

폴리염화비닐(PVC)/염화비닐-아크릴로니트릴 공중합체의 용액 블렌드에 관한 연구

이 수[†] · 오강석 · 김성룡* · 오영세*

창원대학교 화학시스템공학과, *(주)한일합섬 기술연구소
(2002년 3월 20일 접수, 2002년 9월 10일 채택)

A Study on Solution Blend of Poly(vinyl chloride) with Poly(VC-co-AN)

Soo Lee[†], Gang Seok Oh, Seung Ryung Kim*, and Young Se Oh*

Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

*R & D Center, Hanil Synthetic Fiber Co., Masan 630-791, Korea

[†]e-mail : slee@sarim.changwon.ac.kr

(Received March 20, 2002; accepted September 10, 2002)

요 약 : Poly(vinyl chloride) (PVC)와 vinyl chloride(VC)/acrylonitrile(AN) 함량비에 따른 poly(VC-co-AN)와의 블렌드 필름을 제조하여 morphology, 점도, 동적 점탄성 및 기계적 물성을 고찰하였다. 블렌드의 morphology는 전반적으로 matrix-domain 형태의 비상용계로 공중합체에서 VC 함량이 증가할수록 morphology는 다소 균일하였다. 특히 VC 함량이 77.21%인 MO-01 블렌드의 경우 PVC가 많은 영역에서 상용성은 우수하였다. 블렌드 용액의 점도는 전반적으로 비상용성으로 인하여 negative deviation을 보이나, MO-01 블렌드에서 PVC 함량이 90%일 때 급격한 점도의 증가를 보였으며, 저장탄성률 및 T_g 거동에서 MO-01 블렌드의 경우 상용성 블렌드의 T_g 변화와 경향이 유사하였으나 MO-02 및 MO-03의 경우 비상용성 블렌드의 경향을 나타내었다. PVC와 poly(VC-co-AN)의 블렌드에서 VC의 함량이 가장 높은 MO-01과 90:10인 조건에서의 상용성이 가장 뛰어났으며, 블렌드 필름의 기계적 물성의 향상은 발견할 수 없었다.

ABSTRACT : Poly(vinyl chloride) was blended with vinyl chloride-acrylonitrile copolymers (MO-01 : M_w =199049, AN=22.79%, MO-02 : M_w =238523, AN=47.03%, MO-03 : M_w =289496, AN=52.49%, MO-04 : M_w =341837, AN=58.68%) by mixing dimethylformamide (DMF) solution of each polymer and their morphology, viscosity, viscoelastic and mechanical properties were studied. Blends of PVC and MO-01 showed a homogeneous morphology. On the contrary, the other copolymer blends showed a large phase separation with spherical domains. Miscibility of blends of PVC and MO-01 was shown to be better than that of blends of other copolymers from morphological and viscoelastic studies. Even though blends of PVC and MO-01 were observed to be the considerable compatibility at a composition of PVC/MO-01=90/10, the mechanical properties of blend films were not improved too much in most blend cases.

Keywords : blend, PVC, copolymer, morphology, viscoelastic property, compatibility.

서 론

우수한 특성을 가지는 새로운 고분자를 개발하는 방법으로는 새로운 단량체를 합성하거나 새로운 관능

기를 도입하는 등의 화학적인 방법과 두 가지 이상의 고분자를 혼합시켜 필요로 하는 성질의 고분자를 얻는 물리적인 방법이 있다. 고분자 블렌드는 후자에 속하는 것으로 비교적 쉬운 방법으로 값싸게 고분자

의 성질을 변화시킬 수 있다는 점에서 공업적으로나 이론적으로 많은 관심을 끌고 있는 고분자의 한 연구 분야이다. 또한, 첨가물의 조성, 분자량, 상용성 등과 같은 여러 가지 요인에 따라 물성이 변화한다.¹ 따라서 고분자 블렌드의 상용성에 대한 연구 및 최종 생성물의 기계적 물성과 물리적 특성을 제어할 수 있는 규칙을 찾으려는 노력이 활발히 행하여지고 있다.

폴리염화비닐 (PVC)은 α hydrogen과 염소에 의한 수소결합² 또는 C-Cl group의 dipolar interaction이³ 가능하기 때문에 상용성을 이루는 고분자 물질의 조합이 많다. PVC의 단점인 내충격성, 내열성, 내한성과 가공성을 보완하고 장점인 우수한 내식성과 내환경성, 난연성, 음이온 대전성 등을 부각시킬 수 있는 상대 고분자 물질의 개발을 위해 많은 연구가 보고되었다.⁴⁻⁶ 한편, PVC와 acrylonitrile 계 고분자와의 블렌드 연구는^{7,8} nitrile기의 강한 극성으로 인하여 직접 두 고분자의 블렌드를 통한 상용성이 우수한 블렌드를 제조하기는 어렵다.

