

신디오택틱 폴리프로필렌/아탁틱 폴리프로필렌 블렌드의 열적 거동

김 일[†] · 이순우 · 김영태

울산대학교 공과대학 화학공학과

(1997년 7월 29일 접수)

Thermal Behavior of Syndiotactic Polypropylene/Atactic Polypropylene Blends

Il Kim[†], Sun Woo Lee, and Young Tae Kim

Department of Chemical Engineering, University of Ulsan, P. O. Box 18, Ulsan 680-749, Korea

[†]e-mail: ilkim@uou.ulsan.ac.kr

(Received July 29, 1997)

요약: 신디오택틱성을 가진 isopropylidene (1- η^5 -cyclopentadienyl) (1- η^5 -fluorenyl)dichloro-zirconium (*i*Pr-(Cp)(Flu)ZrCl₂)을 MgMe₂로 메틸화하여 *i*Pr-(Cp)(Flu)ZrMe₂ 촉매를 합성하고 비배위성 음이온형 화합물인 [HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄]를 공촉매로 하여 racemic pentad (*rrrr*)가 97.6%인 신디오택틱 폴리프로필렌 (*s*PP)을 제조하였다. 얻은 *s*PP는 ¹³C NMR, IR, x-ray 회절, DSC 및 TGA 등을 사용하여 분석하였다. 또한 *s*PP를 아탁틱 폴리프로필렌 (*a*PP)과 여러 가지 비율 (*s*PP/*a*PP=90/10, 80/20, 60/40)로 블렌드하여 같은 방법으로 분석함으로써 *a*PP의 첨가에 따른 *s*PP의 물성 변화를 조사하였다. *s*PP/*a*PP 블렌드 필름을 이용한 IR 분석 결과 IR 지수는 고분자의 ΔH_m 과 선형 관계를 보였고, x-ray 회절 분석으로부터 고분자의 결정화도는 *a*PP의 첨가에 따라 감소하는 것을 알 수 있었다. *s*PP와 *s*PP/*a*PP 블렌드는 전형적인 다형태성의 용융 피이크를 나타내었다. 용융 피이크의 크기와 수는 용융 피이크의 열이력 (승온속도와 냉각속도 등)에 따라 크게 달라졌다. Avrami 방정식의 해석에 의한 블렌드의 결정화 반감기는 *s*PP가 첨가됨에 따라 증가하였고, Avrami 지수 (*n*)는 2.10~3.15로 나타났다. 평형 융점은 *s*PP가 152.6 °C였고, *s*PP/*a*PP=90/10, 80/20, 60/40일 때 차례로 151.5, 150.8, 147.5 °C로 감소하였다.

ABSTRACT: Syndiotactic polypropylene (*s*PP) showing high racemic pentad (*rrrr*) value of 97.6% has been synthesized by *i*Pr-(Cp)(Flu)ZrMe₂ (*i*Pr-(Cp)(Flu)=isopropylidene(1- η^5 -cyclopentadienyl)(1- η^5 -fluorenyl)) compound which is prepared by the methylation of syndiospecific metallocene catalyst, *i*Pr-(Cp)(Flu)ZrCl₂ by using MgMe₂, cocatalyzed with noncoordinating anionic compound, [HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄]. Neat *s*PP has been characterized by ¹³C NMR, IR, x-ray diffraction, DSC, and TGA analysis. Various *s*PP/atactic polypropylene (*a*PP) blends (*s*PP/*a*PP=90/10, 80/20, and 60/40) prepared by solution blending were also analyzed by the same methods. According to the IR analysis carried out by polymer films there exists a good correlation between IR index and the enthalpy of melting (ΔH_m) of polymer. The x-ray crystallinity of the blend is decreased with the amount of *a*PP. *s*PP and its blends show double melting peaks representing polymorphism. The number and the area ratio of each peak are dependent on thermal history of the sample. The results of analysis by Avrami equation shows that the half-time of crystallization is decreased according to the increase of *a*PP content and that Avrami index is in the range of 2.10 and 3.15. The equilibrium melting temperature of neat *s*PP is 152.6 °C, and those of *s*PP/*a*PP blends are 151.5, 150.8, and 147.5 °C for *s*PP/*a*PP=90/10, 80/20, and 60/40, respectively.

