

핵제첨가 Polypropylene의 결정화속도에 관한 연구

김 척 기 · 명 희 수

호남석유화학 (주)대덕연구소

(1990년 9월 29일 접수)

Crystallization Kinetics of Polypropylene in the Presence of a Nucleating Agent

Chuck Ki Kim and Hee Soo Myoung

Daeduk Research Inst. Honam Petrochemical Corporation, Taejeon 305-343, Korea

(Received September 29, 1990)

요 약 : 기핵제로서 bis-(*p*-ethyl) benzylidene sorbitol을 첨가한 폴리프로필렌의 결정화속도를 관찰하였다. 탈편광강도법을 이용하여 결정화동력학을 관찰한 결과 Avrami 지수는 결정화가 진행함에 따라 감소하였다. 핵제를 첨가하지 않은 폴리프로필렌은 Avrami 지수가 2.8~4.0으로 3차원 구정 성장 양식을 나타냈으며 핵제를 첨가한 폴리프로필렌은 결정화 초기부분과 과냉각도가 큰 온도에서 4~5.5의 Avrami 지수를 나타내었고 2차 결정화가 뚜렷하게 관찰되었다.

Abstract : Crystallization kinetics of polypropylene(PP), containing bis-(*p*-ethyl) benzylidene sorbitol as a nucleating agent, was observed. Isothermal crystallization rate was measured by depolarized light intensity method. As crystallization was continued Avrami exponent was decreased. Avrami exponent of pure PP, not containing nucleating agent, was 2.8~4.0 which showed three dimensional spherulitic growth. In case of nucleated PP, Avrami exponent was 4.0~5.5 at early stage of crystallization and high degree of supercooled temperature, and second crystallization was observed clearly.

서 론

고분자에 있어서 결정화 거동은 투명성이나 구조 재료로서의 요구물성인 내충격성 및 파단강신도 등의 특성을 결정짓는 중요한 인자로 알려져 있다.^{1~3} 그래서 polyethylene, polypropylene, nylon-6, polyethylene-telephthalate 등의 결정성고분자에 첨가제로서 기핵제를 첨가하여 구정을 미세화하고 결정화도 및 결정화속도를 증가시켜 강성이나 투명성을

향상시키고 성형 cycle time을 단축시키는 방법은 잘 알려져있다.⁴ 결정화 과정은 핵의 형성과 그핵의 성장으로 진행되는데⁵ 고분자의 결정화 거동에 큰 영향을 미치는 핵형성장식은 순수한 용융고분자쇄의 random 요동에 의한 균일핵형성과 여타 이물질의 첨가로 미리 결정된 site를 기점으로하여 결정화시키는 불균일핵형성으로 나누어 생각할 수 있다. 후자의 경우 핵형성속도에 대하여 Turnbull과 Fisher,⁶ Price⁷ 등의 보고가 있으며 핵형성 양식에 대하여

Binsbergen⁸ 및 Lackmann⁹의 보고가 있는데 여러가지 핵제에 대한 PP의 불균일핵형성은 활성인 핵에서는 핵제의 표면으로부터 결정이 성장한다는 것이다. PP 핵제의 경우 1962년 Shell사에 의해 aluminum hydroxy di-*p*-tert butyl-benzoate(TBBA)가 발견된 이래¹⁰ 많은 연구가 행하여 졌으며 그 이후 큰진전이 없었지만 dibenzylidene sorbitol(DBS)은 투명성 개질제로 평가 받고있다.^{1~13} 본 연구에서는 투명성이 우수하여 film용으로 많이 사용하고 있는 2.5wt%의 ethylene을 함유한 PP random copolymer에 bis-(*p*-ethyl) benzylidene sorbitol (BEBS)을 기핵제로서 첨가하여 결정화동력학에 미치는 핵제의 효과에 대해 연구하였다.

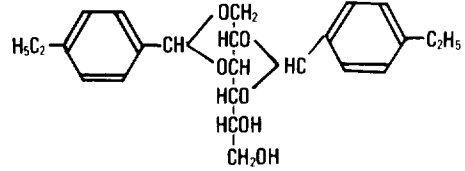


Fig. 1. Chemical structure of BEBS.

