

Pentanediol unit로 개질된 PET의 결정화 거동

이선희 · 심미자 · 김상욱
서울시립대학교 화학공학과

Crystallization Behavior of PET Modified by Pentanediol units

Sun-Hee Lee, Mi-Ja Shim, Sang-Wook Kim
Dept. of Chemical Engineering, Seoul City University

초 록 PET(polyethylene terephthalate)는 섬유 및 다방면의 응용분야에 사용되는 상업용 고분자로 알려져 있다. 본 논문에서는 PET를 개질하기 위해 pentanediol의 이성질체인 1,5-pentanediol(1,5-PD)과 neopentyl glycol(NPG)를 제3 monomer로 도입시켰다. NPG를 도입시킨 경우에는 결정화 속도가 감소하고, 1,5-PD로 개질된 PET는 1,5-PD가 약 10mol% 첨가될 때까지 결정화 속도가 서서히 증가하였다. 이러한 결과는 NPG의 branch된 methyl기가 고분자 사슬에 표면으로 확산되면서 결정화하는 것을 방해하기 때문이다.

Abstract Polyethylene terephthalate(PET) is a well known commercial polymer widely available as fibre and as a major polymer with diverse applications.

In this experiment, for the modification of PET, the pentanediol isomers, 1,5-pentanediol(1,5-PD) and neopentyl glycol(NPG), were introduced as third monomers. Crystallization rate decreased by the added NPG of PET modified by NPG units.

In the case of PET modified by 1,5-PD, crystallization rate had been slightly increased at all temperatures until the 1,5-PD was added about 10 mol%. The decreased crystallization rate is thought to be due to branched from methyl group of neopentyl, which greatly retards the crystallization by growing onto the crystal surface of the diffused polymer chain.

1. 서 론

PET(Polyethylene terephthalate)는 섬유로서의 공업화를 시작으로 PET의 합성방법 분자구조, 물성 및 그 응용분야 등 다방면에 걸쳐 많은 연구결과들이 보고되어 있고^{1,2,3)}, 현재 섬유, Film 및 성형재료 전 분야에서 세계 주요 합성수지 요구량의 약 45%를 차지하고 있다⁴⁾.

PET의 합성방법은 상업용 PET섬유의 제조방법 중 하나의 단계에 불과하다. 용융된 fibre는 방사되고 drawing과 texturizing 등을 수반하여 solid 상태로 전환된다. 따라서 유동학적 및 기계적 물성과 공정에 대해서도 많은 연구를 필요로 하고 있다. PET는 용점이 높고, 기계적 및 화학적 성질이 우수하나, 선형 구조를 갖는 고결정성 고분자 물질이기 때문

에 고화시 체적변화, 성형품의 수축변형, 휘어짐 및 균열 등의 문제점들을 가지고 있다. 이러한 단점들을 해결하는 방법으로 PET의 개질에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. Ugbolve와 Ekpenyon⁵⁾등은 PET filament를 N, N-dimethyl formamide(DMF)와 acetonitrile용제로 전처리 함으로써 tensile strength와 initial modulus를 낮추고, DMF의 전처리 결과 염색성과 기계적 물성이 향상되었다고 보고하고, Shingankuli⁶⁾등은 PET와 polyphenylene sulfide(PPS)를 blend하였을 때 PPS의 양이 증가할수록 PET의 결정화 온도가 증가하고 결정화 속도도 빨라진다고 보고했다. Rao와 Dweltz⁷⁾은 PET의 분자량의 변화에 따라 결정화 속도가 달라진다고 하였으며, Jabarin^{8,9)}은 PET의 분자량과 사용한 촉매에 따른 결정화 속도에 관하여 연구하였다. 위와

같이 제조된 PET를 사용하여 개질시키거나 그 특성에 대한 연구가 있는 반면에, 제조과정에서의 개질방법과 반응메카니즘 및 반응속도에 대한 연구도 많이 있다. Negi¹⁰⁾ 등은 PET제도시 1,6-hexanediol을 초기 monomer로 사용하여 1,6-hexanediol과 ethylene glycol의 몰비를 변화시킨 결과 흡습성과 염색성이 향상된다고 보고하고, Gilding¹¹⁾ 등은 PEG (polyethylene glycol)를 PET와 공중합시킨 결과, 강도는 감소하지만 탄성은 좋아지고 PEG의 분자량이 400이상인 경우에는 soft segment인 PEG 부분에서 결정화가 일어나 Young's modulus가 높아지고 탄성회복율이 저하된다고 보고하고, T.O.Ahn¹²⁾ 등은 PEG와 1,3-butanediol등이 제3의 monomer로 사용하여 개질된 PET의 경우 그 양이 증가할수록 결정성이 감소된다고 보고하였다. 이 외에도 Charch¹³⁾, Coleman¹⁴⁾ 등에 의하여 제3의 monomer로서 분자량이 큰 diol을 사용하면 기본물성을 어느정도 유지하면서 PET의 문제점들을 보강할 수 있다고 했다. 그 밖의 PET의 주사슬내에 제3성분의 monomer로써 polyethylene glycol¹⁵⁾, butanediol¹⁶⁾, propanediol²⁴⁾ 등을 공중합시킴으로서 물성이 다소 향상된 연구결과들이 보고되고 있다. 이와 같이 linear한 구조를 갖는 monomer에 대해서는 많은 연구가 진행되고 있으나, branch를 가지고 있는 diol을 PET내에 공중합한 그 구조와 물성에 관한 연구는 아직 미비하다.

