

## 연신에 의한 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)의 구조 변형

전병환 · 김환기\* · 강호종†

기능성 고분자 신소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과, \*단국대학교 화학공학과  
(2003년 5월 9일 접수, 2003년 9월 15일 채택)

### Structure Development in Drawn Poly(trimethylene terephthalate)

Byeong-hwan Jeon, Whanki Kim\*, and Ho-Jong Kang†

Center for Advanced Functional Polymers and  
Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,  
#8 Hannam-dong, Yongsan-ku, Seoul 140-714, Korea  
\* Department of Chemical Engineering, Dankook University,  
#8 Hannam-dong, Yongsan-ku, Seoul 140-714, Korea

†e-mail : hjkang@dku.edu

(Received May 9, 2003; accepted September 15, 2003)

**초록** : 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) (PTT)의 연신에 의한 구조 변형을 살펴보았다. 특히 연신 온도 및 연신비에 따른 PTT의 열적 특성과 결정화도 변화 및 배향 특성을 고찰하고 이에 따른 수축률과 기계적 특성 변화를 중점적으로 고찰하였다. 연신에 따른 응력에 의한 결정화의 발현은 PTT의 결정화도를 증가시키고 그 결과, 유리 전이 온도의 증가와 냉 결정화 온도의 감소 및 냉 결정화 엔탈피의 감소를 확인할 수 있었다. 연신에 의한 결정화도 및 주사슬 배향의 변화는 가해진 응력 크기와 연신 온도에 따른 주사슬의 유연성에 의하여 좌우됨을 알 수 있었다. 수축률은 주사슬의 배향에 따라 증가되거나 연신 온도에 의한 결정화도 증가에 의하여 수축률을 최소화시킴을 확인하였다. 주사슬 배향 증가에 의하여 탄성 계수와 인장 강도가 증가하며 신율은 감소하나 연신에 의한 결정화도 증가에 의하여 신율을 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다.

**ABSTRACT** : The structure development of drawn poly(trimethylene terephthalate) PTT as a function of draw down ratio and drawing temperature was studied. The special effort was made to find out the effect of structural development on thermal properties and crystallinity in drawn PTT. The changes in shrinkage ratio and mechanical properties were understood base on the level of crystallinity and orientation of the drawn PTT. The stress induced crystallization caused the increase in glass transition temperature and the decrease in cold crystallization temperature and enthalpy. The crystallinity and orientation were dependent upon the level of applied stress level as well as chain flexibility at high drawing temperature. The drawing resulted in the increase of shrinkage ratio but it was minimized by increasing of crystallinity. The development of orientation resulted in increasing modulus and tensile strength while decreasing elongation at break.

**Keywords** : poly(trimethylene terephthalate), drawing, orientation, crystallinity, shrinkage, mechanical properties.

### 1. 서론

폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트) (PTT)는 기존의 폴리에스테르에 비하여 용융 온도가 낮아 가공성이 우수하며, 실크와 같은 부드러운 촉감과 나일론 및 스판덱스와 견줄 수 있는 우수한 신축성<sup>1</sup> 그리고 폴리에스테르 섬유와 마찬가지로 지적되고 있는 염색성<sup>2,3</sup> 우수하여 천

연섬유와 같이 혼합하여 사용할 수 있어 차세대 섬유 소재로 그 영역을 점차 넓혀가고 있다.

PTT는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET)와 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) (PBT)에 비하여 상대적으로 기계적 강도가 낮은 문제점을 갖는다. 일반적으로 섬유 및 필름의 기계적인 특성은 결정화도 및 주사슬의 배향과 같이 가공 시 발현되는 구조적 변형과 밀접한 관계를 갖는

다.<sup>4</sup> PTT는 주사슬에 3개의 메틸렌기를 가지고 있어 짝수의 메틸렌기를 가지고 있는 PET 및 PBT와는 달리 trans-gauche-gauche-trans (tggt)의 구조를 갖는다. 이러한 tggt 구조에 의하여 주사슬 반복단위 길이가 상대적으로 짧아져 지그재그 구조를 갖게 되고, 이는 PTT의 결정 구조<sup>5,6</sup> 및 결정화 거동에<sup>7-10</sup> 영향을 미칠 뿐만 아니라 섬유의 연신 특성에도<sup>11-16</sup> 밀접한 관계를 갖는다. PET와 PBT는 각각 trans-trans 및 gauche-trans-gauche 구조를 가지고 있어 이론적인 최대 연신이 98%와 88% ( $\alpha$ 형)를 갖는 반면 PTT는 75% 밖에 갖지 못한다. 따라서 PTT 연신 시 주사슬의 배향성이 PET에 비하여 상대적으로 떨어지고 그 결과, 같은 연신 조건에서 배향에 따른 기계적 특성 증가가 상대적으로 적다. 우수한 기계적 특성을 갖는 PTT 섬유를 제조하기 위해서는 PTT의 연신 조건 및 방법에 대한 연구가 필수적이며 최근 이를 위하여 hot drawing 과<sup>13</sup> zone-drawing<sup>14</sup> 그리고 고속방사에<sup>15</sup> 대한 연구가 진행되어지고 있다.