따라서 본 연구에서는 acrylonitrile 계 고분자로서 PVC와의 상용성을 기대할 수 있는 vinyl chloride와 acrylonitrile 공중합체를 사용하여 acrylonitrile의 함량에 따른 블렌드의 상용성과 기계적 물성을 연구하였다.

실 험

재료. PVC 수지는 수평균중합도가 1000인 한화중합화학(주)의 제품을 정제 없이 사용하였고, poly(VC-co-AN)은 한화중합화학(주) 기술연구소에서 합성한 것으로 정제 없이 사용하였으며, 공중합체의 중량평균분자량 및 단량체의 조성을 Table 1에 나타내었다. 공중합체의 조성비는 원소분석을 통해 얻은 N(%) 값으로 계산하였고, 중량평균분자량은 GPC 분석에서 얻었다. 용제로 사용된 DMF는 Tokyo Kasei 1급 시약을 정제 없이 사용하였다.

블렌드 필름제조. 교반용 플라스크 각각에 DMF를 일정량 주입하고 60 °C 까지 서서히 가열한 후 농도가 17 wt%로 정량된 PVC 분말과 poly(VC-co-AN) 분말을 서서히 투입하여 교반하면서 분말이 사라지고 투명해질 때까지 각각을 충분히 용해시켰다. 용해시킨 각각의 용액을 무게비 10:0, 9:1, 7:3, 5:5, 3:7, 1:9, 0:10으로 혼합하고 homogenizer를 이용하

Table 1. Weight Average Molecular Weight and Composition of Poly(VC-co-AN)

sample	copolymer composition (wt%) ^a		molar mass ^b		
	vinyl chloride	acrylonitrile	M_n	M_w	M_w/M_n
MO-01	77.21	22.79	118700	199000	1.68
MO-02	52.97	47.03	136600	238500	1.75
MO-03	41.32	58.68	189300	341800	1.81

^a Composition of copolymers were estimated by elemental analysis.

^b M_n , M_w , and M_w/M_n were measured by gel permeation chromatography.

여 9500 rpm에서 5분간 혼합하였다. 혼합된 각각의 블렌드 용액을 유리판에 casting하여 60 °C dry oven에서 24시간 건조시킨 후 유리판에서 필름을 분리시키고 다시 60 °C vacuum oven에서 48시간 감압 건조시켜 용매를 완전히 제거한 후 시료를 얻었다.

블렌드 용액의 점도거동 측정. 블렌드 용액의 점도 거동은 Brookfield사의 cone/plate type DV-II + Viscometer를 이용하여 측정하였다. Spindle은 CP-41, 시료의 양은 2 mL로 하여, shear rate를 변화시키며 측정하였으며, 온도는 순환항온수조를 이용하여 외부에서 조절하였다.

필름의 단면 구조 측정. 블렌드 필름의 단면의 morphology는 Jeol사의 주사전자현미경 (SEM, JSM 6400)을 이용하여 관찰하였다. 이 때 시편은 액체질소 속에서 절단하여 제조하였다.

동적 점탄성 거동 측정. 블렌드 필름의 온도에 따른 점탄성 거동은 ORIENTEC사의 Rheovibron (DDV-01FP)을 사용하여 측정하였다. 주파수 110 Hz, 승온 속도 3 °C/min으로 일정하게 유지한 후 온도상승에 따른 storage modulus 및 $\tan\delta$ 를 측정하였다.

인장물성 측정. 인장물성은 ORIENTEC사의 Tensilon (AR-6000)을 사용하여 실온에서 ASTM D 412 type C 시료 규격으로 인장속도는 100 mm/min 및 chart speed는 100 mm/min으로 하여 측정하였다.

