

용융방사한 고밀도 폴리에틸렌 폴리프로필렌 블렌드 섬유의 물리적 성질

조준한 · 최경식 · 김상용

서울대학교 공과대학 섬유공학과
(1989년 8월 14일 접수)

Physical Properties of the Melt Spun Fibers of the High Density Polyethylene and Polypropylene Blends

Jun Han Cho, Kyung Shik Choi and Sang Yong Kim

Department of Textile Engineering, College of Engineering, Seoul National University,
Seoul 151-742, Korea
(Received August 14, 1989)

요 약

고밀도 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 용융 혼합하여 블렌드를 만들었다. 압출물의 morphology와 유변학적 성질을 측정하고, 그 용융방사 섬유의 X-선 회절, 인장 성질, 복굴절을 등과 관련하여 고찰하였다.

파단면의 SEM 사진으로부터 폴리에틸렌 성분비가 25%, 50%에서는 폴리프로필렌이, 75%에서는 폴리에틸렌이 연속상을 이루며, 분산상은 고르게 분포함을 알았다. 점도와 용융 탄성은 모두 폴리에틸렌이 폴리프로필렌보다 크며, 블렌드에서는 그 중간에 위치하였다.

폴리에틸렌의 함량의 증가에 따라 압출물의 제1법선 응력차는 증가하였고, 따라서 방사 섬유의 복굴절률도 증가하였으며, 초기 탄성률도 증가하는 경향을 보였으나 결정 배향도는 조성 의존성을 갖지 않는다. 두 고분자의 비상용성으로 인해 강도는 직선성에서 벗어나는 거동을 나타내었다.

Abstract—Blends of high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) were prepared by melt mixing method. The morphology and the rheological properties of extrudates were measured and related with the physical properties of the melt spun fibers, such as X-ray diffraction patterns, tensile properties, and birefringence.

From the SEM photographs of the fractured surfaces, it can be seen that PP forms a continuous phase in the blends of 25% and 50% of HDPE but HDPE does in 75% blend. In all cases, the discrete phases were finely distributed. The viscosity and the melt elasticity of HDPE were higher than those of PP and those of HDPE/PP blends were intermediate. The first normal stress difference of the extrudates increased with the increase of HDPE content, and thus the birefringence and the initial modulus of the spun fibers did with the HDPE content, but the crystalline orientation did not show any dependence on the composition. Tenacity showed a deviation from linearity due to the incompatibility.

Key words: Melt blending/Melt spinning/PE/PP blend/Melt elasticity

서 론

고분자 물질의 특성을 개선하기 위해서는 새로운 화

학구조나 조직을 가지는 고분자 물질을 찾아내는 화학적인 방법과 기존의 고분자 물질을 물리적으로 혼합하는 방법이 있는데 후자는 아직 전자의 연구만큼 진척이

이루어지지 않는 않았으나, 많은 관심이 기울어지고 있고 또한 상업적인 이용도 이루어지고 있다.

이 분야에 대한 문헌들은 매우 많으나, 결정성 고분자의 경우는 매우 적다. 그 이유는 그 구성원간의 분자적 상용성이 없어서 개개의 상으로 분리되기 때문이다. 그러나 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 블렌드는 높은 충격강도와 저온인성으로 인하여 많은 연구가 행하여졌으며, 상업적으로도 이용되고 있다.

Robertson과 Paul[1]은 강도와 탄성률이 폴리에틸렌 함량의 증가에 따라 단조감소하는 경향을 보인다고 발표하였다. 그러나 Noel과 Carley[2]는 폴리프로필렌 90%의 경우에 최대강도와 초기 탄성계수가 최대를 나타냄을 보였다. 이 현상을 규명하기 위하여 Lovinger와 Williams[3]는 실험을 통하여 폴리에틸렌 80%의 경우에 탄성계수가 최대가 됨을 확인하였고, 이를 폴리에틸렌에 의한 폴리프로필렌의 결정화 거동의 변화로 인한 것이라 해석하였다. 그들은 최대강도에 대하여는 폴리에틸렌 75-90%에서 공칭강도의 최대값을 얻었으나, 진강도는 감소하였음을 밝혀내었다. Bartlett 등[4]은 온도와 공정에 따라 역학적 성질이 매우 달라짐을 발견함으로써, 위에서 인용된 탄성계수의 상승효과가 이 블렌드의 본질적인 성질이 아님을 밝혀내었다.