본 연구에서는 PTT를 각기 다른 연신 온도 및 연신 비로 연신하고 이에 따른 PTT의 열적 특성의 변화, 결정화도 및 배향 특성 변화를 살펴보고 이러한 구조 변형이 PTT의 기계적 특성과 수축성에 미치는 영향을 고찰하여 보았다.

## 2. 실험

**재료 및 시료 제조.** 본 연구에서는 용융 온도가 235 °C, 유리 전이 온도가 46 °C인 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)를 한국 휴비스사에서 공급받아 100 °C 진공 건조기에서 24시간 동안 건조하여 수분을 완전 제거한 후 사용하였다. L/D가 20이며 내경이 0.5 mm인 모세관 다이가 장착된 Instron사 모세관 점도계 (Model 3211)를 사용하여 255 °C에서 연신비가 100인 PTT mono 필라멘트를 얻어 항온 챔버가 장착된 Instron 인장 시험기 (Model 4301)로 50 °C, 70 °C 그리고 90 °C에서 100 mm/min의 연신 속도로 2차 연신하여 2차 연신비 (SDR: second draw down ratio)가 1~5인 연신된 PTT를 제조하였다. 각기 다른 조건에서 연신된 PTT는 연신에 따른 열적 특성 및 결정화도 그리고 배향도 변화 측정과 수축률 측정 및 기계적 특성 측정 시료로 사용하였다.

**열적 특성 및 결정화도 측정.** Mettler사의 시차 열분석기 (DSC 30)를 사용하여 얻어진 2차 연신 PTT의 연신 비에 따른 열적 특성 및 결정화도의 변화를 확인하였다. 이때 약 5~10 mg의 시료를 분당 10 °C의 승온 속도로 -30 °C~300 °C까지 승온하였다. 각 시료의 결정화도는 아래와 같이 용융 엔탈피에서 냉 결정화 엔탈

피를 뺀 상대 결정화도를 구하여 나타내었다.

$$\Delta H = \Delta H_{\text{melt}} - \Delta H_{\text{cold crystallization}} \quad (1)$$

**배향 측정.** Tilting compensator가 장착된 Leitz사의 편광현미경을 사용하여 연선에 따른 retardation  $\Gamma_{\lambda}$ 를 구하고 이를 mono 필라멘트의 직경 ( $D$ : mm)으로 나누어 복굴절을 아래와 같이 계산하였다.

$$\Delta n_{12} = \frac{\Gamma_{\lambda}}{D} \quad (2)$$

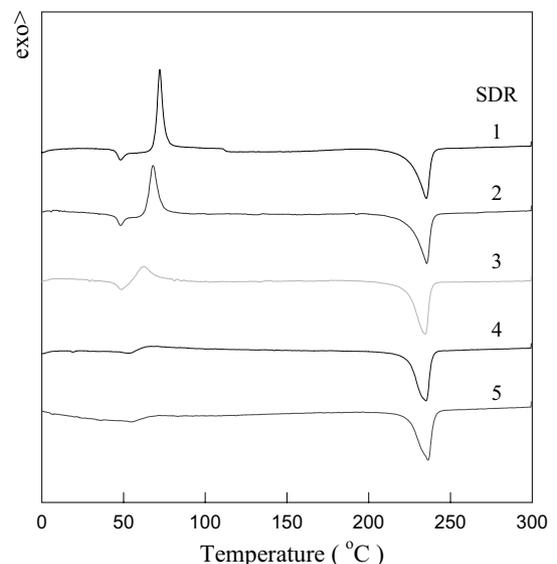
**기계적 특성 측정.** 연신 PTT의 인장 특성은 Lloyd사의 model LR10K인 인장시험기를 이용하여 측정하였다. 500 N의 load cell을 사용하여 20 mm의 길이를 갖는 시편을 제작하고, 분당 20 mm의 속도로 인장실험을 수행하여 탄성 계수, 인장 강도 및 신율을 측정하였다.

