

일축연신 PET의 용매유도결정화에 의한 구조변화

이 영 목 · 김 경 현* · 임 승 순

한양대학교 공과대학 섬유공학과, *(주)럭키금성 중앙연구소

(1993년 2월 22일 접수)

Structural Changes of Uniaxially Drawn PET Films by Solvent-Induced Crystallization

Young Mok Lee, Kyung Hyun Kim*, and Seung Soon Im

Dept. of Textile Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-701, Korea

*Polymer Dept., Lucky Central Research Institute., Science Town, Dae Jeon, Korea

(Received February 22, 1993)

요 약 : 일축연신한 PET 필름을 상호작용이 큰 유기용매인 DMF와 상호작용이 작은 methanol의 혼합용액에 침지시켜 용매에 의한 결정화를 행한 후 그에 따른 구조 및 형태학적 변화를 고찰하였다. 연신된 PET 필름을 혼합용액에 처리하였을 경우 혼합용액내의 DMF 농도 및 처리온도가 증가할수록, 결정화도와 결정의 크기는 증가하였으나 큰 연신비의 시료일수록 결정화도의 증가율은 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 2.0의 낮은 연신비의 필름의 결정배향도는 DMF의 농도와 처리온도가 증가함에 따라 비교적 큰 폭으로 증가한 반면 상대적으로 고연신비인 3.0 및 4.0으로 연신된 시료의 결정배향도는 아주 작은 증가를 보였다. 무정형 영역의 배향도는 2.0의 저연신비인 경우와 무연신 PET 필름의 경우에는 감소, 그리고 3.0 및 4.0의 고연신비일 경우에는 증가를 나타내었으며, DMF 처리에 의한 형태학적 변화에 대한 고찰결과 연신비 2.0 및 무연신 PET 필름의 경우에는 구상의 응집구조가 존재하지만 3.0 이상의 고연신한 PET 필름을 용매처리하였을 경우에는 그러한 구조가 존재하지 않아, Stein 등이 제안한 배향고분자의 결정화 모형과 잘 일치하였다.

Abstract : The structure and morphology of drawn PET films treated with DMF-methanol mixture were studied. The crystallinity and crystallite size of drawn PET film treated with DMF-methanol mixture increased with the increase of DMF concentration and temperature. However, it was observed that the increase of crystallinity of highly drawn PET films was smaller at the same conditions. The crystallite orientation for PET films drawn to a draw ratio of 2.0 increased significantly with the increase of DMF concentration and temperature. However, PET films drawn to a draw ratio of 3.0 and 4.0 showed little crystal orientation change upon solvent treatment. Regarding the morphological changes of drawn PET films treated with DMF-methanol mixture, the spherulite agglomerate structure was observed in the PET films of relatively low draw ratios, but it was not observed in the highly drawn PET films. These results could be explained by the crystallization model of oriented polymer proposed by Stein et al.

서 론

용매에 의한 결정화는 용매확산에 의한 가소화 작용으로 동결된 분자사슬의 mobility를 향상시켜 분자사슬을 에너지적으로 더욱 안정된 상태로 재배열 시킴으로써 발생한다.¹

이러한 용매에 의한 결정화에서 용매와 고분자의 상호작용은 평형상태의 결정화도 및 부피팽윤도,² T_g 강하,³ total solubility parameter(δ) 개념 등으로 평가되었다. 특히 poly(ethylene terephthalate) (PET)에 대한 용매의 상호작용은 용매의 solubility parameter(δ)가 9.8 또는 12.1일때 최대임이 보고되었다.⁴ 용매의 확산거동은 Fick의 확산법칙을 따름이 알려져 있으며^{5,6} 결정화 속도에 근거하여, 결정화 거동을 확산 지배적 개념에 의해 수학적으로 modeling 한 식이 제안되었다.^{7,8} 용매 유도 결정화에 의한 형태학적 변화에 관한 연구는 표면구조의 변화에 관한 연구와^{9,10} 팽윤과 결정화에 의해 내부에 생성되는 void 구조에 관한 연구가 주로 이루어졌다. 용매 처리에 의해 용매 내부에 생성되는 void의 크기는 용매 처리온도와는 무관하나 void의 총량은 처리온도와 연신비가 증가함에 따라 증가함이 보고된 바 있다.^{11,12} 용매처리에 의한 물성의 변화에 관한 연구결과에 의하면 상호작용이 큰 용매일수록 초기 탄성계수와 항복응력을 감소시키며 신장률을 증가시킴이 알려져 있으며,^{13,14} 용매 침지중 동적 점탄성 실험결과, 용매처리에 의해 손실탄젠트 피크가 저온부로 이동함이 보고되었다.¹⁵ 용매에 의한 배향 고분자의 결정화에 관한 연구에 의하면 낮은 연신비 2.0까지의 PET 경우는 미연신 PET의 결정화 거동과 차이가 없음이 보고되었으며¹⁶ 형태학적 연구결과 용매처리시 기연신 PET의 표면에 발생하는 cavitation 구조가 연신 PET의 경우에는 존재하지 않음이 보고된 바 있다.⁵

용매에 의한 PET의 결정화에 관한 이전의 연구들 대부분이 무배향, 무정형 PET 필름이나 배향도와 결정화도가 큰 PET 필라멘트에 대해 행하여져서, 용매에 의한 결정화에 배향도와 결정화도의 변화가

미치는 영향에 대한 연구는 미진하였다.

