

무정형 PET 재료의 플라스틱 냉간 변형에서의 열처리 효과

이종영* · 박성수†

부경대학교 고분자공학과, *부산대학교 생산기술연구소
(2000년 8월 12일 접수)

Annealing Effect in the Cold-Plastic Deformation of Amorphous PET Material

Jong Young Lee* and Seong Soo Park†

Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea
*Research Institute of Industrial Technology, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
†e-mail: sspark@pknu.ac.kr
(Received August 12, 2000)

요약: Polyethylene terephthalate (PET) 필름 시편을 약 0.5~500 mm/min의 속도까지 단계적으로 연신시켰을 때, 플라스틱 변형이 일어나는 동안에 투명 및 불투명 밴드들이 존재하는 necking 영역이 형성되었다. 상기 시편의 응력-변형 곡선을 살펴보면, 응력 진동이 뚜렷하게 발생하였음을 확인할 수 있었다. 한편, 열처리된 시편의 응력-변형 곡선을 살펴보면, 응력 진동이 발생하지 않았음을 확인할 수 있었다. 시편들의 미세구조는 광학 현미경을 통하여 동적으로 관찰하였고, 시편들의 열적 특성은 시차 주사 열량기를 사용하여 10 °C/min의 승온 속도에서 측정하였다. 또한, 시편들의 배향화 및 결정화 정도는 단색-핀홀법을 이용하여 측정하였고, 시편들의 탄성계수는 동적 기계 분석기를 통하여 -150~70 °C의 온도 범위에서 1 Hz의 주파수 대에서 측정하였다. PET 펠렛을 전기로에서 약 83 °C에서 30분 동안 열처리하여 투명한 PET 제품을 제작하였다.

ABSTRACT: When polyethylene terephthalate (PET) film specimen were stepwise elongated under tension with various speeds of about 0.5~500 mm/min, the necking area, consisted of transparent and opaque bands, was formed during plastic deformation. Stress oscillation was apparently obtained in the stress-strain curve of above specimen. However, stress oscillation was not obtained in the stress-strain curve of annealing specimen. Microstructure was examined dynamically using an optical microscopy and thermal analysis was carried out in a differential scanning calorimeter at a heating rate of 10 °C/min. Also, orientation and crystallization were examined using monochromatic-pinhole technique and elastic modulus was measured by a dynamic mechanical analyzer in the temperature range of -150~70 °C with the frequency of 1 Hz. Transparent PET products were fabricated by use of the PET pellets annealed at 83 °C for 30 min in an electric furnace.

Keywords: PET, opaque, transparent, deformation, stress, oscillation, annealing.

서 론

Polyethylene (PE), polypropylene (PP), nylon 6, polyethylene terephthalate (PET) 등의 준결정성 고분자 재료들로부터 고강도 및 고탄성 특성을 갖는 섬유 또는 필름을 제작하기 위하여 많은 연구가 진행

되어 왔다.¹⁻⁴ 특히, 반결정성 고분자 재료 중에서 PET 고분자 재료로부터 변형 과정 및 가열 과정이 혼합된 공정을 통하여 투명하고 우수한 물성을 가진 PET 제품들을 상업적으로 만들고 있다.⁵ 또한, 온도, 압력, 연신을 및 변형을 등의 공정 조건들이 PET 제품의 물리적 성질, 광학적 성질, 배향성 및 결정화

