

고분자 Film의 가공기술

김 용 원 · 강 호 종

서 론

고분자 필름은 포장재료와 인조종이, 오디오테이프 등과 같이 비 포장재료로 크게 나누어지며 사용된 고분자와 가공방법 그리고 그 물성에 따라 사용 용도가 다양하다. 세계적으로 사용되는 고분자 필름의 양은 89년 통계로 1억톤을 넘고 있으며 이는 지속적

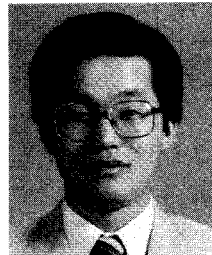
으로 신장되는 추세이다(Table 1). 특히 특수 엔지니어링 플라스틱을 이용한 필름의 신장추세는 괄목할만 하다.

필름은 두께에 따라서 sheet와 구분되어지며 일반적으로 250 μm 이하를 통칭하며 sheet에 비하여 두께가 얇으므로 상대적으로 유연성을 갖는다. 최초의 상업적 고분자 필름으로는 cellulose nitrate를 들 수 있고 1950년대 polyethylene, polypropylene, polystyrene, PVC, polyethylene terephthalate, poly-

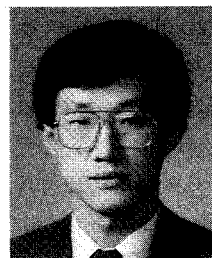
Table 1. Volume Estimate of Polymeric Films Demand

세계 시장		(단위 : 10 ⁴ ton)		
지 역	'89 실적	'94 예측	년평균신장율 '89-'94	
Western Europe	4,310	5,040	3.2 %	
USA	3,700	4,400	3.6 %	
Japan	1,470	1,810	4.2 %	
Others	590	640	1.5 %	
Total	10,070	11,890	3.4 %	

국내 시장		(단위 : 10 ⁴ ton)			
종 류	'87생산량	'88생산량	'89생산량	'90생산량	
LDPE	473.9	550.8	563.1	—	
HDPE	242.5	239.1	247.2	—	
PP	79.9	93.6	—	—	
PVC	63.9	74.9	—	—	
PS	11.2	13.1	—	—	
PET	65.6	89.2	118.2	127.5	
Total	937.0	1010.7	—	—	



김 용 원
1978 서울대 섬유공학과 (B.S.)
1983 Georgia Tech. (M.S.)
1989 미국 Case Western Reserve University 고분자 공학 (Ph.D.)
1989~ SKC 연구소 필름 개발실
현재 책임 연구원



강 호 종
1982 연세대 화학공학과 (B.S.)
1985 미국 University of Tennessee, Knoxville (M.S.)
1989 미국 University of Akron 고분자 공학과 (Ph.D.)
1989~ 미국 University of Akron General Faculty
1990~ 단국 대학교
현재 고분자 공학과 조교수

Polymeric Film Processing Technology

(주) SKC(Yong-Won. Kim, R & D Manager, Film Development Research and development center, SKC bldg., 199-15, 2-Ga, Ulji-Ro, Chung-Gu, Seoul 100-192 ; Korea, Ho Jong Kang, Polymer Science and Engineering Dept., Dankook University 8 Hanam-Dong, Yongsan-Ku, Seoul Korea)

amide 필름등이 생산되기 전까지 cellulose acetate, regenerated cellulose 필름이 그 주종을 이루어왔다. 이와 아울러 현재에는 ionomers, PEI, PVDF, polyimide등의 다양한 고분자 필름이 그 용도에 따라 생산되어 지고 있다.

고분자 필름의 가공방법은 크게 용융체상의 가공(melt process)과 용액상의 가공(solution process)으로 나누어지고 사용기기에 따라서 casting, calendering, tubular blowing등으로 구분된다. 생성된 고분자 필름의 기계적 성질을 증가시키기 위해서는 연신과정이 필수적이고 이를 위하여 cast 필름에서는 tenter frame, tubular 필름에서는 2차 blowing 과정이 필수적이다. 또한 사용목적에 따라 금속증착기술, coating기술, 표면처리, lamination기술, 프린팅기술등 2차 가공이 부수적으로 요구되어 지기도 한다. 이와 아울러 접착, 절단, 성형등이 병행되어 지기도 한다.

본 총설에서는 고분자 필름의 가공기술 및 고분자 필름의 일반적인 물성에 관하여 중점적으로 서술하고자 한다.

고분자 필름 가공기술

고분자 필름 가공기술은 Table 2에서와 같이 구분할 수 있다. 무 배향성 필름은 flat 혹은 tubular 가공기술에 의하여 생산되어지며 flat 필름의 경우 Fig. 1에서 보는 바와 같이 고분자 용융체를 압출기와 다이를 사용하여 압출한 후 chill-roll 혹은 수조를 통과시키며, 이때 필름은 고상화되어진다. 일반적으로 토출속도는 500~1000 FPM(ft/minute), 필름의 넓이는 4~8 ft이고 이러한 장치의 설비비는 백만불이상이 소요되어진다. Chill-roll을 사용하여 급냉시킨 경우 고분자의 결정이 최소화되고 따라서 필름의 투명도와 flatness를 증가시키고 동시에 2차 연신과정의 가공 범위를 증대시킬 수 있다. Calendering에 의한 flat 필름가공은 2~6개의 rolls을 연속적으로 회전시켜 고분자 용융체를 압착하여 필름을 만들며 일반적으로 PVC와 같은 열적 분해가 쉽게 일어나는

Table 2. Film Processing Technology

Configuration	Film Morphology		
	Unoriented	Oriented	Multilayer
Flat	Chill-Roll Cast	Cast And	Coextrusion
	Water Bath Cast	Tenter	
	Solvent Cast		
	Calendering		
Tubular	Blown Film	Double or	Coextrusion
		Multi-Bubbel Blown Film	

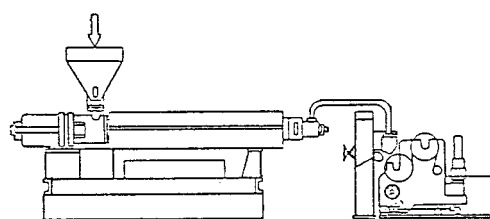


Fig. 1. The chill-roll casting process.

고분자에 적용한다. Tubular 필름은 annular 다이를 사용하여 용융체를 튜브로 만든 후 대기압 보다 약간 높은 압력으로 이를 팽창시켜 "captive bubble"을 만들고 이 때 bubble속의 내부 공기는 frictionless mandrel 역할을 하고 bubble의 안정도는 사용 고분자와 냉각 방법에 많이 좌우된다. 토출량은 100-300 FPM이 일반적이고 장치 설비비는 이십만불에서 오십만불 정도가 소요된다. 따라서 tubular 필름은 cast 필름에 비하여 생산단가가 저렴하고 가공이 용이하며 원통형의 포장용기에 적합한 반면 투명도가 떨어지고 두께가 상대적으로 일정하지 않은 단점이 있다.