폴리에틸렌, 폴리프로필렌 블렌드에 대한 유변학적 성질에 관한 연구로 Plochocki[5, 6]는 일정전단속도 점도계를 이용하여 점도와 전단응력과의 관계를 얻었는데, 약간의 폴리에틸렌의 첨가로도 그 유동성이 크게 개선됨을 알게 되었으며, 또한 지수법칙 지수(power law index)를 조성비에 따라 나타내었다. Noel과 Carley[2]는 모세관 유변계를 사용하여 Ellis model parameter를 얻었으며, 불안정성을 고찰하였다. Alle와 Lingaae-Jorgensen[7, 8]은 모세관 유변계를 이용하여 여러 온도에서의 점도와 전단속도를 측정하여 블렌드의 점도는 두 homopolymer의 점도 사이에 위치함을 발표하였다. Valenza 등[9]은 전단속도가 영일 때의 점도의 비를 달리하여 실험하였는데, 점도비가 클 때는 블렌드의 점도는 그 중간에 위치하였고, 거의 같을 때는 특정 조성비에서 최저가 됨을 발표하였다.

최근에는 상분포 morphology, 유변학적 성질, 그리고 용융방사를 연결하는 연구들이 행하여지고 있다. Liang과 White[10]는 폴리프로필렌과 나일론 6을 이용하여 고찰하였는데, 유변계 reservoir 내에서의 가열 시간이 증가함에 따라 분산상의 크기가 증가하며 또한 전단속도가 커짐에 따라 그 크기가 작아짐을 알게 되었

다. 그들은 또 폴리프로필렌의 결정배향은 조성비에 대하여 무관함을 알게 되었다. Min 등[11]은 유변계에 고밀도 폴리에틸렌과 폴리스티렌과의 블렌드를 통과시켜 얻은 시료의 파단면으로부터 분산상의 크기를 계산하였고, 점도, 용융탄성, 수축 및 팽윤 등의 조성 의존성을 조사하였다. 이 경우는, 폴리스티렌이 첨가됨에 따라 폴리에틸렌의 결정배향이 감소하는 특이한 현상이 나타났다.

Deopura와 Kadam 등[12]은 분자량이 다른 두 폴리프로필렌의 블렌드로 연구를 행하였는데, 고분자량의 폴리프로필렌의 소량 첨가는 구정의 성장속도를 크게 하여 물성을 개선하였으나, 함량이 증가함에 따라 물성이 저하되었는데, 이를 상분리로 인한 것으로 해석하였다.

본 논문에서는 고밀도 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 용융 혼합한 후 압축물의 morphology와 유변학적 성질을 측정하고, 방사된 블렌드 섬유의 물리적 성질을 측정하여 그 결과와 그들의 관계를 고찰하였다.

실 험

1. 시 료

본 연구에서는 대한석유화학(주)의 시판용 폴리프로필렌과 고밀도 폴리에틸렌을 사용하였으며, 그 명세는 Table 1과 같다.

2. 블렌딩과 용융방사

폴리에틸렌, 폴리프로필렌 chip을 single screw 압출기(Uenoyama Kiko 사제)를 사용하여 Table 2에 나타낸 조성비별로 잘 섞은 뒤, 압출기의 hopper에 투입하여 210°C에서 용융 혼합하였다.

본 연구에서 사용한 운전조건은 Table 3에 나타낸 바와 같다. 방사장치에서 권취된 미연신사를 습식연신장치(Uenoyama Kiko 사제)를 사용하여 60°C에서 2배로 연신하고 다시 90°C에서 4배 연신하였다.

Table 1. Grade and properties of PP and HDPE

	Grade	MI (g/10 min)	Density (g/cc)	m.p. (°C)
PP	5016H	15	0.90	163
HDPE	E308	0.8	0.956	129

Table 2. Sample code and composition of HDPE/PP blends.