정도에 미치는 영향에 대하여 많은 연구들이 진행되고 있다.⁶⁻⁸

PET 고분자 재료는 냉각시 결정화 속도가 매우 느리기 때문에 용융액을 급냉시키면 핵 생성 및 성장의 통상적 과정을 통해 결정화가 진행될 시간이 충분치 못해 무정형 고분자가 얻어지고, 급냉된 PET를 고온에서 열처리하면 결정화를 유도할 수 있다.⁹⁻¹¹ PET 고분자 재료의 X선 회절 패턴을 살펴보면, 급냉된 PET의 X선 회절 패턴은 뚜렷하지 않고, 열처리가 진행된 PET의 회절 패턴은 뚜렷해진다. PET 고분자 재료의 변형 거동은 견고한 terephthalic acid와 유연한 ethylene glycol로 구성된 분자 구조에 큰 영향을 받고 있다. PET를 용력 변형시키면, 무정형의 엉켜있는 고분자 사슬들이 용력 방향에 대하여 퍼지고 퍼진 고분자 사슬들이 이동함에 따라 ethylene glycol 단위에서 gauche-trans 이성화가 발생하여 핵이 생성되고 높은 변형-유도 결정화가 일어난다.¹¹ PET 고분자 재료의 열처리는 PET의 유리전이 온도 부근인 약 40~115 °C 정도에서 이루어지고, 낮은 온도에서는 작업성이 떨어지지만 고분자 사슬들의 배향성은 증가되어 탄성율이 증가되고, 높은 온도에서는 작업성이 증가되지만 고분자 사슬들의 배향성은 감소되어 탄성율이 감소된다.⁵

준결정성 고분자 재료들을 연신하는 공정에서 재료 내에 용력 진동(stress oscillation) 현상이 자주 발생된다고 보고된 바 있다. 준결정성 고분자 재료들에서 발생하는 용력 진동현상을 1970년대에는 용력적인 인자에 기인하여 발생한다고 보고하였지만,^{12,13} 최근에는 열적인 인자에 의해 발생한다는 이론과 검증 자료들을 많이 제시되고 있다.¹⁴⁻¹⁷ Fe-C와 같은 재료에서도 이와 유사한 용력 진동 현상을 확인할 수 있다.¹⁸

현재, 투명한 냉연신 PET 제품을 제조하는 공정에서 PET 반제품을 연신하는 조건에 따라 PET 재료의 결정화 및 배향화 정도가 변하여 PET 제품의 투명도에 큰 영향을 미치고 있는 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 미열처리 및 열처리된 무정형 PET 필름 시편들을 단계적으로 연신 속도를 증가시키면서 연신시킬 때 시편들의 용력-변형 거동을 비교하고자 하였고, 연신된 PET 필름 시편에 형성되는 투명 및 불투명 밴드들의 미세 구조, 배향화 정도 및 결정화

정도 등을 조사하였다. 또한, 미열처리 및 열처리된 시편들의 열적 특성 및 기계적 특성을 비교하여 불투명 밴드의 형성 원인을 규명하고, 투명한 냉연신 PET 제품을 만들고자 하였다.

실 험

재료 및 시편. 독일 Hoechst사로부터 공급받은 0.130 mm의 PET 필름(Hoechst AG., Fa.Kalle)을 초기 시편으로 사용하였다. 연신 실험에 사용하는 PET 시편은 독일 규격인 DIN 53455의 No. 3에 주어진 규정에 의거하여 길이가 80 mm, 폭이 5 mm인 직사각형 형태의 필름 시편을 제작하였다.¹⁹ 또한, 직사각형 형태의 필름 시편을 일반 전기로에 약 83 °C, 30 min 동안 가열시켜서 열처리 시편을 제작하였다. 초기 및 열처리 시편을 X선 회절기로 분석을 행한 결과, 모두 무정형 상임을 확인할 수 있었다.

DSC 열분석. PET 필름 시편의 열적 거동을 조사하기 위하여 시차 주사 열량기(DSC, TA Instrument 2910)를 사용하였다. 측정 시료의 무게는 약 8 mg 정도를 취하여 승온 및 냉각 속도를 약 10 °C/min로 약 30 °C에서 약 275 °C까지 가열 냉각하면서 시료의 유리전이 온도(T_g), 저온 결정화 온도(T_c) 및 용융 온도(T_m) 및 결정화 열량(ΔH_c) 및 용융 열량(ΔH_m) 등의 열적 특성을 측정하였다.