따라서 본 연구는 제3성분의 monomer로써 1,5-pentanediol과 그의 이성질체인 neopentyl glycol, 각각을 ethylene glycol에 대한 몰비를 변화시켜가면서 copolymer를 합성하고 이 copolymer의 공중합조성에 따른 결정화거동을 DSC를 이용하여 고찰하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

1. Copolyester의 합성

copolyester를 합성하기 위하여 acid성분으로는 terephthalic acid(TPA : MIZUSHIMA AROMA. Co.) 특급시약을 50°C 진공하에서 calcium chloride(for drying)로 48시간 동안 수분을 제거한 후 사용하였고, ethylene glycol(EG : JANSSEN CHEMICA)을 황산나트륨으로 수분을 제거한 후 진공증류하여 사용하였

다. 제3의 monomer로 사용되는 1,5-pentanediol(1,5-PD : ALDRICH CHEMICA)은 특급시약으로 그대로 사용하였으며, neopentyl glycol(NPG : ALDRICH CHEMICA)은 특급시약을 진공 oven내에서 calcium chloride로 수분을 제거한 후 사용하였다. 중합방법은 전 논문²⁶⁾과 같은 방법으로 하였다.

2. Copolyester의 분석

2-1 용액점도 측정

phenol과 1,1,2,2-tetrachloroethane을 60/40.(v/v)의 비율로 혼합하여 0.3-0.6g/dl의 농도로 시료를 제조한 후 ubbelohde viscometer를 이용하여 25.0±0.05°C의 항온조 내에서 5분간 유지시킨 후 viscosity를 측정하였다.

2-2 NMR분석

copolyester내에 NPG와 1,5-PD의 존재여부를 확인하기 위하여 Bruker사의 H-NMR 100-NHZ를 이용하여 핵자기공명 spectra를 얻었다.

2-3 FT-IR분석

시료를 녹는점보다 20°C 높은 온도에서 완전히 용융시킨 후 15분간 유지하였다가 액체질소내에서 급냉시켜 비결정성 상태로 만든 후 KBr을 사용하여 0.1mm의 두께로 film을 만든 후 Bio-Rad사의 FT-IR 15180을 이용하여 적외선 분광 spectrum을 얻었다.

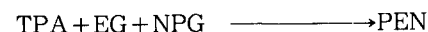
2-4. 결정화 거동

copolyester의 구조에 따른 열적 성질의 차이로부터 결정화 거동을 살펴보기 위하여 시료를 280°C에서 15분간 용융시킨 후 액체질소 내에서 급냉시켜 비결정성 시료를 만든 후 5.00±0.01mg을 채취하여 일본 SEIKO사의 DSC 200을 이용하여 유리전도 온도(Tg), 녹는점(Tm) 및 결정화 온도를 측정하고 이로부터 결정화 거동에 관하여 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

1. copolyester의 분석

TPA와 EG이외의 제3 monomer로 1,5-PD와 그의 이성질체인 NPG를 사용하여 아래의 copolyester를 얻었다.



1-1 NMR분석

Copolyester내의 결합된 diol인 1,5-PD와 그

의 이성질체인 NPG의 존재를 확인하기 위하여 homopolymer인 PET와 함께 NMR spectra를 얻었다. PET의 경우에는 4.7ppm에서 EG의 $-\text{CH}_2-$ proton peak가 나타나고 8.1ppm에서는 TPA의 특성 peak인 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ proton peak가 나타나며 1.2ppm에서 NPG의 $-\text{CH}_3$ proton peak가 나타남을 볼 수 있으며 PET 내에 1,5-PD를 도입시킨 경우 1.4-2.1ppm에서 broad하게 $-(\text{CH}_2)_3-$ proton peak가 나타나고 4.4ppm에서 1,5-PD의 $-\text{CH}_2-$ proton peak를 나타내고 있다²⁶⁾.