필름의 기계적성질을 증가시키는 방법으로는 얻어진 필름을 용융점이하 전이온도이상에서 즉 고분자 주쇄가 유연성을 갖는 온도에서 연신을 시켜줌으로서 주쇄의 배향성을 높혀줌과 동시에 응력에 의한 결정화를 도모하여 배향성을 갖는 필름을 생산한다. Casting 필름의 경우 tenter frame(Fig. 2)이 사용되어지고 있으며 tubular 필름의 경우에는 얻어진 필름을 Fig. 3에서와 같이 2차 팽창을 시키는 가공

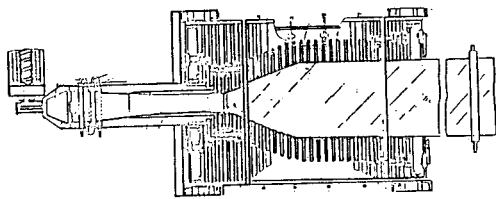


Fig. 2. Tentering frame process.

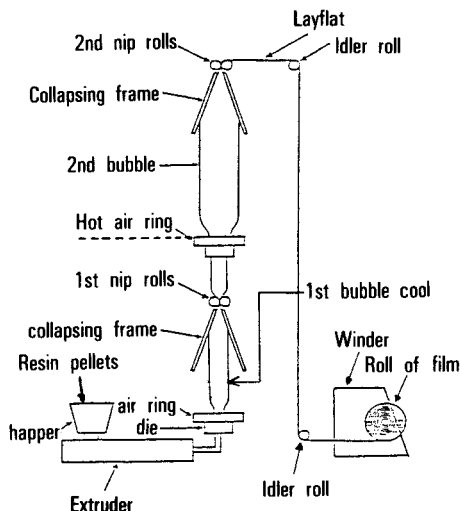


Fig. 3. Double bubble tubular process.

방법을 사용한다. Machine 방향의 연신과 transverse 방향의 연신은 tenter의 경우 motor chain drive로 움직이는 hydraulic grip에 의하여 이루어지고 tubular 필름의 경우에는 takeup roll과 2차 bubble내의 공기의 양에 의하여 각각 조절되어진다. 따라서 tenter 필름은 tubular 필름에 비하여 일정한 힘을 기계적으로 조절하여 equal biaxially oriented 필름을 생산할 수 있는 장점이 있는 반면 tenter frame의 복잡한 기계적 구성으로 인하여 넓이가 3~8 m, 토출량이 700 FPM의 경우, 장치 설비비가 백 오십만불 정도인 년 생산량이 3.5 million lbs의 double bubble tubular 필름 line에 비하여 3~4배 정도의 장치 설비비가 소요되는 단점을 갖는다. 일반적으로 2차 연신 tubular 필름의 경우 최대 필름 두께가 1.5 mil 정도로 tenter 필름에 비하여 상대적으로 얇은 필름을 제조하며 1차 tubular 필름 자체의 두께의 불

균일에 따른 필름 두께의 불균일이 피할 수 없는 단점으로 지적되고 있다.

Tubular 필름 가공기술

Tubular 필름 가공기술을 casting 필름 가공기술과 함께 고분자 필름제조에 있어서 가장 중요한 기술이라 할 수 있다. Tubular 필름 가공기술의 발달은 장치적 측면에서 다이, 냉각장치, 그리고 take up 장치에 대하여 중점적으로 연구되어져 왔다. 다이의 디자인은 "weld line" 혹은 두께의 불균일과 같은 필름의 machine 방향으로의 불균일을 피하기 위하여 spider type die와 bottom feed spiral mandrel die가 사용되어지고 있고 용융체의 일정한 각 흐름, 전단 속도 그리고 온도의 균일화를 위하여 spiral mandrel die를 주로 사용하고 있으며 이를 회전 시켜줄 수 있는 회전장치와 take up 장치를 회전시키는 장치를 동시에 사용하기도 한다. 이와 아울러 공기의 주입구의 설계 역시 다이의 기능설계의 또 다른 관점이기도 하다. 냉각장치는 bubble을 고상화 시키는 역할과 동시에 그 모양을 안정시키는 역할을 한다. 냉각에 따른 frostline의 변화는 필름의 morphology와 광학적 성질의 조절에 관건이 되며 이는 공기, 냉각수 또는 cold mandrel에 의하여 일반적으로 이루어진다. 이중 냉각수에 의한 냉각은 주로 polypropylene 필름의 제조에 사용되어지고 있으며 일본의 Kohjin, 미국의 Exxon, Dow, Shell에 의하여 개발되어졌고 되어지고 있다. Tubular 필름의 가공변수는 blowup ratio(BUR), drawdown ratio(DR) 그리고 frostline으로 이는 토출량, take up 속도, bubble내의 공기의 양, 그리고 냉각 속도에 따라 조절된다.

Tubular 필름의 2차 연신은 double bubble tubular 가공에 의하여 행하여지고 있으며 이에 대한 연구는 수 많은 특허가 출현되어진 반면 가공에 대한 학문적 연구 및 이론적 고찰은 오직 2편의 논문^{1,2}이 있는 실정이다. 출현된 특허는 대부분 가공기기의 개발에 치중되어져 있고 특히 first bubble의 냉각장치, second bubble의 연신을 위한 가열장치 및 공기 주입장치가 그 주류를 이루고 있다. 냉각장치는 냉

각수에 의한 냉각이 보편적이고 가열장치는 더운 공기 및 IR radiation이 일반적이다. Double bubble tubular 가공은 2차 bubble의 machine방향에 따라 수평가공, 아래로 수직가공, 위로 수직가공으로 구분되어진다.

최초의 tubular 필름은 1915년 Cohoe³가 소세지의 포장용으로 cellulosic 튜브를 만든 이후 최초의 연신 tubular PS 필름은 1932년 독일에서 출현된 특허 (US 2,074,285, D 654,757)에서 찾아 볼 수 있으며 이 공정은 polystyrene 튜브를 parabolic mandrel을 사용하여 연신시켜 전기선의 내부 포장에 사용되는 "Styroflex"와 "Styrofoil" polystyrene 필름을 제조하였다. 1932년에서 1944년에 걸쳐 Sylvania Industrial 회사의 Reichel과 Craver⁴는 아래로의 수직가공방법에 의하여 cellulose nirtate 용액으로부터 소세지 포장용 필름을 제조하였고 이 방법은 viscose, PVC/PVDC, polyster 필름의 제조에도 응용이 되었다. 최초의 열가소성 수지 필름은 1940년대 Dow Chemical의 Stephenson⁵과 Wiley⁶에 의하여 polyvinylidene 필름을 제조하였고 이 중 1948년 특허(US 2,452,080)는 PVC/PVDC copolymer를 사용하여 음식 포장용 필름인 Saran^R 필름에 제조하는 공정에 대하여 언급하였고 이는 오늘날에도 널리 사용되고 있다. 1950년 중반에는 Fuller⁷와 Schenk⁸에 의하여 polyethylene 필름이 만들어 지고 1960년대 초반부터 ICI, Dupont에서 이축 연신 PET 필름을 Exxon, Dow는 O-PP 필름의 제조에 대한 연구가 시작되었다.