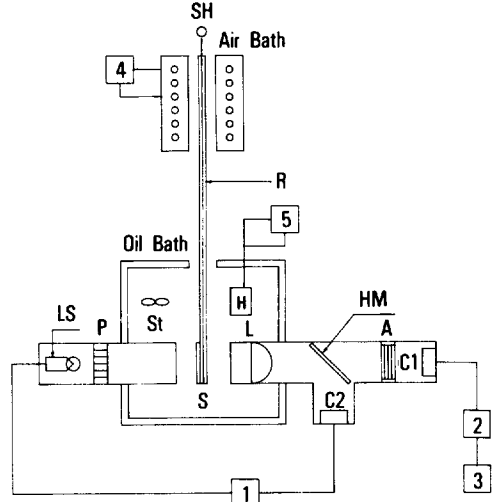


Fig. 2. Block diagram of crystallization rate analyzer : (1) compensator, (2) amplifier, (3) recorder, (4,5) temp. controller, (LS) light source, (P) polarizer, (S) sample, (L) lens, (HM) half mirror, (A) analyzer, (C 1, C2) CdS photo-electric cell, (St) stirrer, (H) heater, (R) rail, (SH) sample holder.

pellet화 하여 시료명을 각각 NC-1, NC-2, NC-3, NC-4, NC-5, NC-6로 하였다. 이때 산화방지제 BHT(Yoshitomi사, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy toluene) 활제인 calcium stearate(송원산업(주) Ca (C₁₇H₃₅O₂)₂)를 각각 0.1wt% 첨가하였다. 이와같이 하여 만든 pellet를 hot press 230℃에서 10분간 용융시킨 후 100kg/cm²의 압력으로 5분간 압축 후 냉각하여 100μ 두께의 film을 제작하여 결정화속도 측정용 시료로 사용하였다.

결정화속도 측정

등온결정화속도는 Kodaki사의 결정화속도 측정기 MK-701로 측정하였으며 측정장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 광원 LS(6V, 2A의 전구)에서 투

결정화속도를 측정하는 방법에는 편광현미경을 이용하여 핵형성속도 및 구정성장속도를 측정하는 방법과 dilatometer를 사용하여 비체적을 측정하는 방법이 있으나 전자의 경우 과냉각도가 크거나 핵제첨가의 경우 구정의 크기가 작아 구정성장속도를 측정하기 어려우며 후자의 경우는 연속측정이 가능하고 정확하지만 결정화속도가 빠른 온도영역에서는 dilatometer 자체의 열용량이 크기 때문에 시료온도가 결정화온도에 도달하기 전에 결정화가 시작되어 버려²⁹ 정확한 측정이 곤란하다. 본 연구에서는 이러한 단점을 해결한 depolarized light intensity(DLI) method¹⁴로 결정화 속도를 측정하였다.

실 험

시료제조

PP는 ethylene 함량이 2.5wt%, MI 6(g/10min)인 호남석유화학(주)의 random copolymer SFI-540을 사용하였고 기핵제는 용점이 220℃이고 white powder상인 Mitsui Toatsu사의 bis-(*p*-ethyl) benzylidene sorbitol(BEBS)을 사용하였으며 Fig. 1에 BEBS의 화학구조를 나타내었다.

PP에 핵제를 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3wt%의 비율로 첨가하여 Henschel mixer에서 건식혼합한 후 40mmΦ 압출기를 이용하여 220℃에서 압출 및

사된 광은 편광자 P에 의해 편광으로 되어 시료 S를 투과한다. 시료는 미리 air bath (용해조)에서 용해시킨후 oil bath(결정화조)로 이동시켜 광로와 일치하게 고정한다. 용해조와 결정화조는 온도조절계 4와 5로 온도를 일정하게 유지하며 온도는 각각 $230 \pm 5^\circ\text{C}$, $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 제어된다. 또 용해조와 결정화조는 레일 R로 연결되어 sample holder SH에 장착된 시료는 레일을 통하여 용해조에서 결정화조로 낙하한다. 결정화조의 열매체는 실리콘오일을 사용하여 결정화조중을 광이 투과하도록 되어 있다. 시료를 투과한 편광은 half mirror HM에 도달하여 이것에 의해 편광은 검광자 A와 감시용 광전소자 C_2 로 반씩 나누어진다. 시료에 의해 편광은 산란되기 때문에 half mirror에 있어서의 조도는 시료의 결정화가 진행됨에 따라 변화한다. 따라서 half mirror에 있어서의 조도를 일정하게 유지하기 위해서 1의 광산란 보상기구에 의해 광원의 밝기를 조절한다. 또 half mirror에 도달하는 광속을 모으기 위해 집광렌즈 L을 시료와 half mirror사이에 장착하였다. 검광자와 편광자는 직교시켜 놓기 때문에 검광자에 도달한 광속 중 시료에 의해 탈편광한 광만이 검광자를 투과한다. 검광자를 투과한 광의 조도를 C_1 의 광전소자에 의해 측정하고 증폭기 2에 의해 출력을 증폭하여 기록계 3에 기록하여 기록계에 기록된 전압 변화로부터 결정화 속도의 해석을 행한다.