위의 사항으로부터 PET의 주사슬 내에 NPG와 1,5-PD가 공중합되어 있음을 확인할 수 있다. 각각의 특성 peak로부터 8.1ppm의 aromatic proton peak의 적분값의 비율로 나타냄으로서 copolymer의 조성을 파악하였고, 그 결과 제3 monomer의 비율이 높을수록

NPG와 1,5-PD의 특성 peak가 다른 일정비율의 proton peak에 비해서 증가함을 알 수 있다. Table 1은 NMR을 통하여 얻은 copolymer의 조성을 표시한 것이다. 초기 feed의 조성을 전체 glycol에 대해서 NPG와 1,5-PD의 량을 각각 5.0, 7.5, 10, 15, 20, 30mol%로 변화시켜 가면서 중합하였고, 그 결과 약간의 차이는 있으나 비슷한 조성을 가지고 있음을 알 수 있고, 다만 부산물인 diethylene glycol(DEG)의 함량이 전체 glycol에 대해서 1-2mol%를 차지하므로 이 정도의 수준이면 일반적인 용융 중합법으로써 적절하게 중합이 이루어졌다고 판단할 수 있다. 각각의 reduced specific viscosity는 0.59-0.65g/dl정도이며 일반 범용의 resin으로서는 적합한 viscosity이다.

Table 1. Composition of Copolyester(mol%)

Sample	Feed Composition		Copolymer Composition*			Viscosity at 25°C $\eta_{sp}/C(\text{g/dl})$
	E G	N P G	E G	N P G	D E G	
PEN 1	95.0	5.0	92.1	6.0	1.9	0.596
PEN 2	92.5	7.5	88.8	9.1	2.1	0.587
PEN 3	90.0	10.0	86.6	10.7	2.7	0.613
PEN 4	85.0	15.0	80.6	17.5	1.9	0.591
PEN 5	80.0	20.0	75.0	24.5	0.5	0.061
PEN 6	70.0	30.0	69.6	28.9	1.5	0.613

Sample	Feed Composition		Copolymer Composition*			Viscosity at 25°C $\eta_{sp}/C(\text{g/dl})$
	E G	1,5-PD	E G	1,5-PD	D E G	
PEP 1	95.0	5.0	92.3	6.3	1.4	0.631
PEP 2	92.5	7.5	87.8	10.8	1.4	0.578
PEP 3	90.0	10.0	86.0	12.4	1.6	0.605
PEP 4	85.0	15.0	80.5	17.9	1.6	0.596
PEP 5	80.0	20.0	76.9	21.0	2.1	0.581
PEP 6	70.0	30.0	73.2	25.7	1.1	0.612

*From NMR spectrum

2. Copolyester의 결정화 거동(Dynamic Crystallization Behavior)

2-1. 저온 결정화 온도; T_{cc}

시료를 280°C에서 15분동안 용융시킨 후 액체질소 내에서 급냉시켜 얻은 비결정성 폴리머 PEN과 PEP를 5°C/min으로 승온시켰을

때 나타나는 발열피크의 최고점을 저온 결정화 온도, T_{cc} 라 하고 제3 monomer의 함량변화에 따른 T_{cc} 의 변화를 Fig. 1에 도시하였다. Fig. 1에서 보면 PEN의 경우 NPG의 mol%가 증가할수록 저온 결정화 온도, T_{cc} 가 증가하고 PEP의 경우에는 1,5-PD가 약 15-20mol%

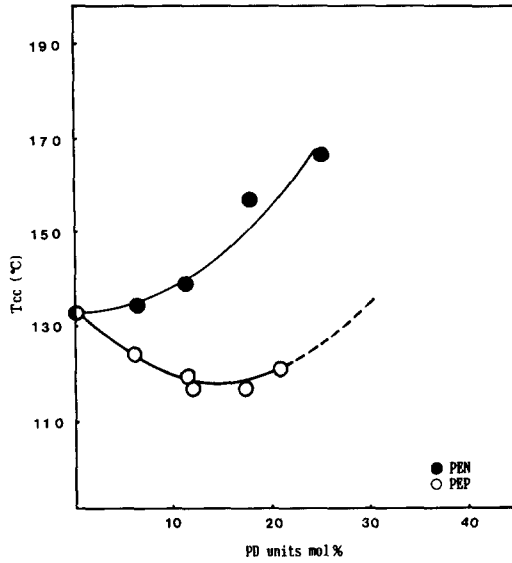


Fig. 1. The effect of PD unit on the cold crystallization temperature of copolyester.

까지는 감소하다가 다시 증가한다. 이러한 변화는 NPG의 경우에 symmetrical하게 -CH₃기가 branch되므로 steric hindrance에 의하여 결정화 속도가 감소하고 1,5-PD의 경우 linear한 구조에 의하여 copolyester의 flexibility를 증가시켜 결정화 속도가 초기에는 증가하나 양이 증가할수록 1,5-PD의 chain길이가 EG에 비하여 길므로 결정화에 참여하지 못함으로써 결정화 속도가 느려진다.