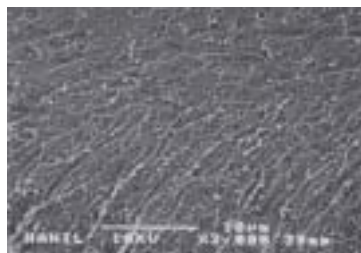
결과 및 고찰

Morphology. 블렌드 물질에서 상용성을 판별하는 방

법으로는 블렌드물을 직접 파단시켜 morphology를 관찰하는 방법,¹⁰ 열분석¹¹ 및 동적 점탄성 분석을¹² 통해 유리전이 온도 거동으로 판별하는 방법, 그리고 infrared spectrum에서 특성 피크의 이동으로 상용성을 판별하는 등 여러 가지가 있을 수 있다.^{13,14} Figure 1에서 Figure 3은 VC함량이 다른 poly(VC-co-AN)와 PVC와의 블렌드 필름 파단면의 morphology를 나타낸 것이다. Figure 1은 VC의 함량이 77.21%인 공중합체 MO-01과 PVC와의 혼합비에 따른 블렌드 필름의 SEM 사진으로 PVC의 함량이 많은 영역에서 상분리를 보인 반면, MO-01 함량이 많은 영역에서는 균일한 morphology를 나타내고 있다. MO-01/PVC(10/90) 블렌드의 경우 PVC 매트릭스 내에 MO-01이 domain 형태의 분산상으로 존재하다가 MO-01 함량이 증가할수록 매트릭스 속의 domain은 점점 연결되어 MO-01 함량 50% 이상의 블렌드에서는 균일상을 보이고 있다. Figure 2는 MO-02/PVC 블렌드의 morphology를 나타낸 것이다. MO-01/PVC 블렌드와 달리 전 조성에서 약간의 상분리를 보이고 있다. MO-02/PVC(50/50) 블렌드의 경우 PVC 매트릭스 속에 MO-02가 큰 domain을 이루고 큰 domain 속에 다시 수 μm 크기의 MO-02 domain을 관

찰할 수 있다. 이는 두 물질간 약한 interaction이 존재할 경우 나타나는 현상으로 흔히 볼 수 있는 현상이다. Figure 3은 MO-03/PVC 블렌드 필름의 SEM 사진이다. 전 조성에 있어서 MO-02/PVC 블렌드 보다 심한 상분리를 보이고 있다. MO-03이 분산상일 경우 변형된 구상으로 domain을 형성하는 반면 PVC가 분산상일 경우는 구형의 domain을 형성하고 있다. 그리고 MO-03의 함량이 30%인 블렌드는 PVC가 연속상인 반면 MO-03의 함량이 50%인 블렌드는 MO-03이 연속상을 이루고 있어 이 조성의 범위에서 상전이가 일어남을 보여주고 있다. 일반적으로 비상용계 용액 블렌드에서 domain 크기와 형상은 두 물질간의 점도차이에 크게 의존하는데 분산상의 점도가 연속상의 점도보다 낮을 경우 필름 형성과정에서 발생하는 전단 응력에 의해 분산상은 구형에서 변형되어 타원형 domain을 나타내고, 이와 반대로 분산상의 점도가 연속상의 점도보다 높을 경우 분산상은 구형의 domain을 나타낸다.

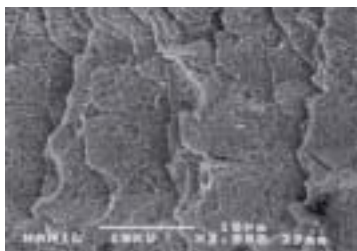
이상에서 SEM을 통해서 VC 함량별 AN 공중합체와 PVC 블렌드들의 morphology를 관찰한 결과 예상한대로 AN 함량이 증가할수록 상분리는 심하였으며, VC 함량이 77 wt%로 가장 많은 MO-01 블렌드



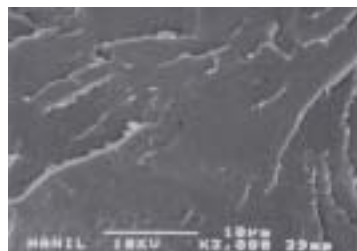
(a) MO-01/PVC = 10/90



(b) MO-01/PVC = 30/70



(c) MO-01/PVC = 50/50

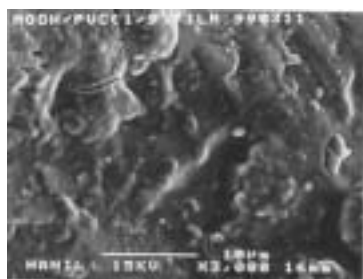


(d) MO-01/PVC = 70/30

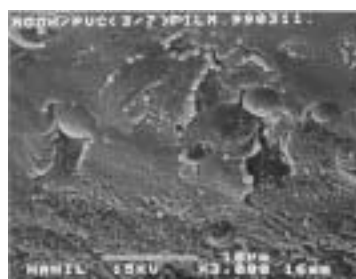


(e) MO-01/PVC = 90/10

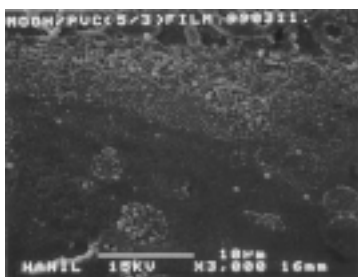
Figure 1. Scanning electron micrographs of fractured cross section of MO-01/PVC blend films.