결과 및 고찰

등온 결정화 속도는 다음과 같은 Avrami식에 따른다.¹⁵

$$1 - X_c = \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

여기서, X_c 는 결정화 분율, K는 결정화 속도 상수, n은 Avrami지수 t는 등온 결정화 시간이다. 각각의 결정화 온도에 있어서 최대도달 결정화 분율을 X_m , 결정화 시간 t에서의 결정화 분율을 X_t 로 하면 (1)식은 다음식으로 표시할 수 있다.

$$1 - X_c = 1 - (X_t/X_m) \quad (2)$$

한편 탈편광강도법에 의한 결정화 속도 측정에서 결정화 개시 직후($t=0$)의 출력전압을 V_0 , 결정화 완료($t=\infty$)에서의 출력전압을 V_∞ , 결정화 시간 t에 있어서의 출력전압을 V_t 로 하면 결정화 속도와 탈편광강도는 비례하므로¹⁶ X_m 과 X_t 간에는 다음 식이 성립한다.

$$X_m = \alpha(V_\infty - V_0) \quad (3)$$

$$X_t = \alpha(V_t - V_0) \quad (4)$$

여기서 α 는 비례상수이다. 따라서

$$1 - X_c = (V_\infty - V_t)/(V_\infty - V_0) \quad (5)$$

로 표시할 수 있으며 $\log[-\ln\{(V_\infty - V_t)/(V_\infty - V_0)\}]$ 와 $\log t$ 의 plot에서 Avrami 지수 n과 속도상수 K를 구할 수 있다. 식 (5)와 같이 결정화 분율을 표시하여 Avrami equation을 해석한 결과 DLI와 dilatometry,⁷ DLI와 direct optical microscope¹⁸ 사이의 실험결과가 잘 일치됨이 보고되어 있다.

용융된 시료를 결정화조에 투입한 후 결정화 온도에 도달하기까지 요구되는 시간을 열평형시간이라고 한다. 열평형시간은 熱電對를 묻은 시험편을 제작하여 시험편의 온도 변화를 관측하는 것에 의해 실험적으로 구할 수 있으나 본 연구에서는 Iwanami¹⁹의 경우처럼 10초로 가정하였다. 열평형 시간에서는 실측가능한 핵형성과 결정성장기 일어나지 않는 것으로 가정하였다.

각 시험편을 135°C 에서 결정화 하였을 때 탈편광강도를 전압치로 변환하여 이의 경시변화를 Fig. 3에 나타내었다. 측정온도 및 시료에 따라 전결정화시간에 큰 차가 있기 때문에 실험시간은 편의상 전압변화가 더이상 없을 때 까지로 하였다.

Fig. 4에 135°C 에서 결정화 하였을 때 미결정화분율의 경시변화를 나타내었다. 핵제의 양이 증가할수록 결정화 유도기간이 짧아지고 결정화 완료까지 걸리는 시간도 크게 감소하였다. 0.05wt% 첨가시는 미첨가시와 거의 유사하였으며 0.15wt% 이상에서는 핵제 첨가량에 따라 큰 차이가 없었다. NC-3~NC-6의 경우 미결정화 분율이 0.2 이하에서는 2차

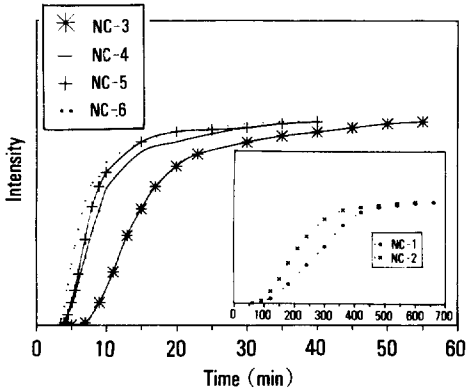


Fig. 3. Depolarized light intensity versus time curve at 135°C.