Sample code	Composition (Vol. %)
HDPE/PP = 0/100	100% Polypropylene
25/75	25% Polyethylene and 75% Polypropylene
50/50	50% Polyethylene and 50% Polypropylene
75/25	75% Polyethylene and 25% Polypropylene
100/0	100% Polyethylene

Table 3. Operating conditions of melt spinning tester

Specification	Condition
Screw speed	3.5-4 rpm
Gear pump speed	11 rpm
Extrusion rate	3.3 cc/min
Nozzle length (L)	10 mm
Nozzle diameter (D)	1 mm
Apparent shear rate	555 sec ⁻¹
Take-up speed	75 m/min

3. 주사전자현미경(SEM)

압출물의 분산상태를 보기 위하여 그 파단면을 Akashi ISI-DS 130 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 파단면은 액체질소 내에서 준비되었고 그 표면은 금으로 진공증착하였다.

4. 유변학적 성질의 측정

저전단 속도에서의 점도와 용융 탄성을 알아보기 위하여 평행판형의 Rheometrics Dynamic Spectrometer model 7700 을 사용하였다. 고 전단속도에서는 모세관 유변계(Instron 사제 model 3210)를 사용하였다.

5. 광각 X-선 산란(WAXS)

Rigaku D/MAX IIIA 를 사용하여 연신사의 결정배향을 알아보았다. 이 때 광원은 Cu-K α (35kV-20 mA) radiation 이며 filter 로는 Ni 을 채택하였다.

6. 복굴절률

Leitz Metalloplan 편광현미경을 사용하여 연신섬유의 복굴절률을 측정하였다. 복굴절률은 백색광의 지연(retardation)을 측정하고 이를 연신섬유의 지름으로

나누어서 계산하였다.

7. 인장 실험

연신섬유의 초기 탄성률과 절단강도를 측정하기 위하여 Instron model A1026 을 사용하였다. 시료의 파지 거리는 10 cm 이고 cross head speed 는 20 cm/min 로 하여 측정하였다.

결과 및 고찰

1. Morphology 및 유변학적 성질

Fig.1 는 압출물의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 폴리에틸렌의 성분비가 25, 50% 에서는 폴리프로필렌이 연속상을 이룸을 알 수 있는데, 이는 Lovinger[3]의 경우와 같다.

폴리에틸렌 75% 의 경우 폴리프로필렌 분산상의 직경은 폴리에틸렌 25% 의 경우의 폴리에틸렌 분산상의 직경에 비해 크기가 작았다. Fig.2 는 그 분산상의 크기를 그림으로 나타낸 것이다. 분산상의 크기는 0.4-2 μ m 정도로 폴리프로필렌/나일론 6 의 25/75 의 경우 [10]의 폴리프로필렌 분산상의 크기 50 μ m 보다 작으며, 폴리에틸렌/폴리스티렌의 30/70 의 경우[11]의 폴리에틸렌의 분산상의 크기 2 μ m 와는 유사하였다.

Fig.3, 4 은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 블렌드의 유변학적 성질을 나타낸 그림이다. 여기서 오동전단유동성질로부터 정상전단유동성질을 얻는 방법은 아래의 Cox-Merz[13, 15]의 법칙(1)과 Laun[14, 15]의 법(2)을 사용하였다.

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|_{\omega=\dot{\gamma}} = (\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2)^{\frac{1}{2}}|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (1)$$

$$\psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{2G'}{\omega^2} \left[1 + \left(\frac{G''}{G'} \right)^2 \right]^{0.7} |_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (2)$$

여기에서 $\dot{\gamma}$ 와 ω 는 각각 전단속도와 진동수이고, η 는 점도, η^* 는 복소 점도이며, η' 와 η'' 는 η^* 의 실부와 허부를 나타낸다. ψ_1 은 제 1 법선 응력차 함수, $(\tau_{11} - \tau_{22})/\dot{\gamma}^2$ 이고, G' 와 G'' 는 저장 및 손실 탄성계수이다. Fig.3 에서 고전단속도 부분(전단속도 100 sec⁻¹ 이상)은 모세관 유변계를 사용하였다. 이러한 두 기기 간의 연관성은 Liang 과 White[10], Min 과 White 등 [11]에 의해서도 확인되었는데, 이는 모세관 또는 nozzle 의 크기에 비해 분산상의 크기가 상당히 작은 것으로부터 충분히 이해할 수 있다.