**열수축 실험.** 열 수축률은 길이가 20 mm ( $l_0$ )인 연신된 PTT를 온도가 50, 70 °C인 항온조에 20분 동안 체류시킨 후 아래와 같이 변화된 섬유의 길이 ( $\Delta l$ )를 측정하여 구하였다.

$$\text{Shrinkage ratio (\%)} = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100 \quad (3)$$

## 3. 결과 및 토론

**연신에 따른 PTT의 열적 특성 변화.** Figure 1에 70 °C



**Figure 1.** DSC spectra of drawn PTT mono filaments at 70 °C.

에서 2차 연신된 PTT의 DSC 스펙트라를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 SDR이 1 즉, 2차 연신이 수행되지 않은 PTT는 유리 전이 온도, 냉 결정화 온도 그리고 용융 온도를 각각 45, 73 및 235 °C에서 확인할 수 있다. 연신이 진행됨에 따라 유리 전이 온도는 증가하고 냉 결정화 온도는 감소하는 경향을 보이며, 냉 결정화 엔탈피 또한 현저한 감소를 확인할 수 있다. 이러한 연신 PTT의 열적 특성 변화는 연신 시 발현하는 응력에 의한 결정화와 배향에 따른 결과이다. 반 결정 고분자인 PTT의 형태는 결정 영역과 비결정 영역으로 이루어져 있다. 연신에 의하여 결정 영역에서는 가해진 응력에 의해 1차 연신시 발현된 불완전한 결정들의 응력에 의한 결정화 발현과 동시에 결정들의 배향이 이루어지며, 비결정 영역의 경우 주사슬 배향이 함께 이루어지게 된다. 그 결과, 유리 전이 온도의 증가, 냉 결정화 온도의 감소 그리고 냉 결정화 엔탈피의 감소가 초래된다.

Figure 2, Figure 3 그리고 Figure 4에 연신 온도에 따른 연신 PTT의 열적 특성 변화를 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 연신비가 증가될수록 유리 전이 온도는 증가를 보이며, 연신 온도가 증가될수록 연신에 의한 유리 전이 온도의 증가가 적음을 알 수 있다. 연신비 3 이상에서와 연신 온도 90 °C의 경우에는 DSC상에서 유리 전이 온도를 확인하기가 어려움을 알 수 있다. 연신에 따른 유리 전이 온도의 증가는 응력에 의한 결정화에 따른 불완전한 결정 영역의 감소와 비결정 영역의 배향에 의한 비결정 주사슬의 유연성 감소에 기인한다. 50 °C에서 연신된 PTT의 유리 전이 온도 증

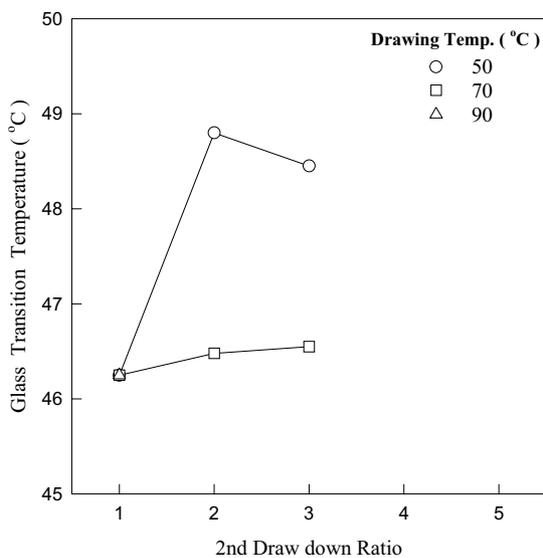


Figure 2. Glass transition temperature of drawn PTT mono filaments.

가폭이 70 °C에서 연신된 PTT보다 큰 이유는 낮은 온도의 연신에서 PTT에 가해지는 응력이 상대적으로 크며, 이에 따른 응력에 의한 결정화와 비결정 주사슬의 배향성 증가에 따른 결과이다. 연신비 3 이상과 90 °C 연신 PTT의 경우, 유리 전이 온도의 확인이 DSC를 통하여 불가능한 이유는 PTT의 결정 영역 증가에 인한 결과로 생각되며, 특히 90 °C의 경우 50 °C에 비하여 상대적으로 받는 응력은 작으나 온도의 증가에 따른 불완전한 결정의 유연성이 증가되어 작은 응력에서도 결정화가 쉽게 이루어지기 때문으로 사료된다. Figure 3은 연신에 따른 냉 결정화 온도의 변화를 나타낸 것이다. 50 °C