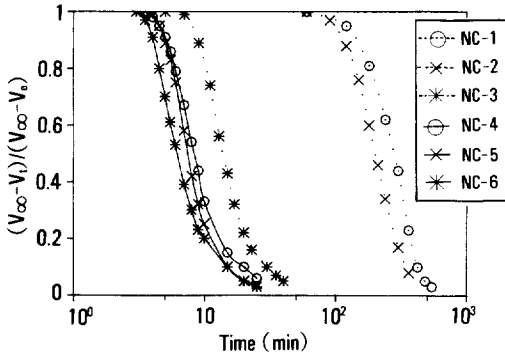


Fig. 4. Variation of $(V_{\infty}-V_t)/(V_{\infty}-V_0)$ with the time for crystallization at 135°C.

결정화 거동이 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 5, 6에 NC-1 및 NC-6의 결정화온도별 미결정화분율의 경시변화를 나타내었다.

Fig. 7에 135°C에서의 Avrami plot를 나타내었다. NC-1 및 NC-2의 경우 직선에 가까운 결과를 얻었으며 2차 결정화 거동은 거의 나타나지 않았다. NC-3~NC-6의 경우는 완전한 곡선을 나타내었는데 1차 결정화 구간과 2차 결정화 구간의 2개의 직선으로 구분할 수 있었으며 NC-1, NC-2에 비하여 2차 결정화 구간이 뚜렷하게 나타났다. 결정화속도 측정기에 부착되어 있는 편광현미경으로 관찰한 결과 2차 결정화 동안에는 더이상의 구정성장이 없는 것으로 보아 구정내에서의 변화가 있었음을 알 수 있었으나 구정내에서 추가적인 결정화가 일어나는지 구정의

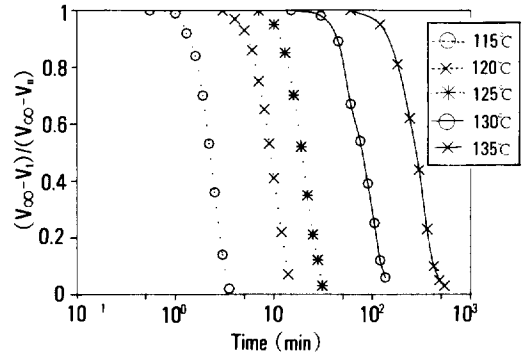


Fig. 5. Variation of $(V_{\infty}-V_t)/(V_{\infty}-V_0)$ with the time for NC-1 at various crystallization temperature.

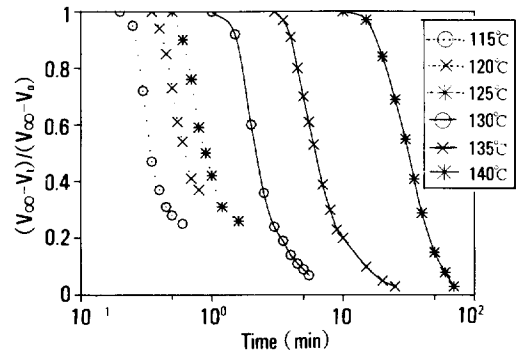


Fig. 6. Variation of $(V_{\infty}-V_t)/(V_{\infty}-V_0)$ with the time for NC-6 at various crystallization temperature.

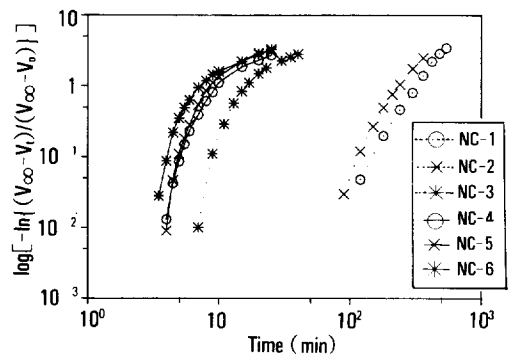


Fig. 7. Avrami plots of respective sample at 135°C.

perfection의 증가 과정인지는 확인할 수 없었다.