폴리머의 결정화에 대한 동력학적 이론으로부터 결정화 거동을 살펴보면 결정의 성장속도 G는 다음의 (1)식으로 나타낼 수 있다¹⁸⁾.

$$G = G_0 \exp\left[\frac{-\Delta F^*}{RT}\right] - \left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (1)$$

여기서, G = 고분자 결정의 성장속도(The growth rate of the nucleation)

G₀ = copolyester의 종류의 의해 결정되는 온도와 무관한 상수(a constant)

ΔF* = polymer chain이 성장하고 있는 결정표면으로 확산 이동하는데 필요한 활성화 에너지(The free energies of the activation of the transition liquid nucleus)

ΔG* = 임계크기의 결정핵이 형성되는데 소요되는 결정화 에너지(The free energies of the nucleus of critical dimensions)

R = 기체상수

이다. ΔF*는 Williams-Landell-Ferry¹⁹⁾의 실험식에 의하여 다음의 (2)식으로 표현할 수 있고,

$$\Delta F^* = C_1 T_c / (C_2 + T_c - T_g) \quad (2)$$

여기서 T_g는 유리전이온도, T_c는 결정화온도이고 C₁과 C₂는 온도와 무관하고 Magill^{20, 21)}에 의하여 각각 4.12Kcal/mol, 51.6Kcal/mol의 값을 갖는다. 또한 ΔG*는 다음의 (3)식으로 표현할 수 있다.

$$\Delta G^* = 4b_0 \sigma_e \sigma_u / \Delta f_u$$

여기서 Δf_u는 고분자 사슬의 반복단위 분자당 자유 녹음열(the energy of fusion or chain repeating unit of an infinite molecular weight chain)은 (T_m - T_c)/T_m항으로 표현되고, σ_e는 사슬과 평행한 방향의 결정표면의 단위 면적당 자유에너지이고, σ_e는 사슬의 수직방향의 결정표면의 반복단위 면적당 자유에너지이다. b₀는 두 fold plane사이의 거리이고 PET의 경우 10.75 Å의 값을 갖는다²²⁾. 위의 결정의 성장속도 관계식으로부터 T_g부근에서 결정화하는 경우 T_m - T_{cc}가 크므로 (1)식의 ΔG*의 값이 작아진다. 따라서 결정화 속도에 그다지 큰 인자가 되지 못하는 반면 T_{cc} - T_g가 작아지므로 ΔF*가 결정화 속도에 큰 인자가 됨을 알 수 있다²³⁾.

Fig. 2는 두 monomer의 함량이 변화할 때 각각의 T_{cc} - T_g의 변화 양상을 나타내고 있다. PEN은 NPG의 양이 증가할수록 branch T_{cc} - T_g가 크게 직선상으로 증가하고, PEP는 1,5-PD의 양이 증가할수록 T_{cc} - T_g의 값이 감소하다가 10mol% 이상에서는 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 PNG의 양이 많아질수록 된 methyl기에 의하여 chain의 flexibility가 크게 감소하고, 결정표면으로 확산 이동한 polymer chain이 결정형태로의 재배열이 어려워져 G₀(고분자 chain의 확산이동과 기핵 형성 이외에 고분자 구조가 결정화

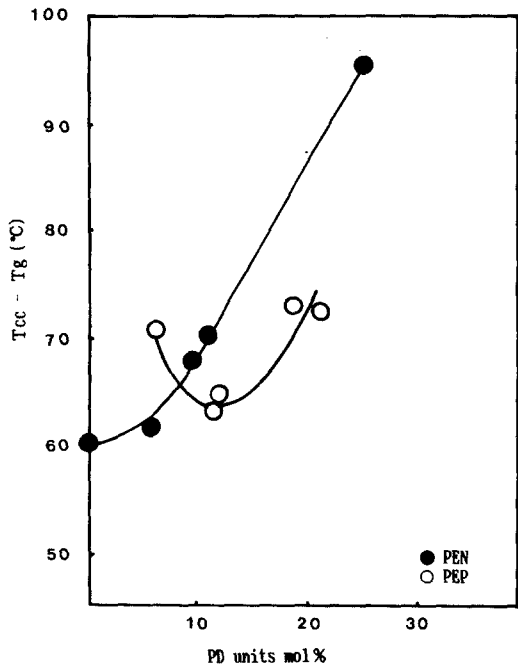


Fig. 2. The effect of PD unit on the T_{cc} - T_g value of copolyester.

