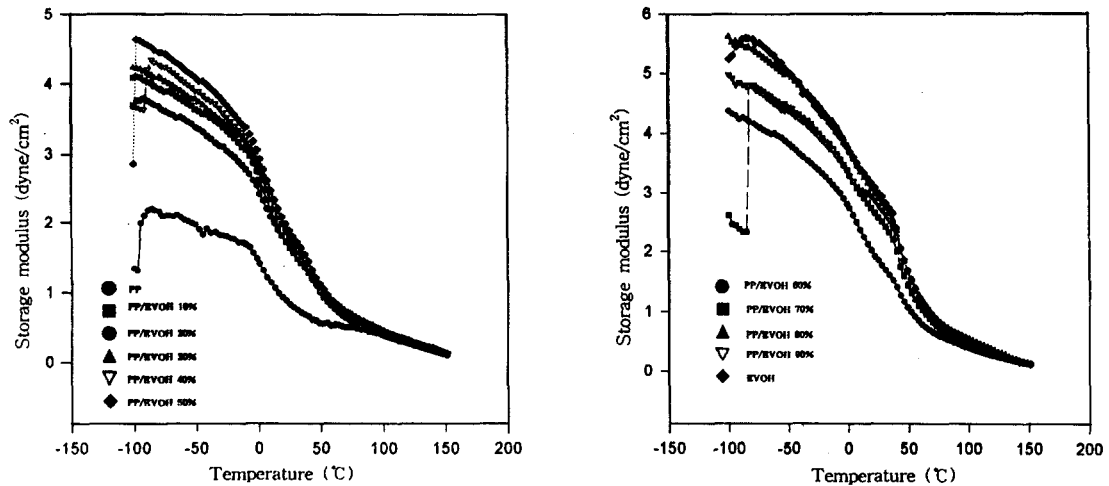


Figure 9. Storage modulus of PP, PP/EVOH blends and EVOH as a function of temperature.

온도 상승 현상이 나타남을 발견하였고, 이를 상호 친화력으로 설명하였다.

역학적 성질. PP/EVOH 블렌드 시료의 초기탄성율을 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. EVOH 함량의 증가에 따라 PP의 초기탄성율보다 큰 값을 가진다. 이는 EVOH 자체가 지니고 있는 높은 초기탄성계수가 원인으로 추정된다. PP/EVOH 블렌드의 인장강도를 Fig. 5에 나타내었는데, EVOH 함량의 증가에 따라 인장강도가 저하하는 경향을 보여주고 있으며 EVOH가 10 wt%일 때 상대적으로 강도저하가 적은 것으로 나타났다. Fig. 6은 PP/EVOH 블렌드의 신

도를 나타낸 것으로서 EVOH 함량의 증가에 따라 신도가 저하하는 경향을 보여주고 있으며, 인장강도의 경우와 같이 EVOH 함량이 10 wt%일 때가 상대적으로 높은 신도를 가지는 것으로 나타났다. 비상용성인 PP/EVOH 블렌드의 역학적 성질은 모두 저하되고 있지만 EVOH 10 wt% 미만의 미소단위 블렌드의 가능성을 예측할 수 있다.

동적 점탄성 거동. Fig. 7는 PP/EVOH 블렌드 시료의 $\tan \delta$ 를 온도에 따라서 나타낸 것으로서, PP는 -20°C 에서 -30°C 와 0°C 에서 10°C 사이에서 α 및 β 두 개의 전이점을 가지고 있고, EVOH는 0°C

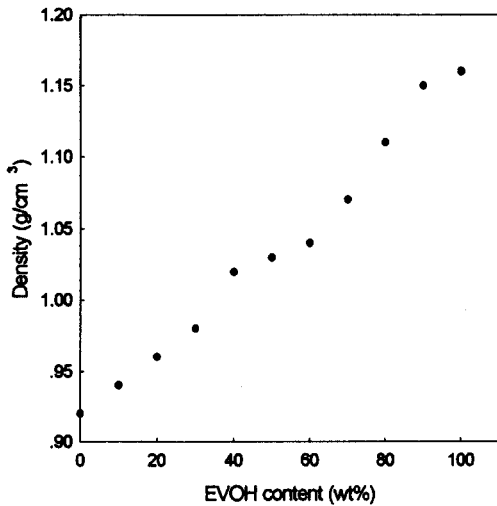


Figure 10. Density of PP, PP/EVOH blends and EVOH.