Keywords: syndiotactic polypropylene, syndiotactic/atactic polypropylene blends, polymorphism thermal behavior.

서 론

실 험

신디오택틱 폴리프로필렌은 바나듐을 기초로한 균질 촉매를 이용하여 저온에서 처음으로 합성되었다.¹⁻⁴ Doi 등은⁵ tris (2-methyl-1,3-butadionato) vanadium/ AlEt_2Cl 촉매계를 이용하여 -78°C 에서 living polymerization에 의하여 sPP를 합성하였다. sPP의 분자 형태는 $s(2/1)_2$ helix에 해당하는 $(t_2g_2)_2$ 인 것으로 알려졌다.^{1,6,7} sPP의 이론적 용융열은 105.5 J/g 으로 계산되었으며,^{8,9} 무한히 두꺼운 결정에 대한 용융점은 174°C 인 것으로 조사되었다.^{8,10} 최근에 Lotz 등은¹¹⁻¹³ $\text{VCl}_4/\text{anisole}/i\text{-Bu}_2\text{AlCl}$ 촉매계를 이용하여 -78°C 에서 중합한 단결정 sPP에 대한 전자 회절 연구를 수행하였다. 그 결과 sPP의 사슬이 반키랄 단위세포 (antichiral unit cell)의 여러 구조로 이루어져 있음을 밝혀냈다.

이상에서 조사된 바나듐 촉매를 사용하려면 저온 (-78°C)에서 중합하여야 하고, 활성도도 낮기 때문에 상업적으로는 가치가 없다. 상업용 플라스틱으로서 sPP에 대한 관심은 고온에서도 sPP를 고효율로 합성할 수 있는 촉매가 1987년에 Ewen에 의해 발명되면서 고조되기 시작하였다.¹⁴ 이들은 C_5 대칭 구조로 된 $i\text{Pr}-(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 를 MAO로 활성화시켜 우수한 신디오택틱도(syndiotacticity)를 지닌 폴리프로필렌을 중합하는 데 성공하였다. sPP는 이소택틱 폴리프로필렌 (iPP)과 비교해서 크게 다른 열적 성질을 가지고 있다. 대개 sPP의 결정화도는 25~50%로써 iPP의 60~70%에 비해 낮기 때문에 강도와 경도는 작으나 투명도와 신율이 좋아 PVC와 비슷한 성질을 가진 것으로 알려져 있다. 메탈로센 촉매계를 이용하여 합성된 sPP의 물성에 대한 연구는 촉매계 자체가 최근에 알려져 그리 많지 않다.¹⁵⁻¹⁷ 최근 Uehara 등에 의한 메탈로센 sPP의 구조에 대한 연구에 의하면 sPP의 결정 구조는 가장 안정한 형태 I, 준 안정한 형태 II 및 형태 III의 3가지의 변형이 존재하는 것으로 조사되었다.¹⁵

본 연구에서는 비배위성 음이온을 사용한 메탈로센 촉매계 ($i\text{Pr}-(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrMe}_2/[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$)를 이용하여 중합한 sPP의 열적 거동을 조사하고, αPP 와 여러 조성으로 블렌딩을 하여 제조한 sPP/ αPP 블렌드의 용융 및 결정화 거동을 조사하였다.