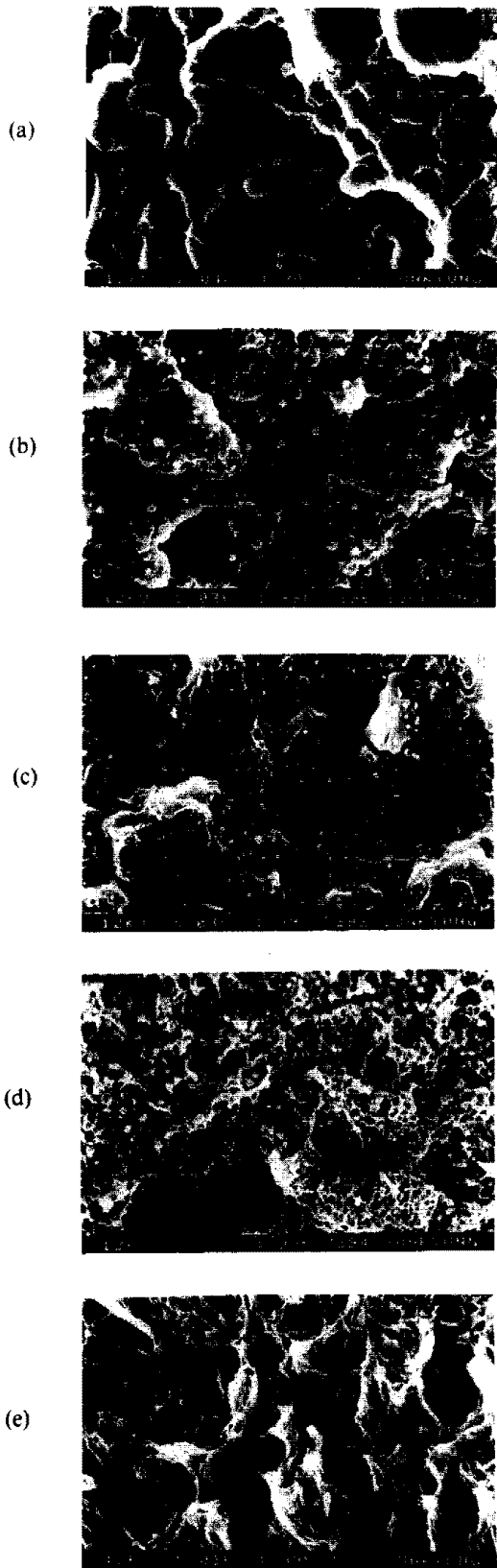


Fig. 1. SEM photomicrographs of extrudates of HDPE/PP blends.

(HDPE/PP) (a) 0/100 (b) 25/75 (c) 50/50 (d) 75/25 (e) 100/0

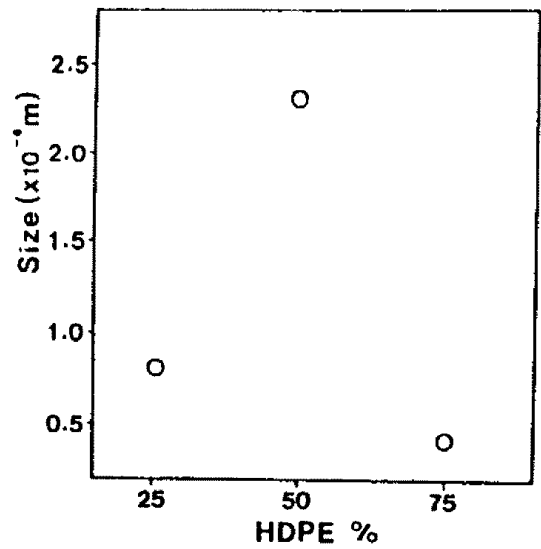


Fig. 2. Size of the discrete islands of HDPE/PP blends.

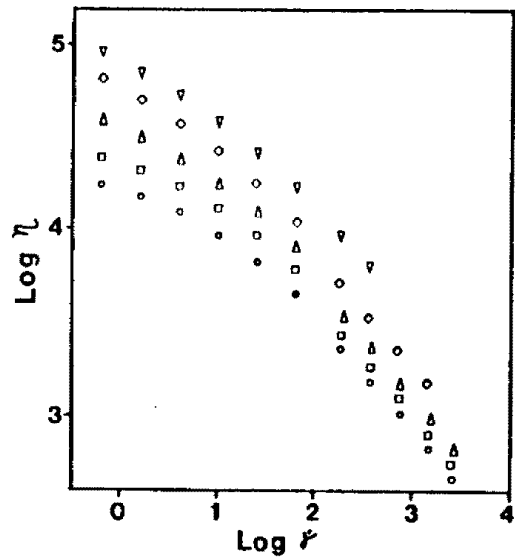


Fig. 3. Viscosity (η)-shear rate ($\dot{\gamma}$) relation of the extrudates of HDPE/PP blends.