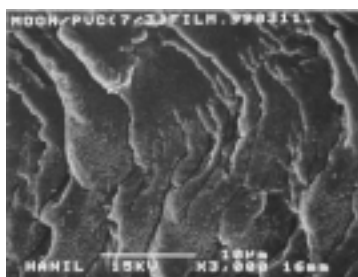
(a) MO-02/PVC = 10/90



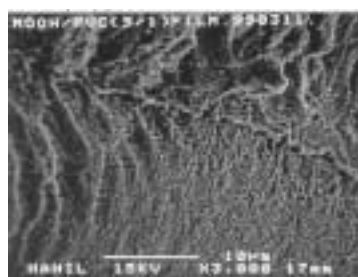
(b) MO-02/PVC = 30/70



(c) MO-02/PVC = 50/50



(d) MO-02/PVC = 70/30



(e) MO-02/PVC = 90/10

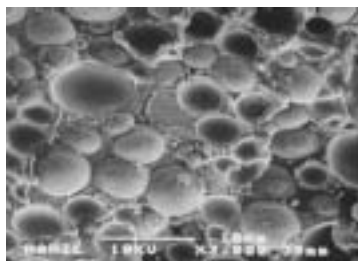
Figure 2. Scanning electron micrographs of fractured cross section of MO-02/PVC blend films.



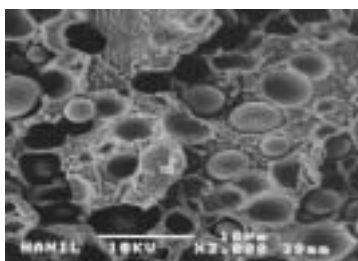
(a) MO-03/PVC = 10/90



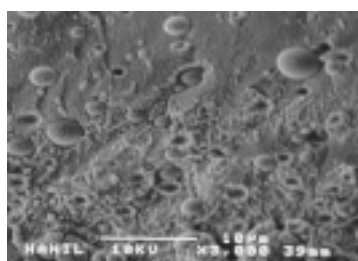
(b) MO-03/PVC = 30/70



(c) MO-03/PVC = 50/50



(d) MO-03/PVC = 70/30



(e) MO-03/PVC = 90/10

Figure 3. Scanning electron micrographs of fractured cross section of MO-03/PVC blend films.

에서 공중합체가 분산상일 때 수백 nm 크기의 domain을 보이고 MO-01 함량이 50 wt% 이상 영역

일 때 균일상을 보여 상용성이 가장 뛰어남을 알 수 있다. 이러한 결과는 위의 동적 점탄성 결과와도 일

치하고 있다.

점도의 거동. 일반적으로 비상용계 블렌드 용액의 경우 점도는 분산상 domain의 형태와 크기, domain과 domain간의 상호작용력, 그리고 domain과 연속상간의 상호작용력에 크게 의존한다.¹⁵ 즉, 분산상의 domain 크기가 작을수록, domain-domain, domain-matrix 간의 상호작용력이 강할수록 블렌드 용액의 점도는 상승하게 된다. Figure 4는 poly(VC-co-AN)과 PVC의 각 블렌드 용액의 점도를 조성의 함수로 나타낸 것이다. MO-01 블렌드 용액의 점도는 전 조성에서 positive deviation을 보이고 있으며, 특히 PVC 함량이 적은 영역에서보다 많은 영역에서 그 높은 편향이 심함을 보이고 있다. MO-02 블렌드 용액의 경우 단일 PVC에 대한 공중합체의 함량이 증가할수록 용액의 점도는 positive deviation을 보이다가 공중합체의 함량이 30 wt% 이상에서 강한 negative deviation을 보이고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 분산상의 입자 크기에 기인한 것으로 생각된다. PVC가 매트릭스가 되고 MO-02가 domain으로 분산될 경우 domain의 크기가 작아 점도가 상승하였고, 이와 반대로 MO-02가 매트릭스를 이루고 PVC가 domain으로 분산될 경우 domain의 크기가 비교적 크고 형태 또한 구형이기 때문에 점도가 낮은 것으로 생각된다. MO-03 블렌드 용액의 점도는 전 조성에서 negative deviation을 나타내고 있는데, 이러한 경향은 분산상의 입자 크기에 기인한 것으로 SEM 결과와

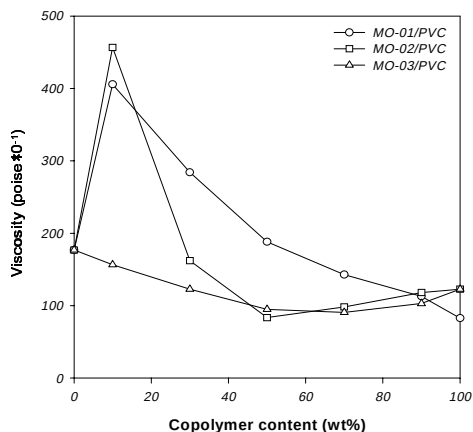


Figure 4. Viscosity of copolymer/PVC solution blends in DMF (17 wt%) at 60 °C.

일치하고 있다.

이상의 AN 함량이 다른 공중합체와 PVC와의 블렌드의 점도거동을 고찰한 결과 공중합체 중의 AN 함량이 낮은 공중합체 MO-01을 10% 정도 포함한 PVC 블렌드의 상용성이 가장 우수했으며, 이는 필름의 SEM 관찰 결과와 일치하고 있다.