시약 및 재료. 모든 조작은 전형적인 고진공 라인 (10^{-5} torr)을 이용하여 아르곤 하에서 행하였다. 톨루엔은 나트륨, 이에틸에테르와 THF는 나트륨-벤조페논, CH_2Cl_2 는 CaH_2 하에서 증류한 후 사용하였다. 중수소화된 용매는 활성화시킨 분자체 ($4 \text{ \AA}$)에서 보관하였으며 freeze-thaw 사이클에 의해 탈기한 후 사용하였다. 프로필렌 ((주)유공)은 Fischer사의 Rinox관과 분자체관을 통과시킨 후 사용하였다. Grignard 용액의 농도는 이미 그 농도를 알고 있는 $\text{Ph}_2\text{-CHCOOH}$ (25 mL THF에 100 mg 첨가)를 지시약으로 하여 적정에 의해 구하였다. 종말점은 용액의 색깔이 무색에서 노란색으로 변하는 점으로 하였다. HgMe_2 , MeMgBr , MeMgCl , AlMe_3 , fluorene, 6,6-dimethylfulvene, 메틸리튬 (에테르 1.4 M 용액), ZrCl_4 , $n\text{-BuLi}$ (헥산 2.5 M 용액), bromopentafluorobenzene, BCl_3 (1 M 헥산용액), $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{Cl}]$ 등은 Aldrich사에서 구입한 것을 정제하지 않고 사용하였다. 공촉매로 사용한 암모늄형 음이온인 $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 와¹⁸ sPP를 제조하기 위한 메탈로센인 $i\text{Pr}-(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 는¹⁴ 문헌의 방법에 따라 합성하였다. 또한 αPP 를 제조하기 위한 메탈로센 화합물인 (1-fulorenyl-2-cyclopentadienylethane)-dichlorozirconium ($\text{Et}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$)은 KAIST로부터¹⁹ 입수하였다.

메탈로센의 합성.

$i\text{Pr}-(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrMe}_2$ 의 합성: Ewen 등에¹⁴ 의한 문헌의 방법을 이용하여 합성한 $i\text{Pr}-(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 를 효과적으로 메틸화 하기 위하여 여러 가지 방법을 사용하였다. ① MeLi에 의한 메틸화. 0.9 g (2.1 mmol)의 $i\text{Pr}-(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 를 50 mL의 에테르에 용해시킨 후 반응물의 온도를 -78°C 로 낮추었다. 이 용액에 4.2 mmol의 MeLi (헥산 2.5 M 용액)을 적가하였다. 적가후 30분동안 교반하고 드라이아이스/아세톤조를 제거하여 반응물의 온도를 상온으로 서서히 올렸다. 상온에서 3시간 동안 교반한 후 에테르를 진공하에서 건조하였으며 잔류물을 20 mL의 톨루엔으로 추출하였다. 추출물로부터 미세입자로 존재하는 미량의 LiCl을 원심분리에 의해 제거한 후 용액을 5 mL로 농축시켰다. 이 용액에 5 mL의 석유에