본 연구에서는 여러 연신비로 일축연신된 PET 필름을 N,N-dimethyl formamide(DMF)의 혼합용매로 처리함에 따른 구조 및 형태의 변화를 DMF의 처리농도와 온도의 함수로 관찰하였다.

실 험

시 료. 두께 250 μ m의 무배향, 무정형 PET 필름에 일정 간격으로 기준선을 표시한 후 항온이 유지되는 chamber 내에서 Tensilon UTM 4-100(Toyo Baldwin 사)로 80℃에서 cross head speed 200 mm/min 로 연신하였다. 연신후 즉시 chamber에서 꺼내어 균일 연신부위를 선택하여 시료로 사용하였다.

용매로는 PET($\delta=10.7$)와 상호작용이 큰 DMF($\delta=12.18$)와 상호작용이 작은 methanol($\delta=14.28$)의 혼합용액을 사용하였다. DMF 농도가 0%, 30%, 70%, 100%인 혼합용액으로 20℃, 40℃, 60℃로 온도가 고정된 항온조에서 연신된 시료를 3시간동안 침지하여 시료를 처리하였다.

DMF처리후 필름 내부에 잔존하는 DMF를 제거하기 위해 methanol 에 24시간 침지시켜 DMF를 추출한후 진공오븐 에서 72시간 건조시켜 실험에 사용하였으며, 필름의 결정화도는 CCl_4 와 n-Heptane을 혼합하여 제작한 밀도구배관에서 얻은 밀도값으로부터 산출하였다.

결정의 크기 측정. CuK α , Ni-filtered X-선 회절기(Rigaku Denki, RAD-C)를 사용하여 2 θ 를 10°부터 35°까지 equatorial scanning 하여 얻은 X-선 회절 강도선을 얻었다. PET의 (100)결정면과 (010)결정면에 의한 회절 피크는 각각의 피크형태를 Gauss form으로 가정하여 분리하였다. 이와 같이 분리된 회절 강도선의 반가폭으로부터 Scherrer 식^{17,18}을 사용하여 각 결정면에 수직방향의 결정의 크기를 산출하였다.

배향도 측정.

복굴절률 측정 : Nikon Kogaku OPTI-PHOT microscope를 사용하여 546 nm의 단색광하에서 tilting

compensator와 시료의 두께로부터 아래의 방법으로 시료의 복굴절률을 산출하였다. Microscope의 analyzer와 polarizer를 cross-polar 상태가 되도록 고정시킨 후, GIF green filter를 사용하여 546 nm의 단색광을 만들었다. 이 때 편광현미경에 tilting compensator를 장착하여 시료의 굴절률이 큰방향(n_1)과 작은 방향(n_2)에 의해 발생하는 광로차 즉 retardation을 tilting compensator의 tilting각으로부터 구한 후 시료의 두께로 나누어 복굴절률을 산출하였다.

결정의 배향도 측정: 결정배향도의 측정을 위해 시료를 strip 형태로 만든 후, fiber specimen attachment를 장착하고, PET의 (100), (010)면을 azimuthal scanning하여 각각의 반가폭을 구한 후, 다음식을 사용하여 결정의 배향도를 구하였다.¹⁹

$$\sin \Phi_{c,z} = \frac{\cos \theta_{100} \cdot \cos(H_{100}/2) + \cos \theta_{010} \cdot \cos(H_{010}/2)}{2}$$

$$f_{c,z} = (90 - \Phi_{c,z})/90$$

$f_{c,z}$: 결정배향도

H_{100} : (100)면의 반가폭

H_{010} : (010)면의 반가폭

$$\Phi_{100} = 12.82^\circ, \theta_{010} = 8.75^\circ$$

무정형영역의 배향도 측정: 밀도법에 의해 구한 결정화도, X-선 회절에 의해 얻은 결정의 배향도 및 현미경으로 측정한 복굴절 값을 사용하여 다음식에 의해 무정형영역의 배향도를 산출하였다. 단 형태 복굴절(ΔF)은 무시하였다.²⁰

$$\Delta \tau = \chi_c \Delta^\circ f_c + (1 - \chi_c) \Delta^\circ_{am} f_{am} + \Delta F$$

$\Delta \tau$: 시료의 복굴절

Δ°_c : 결정의 고유 복굴절(0.22)²¹

Δ°_{am} : 비결정 영역의 고유 복굴절(0.275)²¹

ΔF : 형태 복굴절

f_c : 결정의 배향도

f_{am} : 비결정 영역의 배향도

χ_c : 결정화도

결과 및 고찰

결정화도. Fig. 1, Fig. 2에는 각각, DMF-methanol 혼합용액내에서 DMF의 농도변화와 순수한 DMF 용액에서의 처리온도의 변화에 대한 결정화도의 변화를 연신비별로 나타내었다. 용매처리에 의해 연신비에 관계 없이 모든 PET 시료의 결정화도가 증가 하였음을 알 수 있다. Fig. 1에서 연신비가 커짐에 따라 결정화도의 증가율이 작아짐을 알 수 있는데 이는 상대적으로 높은 연신비로 연신된 시료의 경우 용매에 의한 결정화를 하기 이전에 이미 높은 결정화가 이루어졌고 또한 분자배향이 증가되어 있으므로 용매처리시 PET 필름내로 DMF 분자의 확산을 저해한 결과로 생각된다.²¹ 또한 순수한 DMF로 처리한 경우 처리온도가 증가함에 따라 모든 연신비에서 결정화도가 거의 같은 값에 도달함을 Fig. 2에서 알 수 있다. 이는 온도가 증가함에 따라 필름 내부로의 DMF 분자의 확산이 활발해져서 높은 연신비의 시료는 물론 낮은 연신비의 시료에서도 용매에 의한 결정화가 효과적으로 일어나기 때문으로 생각된다.