Tubular 필름공정에 있어서의 Kinematics과 Dynamics : Pearson과 Petrie^{9,12}는 최초로 thin shell (membrane) approximation에 의하여 tubular 필름공정에 있어서의 kinematic을 정의하였다. 이 가정에서는 필름의 두께가 bubble의 곡률 반지름에 비하여 상대적으로 작으므로 곡선형 필름을 평면형 필름으로 가정할 수 있어 평면형 필름에 있어서의 속도의 gradients를 나타낼 수 있고 따라서 이를 사용하여 변형 텐서 d 를 bubble의 반경을 R , 필름의 두께를 H , 유출량을 Q , 필름의 tangent 방향과 수직 방향

사이의 각을 θ 라 하면 다음과 같이 표시되어질 수 있다.

$$d = \frac{Q}{2\pi RH} \cos\theta \begin{vmatrix} -\left(\frac{1}{H} \frac{dH}{dz} + \frac{1}{R} \frac{dR}{dz}\right) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{H} \frac{dH}{dz} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{H} \frac{dR}{dz} \end{vmatrix}$$

Uniaxial, planar, equal biaxial extension의 경우 아래의 Table 3와 같이 변형 텐서를 사용하여 가공조건을 표시할 수 있다.

LDPE, LLDPE, HDPE, tubular 필름의 kinematic에 관한 중점적인 연구가 Kanai와 White¹⁰에 의하여 수행되어졌고 이들은 drawdown ratio, blowup ratio, frostline height를 이용한 3차 공간으로 이를 도식화하여 총체적인 tubular 필름의 관한 kinematic을 관찰하였다.

Tubular 필름의 force balance는 Alfrey¹¹와 Pearson¹²에 의하여 처음으로 고찰되어졌고 이들은 thin shell과 membranes에서의 stress analysis에 의하여 이를 유도하였고 이는 Petrie,¹³ Han과 Park¹⁴에 의하여 확장되었다.

Tbular 필름가공에 있어서 heat balance는 필름가공의 안정도 및 배향성 그리고 표면 특성에 지대한 영향을 미치므로 많은 연구진에 의하여 연구가 수행되어져왔다. 일반적으로 heat balance는 conduction, convection, 그리고 radiation로 구성되어지고 결정성 tubular 필름 가공에 있어서는 결정화에 의한 열전달이 결정화도의 함수로 첨가되어지고 conduction은 무시되어진다. Heat balance식의 각 성분 중 convection에 의한 열전달이 상대적으로 가장 중요

Table 3. Special Kinematic Cases of Tubular Film Processing

Extension	Conditions	Processing Conditions
Uniaxial	$d_{11} > 0, d_{22} = d_{33}$	$V_L/V_o = H_o^2/H_L^2 = R_o^2/R_L^2$
Equal	$d_{11} = d_{22}$	$V_L/V_o = R_L/R_o$
Biaxial		
Planar	$d_{22} = 0$	$R_L = R_o, V_L/V_o = H_o/H_L$

하므로 이에 대한 연구가 활발히 진행되어져 왔고 특히 heat transfer 상수 h 에 관한 연구가 그 주류를 이루고 있다. Ast¹⁵는 실험적으로 필름가공시 온도 분포를 측정하여 heat transfer 상수 함수 $h(z)$ 를 구하였고 Zeppenfeld¹⁶는 냉각 공기 속도 v 에 따른 $h = 7.11 \times v^{0.78} (W/m^2 \text{ } ^\circ C)$ 라는 실험식을 구하였다. 또 heat transfer 상수는 무차원 그룹인 Nusselt number, Reynolds number 그리고 Prandtl number등으로 표시되어 지기도 하며 Menges와 Predohl¹⁷는 $Nu = 0.0445 Re^{0.8}$, $h(z) = 3.3 v^{1.5} (kcal/m^2 \text{ hr } ^\circ C)$ 라는 결과를 얻었다. 최근에 White와 Kanai¹⁸는 다이 끝에서 최고 냉각점까지 $Nu = 0.043 Re^{0.76}$, 그 이후에는 $h(z) = 2.2 v_{max}^{1.6} (cal/cm^2 \text{ hr } ^\circ C)$ 라는 결과를 얻었다. 결정성 고분자의 경우 결정화에 따른 fusion을 고려되어져야함으로 White와 Kanai는 결정화도를 사용하여 이를 실험적으로 고찰하였다.

Tubular 필름가공의 Modelling : Dynamics, 열전달, 결정화 과정을 isothermal 혹은 nonisothermal rheological model과 함께 사용한 이론적인 modelling이 많이 연구되어져왔다. Table 4는 연구자와 이들이 사용한 rheological model을 나타내었다.

Pearson과 Petrie¹¹는 isothermal Newtonian 유체

의 유변학적 모델을 적용하여 tubular 필름의 dynamic을 최초로 연구하였으며 White와 Kanai¹⁸는 결정화의 영향을 포함한 점도의 온도 의존성을 이용하여 bubble의 모양, 속도의 분포, 변형 비(deformation rate)등을 이론적으로 계산하였다. Han과 Park¹⁴ 그리고 Yamane와 White¹⁹는 non-Newtonian 모델로 power law 모델을 사용하여 elongation viscosity를 나타내고 power law index “ n ”과 bubble의 모양과의 관계를 연구하였고 Petrie²⁰와 Wagner²¹는 convected Maxwell 모델, Neo-Hookean nonlinear 모델등을 사용하여 viscoelastic 유체에 있어의 tubular 필름가공의 dynamics를 고려하였다.

Bubble의 불안정도 : Tubular 필름가공에 있어서의 bubble의 불안정도는 가공변수인 drawdown ratio, 온도분포, frostline의 높이, blowup ratio등의 변화에 따라 좌우된다. 이에 대한 연구는 Han²²과 그의 연구진에 의하여 처음 연구되었고 blowup ratio가 1인 경우 bubble 불안정도가 발현한다는 것을 발견하였다. White²³와 그의 연구진은 bubble의 불안정도를 Fig. 4에서와 같이 bubble instability와 helical(bending) instability로 정의하고 고분자의 종류에 따른 안정도를 가공조건을 변수로 하여 Fig. 5와 같이 나타내었다. Bubble instability의 경우 bubble의 지름이 축대칭으로 주기적으로 변하는 불안정도를 말하며 일반적으로 planar 연신인 drawdown ratio가 1.0에서 발현한다. 이 경우 bubble 내의 압력이 최대가 되고 따라서 적은 압력의 변화에도 bubble은 쉽게 불안정성을 띄게된다. Helical instability는 bubble이 나선형으로 휘어지는 현상을 나타내고 낮은 drawdown ratio와 높은 blowup ratio에서 발생한다. 이는 주로 고분자 용융체의 다이에서의 온도의 변화와 냉각 공기의 나선형 기류에 따르는 것으로 알려져있다. 일반적으로 drawdown ratio를 증가시키면 bubble은 안정성을 띄게되는데 이는 elongational flow에 있어서 높은 전단속도에서 stress hardening현상에 기인한다. 특히 선상 고분자에 비하여 분기 고분자의 경우에 잘 나타난다. 냉각 속도를 증가시키면 필름의 frostline을 감소시키고

Table 4. Modelling of Tubular Film Process

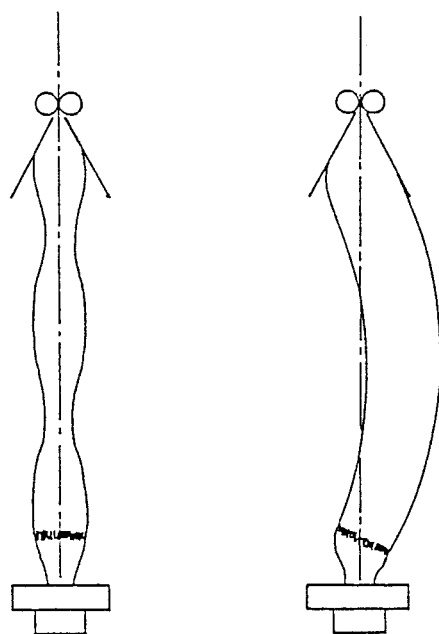
Isothermal Modelling	
Investigator	Rheological Model
Petrie	Newtonian Fluid Model
	Convected Maxwell Model
Han and Park	Power Law Model
Wagner	Newtonian Fluid Model
	Neo-Hookean Nonlinear
	Elastic Model
Non-isothermal Modelling	
Investigator	Rheological Modelling
Petrie	Newtonian Model
Wagner	Newtonian Model
	Neo-Hookean Nonlinear Model
Kanai and White	Newtonian Fluid
Yamane and White	Power law Model