Fig. 8에 핵제 첨가량에 따른 등온결정화 속도의 변화를 나타내었다. 결정화 속도는 미결정화분율

즉, $(V_{\infty}-V_t)/(V_{\infty}-V_0)$ 가 0.5가 되는 시간의 역수인 $(t_{1/2})^{-1}$ 로 하였다. 0.05wt% 첨가시는 결정화속도에 거의 영향을 미치지 않았으며 0.1wt% 첨가시부터 갑자기 빨라지기 시작하여 0.15wt% 첨가시부터는 큰차가 없었다. Binsbergen은 polyolefin에 사용되는 대부분의 유기핵제의 경우 polymer의 용점 이하에서 불용화 하여야 하고 미세결정으로 되어 있으며²⁰ 핵제결정 표면에 일정 길이 이상으로 형성되어 있는 step에서 2차원 핵이 생성되어 결정화가 진행된다고 하였다.³¹ 또 Kobayashi^{24, 32~34} 등은 bis-(*p*-methyl)benzylidene solbitol이나 DBS의 경우 기존의 분산형 핵제와는 달리 PP melt에서 열가소성 3차원 network를 형성하여 gel화 하며, 이 network표면은 핵제로서의 활성이 매우 높아 PP 용액과의 상호작용에 의해 계면자유에너지를 저하시켜 고분자의 핵형성속도를 촉진한다고 하였다. BEBS의 경우 0.05wt% 이하의 농도에서는 기핵효과가 전혀 없었는데 이는 핵형성속도를 촉진시키는 network를 형성하지 못하기 때문인 것으로 추측된다. 또 0.15wt% 이상에서 전결정화 속도에 큰 변화가 없는 것은 더 높은 핵제 농도에서 점진적으로 더 많은 수의 핵이 형성되기 보다는 기핵된 핵들이 더 큰 activity를 갖기 때문인 것으로 해석된다.²¹

Fig. 9에 135°C에서 등온결정화 하였을 때 결정화가 진행됨에 따른 Avrami 지수의 변화를 나타내었다. 결정화가 진행함에 따라 Avrami 지수는 감소하

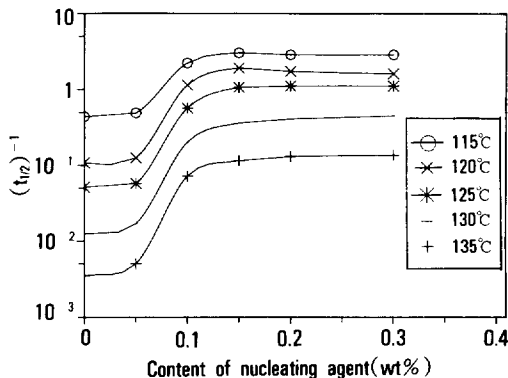


Fig. 8. Crystallization rate versus nucleating agent content curve.

였는데 이는 Hay²²의 보고와 일치한다. 핵제 미첨가 품인 NC-1의 경우 결정화 초기단계에서의 Avrami 지수는 3~4의 값을 나타내다가 결정화가 진행함에 따라 3에 근사한 값을 나타내 3차원 구정성장에 의한 결정화임을 확인할 수 있었다. 일반적으로 Avrami 지수 n 값은 1~4²²의 값을 갖으며 3차원 구정성장에 의한 결정화는 핵형성 양식이 simultaneous인가 sporadic인가에 따라 3~4의 값을 갖는다. Mandelkern²³은 핵형성과 구정성장이 일시적으로 함께 일어난다는 가정하에 Avrami 지수가 3~4의 값을 갖음을 설명하였다. NC-1의 경우 결정화 초기영역에서 Avrami 지수가 3~4의 값을 갖는 것은 결정화 초기 단계에서는 핵형성과 구정성장이 함께 일어나기 때문인 것으로 해석된다. 핵제 첨가의 경우 결정화 초기단계에서는 4이상의 값을 나타내다가 결정화가 진행함에 따라 3.5에 가까운 값을 나타내었다.

Stein은 불균일 핵형성과 구정성장 양식에 있어서 결정화 초기단계의 특징을 설명하기 위하여 Avrami model을 발전시킨 sector model²⁶을 제시하였는데 구정반경 방향의 선성장속도 $r=G_{rt}$ 에 구면방향의 각 확대속도 $\pi=G_{st}$ 를 가정하여 다음과 같은 구정의 성장속도식을 유도하였다.