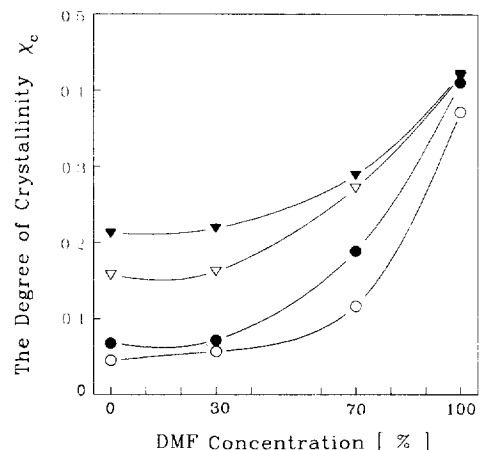


Fig. 1. The degree of crystallinity of PET films treated in DMF-methanol mixture at 20°C for 3 hrs under unrestrained condition as a function of DMF concentration. (○: draw ratio=1, ●: draw ratio=2, ▽: draw ratio=3, ▼: draw ratio=4)

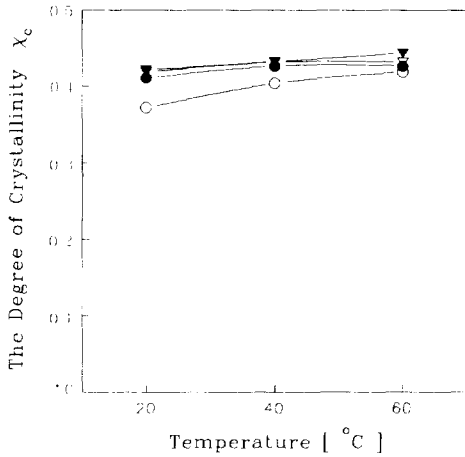


Fig. 2. The degree of crystallinity of PET films treated in DMF for 3 hrs under unrestrained condition as a function of temperature. (○ : draw ratio=1, ● : draw ratio=2, ▽ : draw ratio=3, ▼ : draw ratio=4)

결정의 크기. Fig. 3과 Fig. 5는 20°C에서의 처리 용액중의 DMF 농도에 따른 (100), (010) 결정면에 수직방향의 결정크기의 변화를, Fig. 4와 Fig. 6은 순수한 DMF 용액에서의 처리온도에 따른 PET 필름 각각의 결정크기의 변화를 나타낸 것이다. 앞의 결정화도의 변화와 마찬가지로 혼합용액중의 DMF 농도와 처리온도가 증가함에 따라 PET 시료의 결정크기가 증가하였음을 알 수 있다. 그러나 상대적으로 저연신비인 2.0으로 연신한 PET 시료의 경우, 결정크기의 증가율이 미연신 PET 시료의 경우와 거의 같거나 작음을 알 수 있다.

Stein²² 등이 제안한 배향고분자의 결정화 모형에 의하면, 등방성이나 2.5까지의 저연신비에서는 분자사슬이 접히면서 그것에 연결된 분자사슬 양끝이 응력을 받게 되어 무정형 영역의 분자사슬의 장력이 증가되고 이에 따라 자유에너지가 증가하는 folded crystallization이 지배적이나 2.5이상의 고연신비에서는 fibrous 구조같은 형태의 결정화가 진행되어 오히려 장력과 자유에너지가 감소하여 bundled crystallization이 우선적으로 발생한다고 알려져 있다. 따라서 2.0의 저연신비로 연신한 PET시료를 이용하여 용제에 의한 결정화를 행할 때 기존에 불안정하게

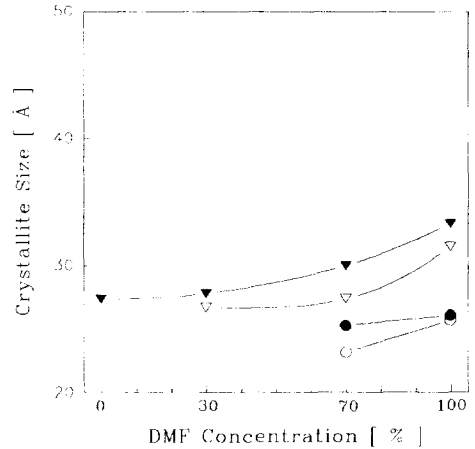


Fig. 3. Crystallite size of perpendicular to the (100) plane of PET films treated in DMF-methanol mixture at 20°C for 3 hrs under unrestrained condition as a function of DMF concentration. (○ : draw ratio=1, ● : draw ratio=2, ▽ : draw ratio=3, ▼ : draw ratio=4)