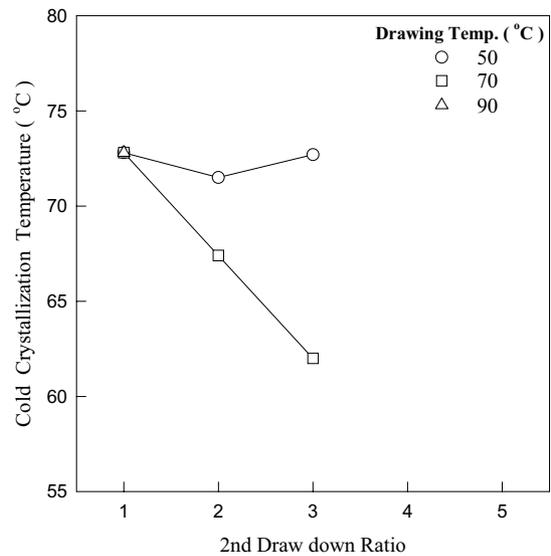


Figure 3. Cold crystallization temperature of drawn PTT mono filaments.

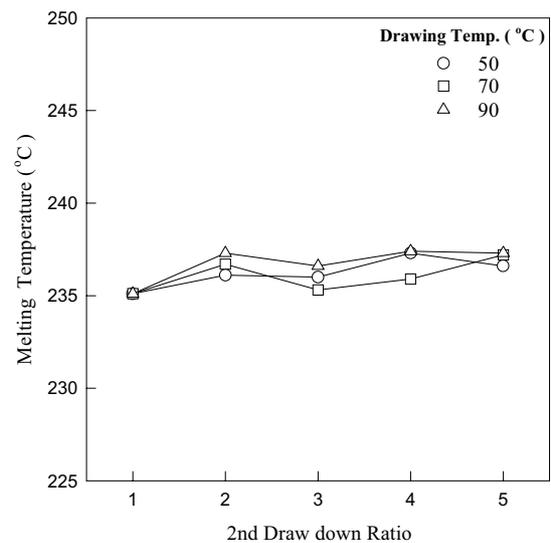


Figure 4. Melting temperature of drawn PTT mono filaments.

와 70 °C에서 연신 PTT의 경우 연신비가 3 이상에서 냉 결정 피크가 사라지며, 90 °C의 경우 연신비 2부터 냉 결정 피크가 존재하지 않음을 알 수 있다. 이는 연신 시 가해지는 응력에 의하여 1차 연신 시 발현된 불완전한 결정이 모두 결정 영역으로 변하는 구조 변형이 발현되었기 때문이다. 특히 연신 온도가 70 °C의 경우 연신비의 증가에 따라 냉 결정 온도가 감소함을 보인다. 이러한 결과는 70 °C의 연신 온도는 50 °C에 비하여 가해진 응력은 작으나 결정화가 보다 쉽게 일어나며, 따라서 응력에 의한 결정화가 보다 높은 온도에서 쉽게 발현됨을 의미한다. Figure 4에 연신비와 연신 온도에 따른 용융 온도의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 연신비의 증가에 의하여 다소간의 용융 온도의 증가는 보이나 그 증가가 다른 열적 특성에 비하여 상대적으로 적음을 알 수 있다.

**연신에 따른 결정화와 배향 특성.** Figure 5에 연신 온도와 연신비에 따른 연신 PTT의 상대 결정화도 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 연신 온도가 90 °C인 경우 다른 온도에 비하여 연신비에 따른 결정화도의 증가가 가장 큼을 알 수 있다. 이는 90 °C가 냉 결정화 온도에 근접되어 있어 연신 시 상대적으로 응력에 의한 결정화가 발현하기 좋은 조건임을 의미한다. 앞에서 언급된 바와 같이 연신 시 가해지는 응력은 상대적으로 작은 반면 연신 온도의 증가에 따라 PTT의 불완전한 결정이 결정 영역으로 변화하기보다 손쉬운 에너지 준위 즉, 결정화에 유리한 조건이 되기 때문이다. 하지만 연신비 4 이상에서는 그림에서 보는 바와 같이 결정화도가 다소 감소하며 그 값은 50 °C와 70 °C

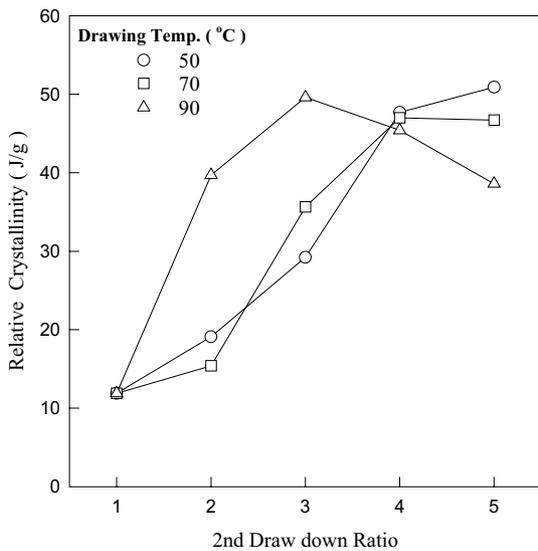


Figure 5. Relative crystallinity of drawn PTT mono filaments.

