

폴리에스테르 延伸 필름의 構造와 物性

Structure and Properties of Oriented Poly(ethylene terephthalate) Films

정 상 훈*, 김 성 철*

1. 序 論

폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)는 製造工程에 따라 물폴로지가 변하는 結晶性 高分子이다. 즉, 유리轉移溫度(T_g) 이하에서 급속히 冷却시키면 無定形 상태를 얻을 수 있고 T_g 이상에서 加熱하거나 溶融物을 서서히 冷却시키면 結晶化가 進行되어 불투명한 球晶形態(spherulitic morphology)를 나타내기도 한다. 無定形 PET는 機械的, 熱的性質이 不良하여 商業的 가치가 적으므로 配向과 熱處理 工程을 거쳐 結晶化도를 높이고 物性を 개선시켜 필름이나 纖維로 사용하게 된다.

폴리에스테르(PET) 필름은 1954년 du Pont社와 ICI社에서 tenter法에 의한 逐次 二軸延伸 필름製造工程이 開發되면서부터 工業化가 이루어졌

Table 1. Estimated Consumption of PET Film (1980)

	U.S.		Japan	
	Metric tons M/T (× 1,000)	Percent %	Metric tons M/T (× 1,000)	Percent %
Photographic Film	70	36	15	28
Magnetic Tape	32	17	13	25
Packaging	18	9	8	15
Stationery and Drafting	14	7	4	8
Electrical	11	6	5	9
Others	47	25	8	15
Total	192	100	53	100

* 한국과학기술원 화공과(Sang Hoon Jung and Sung Chul Kim, Dept. of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea)

으며, 다른 高分子 필름에 비해 뛰어난 物性を 가지고 있어서 產業的으로 廣範圍하게 응용되고 있고(Table 1 참조)¹, 需要量에 있어서도 每年 8~10%의 증가율을 보이고 있다².

한편, 延伸에 따른 分子配向 舉動과 物性 變化를 研究하는데 있어서 PET는 다음과 같은 몇 가지 長點을 지니고 있다. 첫째로, 等方性 非結晶相(isotropic amorphous phase)으로부터 高結晶性을 가진 纖維나 필름까지 物理的 상태가 여러 段階로 비교적 明確하게 존재한다는 점이다. 또한 PET는 일반적인 延伸溫度 條件에서는 等溫 結晶化(isothermal crystallization) 속도가 무시될 수 있을 정도로 작아서³ 配向에 따른 結晶化 研究에 適合하다. 둘째로, PET필름은 투명하게 製造되므로 光學的 二色性(optical dichroism), IR 및 Raman分光, 偏螢光(polarized fluorescence) 등 여러 가지 光學的인 研究가 가능하다는 점을 들 수 있다. 이러한 이유로 PET 一軸延伸 필름의 結晶化 舉動^{3~7}, 二軸延伸 필름의 結晶化 舉動^{8~12}, 延伸方法에 따른 構造와 物性變化^{13~19}, 配向結晶化 理論^{4,20~22} 등에 대하여 많은 論文이 發表되어 있다.

本稿에서는 PET필름의 延伸에 따른 機械的 性質의 異方性(anisotropy), 配向結晶化 舉動 등의 構造와 物性變化에 관하여 記述하고자 한다.

2. 分子 配向

2-1. 配向 結晶化

一般的으로 配向結晶化(stress 또는 strain-induced crystallization)에 대하여 제안된 모델

은 폴리에틸렌(PE)이나 폴리프로필렌(PP)과 같은 高結晶性 高分子의 變形에 관한 것이 대부분이다. Takayanagi와 Kajiyama²⁰는 結晶性 高分子의 延伸에 대한 모델로서 라멜라 結晶이 파괴되어 모자이크 블록 形態로 轉換되는 變形(deformation) 메카니즘을 제안했다. Peterlin²¹과 Prevorsek²²의 모델도 이와 유사한 것으로서, 이들은 처음의 球晶型 構造가 파괴되어 纖維狀構造로 變形되는 두 段階의 變形過程을 갖는다고 주장했다. Fig.1 (a),(b)에 나타난 바와 같이 配向이 進行됨에 따라 microfibril이 생기고 結晶 블록이 非結晶 領域과 번갈아 가면서 延伸方向으로 配列되며, 블록이 분리되는 동안 부분적으