이로 인한 주기적인 온도의 변화와 불균일한 냉각에 따른 불안전성을 증가시키고 blowup ratio를 증가시키면 이는 더욱 심화되는 현상을 보인다. 가공조건 이외에도 온도 및 변형비에 따른 점도의 변화, 용융체의 탄성과 같은 고분자의 유성학적 성질도 bubble의 안정성에 영향을 미치며 일반적으로 높은 activation energy와 melt elasticity에서 안정성을 갖는다.

다.

Tubular 필름의 coextrusion : 고분자 필름의 물성을 향상시키는 방법으로 일반적으로 연신, 2차 가공을 들 수 있으나 이와 아울러 고려되어질 수 있는 방법은 2가지 이상의 다른 고분자를 함께 압출하여 필름을 제조하는 기술이다. 각기 다른 고분자가 갖고 있는 특성을 살리고 단점을 보완함으로써 새로운 고분자를 개발하는 것과 같은 효과를 얻는 이러한 기술은 polymer blending과 coextrusion을 들 수 있다. Coextrusion은 2차 가공기술인 coating 그리고 lamination과 같이 필름을 다층화시키는 방법으로 이들에 비하여 제조공정의 단순화와 보다 광범위한 필름을 다층화시킬 수 있는 장점을 갖는다. Coextrusion 가공기술에 있어서 중요시되는 관점은 다이의 기능설계 즉 유성학적 성질이 다른 다종의 고분자의 사용에 따르는 문제점 즉 점도의 불균일화 및 각 고분자의 다이의 각 부분에서 압력손실의 균일화를 위한 설계와 고분자 상호간의 접착력 그리고 연신시 발생하는 불안정도라고 말할 수 있다.

Tubular 필름의 다층화는 60년대 LDPE를 사용하여 양면의 색깔이 다른 2층 필름의 제조로 부터 시작되었고 70년대 이후 필름의 기계적 특성 및 투과 특성의 향상을 위하여 nylon과 LDPE 같은 비 상용성 고분자를 접착층 (Tielayer) 혹은 기체 처리에



Bubble instability

Helical or bending

Fig. 4. Two typical types of bubble instabilities.

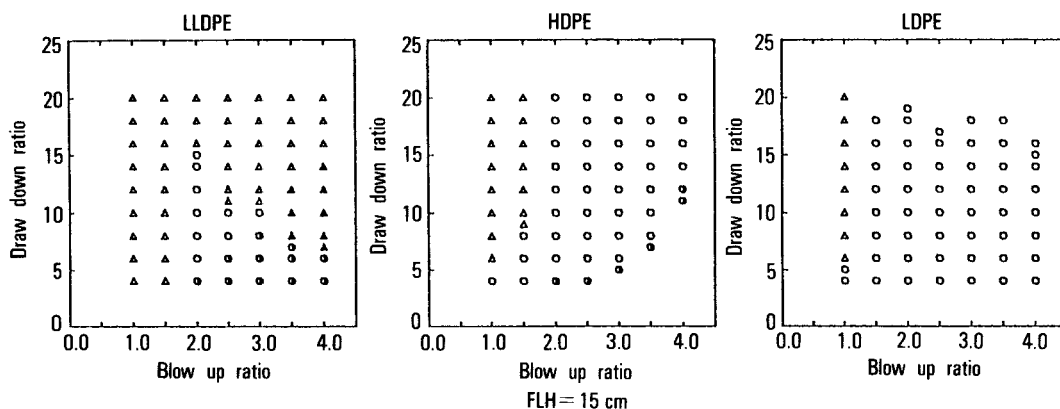


Fig. 5. Stability of PE single bubble tubular film extrusion : (○) Stable, (△) Bubble instability, (●) Helical instability, (▲) Helical and bubble instability.

의하여 함께 압출하는 기술이 개발되었고 이는 5층과 7층의 필름을 제조하는 기술로 확장되었다. 다층 필름은 사용용도에 따라 구성되어지는 층의 종류가 구분되어진다. 일반적으로 supporting, adhesion, barrier층으로 구분되고 supporting층은 우수한 기계적 성질, 용착특성, 인쇄특성 그리고 광학적 특성을 갖는 polyolefins이 사용되고 adhesion층은 접착하려는 층에 따라 선택되어지고 barrier층은 필름의 사용용도에 따라 방습용인 경우 PP, PE, PVDC(Saran)를 기체 투과방지용인 경우 EVOH(EVAL), AN(Barex), PVDC, nylon 6, PET, PBT를 사용하고 있다.

다층 tubular 필름 다이는 flat 필름다이와는 달리 균일한 고분자 용융체의 concentric 흐름을 얻기 위하여 사용되는 고분자 마다 다른 concentric manifold를 사용하고 이들은 다이의 끝부분에서 만나게 되므로 점도가 다른 고분자를 사용할 수 있고 토출량의 조절이 용이하도록 설계되어 있다. 다이의 가공온도는 가장 용융점이 높은 고분자에 맞추고 이로 인한 bubble의 불안정도는 냉각공기의 사용으로 조절되어진다.

Cast 필름의 가공기술

Cast 필름은 tubular 필름에 비하여 광학적 특성이 우수하고 결정화도가 높으며 두께의 균일하고 다양한 종류의 고분자에 적용할 수 있는 장점을 갖고 있다. 일반적으로 cast 필름 공정은 크게 비배향성 필름을 제조하는 공정 그리고 이를 배향성 필름으로 제조하는 연신공정 그리고 필름의 사용목적에 따라서 열처리 과정을 동반한다.

비배향성 필름은 manifold의 모양에 따라 T-die, Fish Tail die 그리고 Coat-Hanger die로 나누어지는 다이를 통하여 평판 모양을 갖추는 과정과 이를 chill-roll 혹은 수조를 통하여 고상화시키는 과정으로 나누어진다. 두께가 균일한 필름을 얻기 위하여 manifold의 기능설계가 완벽하게 이루어져야 하므로 고분자의 유성학적 성질에 따라 이에 맞는 manifold의 반지름과 land 길이가 설정되어야 한다. 용융체의 흐름을 보정하는 방법으로는 choker bar를 사용하여

flow channel의 높이를 조절하여 다이내의 흐름의 분포를 바꾸어주는 방법과 미세한 조절은 flex lip의 조절에 의하여 이루지며 고분자의 용융체 흐름의 점도의 의존성을 이용한 부분적 온도의 조절로 이루어진다. 다층 필름의 제조를 위한 다이는 각 고분자마다 다른 manifold를 갖는 multimanifold die와 Dow Chemical이 특허 출원한 feedblock을 이용한 다이가 있다. Multimanifold 다이는 점도가 다른 고분자를 coextrusion할 수 있는 장점이 있는 반면 길이가 긴 다이의 경우 choker bar를 사용한 유체의 흐름의 조절이 어렵고 얇은 층의 다층 필름의 제조가 용이하지 않은 단점이 있다. 대부분의 coextrusion에서 사용되고 있는 feedblock을 이용한 다이는 기존의 다이에 feedblock을 장착시켜 이 안에서 원하는 두께의 다층 용융체를 만들어 다이로 공급해주므로 각각의 층에 대한 두께의 조절이 필요없고 필름의 층의 수를 확장할 수 있으나 사용 고분자의 점도가 비슷해야하는 단점이 있다. 또 이들의 장단점을 보완한 두 다이를 합친 다이도 사용되어지고 있다.