동적 점탄성 거동. Figure 5와 Figure 6은 poly(VC-co-AN)의 vinyl chloride와 acrylonitrile의 상대적 함량 변화에 따른 저장탄성율 (E')과 $\tan \delta$ 의 변화를 각각 온도의 함수로 나타낸 것이다. MO-01의 경우 유리전이에 의한 E' 의 급격한 감소와

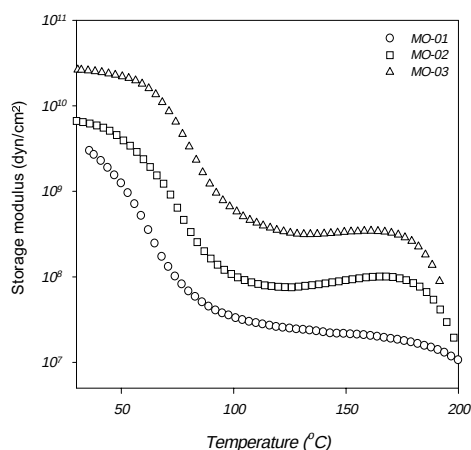


Figure 5. Storage modulus curve for the copolymer films.

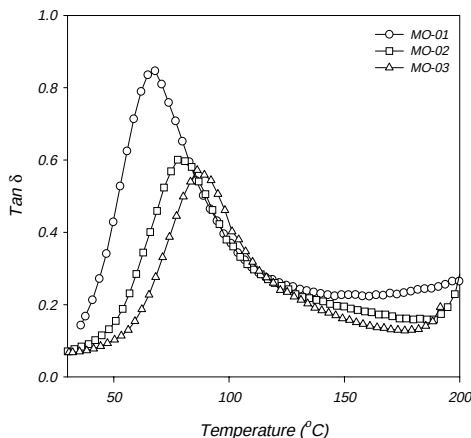


Figure 6. Loss tangent curve for the copolymer films.

$\tan\delta$ 의 최대 피크가 70 °C 부근에서 나타나고, MO-02와 MO-03으로 AN의 함량이 증가할수록 이러한 거동이 높은 온도에서 일어남을 알 수 있다. 그리고 유리전이온도 이상에서 일정한 E' 값이 유지되는 고무상 평탄영역을 나타내는 것은 AN 단량체에 의한 결정영역이 물리적 가교 역할을 하기 때문이다. 고무상 평탄영역에서 E' 값의 크기가 AN 함량이 증가함에 따라 커짐을 알 수 있는데, 이 또한 AN 단량체에 의한 결정영역이 증가하기 때문이다. 그리고 $\tan\delta$ 곡선(Figure 6)에서 AN함량이 증가할수록 최대 피크

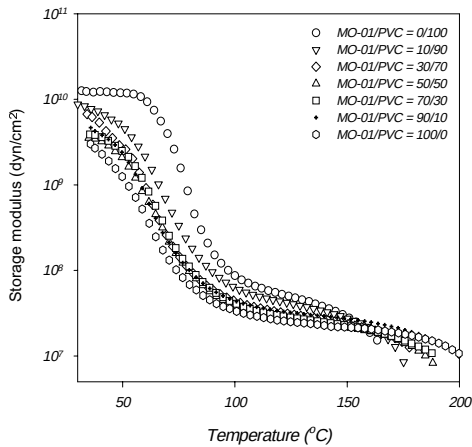


Figure 7. Storage modulus curve for the MO-01/PVC blend films.

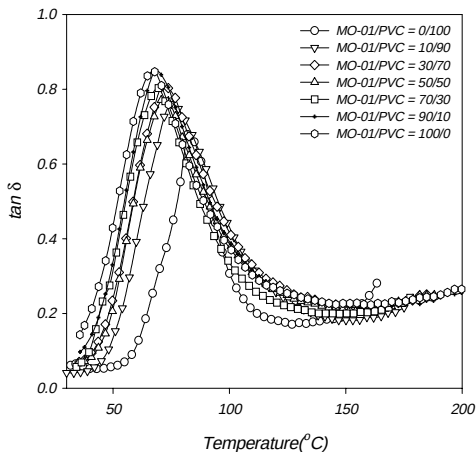


Figure 8. Loss tangent curve for the MO-01/PVC blend films.