테르를 가하여 저온조 (-60 °C)에서 결정화하였다. 생성물을 진공건조한 후의 무게는 0.39 g으로 수율은 42%이었다. ② Grignard시약 (MeMgBr 혹은 MeMgCl)에 의한 메틸화. 0.9 g (2.1 mmol)의 *i*Pr-(Cp)(Flu)ZrCl₂를 50 mL의 에테르에 용해시킨 후 반응물의 온도를 -78 °C로 낮추었다. 이 용액에 4.2 mmol의 MeMgBr (에테르 1.0 M 용액)을 적가하였다. 적가후 30분동안 교반하고 드라이아이스/아세톤조를 제거하여 반응물의 온도를 상온으로 서서히 올렸다. 상온에서 3시간 동안 교반한 후 에테르를 진공하에서 건조하였으며 잔류물을 20 mL의 톨루엔으로 추출하였다. 추출물로부터 미세입자로 존재하는 미량의 Mg(Br)Cl을 원심분리에 의해 제거한 후 용액을 5 mL로 농축시켰다. 이용액에 5 mL의 석유에테르를 가하여 저온조 (-60 °C)에서 결정화하였다. 이과정에서 ①과 같이 쉽게 결정화되지 못하였으며, 반응과정에서 생성된 마그네슘 부산물을 완전히 제거할 수 없었다. 그러나, NMR 분석상의 수율은 대단히 우수하였다. MeMgCl을 이용하여서도 비슷한 결과가 얻어졌다. ③ AlMe₃에 의한 메틸화. 0.3 g (0.69 mmol)의 *i*Pr-(Cp)(Flu)ZrCl₂를 100 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 이 용액에 2.76 mmol의 AlMe₃를 10 mL의 톨루엔에 희석시킨 용액을 상온에서 적가하였다. 상온에서 3시간 동안 교반한 후 반응물을 일부 채취하여 NMR분석에 의해 반응도를 측정하였다. 첨가한 AlMe₃ 중에서 상당량이 미반응 상태로 남아있었다. 따라서 반응온도를 50 °C로 상승시켜 2시간 동안 교반한 후 다시 NMR 분석을 통하여 반응도를 측정하였다. 그 결과 생성물이 *i*Pr-(Cp)(Flu)ZrMe₂는 거의 형성되지 않았으며 *i*Pr-(Cp)(Flu)Zr(Me)(Cl)이 주로 생성되었다. 같은 방법에 의해 AlMe₃의 양을 27.6 mmol까지 늘려도 같은 결과가 얻어졌다. 즉, AlMe₃를 이용해서는 *i*Pr-(Cp)(Flu)ZrMe₂의 합성이 용이하지 않았으며 *i*Pr-(Cp)(Flu)Zr(Me)(Cl)이 주로 생성되었다. ④ MgMe₂를 이용한 메틸화. 0.9 g (2.1 mmol)의 *i*Pr-(Cp)(Flu)ZrCl₂를 50 mL의 에테르에 용해시킨 후 문헌의 방법²⁰ 따라 합성한 1.2 g (2.2 mmol)의 MgMe₂를 10 mL의 에테르에 녹인 용액을 상온에서 적가하였다. 적가후 상온에서 10시간 동안 반응하였다. 에테르를 진공하에서 제거한 후 40 mL의 이염화메탄을 가하여 용해

시켰다. 여기에 5 mL의 디옥산을 가하여 침전이 일어나도록 하였다. 3시간 후에 슬러리상 혼합물을 원심분리하여 황색의 액체를 분리하였다. 이 용액을 진공하에서 건조하면 황색의 고체를 얻을 수 있었으며 반응은 거의 양론적으로 진행되어 수율이 90%에 달하였다.

Et(Cp)(Flu)ZrMe₂의 합성: 0.88 g (2.1 mmol)의 Et(Cp)(Flu)ZrCl₂¹⁹ 50 mL의 에테르에 용해시킨 후 1.2 g (2.2 mmol)의 MgMe₂를 10 mL의 에테르에 녹인 용액을 상온에서 적가하였다. 적가후 상온에서 10시간 동안 반응하였다. 에테르를 진공하에서 제거한 후 40 mL의 이염화메탄을 가하여 용해시켰다. 여기에 5 mL의 디옥산을 가하여 침전이 일어나도록 하였다. 3시간 후에 슬러리상 혼합물을 원심분리하여 오렌지색의 액체를 분리하였다. 이 용액을 진공하에서 건조하여 0.65 g (수율=82%)의 오렌지색의 고체를 얻었다.

sPP 및 αPP의 제조.