DMA 분석. 초기 및 열처리된 시편들의 탄성계수를 측정하기 위하여 multiple function internal friction pendulum을 사용하는 dynamic mechanical analyzer(DMA, STA TA983)를 사용하였다. 측정용 시편의 크기는 20×3.5 mm로 제작하였고, 1.5 °C/min의 승온 속도로 -150~70 °C의 온도 범위에서 1 Hz의 주파수 대에서 측정하였다. 시편들의 탄성계수(E)는 얻어진 용력(δ)-변형(ϵ) 곡선에서 $E = \Delta\delta/\Delta\epsilon$ 식을 이용하여 구하였고, 상기 측정된 탄성계수 값의 오차 범위는 $\pm 10\%$ 이내 이었다.

연신 장치. 연신 속도 변화에 따라 시편의 용력 특성 및 미세 구조 변화를 동적으로 측정 및 관찰하기 위하여 광학 현미경 및 비디오 장치가 부착된 미세 연신 장치(Zwick 1122)를 사용하였다. 시편을 지그에 물린 후, 상온에서 약 0.5 mm/min의 느린 속도로 연신시켜서 시편에 넥(neck)을 형성시킨 후, 약

0.5~500 mm/min의 속도로 시편을 단계적으로 연신시키고, 이때 시편에 가해지는 응력을 1 ms마다 측정하였다. 측정된 결과를 부착된 컴퓨터에 저장하였고, 연신 속도가 변하는 조건하에서 시편의 응력-변형 곡선을 얻었다. 또한, 약 0.5, 5, 20, 50, 100, 200 및 500 mm/min의 속도로 연신될 때, 시편에 형성되는 투명 및 불투명 밴드들의 변화를 부착된 광학 현미경 (OM, Leitz 1600 T) 및 비디오 카메라 (Grundig SN76)를 통하여 순간적으로 관찰하였다. 연신 속도를 단계적으로 증가시키면서 시편을 연신시키는 것은 초기에 빠른 속도로 시편을 연신시키면 시편이 연신되면서 파괴가 일어나기 때문이었다.

X선 회절 분석. 미연신 및 연신된 시편들의 배향화 및 결정화 정도를 조사하기 위하여 2×2 mm 크기의 필름 시편을 제작하여 시편 홀더에 부착하여 단색-회절법으로 측정하였다. 굵은 흑연 결정으로 구성된 모노크로메이터 및 Laue 카메라가 부착된 X선 회절 장치 (XRD, Scintag PADV)에서 $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용하여 35 kV와 25 mA의 측정 조건에서 각 시편들의 X선 회절 패턴들을 얻었다.

결과 및 고찰

열적 특성. PET 필름 시료의 열적 특성을 시차 주사 열분석기를 사용하여 측정한 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에 주어진 시료의 시차 열분석 곡선을 살펴보면, 초기 시료의 유리전이 온도, 저온 결정화 온도 및 용융 온도는 각각 약 73, 135 및 255 °C이었다. 또한, 초기 시료의 결정화 열량 및 용융 열량은 각각 약 26.65 및 40.69 J/g이었다. 한편, 약 83 °C에서 30분 동안 열처리된 PET 필름 시료의 유리전이 온도는 약 79 °C이었고, 저온 결정화 온도 및 용융 온도는 거의 비슷하였다.

변형 특성. 미세 연신 장치에서 PET 필름 시편을 약 0.5, 5, 20, 50, 100, 200 및 500 mm/min의 속도로 단계적으로 증가시키면서 연신시켰을 때, 얻어진 응력-변형 곡선을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에 주어진 응력-변형 곡선을 살펴보면, 약 0.5 및 5 mm/min의 속도까지 시편을 단계적으로 연신시키면 조금 연신되면서 응력 진동은 전혀 발생되지 않았고, 약 20, 50 및 100 mm/min의 속도까지 시

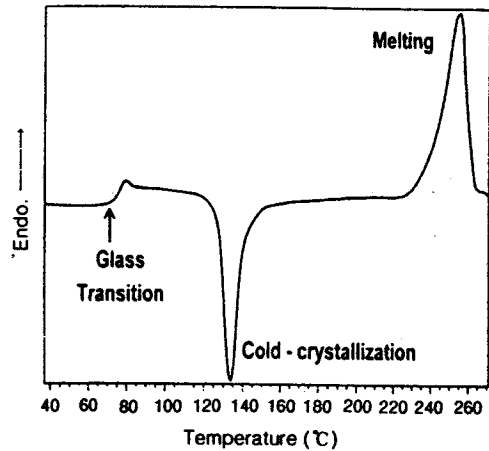


Figure 1. DSC curve of amorphous PET specimen with a heating rate of 10 °C/min.