점은 높은 온도 쪽으로 이동하고 피크 면적은 감소하는 경향을 보이고 있다. $\tan\delta$ 피크 면적이 적다는 것은 비결정 영역의 damping이 적다는 것을 의미하며 이 또한 AN 단량체의 함량이 증가할수록 결정영역이 증가한데서 기인한다. Figure 7과 8은 MO-01/PVC 블렌드 필름의 조성에 따른 E' 과 $\tan\delta$ 를 각각 온도 함수로 나타낸 것이다. MO-01은 70 °C 부근에서 E' 이 급격히 감소한 다음 일정하게 유지되는 고무상 평탄영역이 충분히 발달한 반면, PVC는 90 °C 부근에서 유리전이로 인한 E' 감소 후 고무상 평탄영역이 다소 둔화되어 나타나고 있어 비결정성 물질이라는 것을 여실히 보여주고 있다. PVC 함량이 증가할수록 E' 의 damping 온도는 높은 온도 쪽으로 이동하였고, $\tan\delta$ 곡선은 조성에 따라 하나의 피크를 나타내었다. 사실, poly(VC-co-AN)과 PVC 두 물질의 $\tan\delta$ 피크 점이 서로 근접한 온도영역에 있어 상용성 정도에 따른 유리전이온도의 분리를 관찰하기는 매우 힘들고, 설사 $\tan$ 곡선에서 하나의 피크를 보인다는 것으로 상용성이 있다고 단정하기는 힘들다, 본 실험에서는 morphology 및 점도 거동에서 확인된 결과와 병행해 고찰할 때 상용성이 있다고 추정할 수 있다. Figure 9와 10은 MO-02/PVC 블렌드 필름의 조성에 따른 E' 과 $\tan\delta$ 를 각각 온도 함수로 나타낸 것이다. 전반적으로 유리전이온도 이하에서는 블렌드 조성에 따른 E' 의 변화가 거의 없고 유리전이온도 이상의 고무상 평탄영역에서는 MO-02가 소량일 때 높은 E' 을 보이고 있다. 이는 MO-02가 PVC 매트릭스 속에 domain으로 분산되어 이들 domain이 매트릭스를 연결하는 물리적 가교를 이루고 있기 때문으로 생각된다. 따라서 domain의 크기가 작은 MO-02/PVC=10/90 블렌드의 E' 이 더 높게 나타나고 있다. MO-02 블렌드의 $\tan\delta$ 곡선을 살펴보면 (Figure 10) PVC 함량이 많은 블렌드의 경우 $\tan\delta$ 피크는 PVC와 유사하고, MO-02 함량이 많은 블렌드의 경우 $\tan\delta$ 피크 온도는 MO-02의 온도 부근에서 나타나고 있다. 이는 MO-01 블렌드와는 달리 MO-02 블렌드의 상용성이 다소 나쁘다는 것을 의미한다. Figure 11과 12는 MO-03/PVC 블렌드 필름의 조성에 따른 E' 과 $\tan\delta$ 를 각각 온도 함수로 나타낸 것이다. 유리전이 이상의 온도영역에서 MO-03 함량이 증가할수록 E' 은 증가하나 MO-02 블렌드처럼 분산상의 domain에 의한 E'

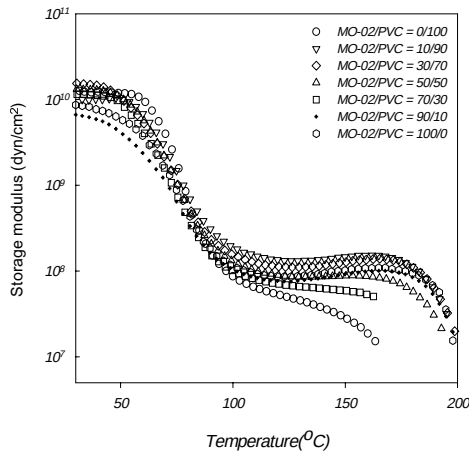


Figure 9. Storage modulus curve for the MO-02/PVC blend films.

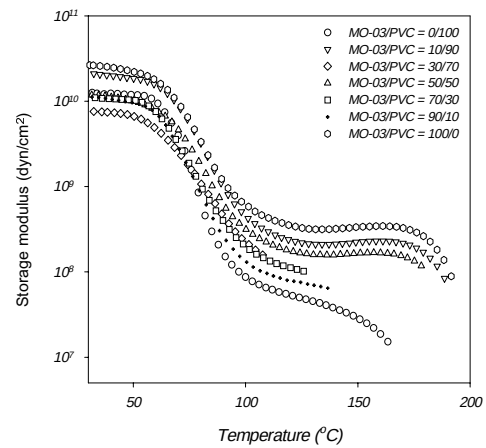


Figure 11. Storage modulus curve for the MO-03/PVC blend films.

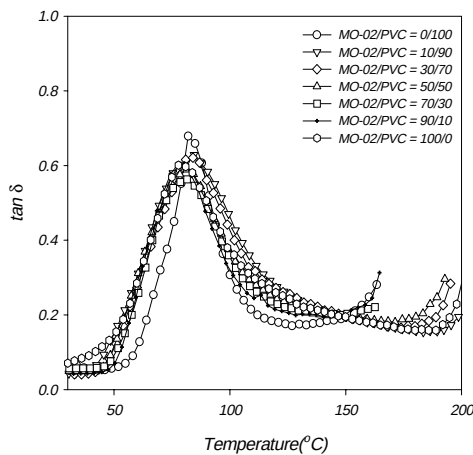


Figure 10. Loss tangent curve for the MO-02/PVC blend films.