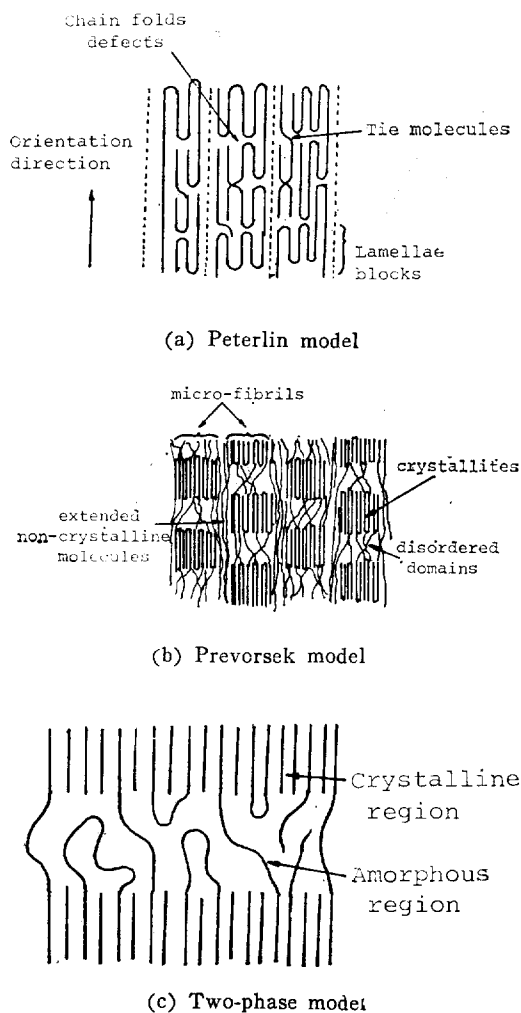


Fig. 1. Deformation mechanism of PET films.

로 사슬이 폴리프로 非結晶性 연결 사슬(tie chains)이 생긴다. 그러나 PET는 PP나 PE와는 달리 低結晶性 高分子로서 配向이 進行되는 동안 非結晶 상태로부터 結晶化가 일어나므로 위와 같은 모델로는 완전한 설명이 어렵다.

PET에서의 結晶化 메카니즘을 Fig.1 (c)와 같이 結晶 領域과 非結晶 領域으로 이루어진 two-phase 모델로 설명하면 다음과 같다. 結晶 領域에서는 글리콜 단위가 Fig.2 (a)와 같은 trans conformation을 이루고, 非結晶 領域에서는 gauche와 trans conformation의 두가지 형태로 존재하므로 配向이 進行됨에 따라 弛緩된 gauche form이 緊張된 trans form으로 전환하게 된다. 즉, 이러한 異性體 轉換 현상이 PET에서 配向 結晶化를 주도하는 주요 메카니즘이다.

2-2. 配向 函數

結晶性 高分子의 경우 配向度는 加工條件에 의

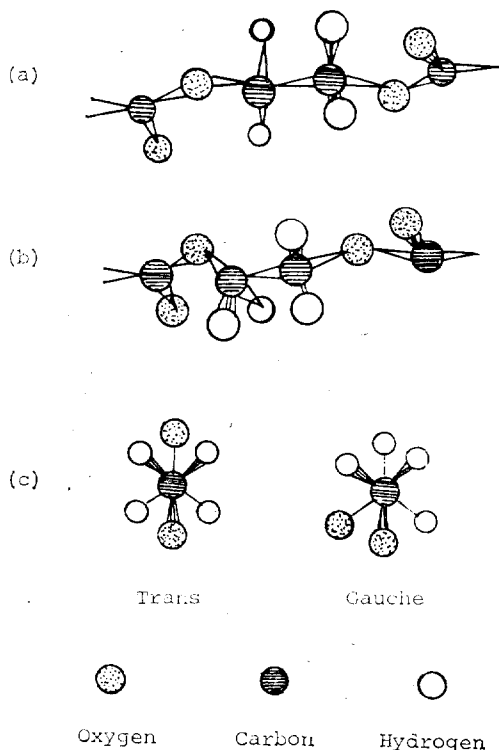


Fig. 2. Diagrams of (a) the trans conformation; (b) the gauche conformation; (c) end views.

해 큰 影響을 받으며 加工物의 機械的 性質을 반영하게 된다. 따라서 延伸 필름의 配向狀態를 定量的으로 평가하는 것은 대단히 중요하다.

配向分布의 二次 모멘트를 나타내는 配向因子(orientation factor)는 高分子 필름의 配向度를 결정하는데 매우 유효하며 複屈折(birefringence)^{17,23}, X線回折^{6,17,24}, IR^{23,25} 등으로 측정할 수 있다. 結晶性 高分子에서는 廣角 X線散亂(WAXS)과 極點圖(pole figure)^{26,27}를 사용하면 전체적인 配向分布 상황을 알 수 있다.

配向因子(orientation factor)로써 二軸配向을 표시하는 방법은 처음 Stein²⁸에 의해 試圖되어 Kawai^{29,30} 등과 Desper와 Stein³¹, White와 Spruiell³²에 의해 일반화되었다. Stein과 Kawai 등은 配向因子를 特定方向에 대하여 표시된 Euler角으로 定義하였고, Desper와 Stein³¹은 結晶軸(crystallographic axis)과 縱橫方向(MD, TD) 사이의 cosine角의 제곱 평균값을 사용하였다. White와 Spruiell³²은 polarizability 또는 attenuation tensor와 Stein 등이 사용한 角의 異方性에 기초를 둔 二軸 配向因子를 다음과 같이 提示하였다. 高分子 軸에 대한 Hermans 配向因子는 아래 두가지 式으로 표시된다.

$$f_1^P = 2 \overline{\cos^2 \phi_{c1}} + \overline{\cos^2 \phi_{c2}} - 1 \quad (1-a)$$

$$f_2^P = 2 \overline{\cos^2 \phi_{c2}} + \overline{\cos^2 \phi_{c1}} - 1 \quad (1-b)$$