다이에서 성형된 필름은 chill-roll에 의하여 고상화되며 이때 필름의 morphology와 결정화도 그리고 광학적 특성등이 크게 좌우된다. 따라서 chill-roll과 필름 사이의 열전달 현상이 중요시되고 tubular 필름과는 달리 convection과 radiation은 상대적으로 무시되고 conduction에 의한 열전달이 이루어진다. 결정성 고분자의 경우 결정화에 의한 온도의 증가를 필수적으로 고려하여야 하며 필름의 두께와 사용된 고분자의 종류에 따라 필름과 roll의 접촉면을 조절하기 위하여 roll의 배치가 결정되어야 한다.

비배향성 cast 필름은 일반적으로 hydraulic grip과 chain motor drive로 구성된 tenter frame에 의하여 연속 혹은 비 연속적으로 연신되어지며 이 때 필름은 double bubble tubular 필름에서와 같이 고분자 주쇄의 유연성을 주기 위한 열처리 과정이 필수적이다. 이는 일반적으로 hot air, radiation 또는 hot roll에 의하여 수행되고 온도는 필름의 종류에 따라 결정되어진다. 최초의 tenter frame을 사용한 배향성 필름은 1930년 O'Kane과 Derby²⁴에 의한

Celluloid sheet의 제조로 알려지고 있다. 최초의 배향성 PS 필름은 1937년 Studt와 Meyer²⁵에 의하여 만들어지고 이는 Wiely et al²⁶에 의하여 확장되어 equal biaxially 배향된 필름이 만들어졌다. 이 밖에도 nylon, hydrochloride 필름이 Martin²⁷과 Colve²⁸에 의하여 각각 만들어졌다. 1950년대에 와서 cating roll과 tenter frame을 이용한 일축 혹은 이축연신 PET 필름의 제조에 대한 특허가 출현되기 시작하였고 이 중 Dupont의 Alles²⁹와 그의 연구진에 의한 연구가 가장 깊이 있는 연구로 알려지고 있으며 이 연구에서 오디오 테이프의 제조용 PET 필름에 있어서 shrinkage의 방지를 위하여 장력하의 200°C에서의 열처리가 필요함을 언급하였다.

고분자 필름의 일반적 물성

고분자 필름은 사용목적과 용도에 따라 이에 적합한 물성을 가져야만 한다. 고분자 필름의 물성은 사용된 고분자의 종류, 가공방법 및 가공조건에 따라 좌우되며 고려되어야 할 일반적인 물성에는 기계적 특성, 광학적 특성, 투과 특성, 안정성 및 2차 가공특성등이 있다. 이 밖에도 health safety와 필요한 물성을 갖는 필름의 제조에 따른 경제적인 측면도 필수적으로 고려되어야 한다.

필름의 기계적 특성은 tensile test로 부터 얻어지는 tensile strength, yield strength, elongation, Young's modulus를 우선적으로 들 수 있다. Burst strength는 필름의 표면에 수직으로 압력을 주었을 때 필름이 터지는 압력으로 이는 일반적으로 Mullen burst test에 의하여 수행되어진다. Impact strength는 갑작스러운 힘의 충격을 견디는 능력을 말하며 Falling Dart method가 일반적으로 사용된다. 이외에도 tear strength, puncture propagation, stiffness, flex resistance, friction등이 고려되어야 한다.

필름의 광학적 특성은 광학적 용도로 사용되는 필름과 포장용 필름에 있어서 필수적인 요건으로 빛의 투과정도, clarity, haze, gloss등을 들 수 있고 이들

의 우수성은 사용 목적에 따라 장점 혹은 단점으로 작용할 수 있다. 일반적으로 필름의 morphology, 배향성, 결정화도, 표면의 거칠 정도가 중요 요인으로 작용한다. Table 5는 일부 고분자 필름의 광학적 특성을 나타내었다.

음식 포장재료 및 음료수의 용기로 사용되는 필름의 경우 광학적 특성과 아울러 투과 특성 즉 absorption과 diffusion을 통칭하는 permeation을 고려하여야 한다. 일반적으로 CO₂, O₂, 수증기의 permeability를 일정온도 및 압력하에서 측정하며 때로는 사용된 고분자의 종류와 사용 환경에 따라 물의 흡습과 용매의 침투정도를 살펴볼 필요도 요구된다. Table 6은 각 고분자 필름의 permeability를 나타내었다. 가공방법 및 가공조건의 변화는 사용 고분자에 따라

Table 5. Optical Properties of Flat Film

	PP	Nylon 6	LDPE	LLDPE	PS
Gloss(%)	80-90	85-95	60-80	85-95	
Haze(%)	1.5-2.5	2.5-3.5	6.0-10.0	1.0-2.5	1-2
Clarity(%)	65-75	60-70	40-60	60-70	99

Table 6. Pemeability Values of Various Polymer

	O ₂	CO ₂	Water Vapor
	cc-mil/100in ² day atom (25°C)	cm ³ /m ² daybar (Thickness = 25 μm)	g-mil/ 100 in ² day
LDPE	420	3000	1.14
HDPE	150	9000	0.38
PP	420	9500	0.69
Oriented PP	147		0.38
PS	150	17000	8.5
PET	10	465	
Oriented PET	2.3		1.2
Nylon 6	5.08	400	
Oriented Nylon 6	1.78		10.2
EVOH (EVAL-F)	0.01	1.3	3.8
PVDC	0.15	4.7	0.1
Nitril	0.8		5.0
Barrier			

정도차이는 있으나 투과특성을 증가 혹은 감소시키며 특히 필름의 연신 과정은 barrier 특성을 증가시키는, 즉 투과특성의 감소를 유발한다(Table 6). 다층 필름의 제조 역시 barrier 특성을 증가시킬 목적으로 사용되어지고 있다. 이 경우 barrier 층 필름으로는 ethylene vinyl alcohol(EVOH)와 polyvinylidene dichloride(PVDC)를 비롯하여 acrylonitrile polymer, polyamide 6, polyester등이 사용되고 이들의 barrier 특성은 Table 6과 같다.

이 밖에도 빛, Chemicals, 온도에 대한 안정성, 난연성과 2차가공에 영향을 미치는 용착특성과 dimensional stability를 비롯하여 밀도등이 필름의 중요 물성으로 간주되어진다. 본고에서는 여러가지 고분자 필름의 물성중 필름의 배향성에 따른 기계적 특성과 결정화도 및 표면의 거칠침도에 따른 광학적 특성에 대하여 중점적으로 고찰하고자 한다.