sPP의 제조²¹: 자석식 교반기를 갖춘 250 mL 둥근 플라스크에 80 mL의 톨루엔을 도입한 후 0.2 mL의 AlMe₃ (25 wt% 톨루엔 용액)를 가하여 톨루엔에 함유된 불순물을 없앤 후 1.2×10^{-3} mmol의 *i*Pr-[CpFlu]ZrMe₂를 반응기에 도입하였다. 반응기의 온도를 -30 °C로 낮춘 후 진공에 의해 아르곤을 제거하고 프로필렌을 도입하였다 (중합 압력=19.7 psi). 단량체가 톨루엔에 완전히 용해되어 평형에 도달하면 1.5×10^{-3} mmol의 [HNMe₂Ph]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻를 공촉매로 가하여 중합을 시작하였다. 1시간 동안 반회 분석 (semi-batch)으로 프로필렌을 계속 주입하면서 중합을 진행한 후 염산을 함유한 에탄올을 주입하여 중합을 중단시켰으며, 여기에 과량의 에탄올을 가하여 sPP를 침전시킨 후 여과에 의해 분리하였다. 분리한 sPP는 50 °C의 진공에서 12시간 동안 건조하였다. 이렇게 하여 얻어진 고분자는 5.7 g ($R_p=4.75 \times 10^6$ g-PP/mol-Zr h)이었다.

αPP의 제조²¹: sPP의 제조시 사용한 반응기에 80 mL의 톨루엔을 도입한 후 0.2 mL의 AlMe₃ (25 wt% 톨루엔 용액)를 가하여 톨루엔에 함유된 불순물을 없앤 후 2.5×10^{-3} mmol의 Et(Cp)(Flu)-ZrMe₂를 반응기에 도입하였다. 반응기의 온도를 -30 °C로 낮춘 후 진공에 의해 아르곤을 제거한 후

반응기의 온도를 80 °C로 올려 프로필렌을 도입하였다 (중합 압력=19.7 psi). 단량체가 톨루엔에 완전히 용해되어 평형에 도달하면 3.0×10^{-3} mmol의 $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 를 공촉매로 가하여 중합을 시작하였다. 1시간 동안 중합을 진행한 후 염산을 함유한 에탄올을 주입하여 중합을 중단시켰으며, 여기에 과량의 에탄올을 가하여 *a*PP를 침전시킨 후 여과에 의해 분리하였다. 분리한 *a*PP는 진공에서 12시간 동안 건조하였다. 이렇게 하여 얻어진 고분자는 14.2 g ($R_p=5.68 \times 10^6$ g-PP/mol-Zr h)이었다.

블렌드의 제조. *s*PP와 *a*PP를 90/10, 80/20, 60/40의 무게 비율로 취한 후 1,2,4-trichlorobenzene에 가하여 150 °C에서 약 12시간 동안 교반하면서 완전히 용해시켰다. 교반을 멈춘 후 온도를 상온으로 서서히 냉각시켜 일주일 동안 용매를 자연 증발시켰으며, 70 °C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조시켰다.

합성물의 분석. 여러 가지 중간 합성물 및 촉매, 공촉매는 ^1H NMR (Bruker AMX, 300 MHz)을 이용하여 분석하였으며, 고분자는 같은 분광분석기를 이용하여 ^{13}C NMR에 의해 고온(120 °C)에서 $\text{C}_6\text{D}_6/1,2,4\text{-trichlorobenzene}$ (1/5 v/v) 혼합 용매에 20 wt %가 되도록 고분자를 용해시켜 분석하였다. ^1H NMR 및 ^{13}C NMR의 화학전이값은 Me_4Si 를 기준으로 하여 나타냈으며 ^1H 및 ^{13}C NMR 용매 피이크를 참조하여 나타냈다. 고분자의 분자량은 겔투과 크로마토그래피 (GPC, Waters 150CV)를 이용하여 조사하였다. 고분자의 FTIR분석은 Mattson Series를 이용하였으며, 150 °C에서 열 압축기 (hot-press)를 사용하여 제조한 50 μm 두께의 필름을 제조한 후 측정하였다. 고분자의 결정화도는 X-선 회절 분석 (Rigaku Model)을 이용하여 조사하였다. X-선 회절 분석을 하기 전에 FTIR 분석에서 사용한 필름을 다음과 같이 재처리하였다. 먼저 고분자 필름을 200 °C의 진공 오븐에서 2분 동안 방치시킨 후 100 °C의 오븐에 신속히 옮겨 24시간 동안 결정화시켰다. X-ray 회절 분석은 $2\theta=10\sim30^\circ$ 에서 행하였으며 0.02° 간격으로 구간당 1초간 조사하며 관찰하였다. 고분자의 용융 및 결정화 거동은 DSC (DuPont DSC 910)를 이용하여 조사하였으며, DuPont사의 951 모델을 사용하여 TGA 분석을 행하였다. DSC

와 TGA 분석은 질소 분위기 하에서 행하였다.