여기서 添字 c는 軸方向을 의미하고 1,2는 基準方向, 예를 들면 縱橫方向을 각각 나타낸다. 縱方向에 대해 一軸配向인 경우

$$\overline{\cos^2 \phi_{c2}} = \overline{\cos^2 \phi_{c3}} \quad (2)$$

이므로

$$f_{1c}^P = \frac{1}{2} (3 \overline{\cos^2 \phi_{c1}} - 1) \quad (-a)$$

$$f_{2c}^P = 0 \quad (3-b)$$

가 된다. 즉, 二軸 配向因子的 하나는 Hermans 配向因子가 되고 다른 값은 0이 된다. 結晶性 高分子의 경우 White와 Spruiell이 제안한 (1)式은 아래와 같이 一般化될 수 있다.

$$f_{1j}^P = 2 \overline{\cos^2 \phi_{j1}} + \overline{\cos^2 \phi_{j2}} - 1 \quad (4-a)$$

$$f_{2j}^P = 2 \overline{\cos^2 \phi_{j2}} + \overline{\cos^2 \phi_{j1}} - 1 \quad (4-b)$$

여기서 j는 a,b,c 結晶軸을 의미한다.

3. 延伸 方法

3-1. 延伸 裝置

3-1-1. 工業的 延伸方法

工業的인 逐次 二軸延伸 工程의 概要를 보면 Fig.3과 같다. 熔融된 樹脂를 T-die로부터 押出시킨 다음 冷却 드럼위에서 急冷하여 無定形 상태로 固化시키고 加熱된 roll사이를 지나는 동안 回轉速度 차이를 이용하여 縱方向(machine direction)으로 延伸시킨다. 縱延伸이 끝난 필름의 양끝을 clip으로 把持하여 加熱室(tenter frame)로 導入시키고, 熱風下에서 橫延伸한 다음 熱處理를 행한 후 冷却하여 引取(trimming) 및 卷取(winding)한다. 이러한 逐次 二軸 延伸法 中에는 처음 tenter에서 橫延伸을 한 다음 縱方向으로 高倍率 延伸하는 方法³³과 縱—橫—縱 三段階 延伸으로 縱方向의 抗張力을 증가시키는 方法³⁴, 다시 橫方向(transverse direction)으로 延伸하여 橫方向의 抗張力을 높이는 方法³⁵ 등이 있는데, 이러한 方法들은 모두 超薄膜(ultra-thin)화된 高强度性(tensilized)필름 제조를 目的으로 한다.

3-1-2. 實驗用 延伸 裝置

Fig.4는 高分子 필름의 實驗用 延伸裝置의 한 가지 例^{36,37}로서, 一軸 또는 二軸 方向으로 延伸

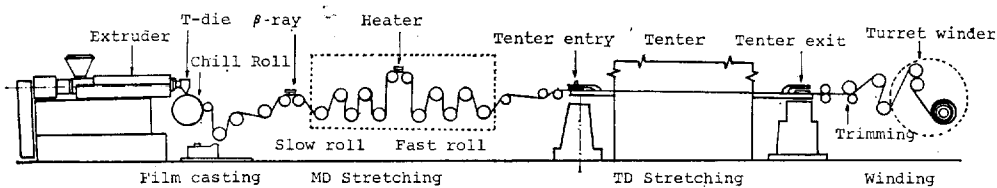
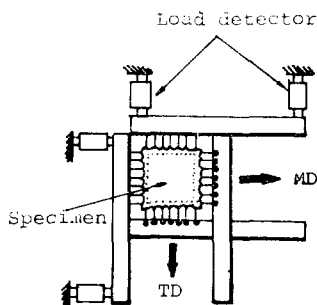


Fig. 3. Process line for successive biaxial orientation of PET films.



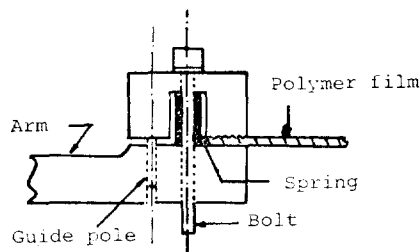
(a) mechanism of the biaxial orientation tester.

Fig. 4. Biaxial orientation equipment.

倍率에 可變될 수 있고 延伸溫도와 延伸速度 또는 延伸應力이 임의로 調整될 수 있도록 設計되어 있다. 이와 같은 乾熱法 二軸延伸 裝置는 延伸部, 動力部, 加熱部 등 主要 세 부분으로 構成된다. 延伸部에서는 필름을 把持하여 兩軸으로 移動시키는 부분이며, 動力部는 延伸部の 驅動源으로서 보통 油壓式으로 延伸速度가 連續적으로 可變 制御되고 있다. 加熱部에서는 赤外線 加熱方式을 택하고 있어서 電壓을 制御함에 따라 延伸溫도가 均一하게 調節된다. 이때 가장 중요한 것은 필름의 精確한 溫度를 알아내는 일로써, 필름 위에 有機物 結晶을 놓고 融解點을 조사하고 熱電帶 指示溫度를 보정시켜 사용한다.