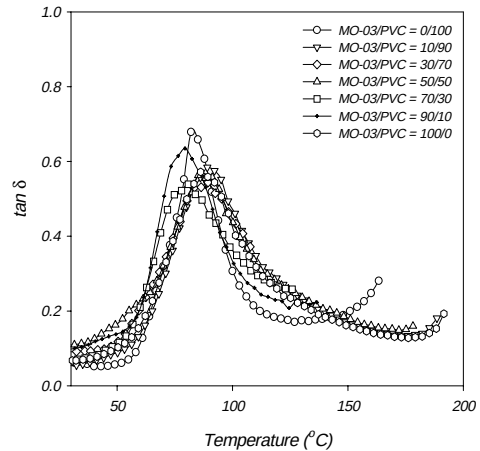


Figure 12. Loss tangent curve for the MO-03/PVC blend films.

증가현상은 나타나지 않았다. 그리고 $\tan\delta$ 곡선에서 블렌드 조성에 따른 최대 피크 온도는 MO-02 블렌드와 비슷한 거동을 보이고 있다.

이상과 같이 각 블렌드의 동적 점탄성 거동을 고찰한 결과 상용성 측면에서 MO-01 블렌드가 가장 우수하였고 다음 MO-02, MO-03 순으로 앞서 morphology 및 점도 고찰의 결과와 일치하였다.

기계적 물성. 일반적으로 고분자 블렌드의 기계적 물성은 그 상용성과 밀접한 연관성을 가지는 것으로 알려져 있으며, 그 해석에 대한 연구도 많이 보고된

상태이다. 고분자 블렌드가 아주 우수한 상용성을 가질 때 전 조성범위에 걸쳐 블렌드를 구성하고 있는 각 순수 고분자들의 기계적 물성들의 산술 평균값 보다 높게 나타났다는 보고가 있다.¹⁶ 그러나 상용성 블렌드가 비상용성 블렌드보다 기계적 물성이 반드시 우수한 것은 아니며, 블렌드의 기계적 성질은 morphology에 크게 의존한다. Figure 13은 각 블렌드 필름의 각 initial modulus를 블렌드 조성의 함수로 나타낸 것이다. MO-01과의 PVC 블렌드의 경우 PVC가 많은 영역에서는 negative deviation을, MO-01

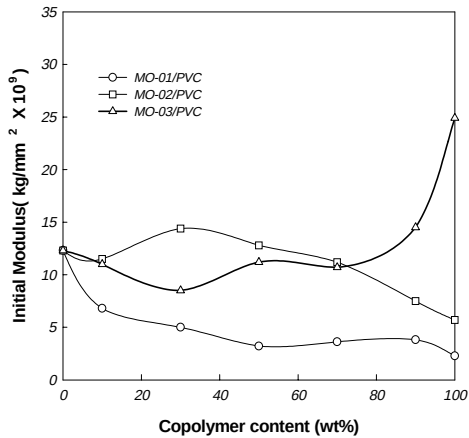


Figure 13. Initial modulus curve for the copolymer/PVC blend films at 40 °C.

이 많은 영역에서는 positive deviation을 보이고 있다. MO-02와의 경우 전조성에 걸쳐서 additive rule에 대해서 positive deviation을 보이고 있는데, 이는 분산상의 domain이 reinforcing 효과에 기인한 것으로 여겨진다. MO-03과의 PVC 블렌드의 경우 전반적으로 심한 negative deviation을 보이는데 이는 분산상과 매트릭스간의 심한 상분리에 기인한 것으로 판단된다. Figure 14는 각 블렌드 필름의 절단 변형률을 블렌드 조성의 함수로 나타낸 것이다. 세 종류 블렌드 필름 모두 additive rule에 대해서 negative deviation을 보이고 있으며, 그 심한 정도는 MO-03, MO-02, MO-01과의 블렌드 순으로 나타났다. Figure 15는 각 블렌드 필름의 절단 응력을 블렌드 조성의 함수로 나타낸 것이다. MO-01 블렌드의 경우 MO-01 함량이 많은 영역에서 additive rule에 대해 positive deviation 보인 반면, MO-01 함량이 적은 영역에서는 negative deviation을 보이고 있다. 한편, MO-02와 MO-03 블렌드는 모두 심한 negative deviation을 보이고 있는데 이는 morphology에서 관찰한 바와 같이 심한 상분리에 의한 것으로 판단된다.