에서 10 °C 및 60 °C에서 80 °C 사이에서 무정형 부분에서의 비선형성 부분의 전이와 유리전이온도에 해당하는 사슬운동 전이를 각각 보이고 있다. PP/EVOH 블렌드에 있어서는 PP의 α 전이가 사라지고 프로필렌의 β 전이와 EVOH의 무정형 부분에서의 비선형성 부분의 전이가 같은 온도영역에서 나타나고 있으며, PP 함량보다 EVOH 함량이 많은 블렌드에 있어서는 PP의 β 전이와 EVOH의 유리전이온도에 해당하는 전이점이 명확하게 2개의 피크로 구별되어 나타나고 있다. 이러한 경향은 Fig. 8의 손실탄성률 곡선에서도, 온도의 차이는 있으나, 유사하게 나타나고 있다. 또한, Fig. 9의 저장탄성률 곡선에서 보듯이, PP에 EVOH 함량이 10 wt% 혼합되었을 경우에도 저장탄성률이 크게 증가하며, 온도에 따른 점탄성 거동이 EVOH와 유사한 경향을 보이고 있다. 이는 블렌드에 있어서 EVOH의 에틸렌 단위가 PP의 프로필렌 단위와 상호 친화력에 의하여 PP의 분자쇄 거동에 영향을 미치는 것으로 추정된다. 또한, EVOH 함량이 많은 블렌드에 있어서는 EVOH의 특성이 강조되므로 상대적으로 에틸렌 단위와 프로필렌 단위의 상호 친화력이 감소되어서 상분리 현상을 뚜렷하게 보이고 있는 것으로 나타난다.

밀 도. PP/EVOH 블렌드 시료의 밀도를 Fig. 10에 나타내었는데, EVOH 함량이 증가할수록 밀도는

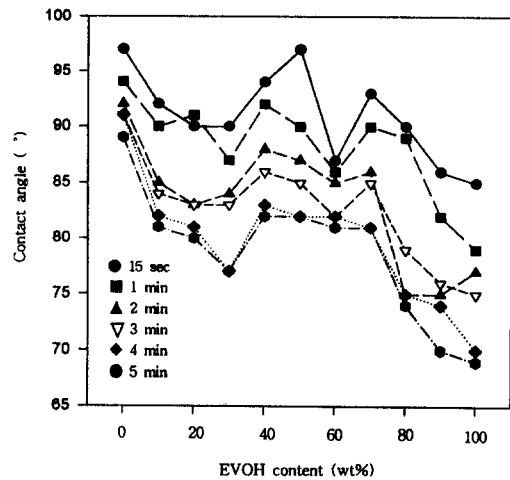


Figure 11. Contact angle of PP, PP/EVOH blends and EVOH.

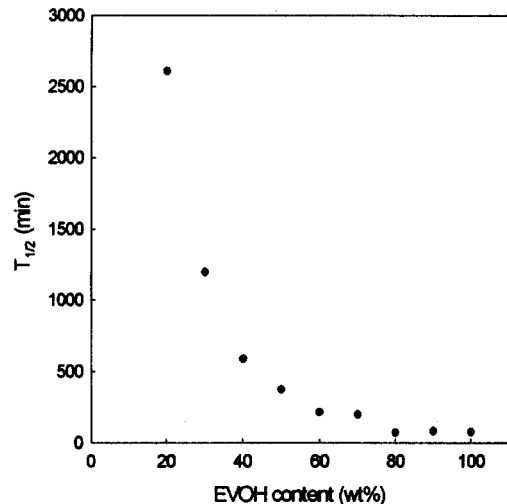


Figure 12. Half decay time of PP/EVOH blends and EVOH.

증가하고 있음을 알 수 있다. 이것은 용융 혼합에 의해 PP/EVOH 블렌드 상호간에 분산이 이루어졌음이 추정가능하다.