3-2. 延伸 條件 設定

延伸條件으로서 가장 重要한 因子는 延伸溫度, 熱溫度, 延伸速度, 熱處理 溫度 等이며 工業적으로는 延伸所要應力, 分子配向度 및 結晶化度를 考慮해서 결정되어야 한다. 延伸溫度는 分子鎖의 microbrown 運動이 충분히 可能하고, 延伸方向과 수직인 方向으로의 精當한 分子間力이 維持될 수 있도록 T_g 와 冷結晶化 溫度(cold crystallization temperature)³⁸ 範圍($70^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$)內에서 精當히 決定한다. 延伸溫度는 工業적으로 生産性에 가장 큰 影響을 주는 因子로서 分子의 配向性과 應力緩和 速度, 結晶化 速度, 內部 摩擦熱과 같은 요인이 考慮되어야 한다. 豫熱條件은 필름의 延伸性에 가장 큰 影響을 주며 結晶化 速度 및 核 成長速度와 熱傳導性에 의해 決定되어 진다. 後熱處理 條件은 應力緩和 速度와 加熱 結晶化 速度에 따라 결정되며 結晶化에



(b) schematic diagram of a chuck.

의한 物性 向上을 主 목적으로 한다.

4. 構造와 物性 變化

4-1. 機械的 性質

Table 2³⁹는 세 가지 延伸方式에 따른 機械的 性質의 變化를 보여주고 있다. 一軸延伸 方法에 있어서 配向에 따라 MD방향으로의 物性は 향상하나 TD방향으로는 오히려 減少하며, 逐次 二軸延伸法에서는 MD延伸으로 생긴 一面一軸配向(uniplanar-axial orientation)²⁴이 TD延伸으로 減殺되므로 MD方向의 機械的 強度는 감소한다. 한편 同時 二軸延伸(simultaneous biaxial orientation) 필름에서는 兩軸 方向으로의 機械的 性質이 거의 均衡點을 나타내며, 같은 延伸倍率(面積 比率)下에서 逐次 二軸延伸 필름보다 彈性率은 작지만 引張強度는 우수함을 볼 수 있다. 配向에 의해 機械的 強度가 向上되는 이유는 다음과 같이 설명된다. 配向된 물체를 늘리거나 破斷시키기 위해서는 共有結合力을 克服해야 하지만 無配向 시료에서는 共有結合力보다 아주 작은 van der Waals 힘만을 克服하면 延伸이 되기 때문에 配向度 증가에 따라 彈性率과 強度가 다 같이 증대된다.

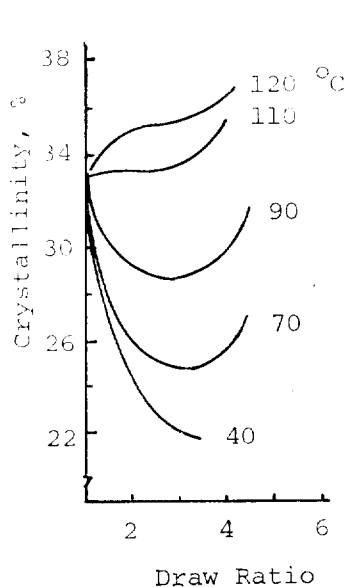
4-2. 結晶化 舉動

4-2-1. 結晶化度 變化

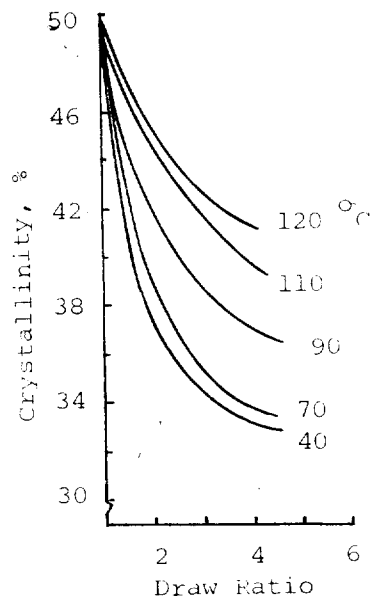
延伸溫도와 延伸倍率에 따른 結晶化度 變化를 Fig. 5³⁸에 圖示하였다. 無定形 PET 필름은 延伸에 따라 結晶化도가 향상 증가하지만, 中結晶性 시료(初期 結晶化度: 33%)는 低延伸 領域에서는 처음의 結晶이 깨져서 結晶化도가 오히려 減

Table 2. Mechanical Properties of PET Films Stretching temp. : 100°C
Strain rate : 300%/min Heat-set temp. : 110°C×15min