필름의 기계적 특성

고분자 필름은 사용 고분자에 따라 서로 다른 기계적 성질을 갖고 있으며 이는 고분자의 구조 및 분자량, 결정화도, 결정구조 그리고 분자의 배향성등에 따라 크게 좌우된다. 고분자 필름의 경우 분자의 배향성은 가장 중요시되는 인자로 일축 혹은 이축연신에 의하여 고분자의 분자가 본래의 위치에서 배향 혹은 이동함에 따라서 기계적 성질이 향상되는 경향을 보인다(Table 7). 연신 후의 냉각에 따른 고상화 과정을 거쳐 이들의 위치는 고정되고 modulus, tensile strength, elongation break와 같은 기계적 특성은 anisotropic한 성질을 보인다.

Creep, dynamic mechanical, ultra sonic 그리고 tensile 실험을 통한 고분자 필름의 배향성 및 기계적 특성에 관한 연구가 수행되어졌으나 대부분의 연구는 transverse 방향의 성질을 고려하지 않은 일축 연신필름의 연구로 한정되어져 왔고 따라서 이축 연신 필름에 관한 연구는 미약한 실정이다.

Polystyrene 필름의 기계적 특성에 관한 최초의 연구로는 Baily³⁰가 행한 일축연신 PS 필름에 관한 연구를 들 수 있으며 이와 유사한 연구가 PS sheets를 사용하여 Nielsen과 Buchdahl³¹에 의하여

Table 7. Mechanical Properties of Oriented PET Film

(Stretch Ratio)	Tensile Strength PSI×10 ⁴ (MD/TD)	Elongation at Break %(MD/TD)	Tensile Modulus PSI×10 ⁵ (MD/TD)
Double Bubble Tubular Film (3×2)	2.0/1.5	104/172	5.54/3.37
Flat Cast (1×1)	0.5/0.6	258/449	2.53/2.53
Flat Cast (2×2)	1.9/2.0	332/300	3.11/3.31
Flat Cast (3×1)	3.2/0.9	123/6	5.61/3.12
Flat Cast (3×2)	3.2/2.0	113/272	5.42/3.68
Flat Cast (4×2)	3.4/1.7	81/247	5.97/3.16
Flat Cast (4×4)	3.5/3.8	74/75	6.06/6.44

수행되었으며 이들은 연신 방향에 따른 tensile strength와 elongation break의 상관관계를 보고하였고 Thomas와 Cleerman,³² Matsumoto et. al.³³은 무배향 isotropic 필름의 경우 기계적 성질은 전 방향으로 일정하고 이축 연신필름에 있어서의 anisotropic한 기계적 성질을 보임을 관찰하였다. Choi et. al.³⁴은 tubular process와 biaxial stretcher를 이용하여 배향성에 따른 필름의 기계적 성질의 변화 및 ductile-brittle 전이의 의존성을 고찰하였다. Polystyrene 필름의 경우 낮은 용융 점도와 sagging 현상에 따른 biaxial stretcher를 사용한 연신에 어려움을 보고하였고 복굴절률의 측정결과 일축연신 필름의 경우 Δn_{12} 와 Δn_{13} 는 연신비의 증가에 따라 커지고 Δn_{23} 는 0에 가까워짐을 보였고 이축 연신필름의 경우 Δn_{13} 와 Δn_{23} 는 유사하고 Δn_{12} 는 0에 가까움을 보고하였다. 또 이를 이용하여 orientation factors f^B_1 과 f^B_2 를 구하였고 이를 필름의 기계적 성질과 연관시켰다. Tubular 필름의 경우에서도 유사한 배향성 및 기계적 성질을 보이고 stress optical coefficient를 이용하여 복굴절률과 필름의 kinematic을 관계지었

다.

Biaxial stretcher를 사용한 polypropylene 필름의 연구로는 Okajima^{35,36}와 그의 연구진에 의해서 수행된 연구를 들 수 있으며 이들은 연신방법 즉 one step, two step, simultaneous 그리고 polyaxial 연신에 따른 필름의 배향성에 대한 연구를 수행하였으며 DeVries³⁷는 IUPAC Working Party의 일환으로 tenter frame을 사용하여 PP 필름의 결정 혹은 비결정상에 있어서의 분자의 배향성에 대한 연구를 수행하였다. Simomura et. al.³⁸과 Ashizawa et. al.³⁹은 tubular PP 필름의 가공조건에 따른 배향성의 변화에 대한 연구를 수행하였고 PE-PP blend 필름에 관한 연구도 아울러 병행되었다. Hot drawn PP 필름의 배향성은 Bottin과 Boudeulle⁴⁰에 의하여 light scattering과 small angle x-ray scattering을 사용하여 deformation rate에 따른 구조적 변화를 관찰하고 높은 deformation rate에서의 변형을 microfibrillar 상태라는 새로운 개념으로 설명하였다.

Polyethylene 필름은 일반적으로 높은 결정화도에 의하여 연신이 용이하지 않다. Adams⁴¹는 x-ray scattering을 사용하여 PE 결정의 b-axis이 이축 연신 평면으로 연신되며 연신비가 증가함에 따라 a-axis의 배향성이 증가됨을 관찰하였다. 최초의 tubular PE 필름의 배향성에 관한 연구는 Holmes과 Palmer⁴²에 의하여 wide angle x-ray scattering에 의하여 수행되어졌고 이들은 b-axis이 압출방향에 수직인 평면으로 배향되며 a-axis과 c-axis는 b-axis을 중심으로 원통좌표축으로 분산되어 있음을 보고하였다. Lindemeyer와 Lustig⁴³는 tubular HDPE와 LDPE 필름을 pole figure를 사용하여 분석하였고 이들은 c-axis이 압출방향에 항상 수직방향으로 배향되지 않음을 보이고 낮은 blowup ratio에서는 LDPE와 HDPE의 배향이 유사하나 높은 blowup ratio에서는 LDPE의 경우 b-axis이 필름에 수직으로 배향되고 a-axis는 필름면에 균일하게 분포되는 uniaxial texture를 갖는 반면 HDPE필름의 경우 a-axis는 LDPE와 유사하나 b-axis는 MD 방향으로 uniaxial symmetry를 갖는 경향을 보임을 관찰하였다. 이의

에도 Nagasawa et. al.⁴⁴과 Desper⁴⁵에 의하여 PE 필름의 연구가 수행되어졌고 Maddams와 Preedy⁴⁶는 가해진 stress정도에 따라 PE 필름의 배향성을 a-axis 배향과 b-axis 배향으로 구분하였다.

PET 필름에 대한 연구는 Cakmak⁴⁷에 의하여 수행되어졌으며 가공온도 및 연신비에 따른 복굴절률의 변화와 pole figure 연구에 의하여 110, 010, -105 plans을 관찰함으로써 chain axis이 연신방향으로 배향되고 benzene ring의 수직이 필름면으로 배향됨을 관찰하고 따라서 일축 혹은 이축 연신필름이 anisotropic한 성질을 갖고 tensile test에 의한 기계적 성질 역시 이러한 성질을 갖음을 보였다. PET tubular 필름에 관한 연구는 Ma와 Han⁴⁸ 그리고 Kang과 White⁴⁹에 의하여 수행되어졌고 biaxial stretcher에 의한 실험 결과와 유사한 결과를 얻었다. 그 밖의 필름에 대한 연구로는 Nylon 6, polyoxymethylene, polybutene-1, polyphenylene sulfide에 관한 배향성 및 기계적 성질에 관한 실험이 Clark과 Carber,⁵⁰ Nagasawa et. al.,⁴⁴ Rohn,⁵¹ Maemura,⁵² Kang과 White⁴⁹에 의하여 각각 수행되어졌다.