접촉각 측정. PP/EVOH 블렌드 시료의 접촉각 측정 결과를 Fig. 11에 나타내었다. EVOH 함량 증가에 따라 접촉각이 감소하는 것을 알 수 있는데, 이것은 PP/EVOH 블렌드에서 EVOH의 함량이 증가함에 따라 친수화정도가 증가함을 확인할 수 있다.

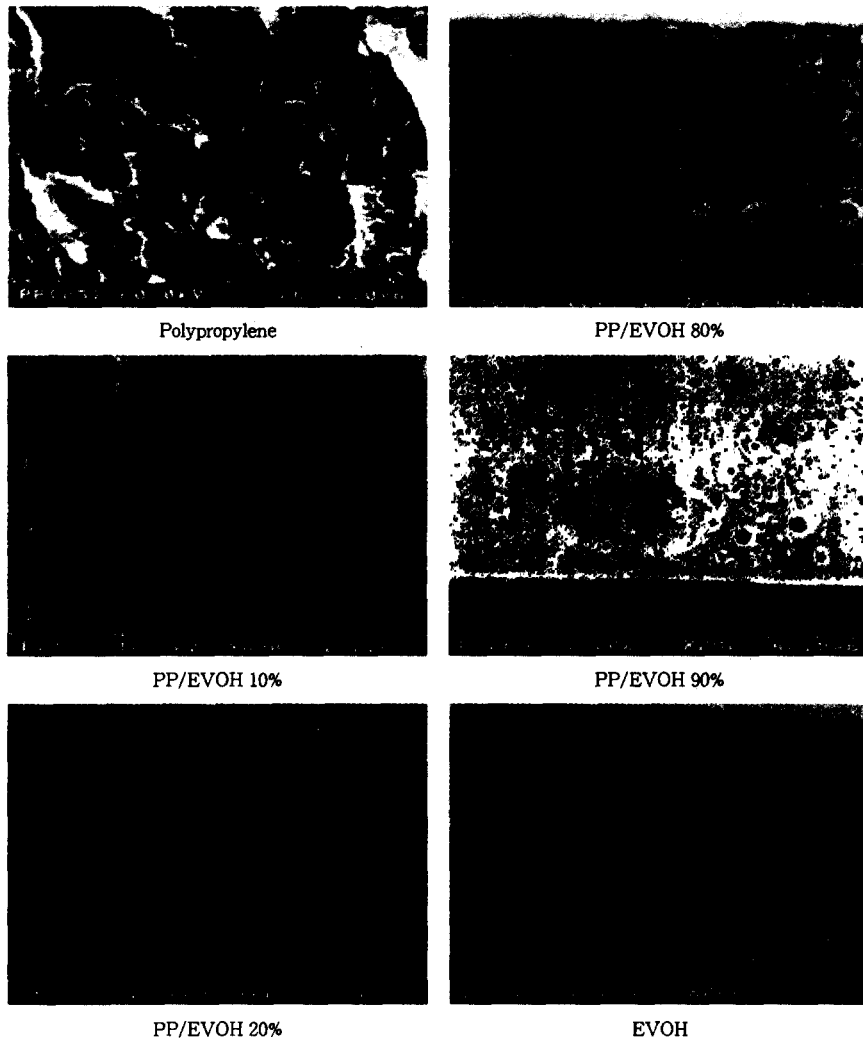


Figure 13. SEM photographs of PP, PP/EVOH blends, and EVOH.

포화대전압. PP/EVOH 블렌드 시료의 포화대전압에 의해 걸리는 반감시간을 Fig. 12에 나타내었다. PP와 EVOH 10, 20 wt%의 블렌드 필름의 경우에는 반감시간이 너무 오래 걸려 측정이 불가능하였으나, EVOH 함량이 30 wt% 이상일 때는 EVOH의 증가에 따라 반감시간이 감소하는 경향을 보여주고 있다. 따라서, 접촉각 측정결과와 같이 EVOH 함량증가에 따라 친수성을 가진다는 것을 확인할 수 있다.