Method of Stretching	Stretching ratio (MD×TD)	Thickness (μ)	Direction	Tensile Strength (kg/mm ²)	Elongation at break (%)	Young's Modulus (kg/mm ²)
Unstretched	1.0×1.0	140	MD TD	5.8 6.7	410 435	200 230
Constrained Uniaxial	2.0×1.0	70	MD TD	7.6 4.6	270 360	230 220
	4.0×1.0	35	MD TD	20.0 3.7	48 340	610 210
Successive Biaxial (heat-set)	2.0×2.0	35	MD TD	5.9 9.5	140 280	300 360
	4.0×2.0	15	MD TD	7.1 8.8	130 140	410 460
	4.0×4.0	10	MD TD	5.1 15.1	210 77	230 500
Simultaneous Biaxial (heat-set)	2.0×2.0	35	MD TD	8.2 8.1	270 290	130 160
	$\sqrt{8} \times \sqrt{8}$	—	MD TD	15.0 14.0	180 175	190 195
	3.0×3.0	15	MD TD	17.0 15.2	170 150	210 210
	4.0×4.0	10	MD TD	20.0 20.0	130 130	240 240



(a) Initial crystallinity (33%)



(b) Initial crystallinity (50%)

Fig. 5. Percent crystallinity vs. extrusion draw ratio at different extrusion temperatures.

少한다. 高延伸 領域(Draw Ratio : 3.5배 이상)에서는 配向結晶化 現象이 일어나 結晶의 破壞를 相殺시키므로 結晶化度는 다시 증가한다. 그러나 高結晶性 시료(初期 結晶化度 : 50%)는 非結晶 領域이 結晶에 의해 둘러싸여 있어서 延伸倍率이 증가하더라도 結晶化度는 증가하지 않을 수 있다. 또한 延伸溫度가 증가하면 結晶化速度가 빨라지므로 初期의 結晶狀態에 관계없이 항상 증가한다.

4-2-2. IR 測定

PET에서 chain fold와 같은 構造分析을 하는데 있어서 IR분석법은 상당히 有效한 方法이다. 赤外線 吸收 強度에 영향을 주는 因子는 構造의 因子(structural factor)와 配向 因子(orientation factor)로 나뉘어 지는데, PET필름에서는 600 cm^{-1} 에서 $1,100\text{ cm}^{-1}$ 사이의 波長 領域에서 Table 3과 같은 吸收 特性을 갖는다⁴⁰. 配向 및 構造에 敏感한 吸收帶로서 弛緩된 형태(relaxed form, gauche)인 896 cm^{-1} , $1,042\text{ cm}^{-1}$ 영역과 緊張된 형태(extended form, trans)인 848 cm^{-1} , 973 cm^{-1} 흡수대가 존재하는데, 이 두가지 형태는 回轉 異性體로서 앞에서 밝힌 바와 같이 配向에 따라 gauche로부터 trans로 전환한다. 973 cm^{-1} 흡수대는 結晶 領域에서 주로 나타나지만 非結晶 領域에도 존재⁴¹하며, 896 cm^{-1} 흡수대는 非結晶 領域에만 존재하므로 非結晶性 정도

를 推定하는데 이용된다. 한편 988 cm^{-1} 흡수대는 regular chain folds의 存在를 결정지워 주는 흡수대⁴¹로서 配向에 따라 강도가 감소한다. 延伸에 따른 IR 특성 흡수대의 dichroic ratio의 변화를 보면 Fig.6⁴²과 같다. 配向이 進行됨에 따라 trans 양을 나타내는 848 cm^{-1} 와 973 cm^{-1} 의 값은 점차 증가하고 gauche를 나타내는 896 cm^{-1} 의 값은 다소 감소함을 보여준다. 그러나 高延伸率(draw ratio : 3.5배 이상)에서는 一面配向(uniplanar orientation)²⁴을 하므로 848 cm^{-1} 와 973 cm^{-1} 흡수대의 DR은 오히려 감소한다.

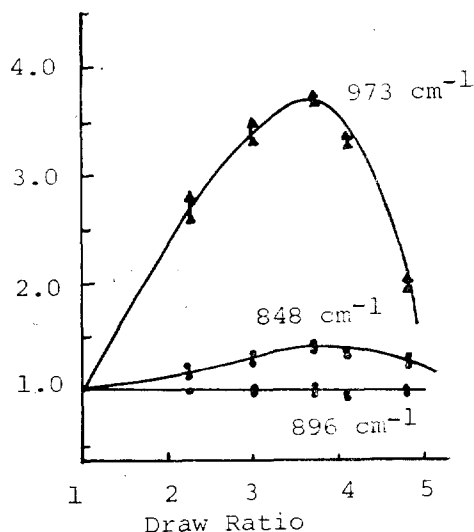


Fig. 6. Dichroic ratio at 848, 896 and 973 cm^{-1} as a function of draw ratio.