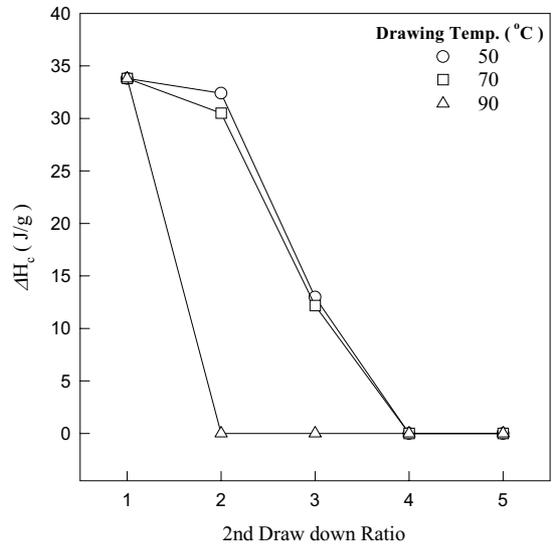


Figure 6. Cold crystallization enthalpy of drawn PTT mono filaments.

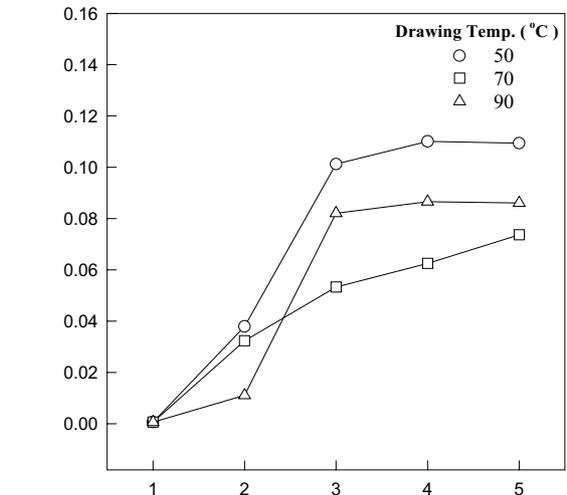


Figure 7. Birefringence of drawn PTT mono filaments.

에 비해서도 작음을 알 수 있다. 이는 고연신에 따른 결정 영역의 plastic deformation에 의한 결정상의 파괴로 예측된다. 50 °C와 70 °C의 상대 결정화도를 비교하여

보면 서로 유사한 특성을 보인다. 이러한 현상은 낮은 연신 온도인 50 °C가 70 °C에 비하여 상대적으로 적용된 응력이 큰 반면 주사슬의 유연성은 70 °C에 비하여 떨어짐에 따라 결과적으로 유사한 상대 결정화도를 갖는 것으로 사료되며, 이는 Figure 6에서 90 °C의 경우 연신에 따른 냉 결정화 엔탈피의 감소가 큰 반면 50 °C와 70 °C의 경우 매우 유사함으로서 확인할 수 있다.

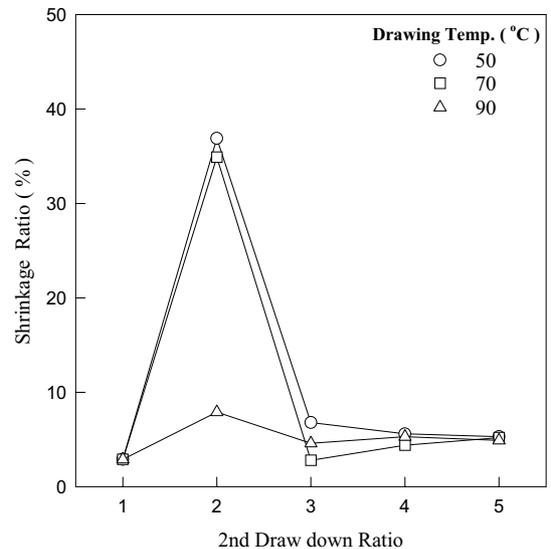
Figure 7에 연신비와 연신 온도에 따른 연신 PTT의 배향 특성을 복굴절의 변화로서 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 연신비가 증가될수록 복굴절이 증가됨을 알 수 있다. 연신 시 복굴절의 증가는 비결정 주사슬의 배향과 PTT 결정의 배향에 의하여 이루어진다. 그림에서 보는 바와 같이 PTT의 유리 전이 온도에 근접된 50 °C 연신에서는 결정화도에 관계없이 복굴절의 증가가 다른 온도에 비하여 높음을 알 수 있다. 이는 낮은 온도에서의 연신에 따른 가해진 응력이 상대적으로 높아 결정과 비결정 주사슬의 배향이 잘 이루어짐을 의미한다. 하지만 연신비 3 이상에서는 상대적으로 응력이 낮을 것으로 예측되는 90 °C에서의 연신이 70 °C의 연신에 비하여 복굴절의 증가 즉, 배향이 더 잘 이루어짐을 알 수 있다. 이는 PTT의 연신에 의한 배향이 비결정 영역의 배향보다는 결정 영역의 배향에 의하여 주도적으로 결정됨을 의미한다. 일반적으로 반결정성 고분자의 복굴절의 증가는 아래와 같은 식에 의하여 정의될 수 있다.