○ : PP, □ : 25/75, △ : 50/50, ◇ : 75/25 ▽ : HDPE

폴리에틸렌이 폴리프로필렌보다 초기 전단속도 점도가 매우 큰 것으로 보아 상대적으로 높은 분자량을 가짐을 알 수 있다. 블렌드에서는 Lingaae-Jorgensen[7, 8]과 Valenza 등[9]의 논문에서와 같이 그 중간에 고르게 위치하였다.

Fig.4는 저장 탄성계수와 그로부터 계산된 제1법선 응력차 함수를 전단속도의 함수로 나타낸 것이다. 용융 탄성 역시 폴리에틸렌이 폴리프로필렌보다 크며, 블렌드에서도 HDPE 성분이 증가할수록 커짐을 알 수 있다.

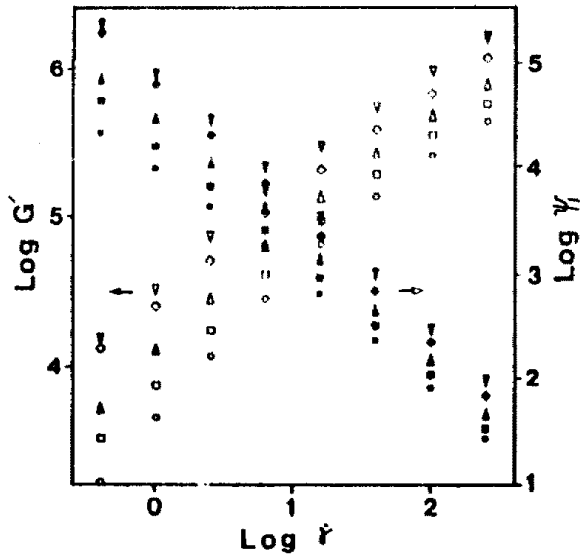


Fig. 4. Storage modulus (G') and Principal normal stress difference function (ψ_1) vs shear rate ($\dot{\gamma}$). Symbols are the same as in Fig. 3. (Filled symbols: $\text{Log } \psi_1$, empty symbols: $\text{Log } G'$)

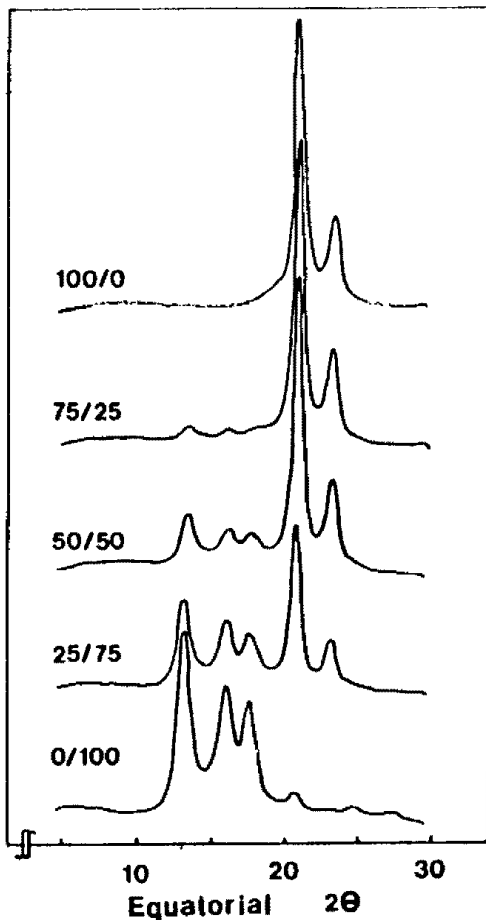


Fig. 5. Diffractometer scans for HDPE/PP blends.