Table 3. Characteristics of IR Absorption Bands of PET Films

Absorption wavenumber (cm^{-1})	Absorption Group	Characterization
795	in-plane bending of ring C-H	orientation sensitive
848	methylene HCH rocking	trans
875	out-of-plane bending of ring C-H	orientation sensitive
896	methylene rocking	gauche
973	OC stretching of O-CH_2	trans

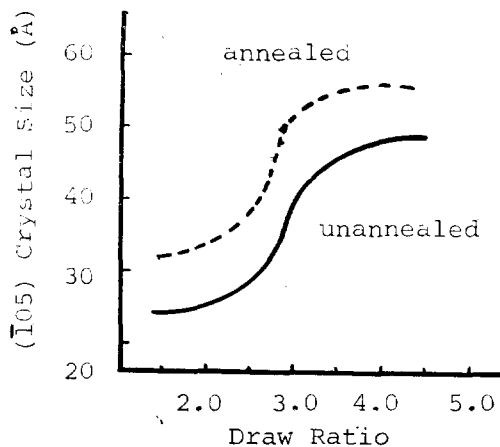
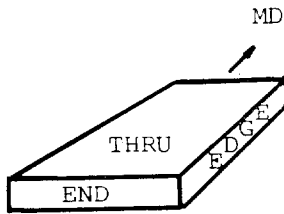


Fig. 7. Variation of the crystal size.

4-2-3. X線 回折

X線 測定法으로는 PET 필름의 結晶性 有無와 結晶化度, 結晶領域의 크기, 選擇配向의 樣式 등 여러가지 情報를 얻을 수 있다.

Fig.7⁴³은 延伸에 따른 結晶의 크기 變化를 나타낸 것으로 配向과 熱處理에 의해 結晶 크기가 증가함을 볼 수 있다. Fig.8¹⁴에는 廣角 X線 回折法에 의한 配向 舉動을 圖式化하였다. 앞서 말

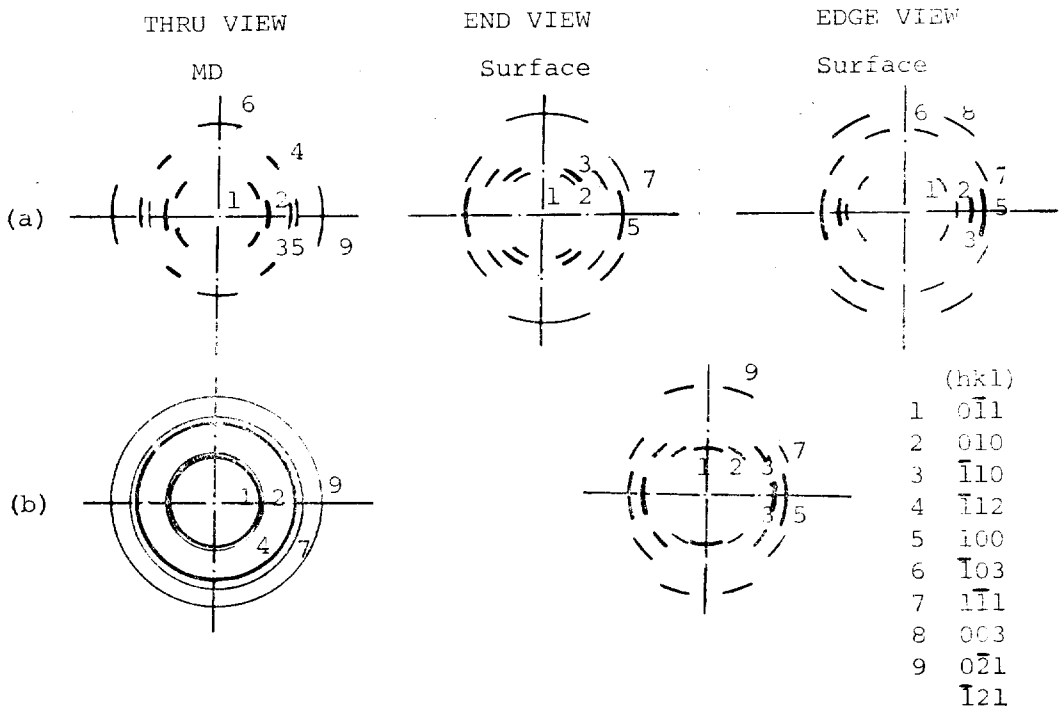


END (X-ray parallel to MD)
EDGE (X-ray normal to MD)
THRU (X-ray normal to film surface)

한 바와 같이 逐次 二軸延伸 필름의 경우, MD 方向 延伸에 의해서 (100)面이 필름면에 거의 平行하게 配向되고 c軸이 延伸方向(TD)과 平行하게 一面一軸配向(uniplanar-axial orientation)²⁴된 다음, 後段 延伸(TD)으로 面內 random配向, 즉 選擇의 一面配向을 거치면서 TD方向으로 再配向됨을 알 수 있다.