에 미치는 영향으로 온도에 무관함)가 크게 감소한 결과이고, 1,5-PD는 초기 flexible chain의 도입에 의하여 polymer의 chain이 좀더 유연해지고 그 양이 증가할수록 EG에 비해 diol의 길이가 길어서 결정화에 참여하지 못하기 때문에 NPG와 같은 현상이 생긴다.

2-2. Melt crystallization temperature; T_{mc}
 녹는점 부근에서 충분히 용융시킨 후 일정한 속도로 냉각시킬 때 발생하는 발열피크 T_{mc} 를 Fig. 3에 그 값들을 도시하였다. 이 그림에서 PEN은 NPG의 mol%의 증가에 따라 T_{mc} 가 직선상을 나타내며 낮은 값을 갖지만, 1,5-PD는 10-15mol%까지는 증가하는 것을 나타내다가 그 다음부터는 감소한다. 즉 결정화 속도가 빨라지다가 일정 mol%부터는 다시 느려지게 된다. Fig. 4는 부근에서 결정화하는 경우 T_m - T_{mc} 의 값을 도시한 것이다. 이 그림에서 보면 앞의 결과들과 마찬가지로 함량이 증가할수록 T_m - T_c 가 증가한다. 즉 결정화 속도가 느려지고 1,5-PD는 초기 T_m - T_{mc} 가 감소하다가 다시 증가함으로써 소량의 1,5-PD의 도입은 PET의 결정화 속도를 빨리하는

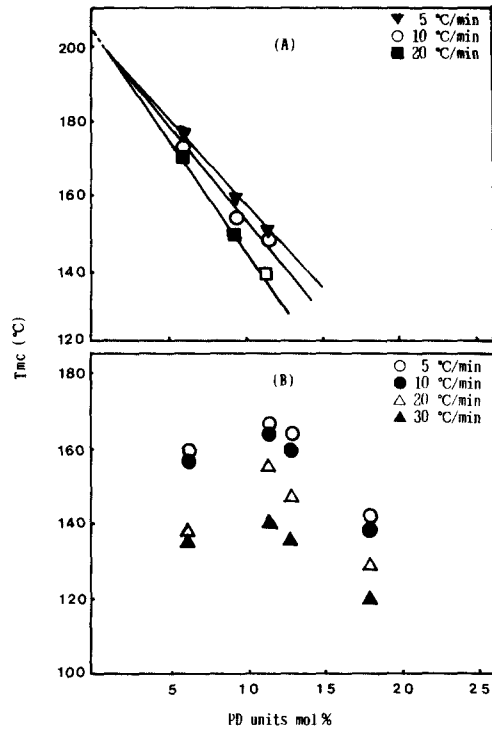


Fig. 3. The effect of PD unit on the T_{mc} of copolyester. (A); PEN, (B); PEP

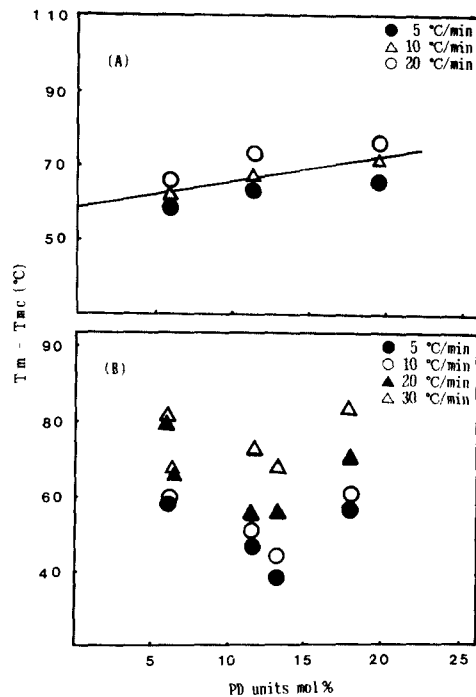


Fig. 4. The effect of PD unit the T_m - T_{mc} value of copolyester. (A); PEN, (B); PEP

데 보조역할을 하지만 그 양이 증가할수록 결정화에 참여하지 못하는 부분이 많기 때문에 결정화 속도가 느려진다는 것을 알 수 있다.

비등은 결정화 거동을 살펴보기 위하여 280°C에서 15분간 유지하면서 충분히 용융시킨 후 DSC내에서 cooling rate를 5, 10, 20, 30°C/min으로 변화시키면서 결정화 하였다. Fig. 5는 각각의 cooling rate에 따른 DSC 측정결과를 한 곳에 도시한 것이다. cooling rate가 증가할수록 결정화할 때 나타나는 발열 peak가 낮은 온도쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. Fig. 6은 각 시료에 대해서 cooling rate의 변화에 따른 결정화 온도를 표시한 것이다. 이 그림에서도 마찬가지로 냉각속도가 빠를수록 결정화 온도가 낮은 쪽으로 이동함을 알 수 있다.