$$\Delta n_{12} = X\Delta n_c + (1 + X)\Delta n_a$$

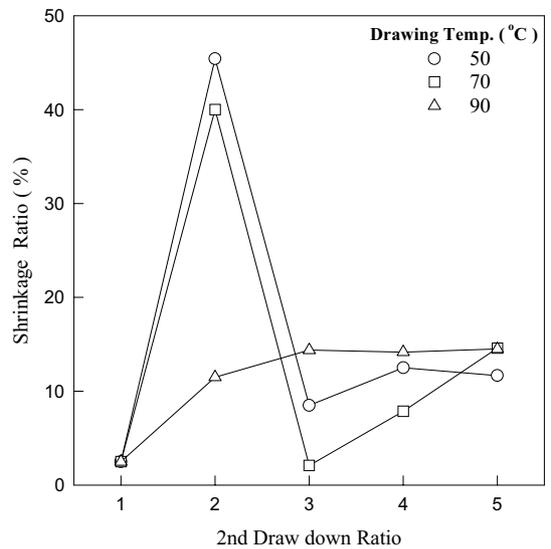
여기서 X는 결정화도를 의미하여  $\Delta n_c$ 와  $\Delta n_a$ 는 결정 영역의 복굴절 변화와 비 결정 영역의 복굴절 변화를 의미한다. 90 °C의 연신에서 연신비가 2인 경우, 결정화도가 다른 연신 온도에 비하여 높으나 복굴절은 상대적으로 작음으로 보아 연신에 의한 복굴절 변화는 비결정 영역의 복굴절 변화  $\Delta n_a$ 에 의하여 주도적으로 정하여 지는 반면, 연신비 3 이상에서는 결정화도에 관계없이 90 °C에서 연신된 PTT가 70 °C 보다도 높은 복굴절을 보임에 따라 결정 영역의 배향에 의한 복굴절 변화  $\Delta n_c$ 가 전체 복굴절에 미치는 영향이 증가되었음을 알 수 있다. 90 °C 연신의 경우 70 °C에 비하여 PTT 결정의 움직임이 보다 유연하기 때문에 높은 온도 즉, 낮은 응력에서도 쉽게 배향이 되어  $\Delta n_c$  값이 증가하게 되고, 따라서 상대적으로 높은 배향 특성을 가짐을 알 수 있다.

**연신에 따른 PTT의 물성 변화.** Figure 8에 수축 온도 70 °C와 50 °C에서 연신 PTT의 수축률 변화를 나타내

었다. Figure 8 (a)에서 보는 바와 같이 연신비 2인 경우 50 °C와 70 °C에서 연신된 PTT는 40% 정도의 수축률을 보이는 반면 90 °C에서 연신된 PTT의 경우 10%의 수축률을 보인다. 하지만 연신비 3 이상에서는 연신 온도에 따라 다소 차이는 보이지만 연신 온도에 관계없이 10% 내외의 수축률을 보임을 알 수 있다. 수축률은 연신 고분자 비결정 주사슬의 배향과 매우 밀접한 관계를 갖는다. PTT는 다른 폴리에스터와 달리 지그재그 conformation을 가지며, 이에 따라 이론적인 fully extended 주사슬은 75% 정도인 것으로 알려지고 있다.