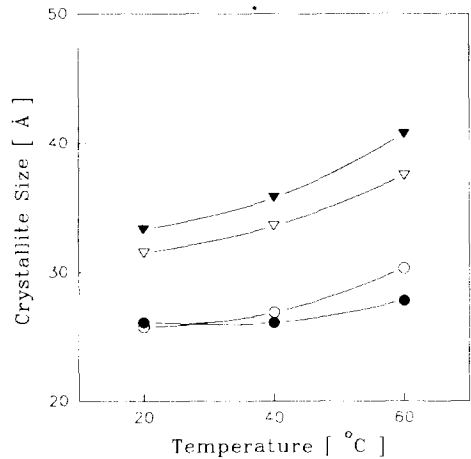


Fig. 4. Crystallite size of perpendicular to the (100) plane of PET films treated in pure DMF for 3 hrs under unrestrained condition as a function of temperature. (○ : draw ratio=1, ● : draw ratio=2, ▽ : draw ratio=3, ▼ : draw ratio=4)

배향된 분자사슬이 오히려 용제에 의한 가소화를 방해하는 요인으로 작용하게 되어 folded crystallization을 방해하므로 결정의 성장이 저하되리라 생각된다. 따라서 무연신 시료보다도 결정크기의 증가율이 작거나 비슷한 값을 나타내는 것으로 생각된다.

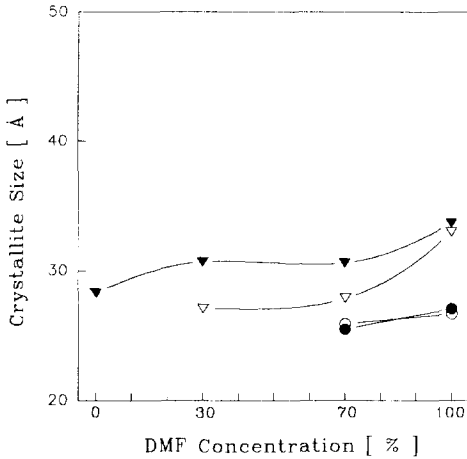


Fig. 5. Crystallite size of perpendicular to the (100) plane of PET films treated in DMF-methanol mixture at 20°C for 3 hrs under unrestrained condition as a function of DMF concentration.(○ : draw ratio=1, ● : draw ratio=2, ▽ : draw ratio=3, ▼ : draw ratio=4)

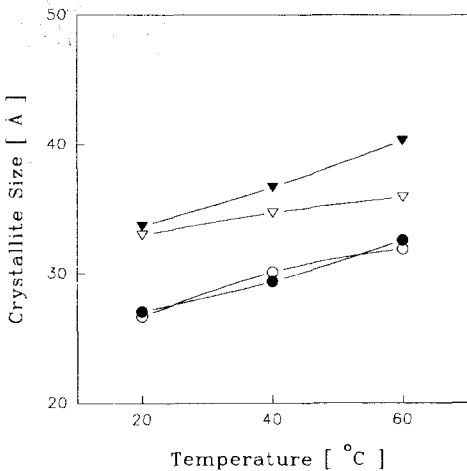


Fig. 6. Crystallite size perpendicular to the (010) plane of PET films treated in pure DMF for 3 hrs under unrestrained condition as a function of temperature.(○ : draw ratio=1, ● : draw ratio=2, ▽ : draw ratio=3, ▼ : draw ratio=4)

배향도.

복굴절률 : Fig. 7은 혼합용액에서의 DMF 농도별로, Fig. 8은 처리온도별로 시료의 복굴절률의 변화를 나타낸 것이다. 미연신 시료와 연신비 2.0의 시

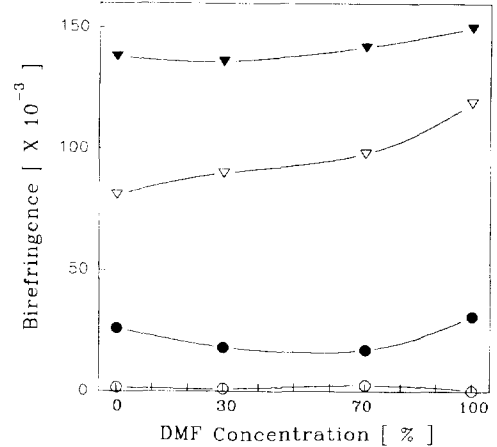


Fig. 7. Birefringence of PET films treated in DMF-methanol mixture at 20°C for 3 hrs under unrestrained condition as a function of DMF concentration.(○ : draw ratio=1, ● : draw ratio=2, ▽ : draw ratio=3, ▼ : draw ratio=4)

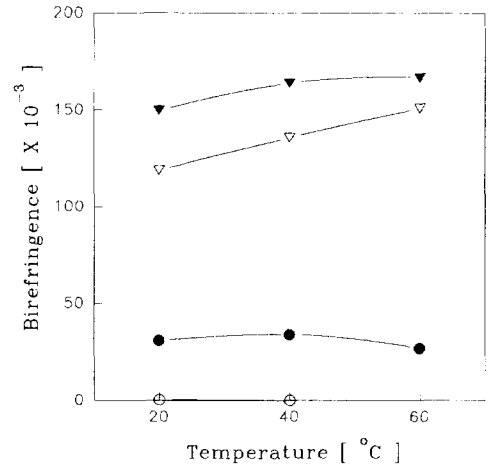


Fig. 8. Birefringence of PET films treated in pure DMF for 3 hrs under unrestrained condition as a function of temperature.(○ : draw ratio=1, ● : draw ratio=2, ▽ : draw ratio=3, ▼ : draw ratio=4)