형태화. Fig. 13은 PP/EVOH 블렌드 시료 중에서 PP, EVOH, 그리고, PP/EVOH 블렌드 10, 20, 80,

90 wt% 시료들의 필름을 액체질소로 파단하여, 주사전자현미경 사진을 나타낸 것이다. EVOH 함량이 적은 블렌드의 경우에는 PP 상과 비슷한 파단면 형태를 가지고 있으면서 상분리가 생김을 확인할 수 있고, EVOH의 함량이 많은 블렌드에 있어서는 EVOH 상에 PP 구멍이 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.

결 론

PP의 소수성을 개선하기 위해, PP와 EVOH를 전

반적인 함량에 따라 용융 혼합한 후 일반적인 물성 변화와 친수화 정도를 조사하여 본 결과는 다음과 같다.

EVOH 함량이 적은 블렌드에 있어서 PP 상의 용융온도는 비슷하게 나타났지만, 결정화 온도는 약 10 °C 정도 크게 상승되는 현상을 보였고, 동적점탄성 거동 실험에서는 PP 상의 α 전이가 사라지는 PP/EVOH 블렌드의 용융 거동을 관찰하였다. 기계적 성질에 있어서는 전 블렌드 영역에 있어서 감소하는 경향을 나타내었고, EVOH 함량이 증가할수록 비상용성인 PP/EVOH 블렌드의 역학적 성질은 크게 저하됨을 확인하였다. 하지만, EVOH 함량이 10 wt% 인 블렌드에 있어서는 상대적으로 기계적 성질의 감소 경향이 적었다.

본 PP/EVOH 블렌드 연구로 인해, 접촉각 측정과 대전압 측정에서 확인된 PP의 친수화를 유도하면서, 동시에 EVOH 함량이 적은 -10 wt% 이하- 블렌드를 제조할 수 있음을 예측 가능하게 되었다.

감사의 글: 본 논문은 1997년도 한국과학재단 (KOSEF 96-10-01-01-A-3)의 연구지원 아래 연구되었으며 이에 진심으로 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Farber, *Am. Dyestuff Rept.*, **55**, 536 (1966).
2. C. D. Shah and D. K. Jain, *Text. Res. J.*, **53**, 274 (1983).
3. C. D. Shah and D. K. Jain, *Text. Res. J.*, **54**, 742 (1983).
4. F. Sundardi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 3163 (1978).
5. P. Bijaj and D. N. Khanna, *Eur. Polym. J.*, **17**, 275 (1981).
6. G. Michalak, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3841 (1988).
7. K. M. Kit, J. M. Schultz, and R. M. Gohil, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 680 (1995).
8. E. R. George, T. M. Sullivan, and E. H. Park, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 17 (1994).
9. Ramesh Rengarajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1783 (1990).
10. P. Wittenbeck and A. Wokaun, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 187 (1993).
11. S. N. Maiti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1891 (1991).
12. J. Shimizu, N. Okui, T. Yamamoto, M. Ishii, and A. Takaku, *Sen-i Gakkaishi*, **38**(1), T-1 (1982).
13. J. I. Ito, K. Mitani, and Y. Mizutani, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1221 (1992).
14. A. K. Gupta, B. K. Ratnam, and K. R. Srinivasan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 281 (1992).
15. Z. Liang and H. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 699 (1992).
16. Br. Pat. 1,071,367, Sumitomo (1971).
17. J. H. Jeung, S. K. Lim, T. W. Son, B. H. Moon, and S. S. Kim, *J. Korean Fiber Society*, **34**, 6 (1997).
18. S. K. Lim, T. W. Son, W. S. Yoon, and D. H. Chang, *Proceeding of the 4th Asian Textile Conference*, Taipei Taiwan, p. 110, 1997.
19. E. R. George, T. M. Sullivan, and E. H. Park, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 17 (1994).
20. D. W. Van Krevelen and P. J. Hoftyzer, "Properties of Polymers", p. 212, Elsevier, Amsterdam, 1990.
21. D. Paul and S. Newman, "Polymer Blends", vol. 1, Academic Press, New York, 1978.
22. D. W. Van Krevelen and P. J. Hoftyzer, "Properties of Polymers-Collelations with Chemical Structure", p. 85, Elsevier, Amsterdam, 1990.
23. I. C. McNeill and D. McNeill, *Eur. Polym. J.*, **6**, 143 (1970).