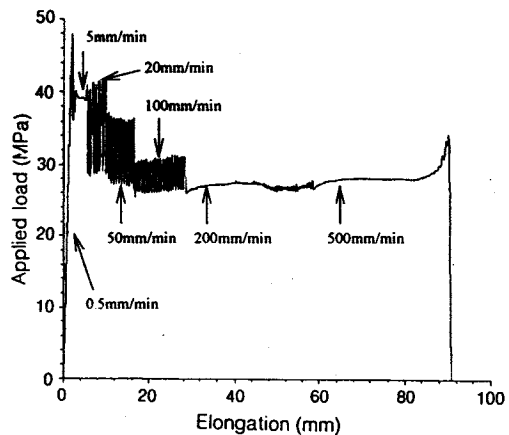


Figure 2. The stress-strain curve of the PET specimen stepwise elongated at various speeds.

편을 단계적으로 연신시키면 어느 정도 연신되면서 응력 진동은 매우 크게 발생하였고, 약 200 및 500 mm/min의 속도까지 시편을 단계적으로 연신시키면 매우 많이 연신되면서 응력 진동은 거의 발생하지 않았다.

미연신된 PET 필름 시편 및 약 5, 20 및 100 mm/min의 속도까지 단계적으로 연신된 PET 필름 시편의 미세 구조를 연신 장치에 부착된 반사형 광학 현미경으로 관찰한 결과들을 Figure 3에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 미연신된 시편은

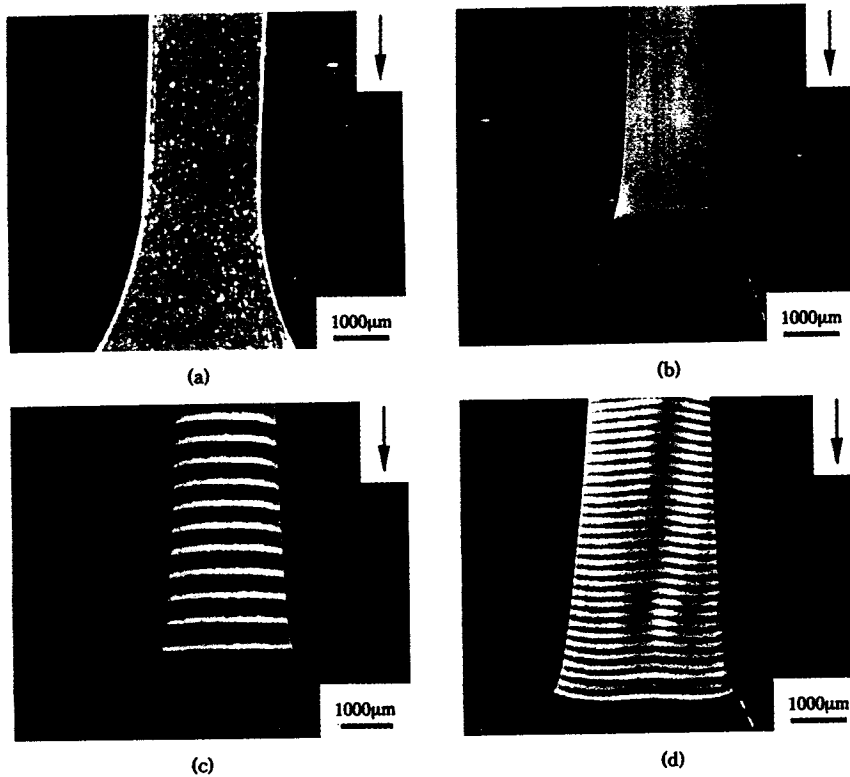


Figure 3. OM pictures of the PET specimen: (a) unelongated, (b) elongated at 5 mm/min, (c) elongated at 20 mm/min, and (d) elongated at 100 mm/min. Arrow indicates the elongation direction.