료의 경우는 DMF 농도나 처리온도가 증가함에 따라 복굴절률이 감소하거나 거의 변화가 없음을 볼 수 있는데 이는 용매처리에 의해 결정화도가 증가하고 결정화된 부분의 배향도도 다소 증가하지만, 결정화가 이루어지지 않은 부분에서는 용매에 의해 가소화

되었던 분자사슬이 더욱 불규칙한 상태에서 동결된 것이기 때문이라고 추측된다. 3.0 및 4.0의 높은 연신비 시료의 경우 복굴절률이 모두 증가함을 알 수 있었다. 이는 연신후 열처리 과정이 없이 급냉시킨 경우 재배열되지 못한 채 동결된 분자사슬간에 잔존하는 연신응력이 DMF 분자에 의해 가소화 되면서 에너지적으로 더욱 안정한 상태인 연신방향으로 분자사슬이 재배열됨과 동시에 결정화도의 증가에 따라 복굴절률이 증가된 것으로 생각된다.

결정의 배향도 : Fig. 9는 처리농도별로 Fig. 10은 처리온도별로 시료의 결정배향도의 변화를 나타낸 것이다. 무연신 시료의 경우와 연신비 2.0인 시료를 DMF 농도 0%, 30%로 처리하였을 경우에는 결정배향도의 측정이 불가능하였다.

Fig. 9와 Fig. 10에서 연신비 2.0인 시료의 경우는 DMF농도와 처리온도가 증가할 수록 결정배향도 값이 크게 증가하고 있다. 이는 연신비 2.0의 시료가 3.0, 4.0의 높은 연신비의 시료에 비해 결정화가 이루어진 부분이 불완전 형태로 배향되어 존재하기 때문에 DMF 분자에 의한 가소화 작용으로 더욱 안정한 형태로 배향되었기 때문이라고 생각된다. 그러나 3.0 및 4.0의 높은 연신비의 시료의 경우는 연신에

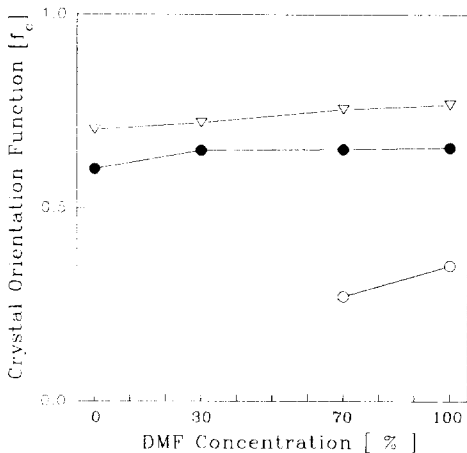


Fig. 9. Crystal orientation function(f_c) of PET films treated in DMF-methanol mixture at 20°C for 3 hrs under unrestrained condition as a function of DMF concentration. (○ : draw ratio=2, ● : draw ratio=3, ▽ : draw ratio=4)

의해 결정배향도가 이미 높은 값에 도달하여 용매처리에도 불구하고 결정배향의 증가가 미미한 것으로 생각된다.

무정형 영역의 배향도 : Fig. 11, Fig. 12는 DMF의 처리농도와 온도에 따른 무정형 영역의 배향도의 변화를 각 연신비별로 나타낸 것이다. 미연신 시료의

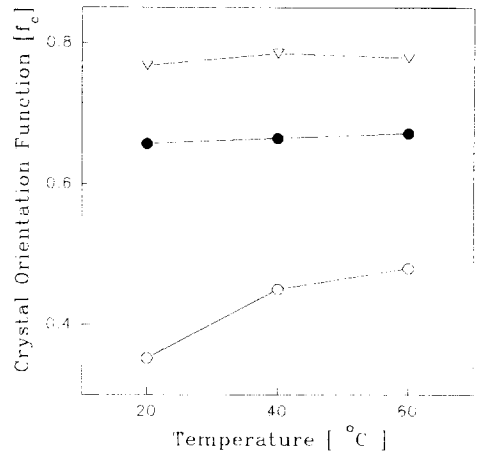


Fig. 10. Crystal orientation function(f_c) of PET films treated in pure DMF for 3 hrs under unrestrained condition as a function of temperature. (○ : draw ratio=2, ● : draw ratio=3, ▽ : draw ratio=4)

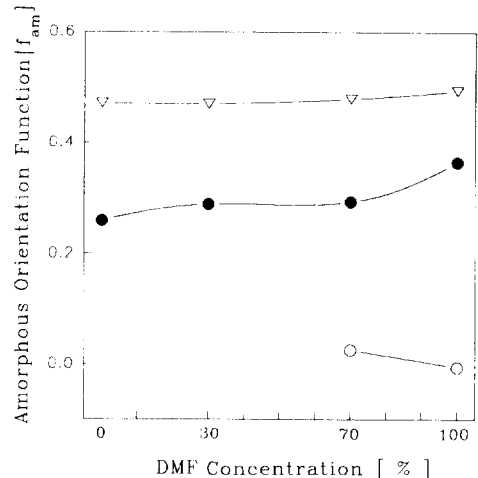


Fig. 11. Amorphous orientation function(f_{am}) of PET films treated in DMF-methanol mixture at 20°C for 3 hrs under unrestrained condition as a function of DMF concentration. (○ : draw ratio=2, ● : draw ratio=3, ▽ : draw ratio=4)