$$(\Phi_c/\Phi_{sc}) = 1 - \exp\{-kt^5\} \quad (6)$$

여기서 Φ_c 는 결정부의 체적분율, Φ_{sc} 는 구정내의 결정의 체적분율이다. 즉 $\beta=\pi/2$ 로 되고 $G_s=0$ 으로

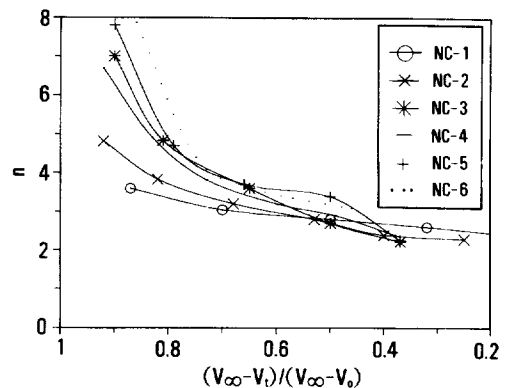


Fig. 9. Variation of Avrami exponent versus $(V_{\infty}-V_t)/(V_{\infty}-V_0)$.

Table 1. The Value of n & K in Avrami Equation for Various Crystallization Temperature

Temp.	Const.	Sample					
		NC-1	NC-2	NC-3	NC-4	NC-5	NC-6
115°C	n	3.90	3.85	5.44	5.17	5.21	5.43
	k	2.8 E-2	5.4 E-2	5.1 E1	1.9 E2	1.6 E2	2.1 E2
120°C	n	3.21	3.36	5.28	4.25	4.89	4.58
	k	5.4 E-4	6.3 E-4	7 E-1	1 E1	1.0 E2	7.4 E1
125°C	n	3.6	3.56	3.85	3.72	3.59	3.70
	k	1.6 E-5	2.2 E-5	7.7 E-2	9.3 E-1	9.5 E-1	8.7 E-1
130°C	n	2.82	3.49	3.78	3.53	3.72	3.60
	k	2.8 E-6	5.6 E-6	1.6 E-3	3.0 E-2	2.1 E-2	5.8 E-2
135°C	n	2.43	2.80	2.70	3.34	3.39	3.53
	k	7.4 E-7	2.4 E-7	5.4 E-4	5.8 E-4	7.4 E-3	1.0 E-3
140°C	n	—	—	—	2.88	2.77	2.60
	k	—	—	—	1.3 E-5	2.5 E-5	8.5 E-5

될 때까지는 구정은 불완전한 rod like 형상을 하고 있으며 이때 Avrami 지수는 5를 표시하게 된다.

핵제침가의 경우 결정화 초기영역에서 Avrami 지수가 4이상의 높은 값을 나타낸 것은 Stein의 sector model로 설명가능 할 것으로 생각된다. Table 1에 각 sample에 대한 Avrami 지수 n 및 속도상수 K 의 온도의존성을 나타내었다. Fig. 9에서와 같이 Avrami 지수는 결정화가 진행함에 따라 변하므로 미결정화분율이 0.7~0.4사이에서 구하였다. 결정화 온도가 낮을수록 Avrami 지수는 높은 값을 보였으며 특히 NC-3~NC-6의 경우 115°C, 120°C에서는 4.0~5.5의 높은 값을 나타내었다. 이 결과는 dibenzylidene sorbitol이나 TBBA와 같은 고풍성 핵제에 의한 불균일 핵형성과 구정성장의 경우 Avrami 지수가 4~6의 값을 갖는다는 몇몇 보고^{24,25}와 일치하였다. 이것을 sector model로 설명하면 핵형성 및 구정성장 속도가 빠른 즉 과냉각도가 큰 온도에서는 구정성장이 완성 될 때까지 ($G_R=0$) 측면성장이 지속되는 것으로 ($G_S \neq 0$) 해석된다.

또 Fig. 6을 보면 NC-6의 경우 과냉각도가 큰 온도에서 결정화할 수록 2차 결정화가 많이 일어나는 것을 알 수 있다. 2차 결정화의 발생원인에 대해서는 1차결정화에 의해 생성된 미결정의 재배열이나 lamellae thickness의 증가에 의한 것이라는 설이 유

력하다.^{27,28} PP 결정은 130°C를 경계로 하여 130°C 이상에서는 밀도와 용점이 높고 안정한 monoclinic 격자구조의 α -crystal이 상대적으로 많이 생성되고 130°C 이하에서는 hexagonal 격자구조의 β -crystal의 비율이 증가하며³⁰ 각각의 결정화속도도 다르다.