2. 용융방사 섬유의 물리적 성질

Fig. 4은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 이의 블렌드의 용융방사 섬유의 물리적 성질에 대한 결과를 나타낸 것이다. 폴리에틸렌은 Min과 White 등[11]의 경우와 같은 회전 형태를 나타내었고, 폴리프로필렌은 Liang과 White[10]의 경우와 같았다. 이들에 의하면 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 결정구조는 각기 사방정계, 단사정계임을 알 수 있다. 폴리프로필렌의 특정 peak는 $13.8^\circ, 16.6^\circ$ 에서 나타나고 각기 (110), (040) 평면에 해당된다. $21.2^\circ, 23.6^\circ$ 는 폴리에틸렌의 것이며, 각기 (110), (200) 평면을 나타낸다. 블렌드에서는 이들 peak가 중첩되어 나타남을 알 수 있다.

Table 4와 5는 블렌드 내에서 폴리에틸렌과 폴리프로필렌이 갖는 결정배향을 연신시료(8배 연신)로부터 구한 것이다. 여기서 Hermans-Stein 배향계수(f_j)는 아래와 같다.

$$f_j = \frac{3\overline{\cos^2 \phi_j} - 1}{2} \quad (3)$$

여기서 ϕ_j 는 섬유축과 j-결정축 사이의 각이다. 보통 (100), (002) 평면을 나타내는 peak로부터 a, b 축 배향을 구하나, 폴리프로필렌의 경우 peak의 중첩으로 인하여 직접적으로 구할 수가 없으므로 Wilchinsky [10, 16, 17]의 방법을 이용하여야 한다. 즉 (040) 평면의 peak로부터 b 축 배향을 구하고 c 축 배향은 아래의 Wilchinsky의 공식,

$$\overline{\cos^2 \phi_c} = 1 - 1.099 \overline{\cos^2 \phi_{110}} - 0.901 \overline{\cos^2 \phi_{040}} \quad (4)$$

을 이용하여 구하면 된다. 여기에서 ϕ_{110}, ϕ_{040} 은 각기 (110), (040) 평면과 섬유축이 이루는 각을 나타낸다.

폴리에틸렌의 경우는 (200) 평면 peak로부터 a 축 배향 f_a 를 구할 수 있다. b 축 배향 f_b 는 아래의 Stein [11, 18]의 공식,

$$\overline{\cos^2 \phi_b} = \frac{\overline{\cos^2 \phi_{110}} - 0.308 \overline{\cos^2 \phi_{200}}}{0.692} \quad (5)$$

을 이용하여 구할 수 있다. 여기에서 ϕ_{110}, ϕ_{200} 은 각기 (110), (200) 평면과 섬유축이 이루는 각을 나타낸다. 나머지 한 축의 배향은 아래의 식,

$$f_a + f_b + f_c = 0 \quad (6)$$

에서 얻어진다. 단, 단사정계의 폴리프로필렌의 경우 a

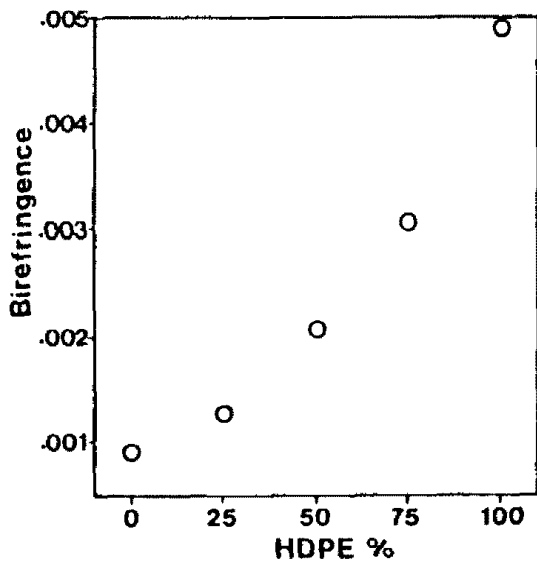


Fig. 6. Birefringence of the drawn HDPE/PP blend filaments. (draw ratio: 8)

축은 c 축에 대하여 99.3° 를 이루므로, 편의상 b, c 축에 수직인 가상의 축 a'를 생각하여 식 (6)를 이용하여 가상의 배향계수를 구하였다[17].

Table 4 와 5 를 비교하여 보면, 결정배향은 조성에 대하여 어떤 의존성을 갖지는 않으나, 블렌드 내에서 폴리에틸렌의 배향이 다소 크게 나타난 이유는 점도가 매우 큰 폴리에틸렌쪽이 더 큰 응력을 받아 신장된 사슬들의 완화를 막아 주었기 때문인 것으로 생각된다.