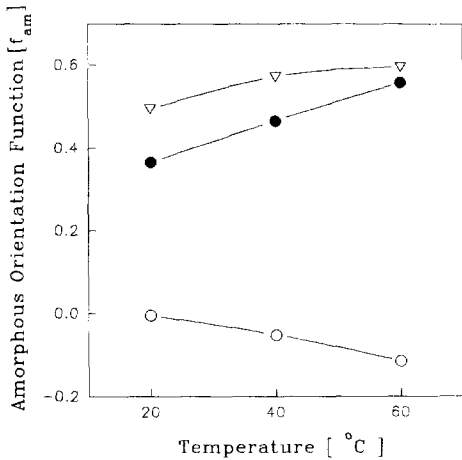
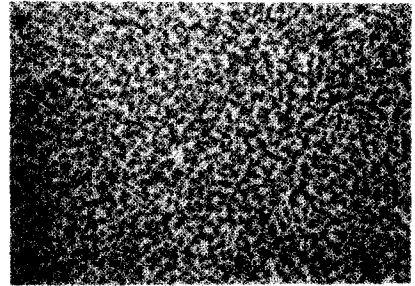
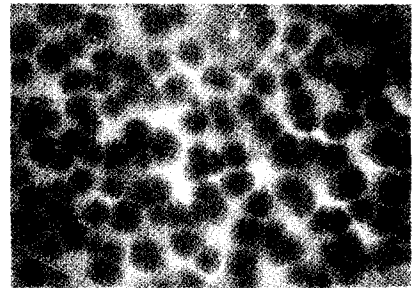


Fig. 12. Amorphous orientation function(f_{am}) of PET films treated in pure DMF for 3 hrs under unrestrained condition as a function of temperature.($\circ$: draw ratio=2, $\bullet$: draw ratio=3, ∇ : draw ratio=4)

경우와 연신비 2.0인 시료를 DMF 농도 0%, 30%로 처리한 경우는 결정배향도 값의 측정이 불가능 하였으므로 무정형 영역의 배향도 또한 구할 수 없었다. DMF 처리에 의해 연신비 2.0의 저연신 PET 시료의 무정형 영역의 배향도는 감소하였으며 연신비 3.0, 4.0의 고연신 PET 시료의 경우에는 증가함을 알 수 있었다. 2.0의 저연신 시료의 경우는 folded crystallization에 의해 무정형 영역에 가해졌던 비정상적인 응력으로 인한 에너지적으로 불안정한 상태에서, 용매에 의한 가소화에 의해 오히려 더욱 불규칙한 상태로 동결된 것이라 생각된다. 따라서 저연신비의 PET시료의 경우는 결정화도와 결정배향도는 증가했어도 무정형 영역의 배향도가 감소함에 따라 복굴절률은 감소하였으므로 저연신 시료의 용매에 의한 결정화를 행할 때 복굴절값에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 무정형 영역의 배향도임을 알 수 있다. 또한 3.0배와 4.0의 고연신비의 PET 시료의 경우는 이미 fibrous 구조를 이루고 있고, 이후 용매 처리를 함에 따라 bundled crystallization에 의해 무정형 영역의 배향도가 크게 증가함을 알 수 있다. 이는 저연신비의 시료와는 반대되는 현상이나 앞의 결정배향도의 증가가 미미한 것으로 보아 고연신비의 복굴절률에서도 가장 큰 영향을 미치는 인자는 무정형 영역의



(a)



(b)

Fig. 13. Optical micrographs of undrawn PET films treated in (a) 30% and (b) 70% DMF at 20°C for 3 hrs under unrestrained condition($\times 400$).

배향도임을 알 수 있다.

광학 현미경에 의한 구조관찰.

DMF 농도의 영향 : Fig. 13은 미연신 PET 필름을 30%, 70%의 DMF 처리시 구조 변화를 400배로 관찰한 것이다. DMF 처리에 의해 구상의 응집 구조가 형성됨을 볼 수 있으며 이러한 구상 구조의 크기는 DMF의 처리 농도가 증가함에 따라 커짐을 알 수 있다.

PET 분자 배향의 영향 : Fig. 14는 연신비별 PET 필름을 순수한 DMF로 20°C에서 처리시의 구조변화를 200배로 관찰한 것이다. DMF 처리에 의해 미연신 PET 필름에는 구상의 응집구조가 형성됨을 알 수 있다. 그러나 연신비가 증가함에 따라 분자배향의 영향으로 구상구조가 거의 나타나고 있지 않다.

전자 현미경에 의한 구조관찰.