결과 및 고찰

촉매와 *s*PP의 제조. *s*PP 중합용 메탈로센 화합물인 *i*Pr-(Cp)(Flu)ZrCl₂는 Ewen 등에 의한 문헌의¹⁴ 방법을 사용하여 21%의 수율로 합성할 수 있었다. 비배위성 음이온을 공촉매로 사용하여 *s*PP를 합성하기 위하여 여러 가지 메틸화 시약을 적용 *i*Pr-(Cp)(Flu)ZrCl₂를 메틸화하였다. MeLi는 현재 가장 많이 적용되는 메틸화 시약으로서 42%의 수율로 *i*Pr-(Cp)(Flu)ZrMe₂를 얻을 수 있었으나 합성 과정에서 형성된 LiCl 미세 입자를 제거하는 공정이 쉽지 않았다. MeMgBr을 이용하는 경우에는 NMR 분석상의 수율은 대단히 우수하였으나, 반응 과정에서 생성된 마그네슘 부산물 (MgBrCl)을 완전히 제거할 수 없었으며, 따라서 결정화에 의해 정제를 시킬 수 없었다. AlMe₃에 의한 메틸화에서는 메틸화 반응이 쉽게 일어나지 않아 *i*Pr-(Cp)(Flu)ZrMe₂는 거의 형성되지 않았으며, 대신에 *i*Pr-(Cp)(Flu)Zr(Me)(Cl)이 주로 생성되었다. *i*Pr-(Cp)(Flu)ZrMe₂와 Et(Cp)(Flu)ZrMe₂의 메틸화는 공히 MgMe₂를 이용하여 성공적으로 수행할 수 있었다.

*s*PP와 *a*PP는 전형적인 올레핀 중합 방법인 반회 분형 반응기를 이용하여 19.7 psi의 압력하에서 각각 *i*Pr-(Cp)(Flu)ZrMe₂와 Et(Cp)(Flu)ZrMe₂를 이용하여 제조하였다. 공촉매로는 비배위성 음이온인 $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 를 사용하였다. *s*PP의 제조 시에는 syndiotacticity를 높게하기 위하여 낮은 온도 (-30 °C)에서 중합하였으며, 중합 속도 (R_p)는 4.75×10^6 g-PP/mol-Zr h로 유사한 조건에서 *i*Pr-(Cp)(Flu)ZrCl₂/MAO 촉매계를 이용하여 얻은 값과¹⁴ 유사하였다. 제조된 *s*PP의 수평균 분자량 ($\bar{M}_n$)은 94000이었으며, 분자량 분포는 2.12로 전형적인 단일 활성점 촉매에서 얻을 수 있는 값을 보였다. 또한 ^{13}C NMR을 이용한 분석 결과 *s*PP의 racemic pentad (*rrrrr*)값은 97.6%로 나타났다.²¹ 60 °C에서 Et(Cp)(Flu)ZrMe₂를 이용하여 중합한 *a*PP의 *rrrrr*값은 18.2%로 대단히 낮았으며, $\bar{M}_n$ 은 4500으로 *s*PP에 비하여 크게 낮았으며, 분자량 분포는 4.21이었다. 제조된 *a*PP는 DSC분석에서 용융피이크가 나

타나지 않았으며, X-선 회절 분석에서 결정피이크가 나타나지 않고 $2\theta=10\sim30^\circ$ 에서 전형적인 비정형 PP에서 보이는 완만한 형태의 단일 곡선으로 나타났다.²²

sPP와 sPP/aPP 블렌드의 분석.