광학적 특성

필름의 광학적 특성은 사용 고분자의 종류 및 가공방법과 가공조건에 따라 결정되어진다. 일반적으로 결정성 고분자에 비하여 비결정성 고분자가 특성이 떨어지며 이는 결정으로 인한 광산란으로 여겨지고 따라서 결정성 고분자의 광학적 특성의 조절은 결정화도 및 결정의 크기가 커다란 관건이 된다. 따라서 가공시 급냉각을 시켜줌으로서 즉 낮은 온도에서 결정화를 시키므로 결정화도 및 결정의 크기를 조절한다. Casting 필름의 경우 chill-roll을 사용하고 tubular 필름의 경우 air ring, water bath 혹은 mandrel을 사용하는 것은 이러한 이유도 포함된다.

광학적 특성에 가장 큰 영향을 미치는 요인으로는 필름 표면의 거칠 정도를 들 수 있다. 필름의 거칠 정도를 측정하는 방법으로는 Fig. 6에서와 같이 Scanning Electron Microscopy를 사용하여 필름표면을 직접 관찰하는 방법과 Surface profiler를 사용하여 거칠 정도를 측정하는 방법 그리고 빛의 투과 정도를

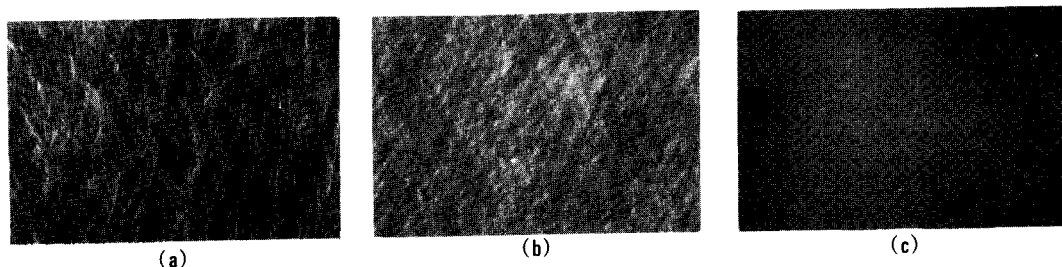


Fig. 6. SEM photographs for polymeric films (a) HDPE (b) LDPE (c) PET.

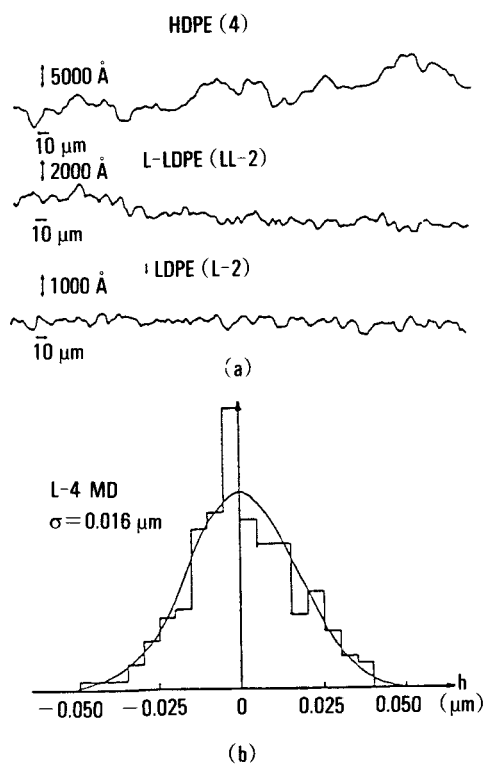


Fig. 7. Surface roughness of polymeric films a) Surface profiler data b) Surface roughness profiles.

직접 측정하는 방법이 있다. Fig. 6의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 필름의 표면은 결정화도와 직접적 관계가 있고 비결정성 고분자의 경우 매끄러운 표면을 갖는다. Surface profiler를 사용할 경우 Fig. 7A와 같은 결과를 얻을 수 있고 이를 통계적으로 처리하여 막대그래프화하고 이로부터 표준편차를 구할 수 있다(Fig. 7B). 일반적으로 표준편차는 결정성

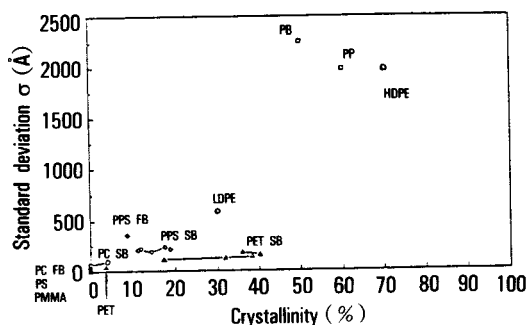


Fig. 8. Standard deviation versus crystallinity.

고분자의 경우 높은 값을 가지며 가공조건 특히 연신비와 냉각조건에 영향을 받는다. Fig. 8은 각 고분자의 결정화도와 표면의 거칠기 정도의 표준편차를 나타내었다. 빛의 투과정도에 따른 거칠기의 정도는 light scattering을 사용하여 처음에 주어진 광도와 필름 통과후의 광도의 비로 Transmission factor(T)를 구하고 아래의 식에 의하여 turbidity (τ)를 구할 수 있다.

$$T = e^{-\tau h} = T_B T_s \quad (h \text{는 필름의 두께})$$

Transmission factor는 필름 내부로 인한 요인(T_B)과 표면으로 인한 요인(T_s)으로 구분되어지며 이는 Clampitt et. al.⁵³이 제시한 방법인 필름과 굴절율이 같은 용액을 사용하여 각각의 transmission factor T_B , T_s 를 측정할 수 있다. Table 8은 각종의 필름의 turbidity와 표면의 거칠기 정도를 나타내었다.

Tubular 필름의 광학적 선명도(clarity)의 감소 즉 haze는 Huck와 Clegg⁵⁴에 의하여 처음으로 고려되었으며 이들은 필름의 haze현상을 가공시 다이로 인

Table 8. Typical Values of T_B , T_S , τ and σ for Polymeric Film

Material	Transmission factors $\times 100$		Turbidity τ	Surface roughness σ
	T_B	T_S	cm^{-1}	μm
LDPE-1	98.8	84.7	2.26	0.059
LDPE-2	98.6	94.7	2.70	0.019
LDPE-3	95.1	96.3	2.1	0.015
LDPE-4	98.8	89.7	2.23	0.088
LLDPE-1	94.5	71.5	10.5	0.049
LLDPE-2	98.1	92.7	3.5	0.025
LLDPE-3	98.2	87.3	3.5	0.085
HDPE-1	82.2	29.4	36.5	0.389
HDPE-2	94.1	55.8	13.8	0.129
HDPE-3	85.6	48.7	28.9	0.110
HDPE-4	93.8	61.5	11.9	0.159
HDPE-5	90.4	50.1	18.6	0.218
PP	93.3	52.1	12.8	0.198
PB	93.1	59.0	13.2	0.226
N6	99.6	97.7	0.7	0.007
PMMA	99.5	98.2	0.9	< 0.001
PC	99.3	98.8	1.2	< 0.001
PS	99.5	99.0	0	< 0.001

**1, 2, 3, 4, 5 means different processing conditions

한 표면의 거침(extrusion haze)와 고분자 결정이 결정화 과정중 필름표면으로 모임으로 인한 거침(crystallization haze)로 구분하였다. 이에 대한 연구는 Stehling et. al.,⁵⁵ Ashizawa et. al.,³⁹ Beda와 Sprueill,⁵⁶ White et. al.,⁵⁷에 의하여 결정성 고분자와 비결정성 고분자의 표면의 거침 정도와 필름의 haze의 상관관계에 대하여 연구되어졌고 최근에는 Cakamk⁵⁸에 의하여 PET 필름과 PMMA 필름에 있어서 연신비와 가공온도에 따른 필름의 haze에 관한 연구가 수행되어진 바 있고 일반적으로 연신비가 증가할수록 필름의 표면이 매끄러워지는 현상이 관찰되어졌다.