DMF 농도의 영향 : Fig. 15은 미연신 PET 필름을 여러 농도의 DMF처리시 표면 구조의 변화를 관찰한

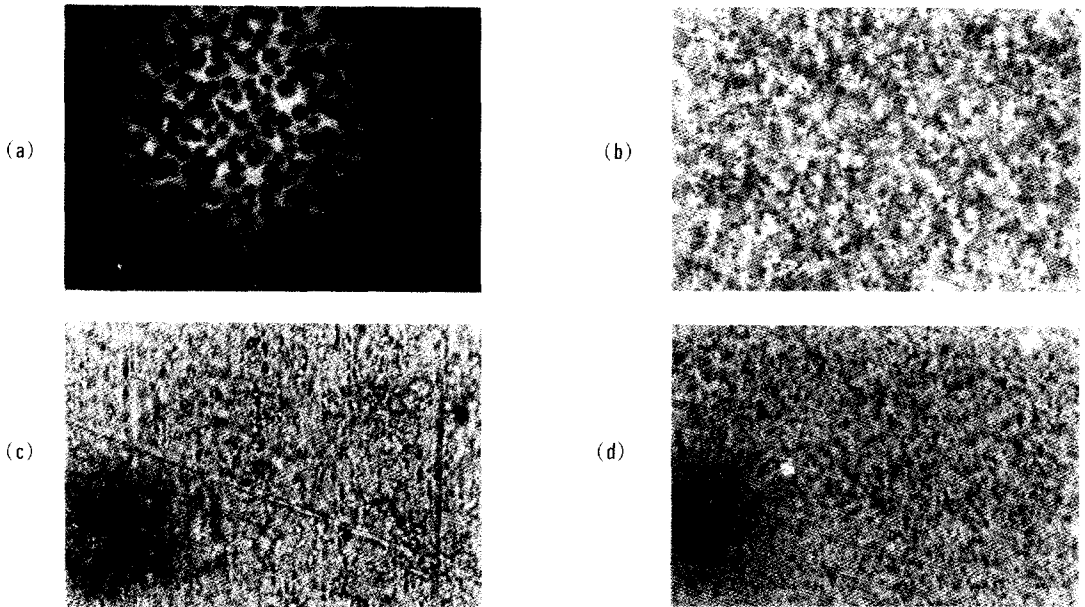


Fig. 14. Optical micrographs of drawn PET films treated pure DMF at 20°C for 3 hrs under unrestrained condition($\times 200$) ; draw ratio (a) 1 ; (b) 2 ; (c) 3 ; (d) 4.

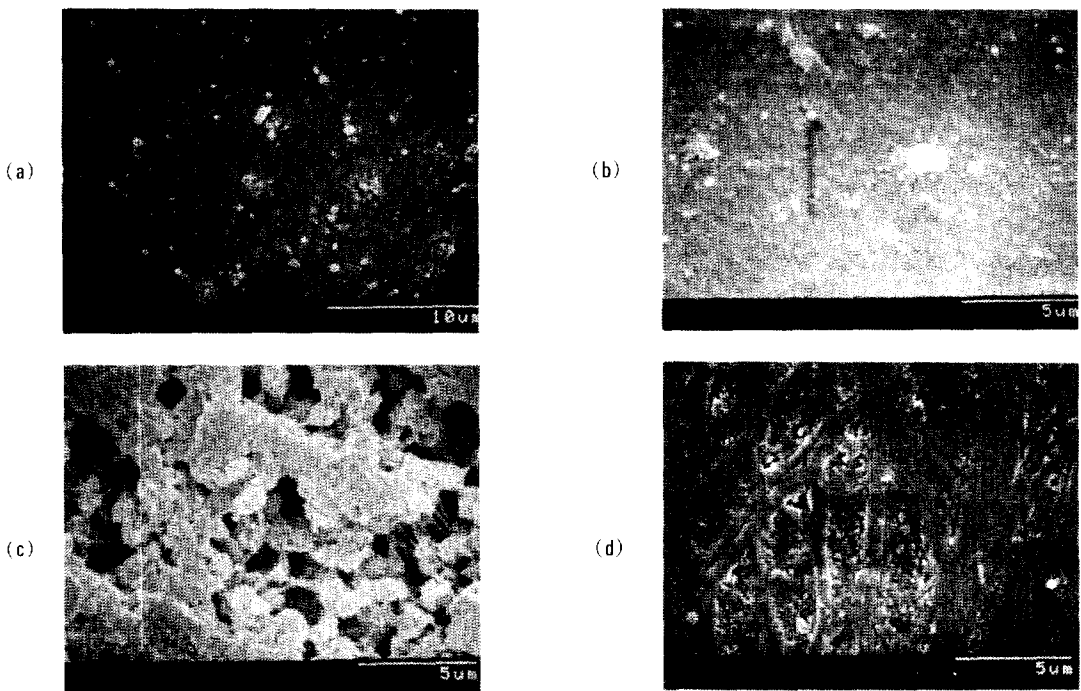


Fig. 15. Scanning electron micrographs of undrawn PET films treated in DMF of various concentration of 20°C for 3 hrs under unrestrained condition ; concentration (a) 0% ; (b) 30% ; (c) 70% ; (d) 100%.