(a)



(b)

**Figure 8.** Shrinkage ratio of drawn PTT mono filaments at (a) 50 °C and (b) 70 °C.

따라서 연신에 의하여 fully extended 주사슬의 길이가 증가되며, 연신된 PTT를 PTT의 유리 전이 온도 이상인 50 °C와 70 °C의 항온조에 담구는 경우 extended 주사슬은 탄성적인 성질에 의하여 recovery 특성을 보이게 된다. 특히 Figure 7에서 확인된 바와 같이 배향도가 높은 50 °C와 70 °C에서 연신된 연신비 2인 경우 수축률이 90 °C에 비하여 상대적으로 높음을 알 수 있다. Figure 5에서 보는 바와 같이 상대적으로 결정화도가 높은 90 °C 연신 PTT의 경우 구조적으로 안정한 결정 영역이 많이 존재함에 따라 비결정 주사슬의 수축 특성이 낮아 수축률이 낮음을 알 수 있다. 연신비 3 이상에서는 50 °C와 70 °C 연신의 경우도 결정화도가 증가되며 그 결과 낮은 수축률을 보인다. Figure 8 (a)에 수축 온도 50 °C에 따른 수축률 변화를 나타내었다. 50 °C의 경우 70 °C와 비슷한 경향을 보이거나 수축 온도가 낮음에 따라 주사슬의 유연성이 떨어지고 그 결과 recovery가 낮아져 수축률이 다소 감소함을 알 수 있다. 위의 결과로 보아 수축률은 비결정 영역의 배향과 밀접한 관계를 갖고 있으나 결정화도가 증가하면 비결정 영역의 수축을 안정된 결정 구조가 방해하여 결과적으로 수축률을 최소화함을 확인하였다.

Figure 9에 연신 PTT의 연신비와 연신 온도에 따른 기계적 특성을 나타내었다. Figure 9 (a)와 (b)에서 보는 바와 같이 50 °C와 70 °C 연신의 경우 연신비가 증가할수록 탄성 계수와 인장 강도가 증가함을 알 수 있으며 50 °C의 연신이 70 °C의 연신에 비하여 탄성 계수와

인장 강도가 상대적으로 높음을 알 수 있다. 이러한 기계적 물성의 증가는 Figure 5와 Figure 7에서 확인된 바와 같이 연신에 의한 결정화도와 배향 증가에 기인되며, 특히 연신 온도에 직접적인 영향을 받는 배향과 보다 밀접한 관계를 가짐을 알 수 있다. 90 °C의 연신인 경우, 연신비 3 이상에서 연신 온도가 낮은 70 °C 연신보다 우수한 탄성 계수와 인장 강도를 보인다. 이는 앞에서 언급된 바와 같이 온도에 따른 결정의 유연성에 의한 결정 영역의 우수한 배향 특성에 따른 결과로 사료된다. Figure 9 (c)에서 보는 바와 같이 신율은 연신비가 증가됨에 따라 감소함을 보이며 연신비 2에서는 90 °C에서 연신된 PTT의 신율이 가장 높은 반면 연신비 3 이상에서는 70 °C에서 연신된 PTT가 가장 신율이 높음을 알 수 있다. 연신에 의한 신율의 변화는 Figure 7의 배향 특성과 잘 일치됨을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 배향 증가에 의하여 주사슬이 extend되고 extend된 주사슬은 인장시험 시 쉽게 파단이 일어나게 되어 신율의 감소를 초래하게 된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 PTT의 연신비와 연신 온도에 따른 열적 특성, 결정화도 및 배향 특성의 변화를 살펴보고, 이를 연신 PTT의 수축률과 기계적 특성 변화와 연관하여 해석해 다음과 같은 결론을 얻었다.