거의 투명하고, 약 5 mm/min의 속도까지 연신된 시편은 반투명하다는 것을 확인할 수 있다. 약 20 및 100 mm/min의 속도까지 연신된 시편은 연신 방향에 대하여 수직 방향으로 투명 및 불투명 밴드들이 교대로 잘 발달되어 불투명한 특성을 나타내지만, 약 100 mm/min의 속도까지 연신된 시편에서는 투명 및 불투명 밴드들이 얇게 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 따라서, 연신비가 증가함에 따라 불투명 밴드가 형성하여 발달됨에 따라 시편의 투명한 특성이 불투명한 특성으로 변했다고 말할 수 있다. 이 결과는 시편이 연신될 때, 연신비가 변함에 따라 시편 내부에 존재하는 고분자 사슬들의 결정화 또는 배향 거동이 상이하게 일어났다고 판단할 수 있다.

배향 및 결정 특성. 미연신, 약 5, 20 및 100 mm/min의 속도까지 단계적으로 연신된 PET 필름 시편들을 X선 회절 장치에서 측정한 X선 편광 사진들을 Figure 4에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면, 미

연신된 시편의 X선 회절 패턴에서는 폭이 넓고 퍼진 Debye 환만이 보이므로 미연신된 시편은 완전한 무정형 상임을 알 수 있다. 약 5 mm/min의 속도까지 단계적으로 연신된 시편의 X선 회절 패턴에서는 연신 방향에 수직인 방향인 [100] 방향으로 두 개의 큰 Laue 반점이 뚜렷하게 보이므로 시편 내에 존재하는 고분자 사슬들이 무정형 상태로 배향되었음을 알 수 있다. 약 20 mm/min의 속도까지 단계적으로 연신된 시편의 X선 회절 패턴에서는 [100] 방향으로 두 개의 큰 Laue 반점이 약간 약하게 보이고, 얇아진 Debye 환과 작은 Laue 반점들이 보이므로 배향된 무정형 및 결정형상들이 존재한다는 것을 알 수 있다. 약 100 mm/min의 속도까지 단계적으로 연신된 시편의 X선 회절 패턴에서는 [100] 방향으로 두 개의 큰 Laue 반점이 보이고, 얇아진 Debye 환과 확인하기 힘든 작은 Laue 반점들이 보이므로 무정형상의 배향도가 크게 증가하고 결정상들은 상대적으로