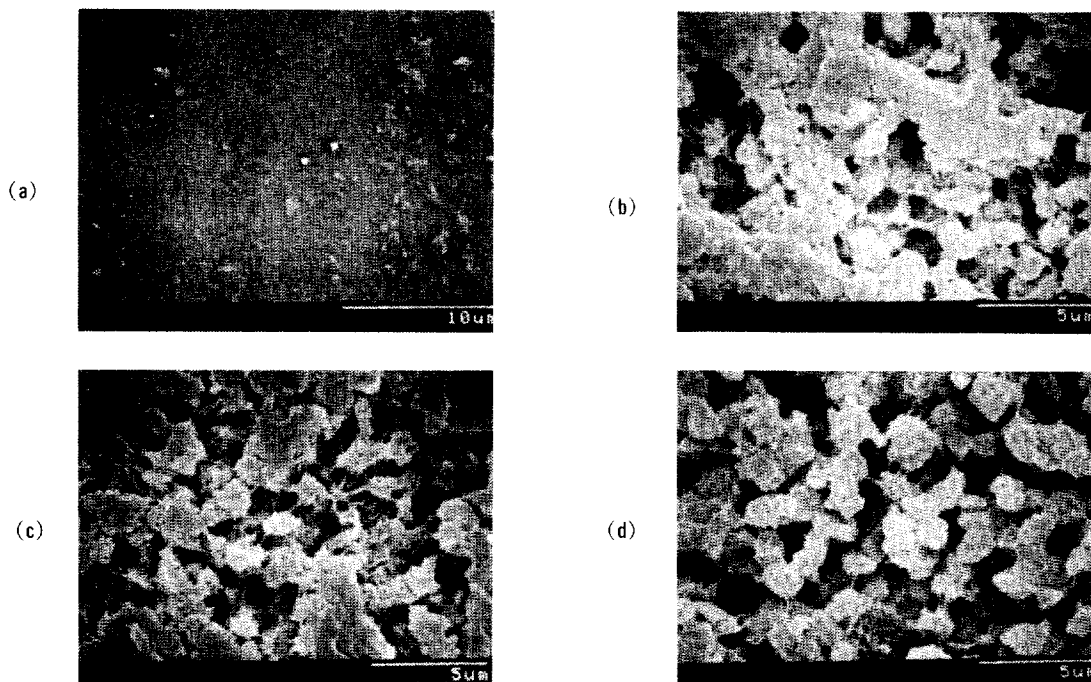


Fig. 16. Scanning electron micrographs of undrawn PET films treated in pure DMF of various temperature for 3 hrs under unrestrained condition ; (a) untreated PET film ; (b) 20°C ; (c) 40°C ; (d) 60°C.

것이다. 30% DMF처리까지는 표면 구조가 안정하나 70% DMF처리시 부터는 표면에 cavitation과 구상구조가 형성되기 시작하여 순수 DMF처리시에는 심한 cavitation과 조밀한 구상 구조가 형성됨을 알 수 있다.

처리온도의 영향 : Fig. 16은 미연신 PET 필름을 순수한 DMF로 처리시 온도에 따른 표면 구조의 변화를 관찰한 것이다. 처리 온도가 증가함에 따라 구상 구조와 cavitation구조의 형상이 더욱 뚜렷하게 발달함을 알 수 있다.

결 론

일축 연신 PET film의 DMF-methanol 혼합용액 처리에 의한 구조 변화와 형태학적 변화에 대한 고찰 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. DMF 처리에 의해 연신 PET 필름의 분자배향이 증가한 것은 동결된 분자 쇄간에 잔존하는 연신

응력이 DMF 분자의 가소화 작용에 의해 완화되어 분자쇄의 재배열이 일어난 결과이다.

2. DMF 처리에 의한 일축 연신 PET 의 결정의 크기 변화, 비결정 영역의 배향의 변화와 현미경 관찰 결과들을 종합하여 보면 Stein 등이 제안한 배향 고분자의 결정화 모형이 용매에 의한 결정화에 대해서도 적합한 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. A. B. Desai and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci. Symp.*, **46**, 291 (1974).
2. W. R. Moore and R. P. Sheldon, *Polymer*, **2**, 315 (1961).
3. A. S. Ribinick and H. D. Weigmann, *Textile Res. J.*, **43**, 316 (1973).
4. B. H. Knox, H. K. Weigmann and M. G. Scott, *Textile Res. J.*, **45**, 203 (1975).
5. P. J. Makarewicz and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci.*

- Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1529 (1978).
6. R. A. Ware, S. Tirtowidjojo and C. Cohen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2975 (1981).
7. C. J. Durning and W. B. Russel, *Polymer*, **26**, 119 (1985).
8. C. J. Durning and W. B. Russel, *Polymer*, **26**, 131 (1985).
9. C. J. Durning, M. G. Scott and H. D. Weigmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3597 (1982).
10. E. A. Gerold, L. Rebenfeld, M. G. Scott and H. D. Weigmann, *Textile Res. J.*, **49**, 652 (1979).
11. P. J. Mararewicz, G. L. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 3347 (1978).
12. H. Jameel, H. D. Noether and L. Rebenfeld, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 773 (1982).
13. A. S. Ribinick, H. D. Weigmann and L. Rebenfeld, *Textile Res. J.*, **42**, 720 (1972).
14. H. D. Weigmann and A. S. Ribinick, *Textile Res. J.*, **42**, 165 (1972).
15. E. L. Lawon and T. Murayama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 3033 (1976).
16. R. P. Sheldon, *Polymer*, **3**, 27x(1962).
17. L. E. Alexander "X-ray Diffraction Methods in Polymer Science" P.423 John Wiley & Sons, Inc, 1969.
18. A. M. Hindeleh, D. J. Johnson, *Polymer*, **13**, 423 (1972).
19. Y. M. Lee, Y. H. An and S. S. Im, *J. Korean Fiber Society*, **29**, 43 (1992).
20. R. J. Samuels "Structured Polymer Properties" P. 52, John Wiley & Sons, Inc, 1974.
21. T. Haga, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2649 (1981).
22. K. Sasaguri, S. Hoshino and Stein, *J. Appl. Phys.*, **35**, 47 (1962).