핵제침가의 경우 2차결정화의 多發은 1차결정화에 의해 생성된 β -crystal이 α -crystal로 변위되는 과정 인지의 여부도 X-ray 광각회절등을 통해 확인하여야 하나 구정성장 속도가 빠른 저온영역에서 2차 결정화거동의 다발이나 Avrami 지수의 특이성은 핵제침가 PP의 구정성장의 양식이 구정방향의 선성장 외에도 lamellae branching 및 sheave like 구조 형성에 의한 구면방향의 각 확대 등의 거동이 전결정화과정에 걸쳐서 지속적으로 일어나기 때문인 것으로 추측된다.

결 론

1) 탈편광강도법에 의해 PP의 결정화 kinetics에 대한 data를 정확하게 얻을 수 있었으며 비교적 과냉각도가 큰 즉, 결정화속도가 빠른 온도 영역에서도 측정이 가능하였다.

2) Ethylene 함량이 2.5wt%인 PP는 핵제미침가의 경우 Avrami 지수가 2.8~4.0으로 3차원 구정성

장 양식을 나타냈다. 핵제첨가의 경우 결정화 초기 단계 및 과냉각도가 큰 온도에서는 Avrami 지수가 4~6의 값을 나타내고 결정화가 진행함에 따라 감소하여 결정화가 진행되는 동안 결정의 growth geometry가 변화함을 추측할 수 있었다.

3) 핵제첨가의 경우 2차결정화곡선이 뚜렷하게 나타나 핵제미첨가와와는 다른 양상을 보였다.

참 고 문 헌

1. H. N. Beck and H. D. Ledbetter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2131 (1965).
2. E. R. Dixon and J. B. Jackson, *J. Matter. Sci.*, **3**, 464 (1968).
3. I. M. Hiller, *J. Polym. Sci. Part A*, **3**, 3067 (1965).
4. M. Inoue, *J. Polym. Sci. Part 1*, 2013 (1963).
5. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", Vol. 2, New York Academic Press, 1976.
6. D. Turnbull, J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **17**, 71 (1949).
7. F. P. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 311 (1952).
8. F. L. Binsbergen, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **11**, 117 (1973).
9. R. Lackmann, *Z. Kristallographie*, Bd 116, 13 (1961).
10. Belg. Pat. 611, 727 (1962). ; 特公昭 39-1809.
11. C. C. Caroll, *Modern Plastics*, **61(9)**, 108 (1984).
12. *Polymer Digest*, **36(7)**, 116 (1984).
13. U. S. Pat. 4,532, 280 (1985).
14. J. H. Magill, *Polymer*, **2**, 221 (1961).
15. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939) ; *ibid.*, **8**, 218 (1940).
16. S. Clough et. al., *J. Polymer Sci.*, **C18**, 1 (1967).
17. J. R. Collier and E. Baer, *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 1409 (1966).
18. J. H. Magill, *Nature*, **187**, 770 (1960).
19. Teuro. Iwanami et. al., *Kobunshi Kagaku* **29**, 139 (1972).
20. F. L. Binsbergen, *Polymer*, **11**, 253 (1970).
21. F. L. Binsbergen and B. G. M. Delange, *Polymer*, **11**, 309 (1970).
22. J. N. Hay, *Br. Polym. J.*, **3**, 94 (1971).
23. L. Mandelkern, "Crystallization of Polymer", 1st ed., Chapter 9, Mcgraw-Hill, New York, 1964.
24. 小林稔明, 吉村雅史, 第 15 回 中化連秋季大會, 3 B 11~14 (1984).
25. 中川英昭, 佐野博成, *Polymer Preprints J.*, **33(4)**, 680 (1984).
26. R. S. Stein and A. Misra, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed*, **11**, 109 (1973).
27. F. Rybnikar, *J. Polymer Sci.*, **44**, 517 (1960).
28. I. H. Hiller, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3067 (1965).
29. M. Inoue, *J. Polymer Sci.* **55**, 753 (1961).
30. F. J. Padden, Jr., and H. D. Keith, *J. Appl-Phys.*, **30**, 1479 (1959).
31. F. L. Binsbergen, *J. Polym. Sci. Polym. Sympo.*, **59**, 11 (1977).
32. T. Kobayashi, M. Takahashi, and T. Hahimoto, *Journal of the Society of Rheology, Japan*, **17**, 155 (1989).
33. T. Kobayashi, H. Hasegawa, and T. Hahimoto, *Journal of the Society of Rheology, Japan*, **17**, 86 (1989).
34. T. Kobayashi, M. Takahashi, and T. Hahimoto, *Journal of the Society of Rheology, Japan*, **18**, 44 (1990).