Fig.6은 연신섬유의 복굴절률을 폴리에틸렌 함량에 대하여 나타낸 것이다. 복굴절값은 폴리에틸렌이 폴리프로필렌보다 높으며, 블렌드 내에서는 그 함량이 증가함에 따라 단조로이 증가함을 알 수 있는데, 고르게 분포하는 분산상에 배향이 잘 전달되어 단조증가의 경향을 나타내는 것으로 보인다.

Fig.7는 연신섬유의 절단강도를, Fig.8은 그 초기 탄성률을 나타낸 것이다. 초기 탄성률은 폴리에틸렌 함량의 증가에 따라 단조증가하나 비상용성으로 인해 직선성에서 벗어난 거동을 나타낸다. 절단강도 역시 직선성에서 벗어난 거동을 나타내며, 폴리에틸렌 25%에서 최저를 나타내었다. Lovinger[3]도 진강도의 저하를 발표한 바 있는데, 이는 블렌드가 인장시험시 일찍 파괴되어 파괴시의 힘이 순수한 고분자보다 더 넓은 단면에 유지되기 때문에 나타난 현상이다. 복굴절은 결정, 비결정 영역의 전체 배향을 나타내는 값으로 물리적 성질과의 연관성이 매우 크다. 단일중합체의 경우 용융탄성성이 크면 배향의 완화가 커져서 작은 복굴절값을 가져

Table 4. Hermans-Stein orientation factors f_a , f_b and f_c for crystalline phase of HDPE in blends

HDPE %	Orientation factors		
	f_a	f_b	f_c
0	-	-	-
25	-0.473	-0.470	0.943
50	-0.485	-0.486	0.971
75	-0.483	-0.481	0.964
100	-0.475	-0.473	0.948

Table 5. Hermans-Stein orientation factors f_a , f_b and f_c for crystalline phase of PP in blends

HDPE %	Orientation factors		
	f_a	f_b	f_c
0	-0.477	-0.480	0.957
25	-0.457	-0.458	0.915
50	-0.472	-0.473	0.945
75	-0.473	-0.474	0.947
100	-	-	-

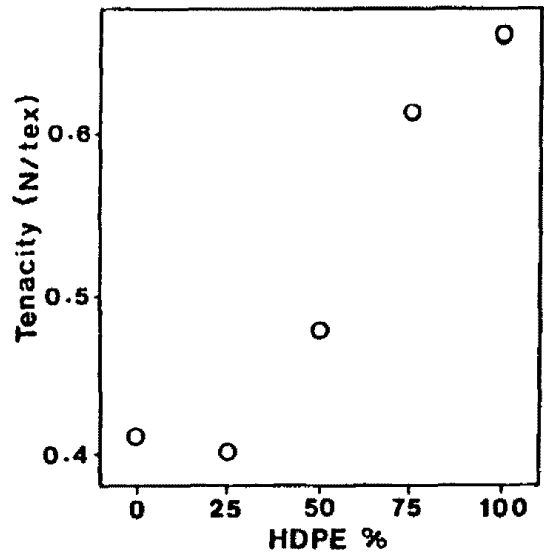


Fig. 7. Tenacity of the drawn HDPE/PP blend filaments.

야 하나, 블렌드 시료의 경우에는 두 구성원의 용점이 서로 다르므로 배향의 완화가 후에 생기는 응력에 의한 재배향은 용점이 낮은 폴리에틸렌이 폴리프로필렌에 비해 더 낮은 위치에서 고화가 됨으로 권취시 작용된 응력이 분자배향에 기여하는 시간이 길어져서 용융탄성성이라도 불구하고 좋은 분자배향을 나타낸 것으로 생각된다. 이러한 복굴절값의 결과는 곧 Fig.7의 초기 탄성률과 연결된다.

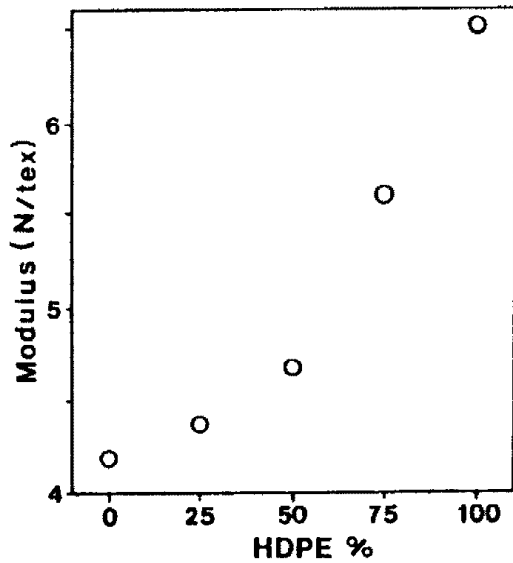


Fig. 8. Initial modulus of the drawn HDPE/PP blend filaments.