4-3. 動的 粘彈性 舉動(Dynamic viscoelastic behaviour)

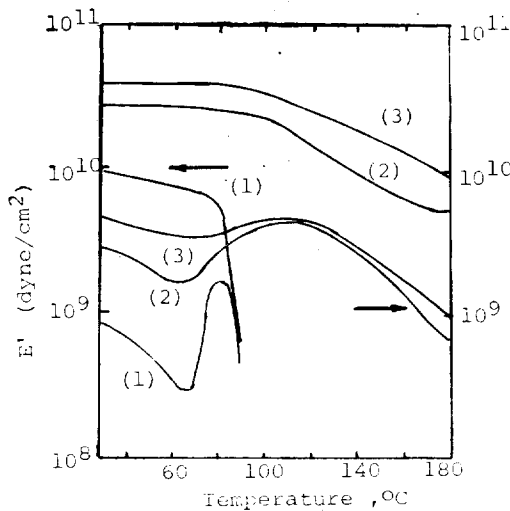
PET필름의 動的 粘彈性 特性, 즉 $\tan\delta$, 動的 彈性率(storage modulus, E'), 動的 損失(loss modulus, E'')의 온도 의존성을 보면 Fig.9¹⁸와 같다. 이들 특성은 配向方式, 配向度, 配向 結晶化 등에 영향을 받으며 일반적으로 E', E'' 은 延伸에 따라 증가하고 E'' 곡선의 頂點은 高溫측으로 移動한다. 또한 T_g 에 對應하는 $\tan\delta_{max}$ 온도는 高溫측으로 移動하며 값은 점점 減少함을 알 수 있다.



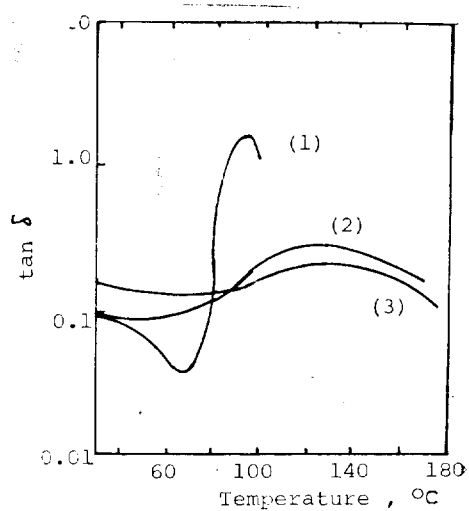
(a) Constrained uniaxial orientation

(b) Successive biaxial orientation

Fig. 8. Tridirectional wide-angle X-ray diffraction pattern diagrams.



(a) E' and E'' vs. Temp.



(b) $\tan \delta$ vs. Temp.

Fig. 9. Dynamical viscoelastic properties of PET films (uniaxial orientation with free width) Draw Ratio (1) 1.5 (2) 3.0 (3) 4.0

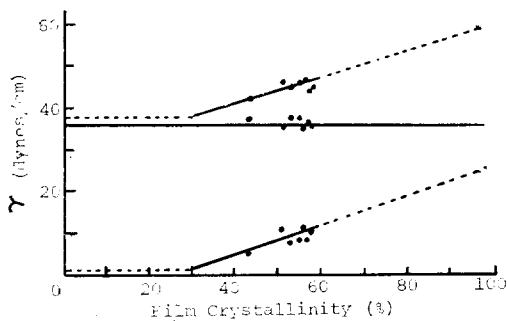


Fig. 10. The surface energy γ , (top curve), including dispersion γ^d (middle curve) and polar γ^p (bottom curve) contributions vs. the percent crystallinity of PET films.

4-4. 表面性質變化⁴⁴

PET 필름의 후加工에 큰 영향을 주는 表面狀態變化를 투과형 전자현미경(TEM) 사진을 통해 보면, 延伸方向과 직각방향에 따라起伏이 점점 증가하다가 高延伸領域에서는 오히려 감소하여 평탄하게 됨을 알 수 있다. 또한 結晶化도에 따른 表面張력을 Kaelble法⁴⁵으로 측정된 결과를 보면 Fig.10과 같다. 結晶化도가 30% 이

하일 때는 표면 에너지 변화가 거의 없다가 30% 이상에서는 PET內的 카르보닐基 狀態變化를 반영하여 極性力 成分은 증가하고 分散力 成分은 거의 변화가 없어서 全 에너지는 증가함을 보여 준다.

4-5. 기타 물성 변화

PET 필름의 透明度(transparency), 濁度(haze)와 같은 光學的(optical) 性質과 熱傳導度⁴⁷, 熱膨脹係數 등의 熱的性質⁴⁸ 및 物質透過性(transport property)^{12,17}은 화학 구조와 分子配向이 일어나는 加工條件에 따라 큰 차이가 있어서 商業的인 측면에서는 상당히 중요시되고 있으나 本稿에서는 省略하기로 한다.

5. 展 望

지금까지 폴리에스테르 延伸 필름의 構造와 物性變化에 대해 簡略하게 살펴보았다. 最近 이 分野에 관한 學問的인 관심은 점차 감소되고 있으나 應用 分野에서는 아직도 해결되어야 할 技術的인 課題가 많다고 생각된다.

마지막으로 폴리에스테르 필름의 연신에 관한 最近의 技術開發 動向에 대해서 記述하고자 한다. 最近의 延伸技術 開發 방향은 한마디로 二軸

延伸 效果의 極限 追求에 있다고 본다. 첫째로, 필름 두께의 超薄膜(ultra-thin)化 傾向으로서 이미 1.5미크론의 콘덴서용 필름(capacitor film)이 市販에 있고, 機能性 分離膜(functional membrane) 材料로서 適用 方法이 檢討되고 있다. 둘째로, 찢는 안정성이 우수한 高强度性 필름(tensilized film) 開發이 요청되고 있으며, 셋째로 熱接着性, 高透明 除電性(antistatic), 焦電性 等 특수 기능을 부여할 목적으로 表面加工이나 複合加工이 隨伴된 새로운 延伸方法을 模索 中에 있다.