열 압축기에서 성형한 50 μm 의 고분자 필름을 이용하여 FTIR 분석을 행하였다. sPP와 블렌드 시료의 헬릭스 양(helix content)을 얻기 위하여 아래에 주어진 적외선 흡광분석비를 이용하였다. sPP의 FTIR 분석을 행할 경우 aPP의 스펙트럼에는 나타나지 않는 1005, 977, 867 cm^{-1} 의 밴드가 나타나는데, 이를 sPP의 헬릭스 밴드라 할 수 있다.^{23,24} 따라서, 고분자의 입체규칙도와 상관없는 C-H결합에 의한 4310 cm^{-1} 과 4255 cm^{-1} 의 밴드를 내부표준(internal standard)으로 하여 헬릭스 밴드의 크기를 비교하면 고분자내에 존재하는 헬릭스의 양을 알 수 있다. 본 연구에서는 헬릭스의 양을 구하기 위하여 867 cm^{-1} 밴드를 비교하는 Boor 등의^{23,24} 방법을 채용하여 아래 식에 따라 IR 지수(r_N)를 구하였다.

$$r_N = \frac{E_{867\text{ cm}^{-1}}}{1/2(E_{4310\text{ cm}^{-1}} + E_{4255\text{ cm}^{-1}})}$$

r_N 대 sPP/aPP 블렌드의 sPP 함량과의 관계와 r_N 대 ΔH_m (DSC 분석을 통하여 두 용융 피이크를 적분한 값)의 관계를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 r_N 은 sPP의 용융열과 선형적인 관계를 보였다. 또한 sPP/aPP 블렌드에서 sPP의 양이 증가함에 따라 r_N 은 선형적으로 증가하였다. aPP의 첨가에 따라 블렌드의 결정화도가 감소하여 헬릭스 양이 점차로 줄어드는 것을 의미하는 결과라 할 수 있다.

FTIR 분석을 위하여 제조한 필름을 슬라이드 유리 위에 얹어 200 $^\circ\text{C}$ 로 용융시킨 후 100 $^\circ\text{C}$ 로 급냉시켜 24시간 동안 결정화시킨 시료를 이용하여 X-선 회절 분석을 행하였다(Fig. 2). sPP의 경우 뚜렷하고 날카로운 피이크가 나타나나 aPP의 첨가량이 늘어날수록 피이크가 넓어지는 것을 알 수 있으며, 이는 aPP의 첨가에 따라 결정이 점차로 없어지는 결과이다. Lotz 등의¹¹⁻¹³ 단결정 sPP에 대한 전자회절 연구 결과에 의하면 sPP는 사슬이 반키랄 단위세포

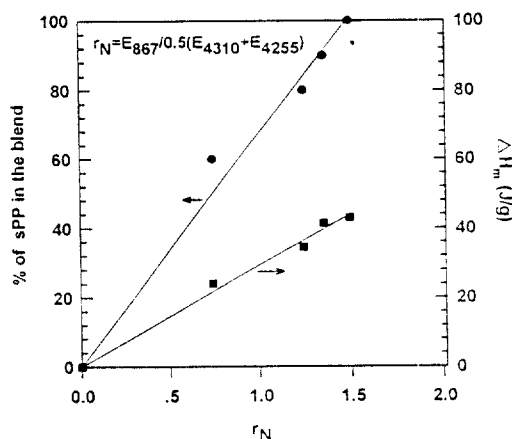


Figure 1. Correlations of IR index (r_N) vs. enthalpy of melting (ΔH_m) and r_N vs. amount of sPP in sPP/aPP blend.