결 론

고분자 필름은 본고에서 살펴본 바와 같이 사용된 고분자와 가공기술에 따라서 다양한 물성을 갖을 수 있고 이를 이용한 용도의 광범위성을 살펴볼 수 있

다. 1989년 현재 세계적으로 1억톤 이상의 고분자 필름이 사용되고 있으며 이는 지속적으로 증가할 추세이고 특히 고강도 고분자를 이용한 필름의 증가 추세는 주목할만 하다. 포장재료의 고급화에 따른 다층 필름의 수요와 이와 아울러 전자, 전기재료 및 의료용 재료로서의 고분자 필름의 역할에 대하여 주시할 필요성을 갖는다. 국내의 필름제조 현황은 필름의 다양화적 측면에서 상당히 뒤떨어진 실정이고 이에 대한 시급한 보완이 필요하다 하겠다.

가공기술적 측면에서의 고분자 필름제조의 추세는 coextrusion과 같은 고난이도를 갖는 기술과 고분자 필름의 다양화에 따른 광범위한 2차 가공기술이 요구될 것으로 전망되므로 이에 대한 기술적, 학문적 연구가 시급하다 하겠다. 또한 가공기기의 제조 및 다이의 설계 및 제조와 같은 hardware의 기술적 축적이 아울러 병행되어야 한다.

참 고 문 헌

1. H. J. Kang, "Structure Development and Dynamics in Double Bubble Tubular Film Process", Ph. D. dissertation, U. of Akron, 1989.
2. T. C. Ma and C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1725 (1988).
3. W. P. Cohoe, U. S. Pat., 1,163,740 (1915).
4. F. M. Reichel and A. E. Craver, U. S. Pat., 2,176,925 (1939).
5. U. S. Stephenson, U. S. Pat., 2,452,080 (1945).
6. R. N. Wiley, U. S. Pat., 2,409,521 (1946).
7. E. D. Fuller, U. S. Pat., 2,461,975 (1945).
8. B. H. Schenk, U. S. Pat., 2,461,976 (1945).
9. J. R. A. Pearson, "Mechanical Principles of Polymer Processing", Pergamon, Oxford (1966).
10. T. Kanai and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1185 (1984).
11. T. Alfrey, *SPE Trans.*, **5**, 68 (1965).
12. J. R. A. Pearson and C. J. S. Petrie, *J. Fluid. Mech.*, **40**, 1 (1970); *ibid*, **42**, 6099 (1970).
13. J. R. A. Pearson and C. J. S. Petrie, *Plast. Polym.*,

- 38, 85 (1970).
14. C. D. Han and J. Y. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 3277 (1975).
15. W. Ast, *Kunststoffe*, **63**, 427 (1973); *ibid*, **64**, 146 (1974).
16. R. Zeppenfeld, *Kunststoffe*, **61**, 147 (1971).
17. G. Menges and W. O. Predohl, *Plastvenarheither*, **23**, 338 (1972).
18. T. Kanai and J. L. White, *Polym. Eng. Rev.*, **5**, 135 (1985).
19. H. Yamane and J. L. White, *Nihon Reoroji Gakkai-shi*, **15**, 131 (1987).
20. C. J. S. Petrie, *Rheol. Acta.*, **12**, 92 (1972).
21. M. H. Wagner, *Rheol. Acta.*, **15**, 40 (1976).
22. C. D. Han and J. Y. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 3291 (1975).
23. W. Minoshima and J. L. White, *J. NonNewt. Fluid. Mech.*, **19**, 275 (1986).
24. R. G. O'kane and E. B. Derby, U. S. Pat., 1,979,762 (1934).
25. M. Studt and U. Meyer, U. S. Pat., 2,074,285 (1937).
26. W. Wiely et al, U. S. Pat., 2,412,187 (1946).
27. R. C. Martin, U. S. Pat., 2,328,827 (1943).
28. W. S. Clove, U. S. Pat., 2,490,781 (1949).
29. F. P. Alles, U. S. Pat., 2,627,088 (1953); *ibid*, **2**, 728,941 (1956); *ibid*, **2**, 767,435 (1956); *ibid*, **2**, 779,684 (1957); *ibid*, **2**, 884,663 (1959).
30. J. Bailey, *Mod. Plastics*, **21**, 90 (1943).
31. L. E. Nielsen and R. Buchdahl, *J. Appl. Phys.*, **21**, 488 (1950).
32. L. S. Thomas and K. J. Cleerman, *SPE J.*, **28**, 61 (1972).
33. K. Matsumoto et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 85 (1981).
34. K. Choi, Ph. D. dissertation, U. of Tennessee (1983).
35. S. Okajima et al, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1703 (1967).
36. S. Okajima, *J. Polym. Sci.*, **B-9**, 797 (1971).
37. A. J. D. DeVries, *Pure. Appl. Chem.*, **53**, 1011 (1981).
38. Y. Simomura et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2663 (1982).
39. H. Ashizawa et al., *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 698 (1984); *ibid*, **24**, 1035 (1984).
40. M. F. Bottin and M. Boudeulle, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **21**, 401 (1983).
41. G. C. Adams, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 9,1235 (1974).
42. D. R. Holmes and R. P. Plamer, *J. Polym. Sci.*, **31**, 345 (1958).
43. P. H. Lindenmeyer and S. Lustig, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 227 (1965).
44. T. Nagasawa et al., *Appl. Polym. Symp.*, **20**, 275 (1973).
45. C. R. Desper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 169 (1969).
46. W. F. Maddams and J. F. Preedy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2721 (1978); *ibid*, **22**, 2739 (1978).
47. M. Cakmak, Ph. D. dissertation, U. of Tennessee (1984).
48. T. C. Ma, Ph. D. dissertation, Poly Tech., (1988).
49. H. J. Kang et al., *Intern. Polym. Proc.*, **1**, 62 (1990).
50. E. S. Clark and C. A. Carber, *Intern. Polym. Mat.*, **1**, 31 (1971).
51. C. L. Rohn, *J. Polym. Sci.*, **C46**, 161 (1974).
52. E. Maemura et al, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 140 (1989).
53. B. H. Clampitt, *Anal. Chem.*, **41**, 1306 (1969).
54. N. D. Huck and P. L. Clegg, *Trans. SPE*, **1**, 121 (1960).
55. F. C. Stehling et al, *Macromol.*, **14**, 698 (1981).
56. J. H. Beda and J. E. Spruiell, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 736 (1986).
57. J. L. White et al, *Intern. Polym. Proce.*, **2**, 83 (1987).
58. M. Cakmak, unpublished work.