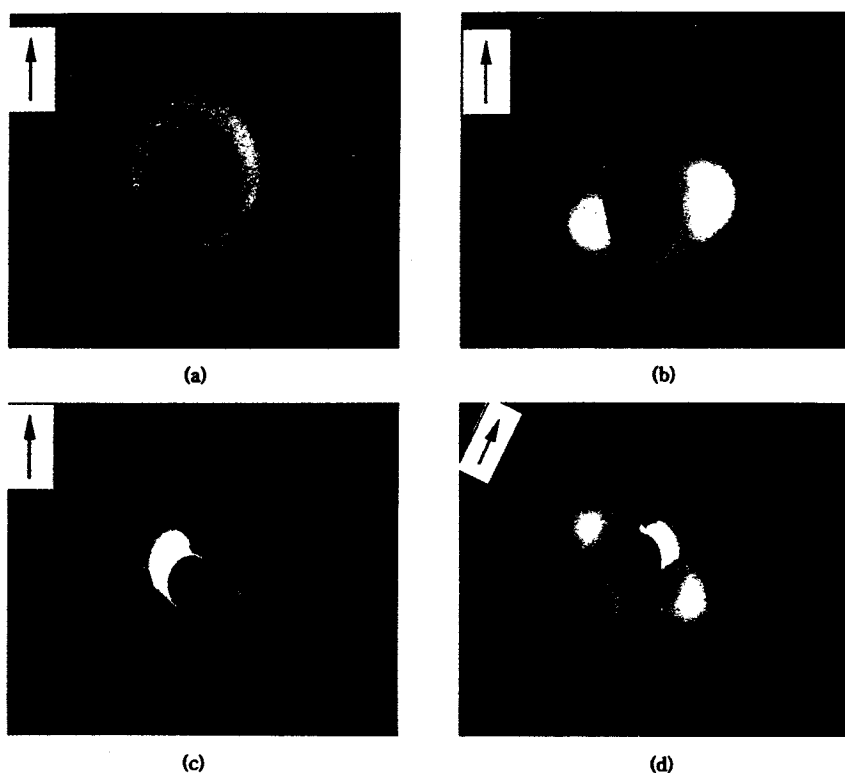


Figure 4. X-ray Laue photographs of the PET specimen: (a) unelongated, (b) elongated at 5 mm/min, (c) elongated at 50 mm/min, and (d) elongated at 100 mm/min. Arrow indicates the elongation direction.

적게 존재한다는 것을 알 수 있다.^{5,9}

배향 및 결정 메카니즘 고찰. 상기의 결과들을 종합하여 분석해 보면, 약 5, 20 및 100 mm/min의 속도까지 단계적으로 연신시킨 시편들에서 투명 및 불투명 밴드들이 교대로 잘 형성된 이유는 다음과 같이 사료된다. 무정형 PET 필름 시편을 약 5 mm/min의 속도까지 단계적으로 연신하면, 무정형 고분자 사슬들이 연신 방향으로 조금 배향되므로 연신된 시편이 반투명한 특성을 나타낸다. 약 5 mm/min의 속도까지 연신된 시편을 약 20 mm/min의 속도까지 단계적으로 연신시키면, 조금 배향된 고분자 사슬들이 재배향되면서 국소적인 마찰열이 발생하고,¹⁶ 넥킹 존에 발생한 국소적인 열은 고분자 재료의 낮은 열전도도 특성에 기인하여 넥킹 존에 일시적인 단열 현상이 일어나서 순간적으로 배향도를 증가시키거나 재배향되는 고분자 사슬들이 용이하게 재배열하여 결정화 영역을 형성시키고, 단열 현상이 일어나지 않는 존은

쉽게 냉각되어 조금 배향된 무정형 고분자 사슬들을 무정형 상으로 존재시키므로 Andrianova 등이 발표한 결과와²⁰ 비슷한 투명 및 불투명 밴드들이 교대로 잘 발달되어 불투명한 특성을 나타낸다. 약 20 mm/min의 속도까지 연신된 시편을 약 100 mm/min의 속도까지 단계적으로 연신시키면, 투명 및 불투명 밴드들을 형성하는 메카니즘은 약 20 mm/min의 속도까지 연신된 시편의 경우와 거의 비슷하다. 그렇지만, 빠른 연신 속도에 기인하여 국소적인 마찰열은 발생되지만, 넥킹 존에 일시적인 단열 현상이 일어나는 시간이 상대적으로 짧기 때문에 매우 얇은 투명 및 불투명 밴드들이 교대로 잘 발달된다고 사료된다.

또한, 연신 방향에 수직으로 투명 및 불투명 존이 생성되는 이유는 시편이 임계 응력 이하에서 연신되면 응력 밴드가 연신 방향에 45도 각도로 형성되고, 시편이 임계 응력 이상으로 연신되면 넥킹 존이 연신 방향에 수직으로 형성되고, 형성된 넥킹 존에서 배향

화 및 결정화가 일어났기 때문이라고 사료된다. 한편, 약 20, 50 및 100 mm/min의 속도까지 단계적으로 시편을 연신했을 때, 용력-변형 곡선에 용력 진동이 뚜렷하게 나타났다. 이는 연신된 시편의 내부에 형성된 불투명 밴드에 있는 결정화 영역이 인장 변형을 받을 때, 결정화 영역에서 결정상에 존재하는 전이들이 Slip 방향으로 전이 이동이 일어나므로 용력-변형 곡선에서 용력 진동이 나타났다고 사료된다.