결 론

고밀도 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 210°C에서 용융 혼합하여 블렌드를 만들었다. 폴리에틸렌 25, 50%에서는 폴리프로필렌이, 75%에서는 폴리에틸렌이 연속상을 이루며, 분산상은 고르게 분포하였다. 점도와 용융 탄성은 폴리에틸렌이 모두 크며, 블렌드에서는 그 중간에 위치하였다.

그 용융방사 섬유의 결정배향은 폴리프로필렌과 폴리에틸렌이 유사하였으나, 블렌드 내에서는 폴리에틸렌이 다소 큰 값을 나타내었다. 제 1 범선 응력차는 폴리에틸렌 함량에 따라 증가하며, 복굴절률과 초기 탄성률도 증가하는 경향을 보였으며, 절단강도는 직선성에서 벗어나는 거동을 나타내었다.

REFERENCES

1. R.E. Robertson and D.R. Paul, Stress-strain behavior of polyolefin blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 579-2595 (1973).
2. O.F. Noel and J.F. Carley, Properties of polypropylene-Polyethylene blends, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 117-126 (1975)
3. A.J. Lovinger and M.L. Williams, Tensile properties and morphology of blends of polyethylene and

- polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1703-1713 (1980).
4. D.W. Bartlett, J.W. Barlow and D.R. Paul, Mechanical properties of blends containing HDPE and PP, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2351-2360 (1982).
5. A. Plochocki, On the rheology of molten binary blends of polyolefins. X. Homogeneity and high shear melt flow of polypropylene-polyethylene blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 987-1008 (1972).
6. A. Plochocki, "Polymer Blends," ed. by D.R. Paul, S. Newman, Vol. II, Academic, New York, 1978, Chap. 21.
7. N. Alle and J. Lyngaae-Jorgensen, Polypropylene and Polyethylene blends. I. Flow behavior in capillaries, *Rheol. Acta*, **19**, 94-103 (1980).
8. N. Alle and J. Lyngaae-Jorgensen, Polypropylene-polyethylene blends II. The relationship between rheology and morphology in capillary flow, *Rheol. Acta*, **19**, 104-110 (1980).
9. A. Valenza, F.P. La Mantia and D. Acierno, Rheological characteristics of blends of isotactic polypropylene with high density polyethylene, *Eur. Polym. J.*, **20**, 727-731 (1984).
10. B. Liang, J.L. White and J.E. Spruiell, Polypropylene/Nylon 6 blends: Phase distribution morphology, rheological measurements, and structural development in melt spinning, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2011-2032 (1983).
11. K. Min, J.L. White and J.F. Fellers, High density polyethylene/polystyrene blends: phase distribution morphology, rheological Measurements, extrusion, and melt spinning behavior, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2117-2142 (1984).
12. B.L. Deopura and S. Kadam, A study on blends of different molecular weights of polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2145-2155 (1986).
13. W.P. Cox and E.H. Merz, Correlation of dynamic and steady flow properties, *J. Polym. Sci.*, **28**, 619-622 (1958).
14. H.M. Laun, Prediction of elastic strains of polymer melts in shear and elongation, *J. Rheol.*, **30**, 459-501 (1986).
15. R.B. Bird, R.C. Armstrong and O. Hassager, "Dynamics of polymeric liquids" J. Wiley & Sons, New York, 1987, Chap. 3.
16. Z.W. Wilchinsky, Measurement of orientation in polypropylene film, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1969-1972 (1960).
17. H.P. Nadella, H.M. Henson, J.E. Spruiell and J.L.

- White, Melt spinning of isotactic polypropylene: structure development and relationship to mechanical properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3003-3022 (1977).
18. R.S. Stein, The X-ray diffraction, birefringence, and infrared dichroism of stretched polyethylene. II. Generalized. uniaxial crystal orientation, *J. Polym. Sci.*, **31**, 327-334 (1958).