결론

PVC와 VC/AN 함량비에 따른 poly(VC-co-AN)와의 블렌드 용액과 필름을 제조하여 morphology,

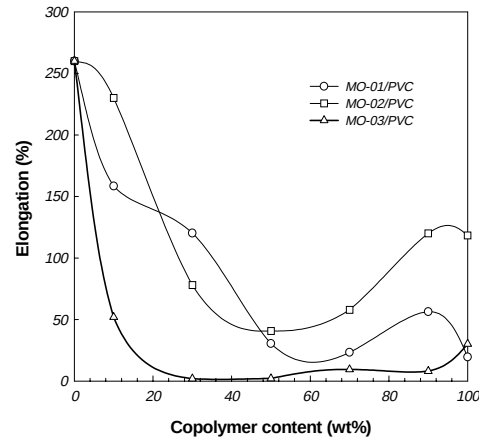


Figure 14. Elongation curve for the copolymer/PVC blend films.

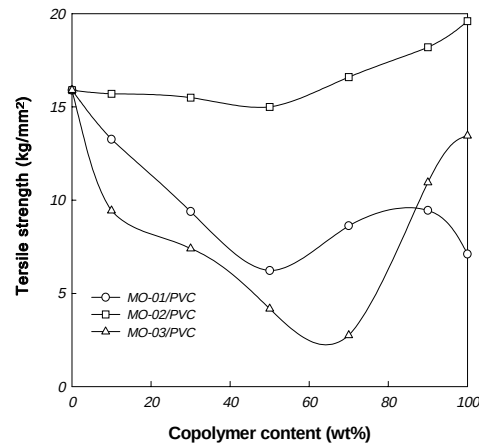


Figure 15. Tensile strength curve for the copolymer/PVC blend films.

점도, 동적 점탄성 및 기계물성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PVC와 poly(VC-co-AN)의 블렌드는 전반적으로 matrix-domain 형태의 비상용계로 공중합체에서 VC 함량이 증가할수록 morphology는 다소 균일하였다. 특히, AN 함량이 22.79%인 MO-01과의 블렌드의 경우 단일 PVC가 많은 영역에서 상용성은 우수하였다.

2. 블렌드 용액의 점도는 전반적으로 비상용성으로 인하여 negative deviation을 보이나, MO-01과의 블렌드에서 단일 PVC 함량이 90%일 때 급격한 점

도의 증가를 보였다.

3. 동적 점탄성 측정으로 E' 및 T_g 거동을 고찰한 결과 MO-01과 PVC 블렌드의 경우 상용성 블렌드의 T_g 변화와 경향이 유사하였으나 MO-02 및 MO-03의 경우 비상용성 블렌드의 경향을 나타내었다.

4. 블렌드 필름의 기계적 물성 측정에서 초기탄성율, 인장강도, elongation 등이 전반적으로 감소하였으며, 동적 점탄성 및 점도 측정 결과로 상용성이 우수한 조건에서의 MO-01과의 PVC 블렌드 경우에도 기계적 물성 향상은 기대할 수가 없었다.

참 고 문 헌

1. W. -S. Kim, I. H. Kim, S. C. Kang, T. Mori, Y. Tsuda, and K. R. Ha, *Polymer(Korea)*, **25**, 521 (2001).
2. E. P. Lieberman, *Off. Dig., Fed. Soc. Paint Technol.*, **34**, 30 (1962).
3. A. Garton, M. Aubin, and R. E. Prud'homme, *J. Polym. Sci.*, **21**, 339 (1983).
4. G. V. Vinogradov, V. D. Fikhman, and V. M. Alekseyeva, *Polym. Eng. Sci.*, **12**, 317(1972).
5. C. Ledous and A. De Vries, U. S. Patent 3,673,167(1972).
6. L. Gord, "Man-made fibres, Science and Technology", ed. H. F. Mark, *et al.*, vol. 3, p. 327, Interscience, New York, 1968.
7. Y. S. Oh, S. R. Kim, S. Lee, and B. K. Kim, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B34**(3), 205 (1995).
8. Y. S. Oh, S. Lee, and B. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1937 (1997).
9. V. Huelck, D. A. Thomas, and H. Sperling, *Macromolecules*, **5**, 348 (1972).
10. S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, H. L. Frish, and H. Ghiradella, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 339 (1975).
11. T. K. Kwei, G. D. Patterson, and T. T. Wang, *Macromolecules*, **9**, 780 (1976).
12. T. Murayama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2593(1976).
13. C. S. P. Sung and N. S. Schneider, *Macromolecules*, **8**, 68 (1975).
14. M. M. Coleman, J. Zarian, D. F. Varnel, and P. C. Painter, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 745 (1977).
15. A. Rudin, H. L. W. Hoegy, and H. K. Johnston, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1281 (1972).
16. Y. Nojima, and H. Tachibana, *Plastic Age*, **36**, 111 (1985).