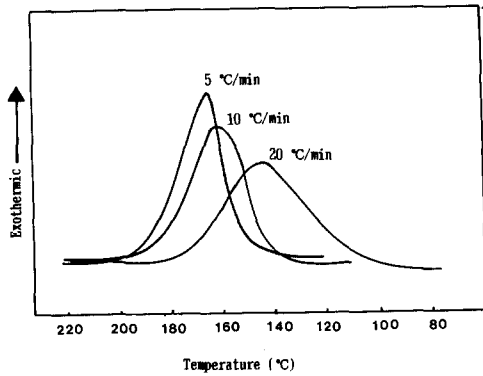


Fig. 5. Exothermic crystallization of copolyester (PEP 2) at various cooling rates.

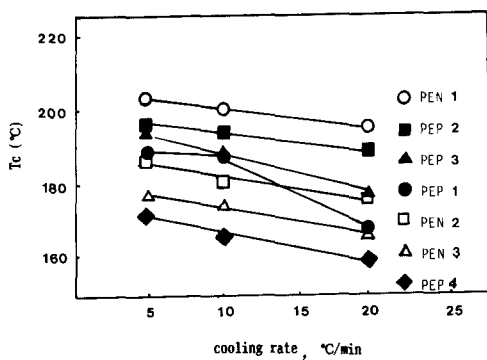


Fig. 6. Crystallization temperature of copolyester at various cooling rates.

2-3 FT-IR 분석

지금까지의 결정화 거동에 대한 결과를 뒷받침 하기 위하여 280°C에서 15분간 충분히 용융시킨 후 150°C에서 거의 1시간 유지시켜 결정화 한 후 KBr과 함께 plate상으로 만들어 FT-IR(Bio-Rad사) spectrum을 얻었다. Fig. 7과 Fig. 8은 각각 PEN와 PEP의 제3 monomer의 함량에 따른 IR spectra를 비교한 것이다.

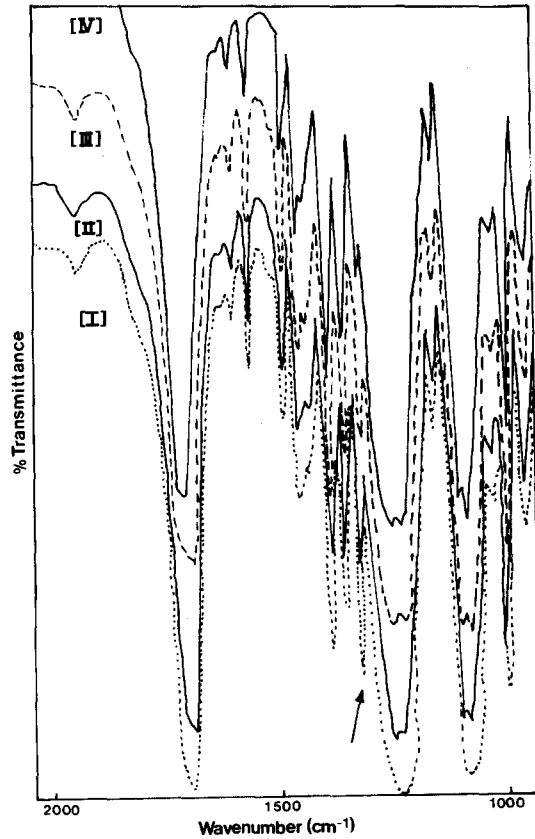


Fig. 7. Infrared spectra of copolyester. (I)PET, (II)PEN 1, (III)PEP 3, (IV)PEN 5

Fig. 7에서 보면 NPG 함유량이 증가함에 따라 1342cm⁻¹와 1128cm⁻¹에서 peak가 줄어들어 비결정 상태로 됨을 알 수 있고, 1,5-PD의 경우 약 9mol%가 함유되어 있을때 최고의 intensity를 나타내고 12mol%와 5mol%와는 비슷한 정도를 보이며, 30mol%에서는 특성 peak를 찾아볼 수 없다.