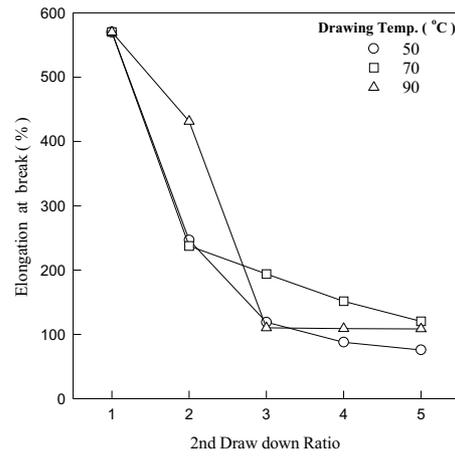
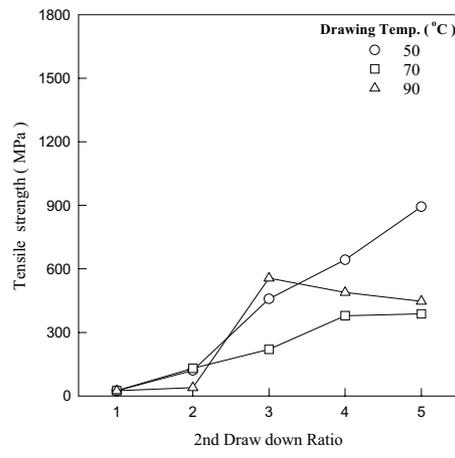
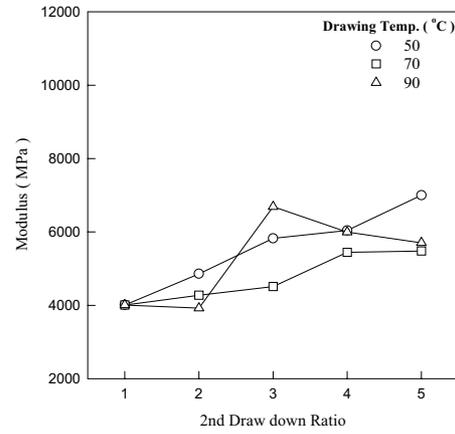
- 1) PTT는 연신에 의하여 응력에 의한 결정화가 발현되고 그 결과 유리 전이 온도의 증가와 냉 결정화 온도의 감소 및 냉 결정화 엔탈피의 감소를 확인할 수 있었다.
- 2) PTT의 응력에 의한 결정화에 따른 결정화도의 변화는 50 °C와 70 °C의 연신인 경우 가해진 응력의 크기에 따라 좌우되는 반면, 90 °C의 경우 응력보다는 결정 움직임의 유연성에 의존함을 알 수 있었다.
- 3) PTT의 배향은 가해진 응력에 의해 증가되나, 90 °C의 경우 3 이상의 연신비에서 결정 영역의 배향이 PTT 배향에 미치는 영향이 상대적으로 높음을 알 수 있었다.
- 4) 낮은 결정화도를 갖는 연신 PTT는 탄성적인 recovery에 의하여 수축률이 크나, 연신에 의한 결정화도의 증가에 의해 수축률을 최소화시킬 수 있음을 알 수 있었다.
- 5) 연신 PTT의 기계적 물성은 주사슬의 배향에 의존적임을 알 수 있었으며, 따라서 연신 온도 및 연신비의 조절에 의하여 기계적 물성의 조절이 가능함을 확인하였다.

**감사의 글 :** 이 연구는 2002학년도 단국대학교 대학 연구비의 지원으로 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

**References**

1. H. H. Chuah, H. S. Brown, and P. A. Dalton, *International Fiber Journal*, October (1995).
2. R. Reinicker, A. Pangelinan, and I. Greschler, *Antec. Tech. Paper*, **46**, 2599 (2000).
3. Y. H. Kim, H. M. Lee, and J. C. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **37**, 118 (2000).

4. E. J. Hyun, S. H. Lee, K. Y. Kim, Y. S. Gal, S. H. Jang, H. K. Choi, and B. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **26**, 335 (2002)
5. I. J. Desborough, I. H. Hall, and J. Z. Neisser, *Polymer*, **20**,



**Figure 9.** Mechanical properties of drawn PTT mono filaments. (a) Modulus, (b) Tensile strength, and (c) Elongation at break.

- 545 (1979).
6. S. P. Daudurand, S. Perez, J. F. Revol, and F. Brisse, *Polymer*, **20**, 419 (1979).
  7. B. J. Bulkin, M. Lewin, and M. Kim, *Macromolecules*, **20**, 830 (1987).
  8. B. J. Bulkin, M. Lewin, F. DeBlase, and M. Kim, *J. Polym. Mat. Sci. Eng.*, **54**, 397 (1986).
  9. B. J. Chisholm and J. G. Zimmer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1296 (2000).
  10. Y. H. Kim, K. J. Kim, and K. M. Lee, *J. Korean Fiber Soc.*, **34**, 860 (1997).
  11. I. M. Ward, M. A. Wilding, and H. Brody, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 263 (1976).
  12. J. Grebowicz, H. Brown, H. Chuah, J. M. Olvera, A. Wasiak, P. Sajkiewicz, and A. Ziabicki, *Polymer*, **42**, 7153 (2001).
  13. H. H. Chuah, *Macromolecules*, **34**, 6985 (2001).
  14. J. Wu, J. M. Schultz, J. M. Samon, A. B. Pangelinan, and H. H. Chuah, *Polymer*, **42**, 7161 (2001).
  15. W. S. Lyoo, H. S. Lee, B. C. Ji, S. S. Han, K. Koo, S. S. Kim, J. H. Kim, J. Lee, T. W. Son, and W. S. Yoo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 3471 (2001).
  16. G. Wu, H. Li, Y. Wu, and J. A. Cuculo, *Polymer*, **43**, 4915 (2002).