열처리 효과. 무정형 PET 필름 시편을 약 83 °C에서 30분 동안 열처리시킨 후, 미세 연신 장치에서 시편을 약 0.5, 5, 20, 50 및 100 mm/min의 속도까지 단계적으로 연신시켰을 때, 얻어진 시편의 용력-변형 곡선을 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에 주어진 용력-변형 곡선을 살펴보면, 시편을 약 100 mm/min의 속도까지 단계적으로 연신시켜도 용력-변형 곡선에 용력 진동이 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. 열처리된 시편에서 용력 진동이 발생하지 않는 이유를 규명하기 위하여 DMA를 이용하여 시편들의 탄성계수를 측정한 결과, 미열처리 및 열처리된 시편들의 탄성계수 값이 각각 약 2100 및 2900 MPa이었다. 이는 시편이 열처리되면, 무정형 고분자 사슬들의 재배열에 기인하여 유리전이 온도 및 탄성계수 값이 증가되는 것을 나타낸다. 따라서, 열처리된 시편이 연신될 때 고분자 사슬들의 재배열에 의해 발생하는 국소적인 마찰열이 상대적으로 감소되며 넥킹 존에 단일 현상이 적게 일어나므로 연신

된 시편 내에 결정화 영역이 잘 형성되지 않았다고 사료된다. 시편 내에서 결정화 영역의 부재는 Slip 방향으로 전이 이동 현상이 발생되지 않으므로 용력-변형 곡선에서 용력 진동이 나타나지 않았다고 사료된다.⁵ 또한, 연신 과정에서 결정화가 일어나지 않으면, 투명한 PET 연신 제품들을 제작할 수 있다고 사료된다.

PET 제품 제작. PET 반제품 및 연신된 PET 제품들의 사진을 Figure 6에 나타내었다. Figure 6(a)의 PET 반제품은 PET 펠렛들을 성형 압출기에 넣어 약 280 °C에서 가열 용융시킨 후, 이 용융물을 70 °C로 예열된 컵 모양의 금형 몰드에 약 700 kgf/cm²의 압력으로 압출-냉각시켜 제작하였다. Figure 6(b)는 압출-제작된 PET 반제품을 약 83 °C에서 약 30분 동안 열처리시킨 후, 약 800 kgf/cm²의 압력에서 약 0.5~50 mm/min의 속도로 열처리된 PET 반제품을 연속적으로 연신하는 조건에서 제작하였다. Figure 6(c)는 미열처리된 PET 반제품을 Figure 2(b) 경우와 같은 조건으로 제작하였다. Figure 6에 나타난 PET 제품들을 비교해 보면, 열처리 조건의 냉연신 제품은 투명한 외형을 갖고 있지만, 미열처리 조건의 냉연신 제품은 투명/불투명 밴드들이 있는 반투명한 외형을 갖고 있음을 확인할 수 있다. 따라서, PET 반제품을 약 83 °C에서 30분 동안 열처리시킨 후, 상온에서 연신시키면 투명한 냉연신 PET 제품을 제작할 수 있음을 확인할 수 있었다.

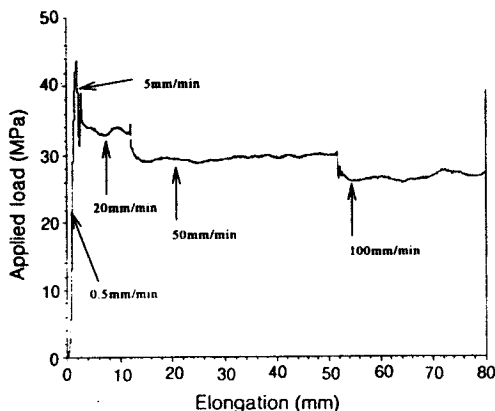


Figure 5. The stress-strain curve of the annealing PET specimen stepwise elongated at various speeds.