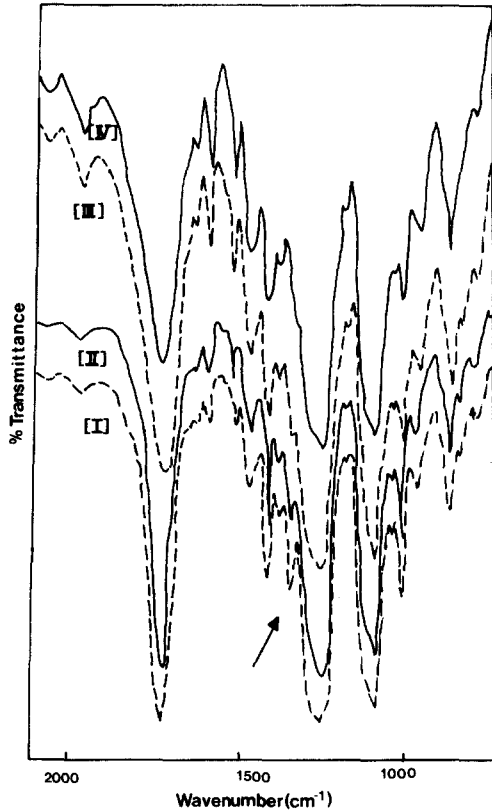


Fig. 8. Infrared spectra of copolyester.
(I)PET, (II)PEP 2, (III)PEP 1, (IV)PEP 5

3. 결정화도(Degree of Crystallinity)

Dynamic Crystallization에 대한 식을 다음의 (4)식으로 나타내고 결정화도를 측정하였다.

$$X = \frac{\Delta H_c}{\Delta H^0} \quad (4)$$

여기서 ΔH_c 는 결정화된 결정의 측정된 열량(the measured heat of crystallization)이고, ΔH^0 는 PET가 100% 결정화 되었을 때의 열량으로 문헌에 의하면 20.2cal/g이다²⁴⁾. 위 (4)식으로부터 얻어진 값을 Fig. 9에 도시하였다. Fig. 9에서 보면 1,5-PD의 양이 증가할수록 결정화도가 증가하다가 1,5-PD의 함량이 10mol% 정도를 기준으로 다시 감소하기 시작한다. 이러한 결과는 초기 결정화 속도가 빨라짐에 따라 결정화도 증가하지만 양이 증가할수록 결정화에 참여하지 못하는 diol의 양이 많아지기 때문이라고 판단된다.

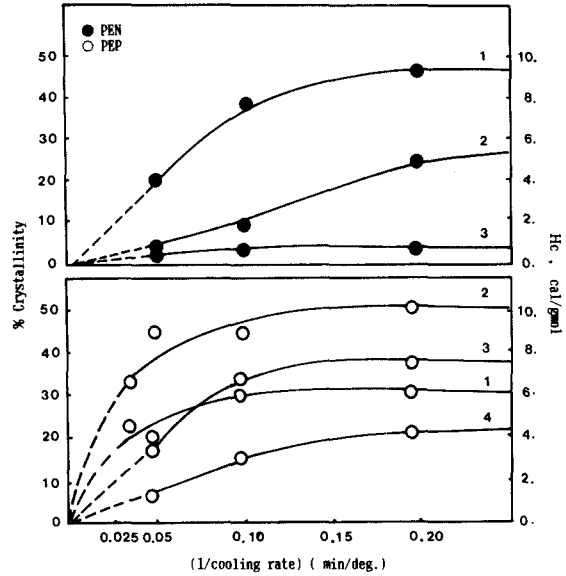


Fig. 9. Percent crystallization and heat of crystallization as a function of cooling rate for various copolyester samples.
% crystallization = $\Delta H_c/H$, ($\Delta H = 20.2\text{cal/g}$)

4. Kinetics of dynamic crystallization

고분자의 결정화 속도식은 Avrami equation²⁵⁾에 의하여 표현될 수 있고 이를 다시 Ozawa²⁵⁾에 의하여 비등온 결정화에 관한 식

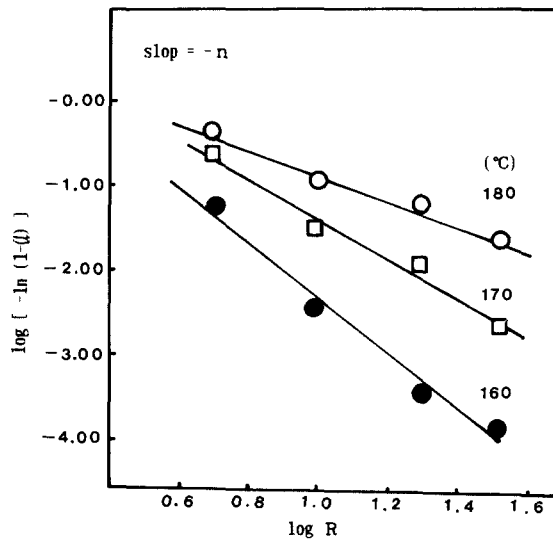


Fig. 10 Avrami plot of dynamic crystallization of copolymer (PEP 2).

으로 확장시켜 수정한 식이 다음의 (5)식이다.

$$1-\alpha(T) = e^{-k(T)/R^n} \quad (5)$$

여기서 $\alpha(T)$ 는 일정온도 T에서 결정화된 물질의 분율이고, $k(T)$ 는 속도, R은 냉각속도, n은 결정화메카니즘에서의 Avrami exponent이다.