參 考 文 獻

- H. Park, *Packaging Industry (Korea)*, **7**, 50 (1984).
- Plastic World*, April, p.21 (1983).
- K.K. Mocherla and J. P. Bell, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **11**, 1779 (1973).
- A. Misra and R. S. Stein, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **17**, 235 (1979).
- I. J. Hutchinson, I. M. Ward, H. A. Willis and V. Zichy, *Polymer*, **21**, 55 (1980).
- M. Matsuo, M. Tamada, T. Terada, C. Sawatari and M. Niwa, *Macromolecules*, **15**, 988 (1982).
- T. Terada, C. Sawatari, T. Chigono and M. Matsuo, *Macromolecules*, **15**, 998 (1982).
- C. J. Heffelfinger and P. G. Schmidt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2661 (1965).
- C. J. Heffelfinger and E. L. Lippert, Jr., *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2669 (1971).
- J. M. Hawthorne, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3317 (1981).
- A. J. De Vries and C. Bonnebat, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **58**, 109 (1977).
- S. A. Jabarin, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 376 (1984).
- K. Matsumoto, Y. Izumi and R. Imamura, *Sen-i Gakkaishi*, **28**, 179 (1972).
- ibid.*, **28**, 189 (1972).
- ibid.*, **29**, T-377 (1973).
- K. Matsumoto, Y. Hosoda, Y. Izumi and R. Imamura, *Sen-i Gakkaishi*, **30**, T-424 (1974).
- N. Sakaguchi, T. Oda, A. Nakai and H. Kawai, *Sen-i Gakkaishi*, **33**, T-499 (1977).
- M. Yokouchi, J. Mori and Y. Kobayashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3435 (1981).
- K. Matsumoto, K. Murata, M. Matsushita, N. Utsumi and S. Hagiwara, *Sen-i Gakkaishi*, **38**, T-103 (1982).
- M. Takayanagi and T. Kajiyama, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B 8**, 1 (1973).
- A. J. Peterlin, *J. Mat. Sci.*, **6**, 490 (1971).
- D. C. Prevorsek, Y. D. Kwon and R. K. Sharma, *J. Mat. Sci.*, **12**, 2310 (1977).
- D. A. Jarvis, I. J. Hutchinson, D. I. Bower and I. M. Ward, *Polymer*, **21**, 41 (1980).
- C. J. Heffelfinger and R. L. Burton, *J. Polym. Sci.*, **47**, 289 (1960).
- A. Cunningham, G. R. Daries and I. M. Ward, *Polymer*, **15**, 743 (1974).
- L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Wiley, N.Y. (1969).
- W. E. Maddams and J. E. Preedy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2751 (1978).
- R. S. Stein, *J. Polym. Sci.*, **31**, 335 (1958).
- S. Nomura, H. Kawai, I. Kimura and M. Kajiyama, *J. Polym. Sci.*, A-2, **5**, 479 (1967).
- S. Nomura, N. Nakamura and H. Kawai, *J. Polym. Sci.*, A-2, **9**, 407 (1971).
- C. R. Desper and R. S. Stein, *J. Appl. Phys.*, **37**, 3990 (1966).
- J. L. White and J. E. Spruiell, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 859 (1981).
- Japan Pat. 37-1588 (du Pont).
- Japan Pat. 34-5887 (ICI).
- Japan Pat. 53-3784 (Toray).
- K. Sakaguchi, S. Kawabata, H. Kawai and

- N. Hazama, *Material (Japan)*, **17**, 356 (1968).
37. S. Okajima and T. Masuko, *Sen-i Gakkaishi*, **26**, 438 (1970).
 38. J.R.C. Pereira and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1147 (1983).
 39. K. Matsumoto, H. Takashima, K. Taketani and R. Imamura, *Sen-i Gakkaishi*, **26**, 417 (1970).
 40. P. G. Schmidt, *J. Polym. Sci. Part A*, **1**, 1271 (1963).
 41. J. L. Koenig and M. H. Hannon, *J. Macromol. Sci.*, **B 1**, 119 (1967).
 42. M. Ito, J. R. C. Pereira, S. L. Hsu and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **21**, 389 (1983).
 43. Y. Ohya, Y. Yamamoto, Y. Saito and S. Kinoshita, *Sen-i Gakkaishi*, **31**, T-508 (1975).
 44. M. Hayashi and T. Sakai, *Kobunshi Ronbunshu*, **40**, 363 (1983).
 45. D. H. Kaelble and E. H. Cirlin, *J. Polym. Sci. A-2*, **9**, 363 (1971).
 46. T. J. Burger, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1143 (1976).
 47. C. L. Choy, F. C. Chen and W. H. Luk, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 187 (1980).
 48. J. R. C. Pereira and R. S. Porter, *Polymer*, **25**, 869 (1984).