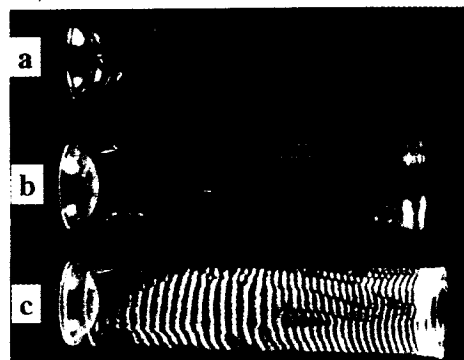


Figure 6. Photo pictures of (a) half-finished PET product, (b) PET product with pre-annealing, and (c) PET product without pre-annealing.

결 론

투명한 냉연신 PET 제품을 만들기 위한 기초 연구로서 무정형 PET 필름 시편의 용력-변형 거동, 배향성, 결정성 및 열처리 효과에 관하여 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 미열처리된 시편과 약 83 °C에서 30분 동안 열처리된 PET 필름 시편을 약 0.5, 5, 20, 50 및 100 mm/min의 속도까지 단계적으로 연신시켰을 때, 미열처리된 시편에서는 용력 진동이 발생했지만, 열처리된 시편에서는 용력 진동이 발생하지 않았다. 미열처리 시편의 경우, 미연신된 시편은 거의 투명하였고, 약 5 mm/min의 속도까지 연신된 시편은 반투명하였고, 약 20 및 100 mm/min의 속도까지 연신된 시편들은 연신 방향에 대하여 수직 방향으로 투명 및 불투명 밴드들이 교대로 형성되었다. 단색-편광 분석에서 미연신된 시편에서는 Debye 환만이 나타났고, 약 5 mm/min의 속도까지 연신된 시편에서는 배향성을 나타내는 [100] 방향의 Laue 반점이 뚜렷하게 나타났고, 약 20 및 100 mm/min의 속도까지 연신된 시편에서는 [100] 방향의 Laue 반점과 결정상을 나타내는 작은 Laue 반점들이 나타났다. PET 반제품을 약 83 °C에서 30분 동안 열처리시킨 후, 상온에서 연신시켰을 때 투명한 냉연신 PET 제품을 제작할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. T. Kunugi, I. Aoki, and M. Hashimoto, *Kobunshi Ronbunshu*, **38**, 301 (1981).
2. T. Kunugi, T. Ito, M. Hashimoto, and M. Oishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 179 (1983).
3. T. Kunugi, I. Akiyama, and M. Hashimoto, *Polymer*, **23**, 1193 (1982).
4. T. Kunugi, A. Suzuki, and M. Hashimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 213 (1981).
5. J. R. C. Pereira and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **21**, 1133 (1983).
6. C. J. Heffelfinger and E. L. Lippert, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2699 (1971).
7. S. S. Sikka and H. H. Kausch, *Colloid Polym. Sci.*, **257**, 1060 (1979).
8. J. M. Perena, R. A. Duckett, and I. M. Ward, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1381 (1980).
9. T. Kunugi, C. Ichinose, and A. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 429 (1986).
10. J. C. R. Cabello, J. Santos, J. C. Merino, and J. M. Pastor, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **34**, 1243 (1996).
11. Y. Wang, D. Shen, and R. Qian, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **36**, 783 (1998).
12. S. W. Allison and I. M. Ward, *Brit. J. Appl. Phys.*, **18**, 1151 (1967).
13. J. S. Harris and I. M. Ward, *J. Mater. Sci.*, **5**, 573 (1970).
14. T. E. Brady and G. S. Y. Yeh, *J. Mater. Sci.*, **8**, 1083 (1973).
15. J. A. Koenen, *Polymer*, **33**, 4732 (1992).
16. J. W. Maher, R. N. Haward, and J. N. Hay, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **18**, 2169 (1980).
17. S. N. Rudnev, O. B. Salamatina, and E. E. Oleynik, *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 460 (1991).
18. G. E. Dieter, "Mechanical Metallurgy", p. 210, McGraw-Hill, NY, 1986.
19. DIN 53455 (1981).
20. G. P. Andrianova, A. S. Kechekyan, and V. A. Kargin, *J. Polym. Sci. A-2*, **9**, 1919 (1971).