이 식을 냉각속도의 변화에 따른 결정화 과정으로 살펴보면 다음의 (6)식으로 표현되고,

$$\log[-\ln(1-\alpha)] = \log k - n \log R \quad (6)$$

주어진 온도에서 $\log[-\ln(1-\alpha)]$ 대 $\log R$ 를 plot하면, Fig.10과 같이 기울기가 (-n)이고 절편이 $\log K$ 인 직선을 얻는다. Fig. 10으로부터 얻은 n의 값을 Table. 2에 표시하였다.

Table 2. n values of copolyester.

Copolyester	Temperature (°C)			
	190	180	170	160
PEN 1	2.56	2.78	2.39	2.41
PEN 2	—	2.41	2.18	2.06
PEN 3	—	—	1.78	1.34
PEP 1	2.78	2.69	2.59	2.85
PEP 2	—	2.15	2.34	2.08
PEP 3	—	2.53	2.51	2.30
PEP 4	—	—	2.01	1.79

위 표로부터 공중합체의 PD함량이 증가할 때 n의 값이 1에 가까워지는 것은 폴리머가 비결정 상태가 된다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

이상과 같이 고찰한 pentanediol unit로 개질된 PET의 결정화 거동은 다음과 같다.

제3 diol의 chain이 1inear한 경우 polymer chain의 flexibility가 증가하여 ΔF^* 가 감소하여 결정화 속도를 증가시켜 준다. 제3의 monomer의 치환에 의하여 T_{mc} 가 증가하는 경우 $T_m - T_{mc}$ 가 감소하여 ΔG^* 가 증가하므로 기핵 형성이 어려워 결정화가 크게 지연된다. 또한 수정된 avrami equation을 dynamic crystallization kinetics에 적용한 결과, 직선을 나타냈으며 Avrami exponent, n의 값은 제3의

diol이 치환된 경우 그 양이 증가할수록 적은 값을 나타낸다.

참 고 문 헌

1. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *Chemical Engineering Sci.*, 41, 9, 2197 (1986)
2. C. J. Heffelfinger and K. L. Knox 'The Science and Technology of polymer Films' (Edited by Sweeting, O. J.), II, Wiley, New York, 587-639(1971)
3. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, 'Developments in Plastic Technology-2' Chap. I, Elsevier applied Science London, 1-42 (1985)
4. Lufkin, P., *Textile Month*, February 23-24 (1981)
5. S. C. O. Ugbolve and O. E. Ekpenyon, *J. Appl. Polym. Sci.*, 36, 1627(1988)
6. V. L. Shingankuli, J. P. Jog and V. M. nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, 36, 335 (1988)
7. M. V. S. Rao and N.E. Dweltz, *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 1239(1986)
8. S.A.Jabarin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 85 (1987)
9. S. A. Jabarin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 97 (1987)
10. Y. S. Negi, V. Choudhary, I. K. Varma and D. S. Varma, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 2291 (1983)
11. D. K. Gilding and A. M. Reed, *Polymer*, 20, 1454(1979)
12. T. O. Ahn, D. H. Lee, H. M. Park and B. S. Park, *Polymer(Korea)* 11(5), 438(1987)
13. W. H. Charch and J. C. Shivers, *Text. Res. J.*, 29, 536(1959)
14. O. Coleman, *J. Polym. Sci.*, 14, 15(1954)
15. T. O.Ahn, T. W. Cho and S. W. Lee, *Polymer(Korea)*, 8(6), 415(1984)
16. T. O. Ahn, T. W. Hwang, J. H. Kim, H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, 11, 4(1987)
17. T. O. Ahn, J. H. Kim and H. M. Jeong, *Journal of the Korean Chemical Society*, 32(3), 276(1988)

18. L. Mandelkern, N. L. Idain and H. Kim, J. Polym. Sci., A-2, 165(1968)
19. M. L. Williams, R. F. Landell and J. D. Ferry, J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc., 77, 3701(1955)
20. J. H. Magill, J. Appl. Phys., 35, 3249 (1964)
21. J. H. Magill, J. Polym. Sci., A-2, 89(1967)
22. Ph. H. Geil, Polymer Single Crystals, Wiley and Sons, N. Y.(1963)
23. V. G. Baranov, A. V. Kenarov and T. I. Nolkov, J. Polymer Sci., part C, 30, 271-282(1970)
24. A. Miyagi and B. Wunderlich, J. Polym. Sci. Phys. Ed., 1, 2085(1972)
25. T. Ozawa, Polymer, 12, 150(1971)
26. S. H. Lee, M. J. Shim, S. W. Kim J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, in press (1992)