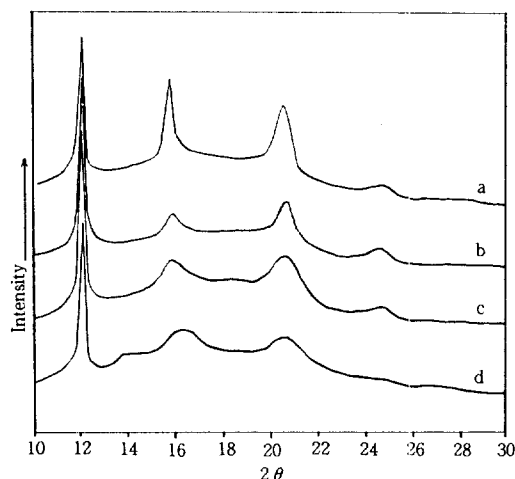


Figure 2. WAXS curves of (a) sPP, and blend of sPP/aPP=(b) 90/10, (c) 80/20, and (d) 60/40.

(antichiral unit cell)된 구조 A와 구조 B 및 구조 C로 이루어져 있다. 셀구조 A는 C222₁ 공간그룹의 단위세포된 C-중심 사방정계구조로 되어있어 isochiral성이고, 구조 B는 ac면의 a축을 따라 반키랄성으로 배열하는 P_{ca}2₁ 공간 그룹에 해당하며, 구조 C는 구조 B에서 b축이 중첩된 Ibca 공간 그룹을 따라 반키랄성으로 배열하는 구조이다. 사방 정계구조로서 isochiral성인 이론적 구조 A에 대한 분말 x-선 회절 분석 자료는 보고되어 있지 않으며, 구조

C는 $2\theta=12.23^\circ(200)$, $16.1^\circ(020)$, $20.57^\circ(121)$, $24.36^\circ(400)$ 에서, 구조 B는 $2\theta=22.23^\circ(100)$, $16.1^\circ(010)$, $16.84^\circ(110)$, $18.9^\circ(211)$, $20.57^\circ(111)$ 에서 x-선 피이크가 나타나는 것으로 알려져 있다.¹¹⁻¹³ Fig. 2에 나타난 바와 같이 100 °C에서 등은 결정화시킨 sPP와 sPP/aPP 블렌드의 경우는 $2\theta=12.2^\circ$, 16.1° , 20.5° , 24.4° 에서 뚜렷한 피이크가 나타났다. 이는 결정 구조가 반키랄성인 셀구조 C의 형태로 되어있음을 의미한다.

피이크의 면적을 적분하여 계산한 결정화도는 순수 sPP의 경우 45.7%였고, sPP/aPP 블렌드의 경우는 그 비율이 90/10, 80/20, 60/40이 됨에 따라 41.7, 38.7, 35.2%로 결정화도가 낮아졌다. WAXS로부터 구한 sPP의 결정화도 45.7%는 Boor 등이 바나듐 촉매에 의해 합성한 sPP의 결정화도 70%보다 낮은 수치이다.²³⁻²⁷

sPP와 sPP/aPP 블렌드의 용융 및 결정화 거동. sPP/aPP 블렌드의 열적 거동을 알아보기에 앞서 sPP의 용융 및 결정화 거동을 DSC 분석을 통하여 알아보았다. Fig. 3은 시료의 온도를 180 °C로 완전히 용융시킨 후 냉각속도를 달리하여 80 °C까지 냉각시킨 후 5분간 결정화한 시료의 DSC 곡선을 나타냈다. 냉각속도를 빠르게 할 경우에는 두 개의 피이크가 나타나나, 냉각속도를 10 °C/min로 느리게 할 경우 높은 용융 피이크는 완전히 사라졌다. 이밖에도 결정화 온도를 70 °C~110 °C로 달리하여 동온상태로 결정화시킨 후의 용융 피이크를 조사하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 낮은 온도(70, 80, 90 °C)에서 결정화시킨 sPP의 경우에는 낮은 용융 피이크가 우세한 용융 거동을 얻을 수 있었다. 그러나, 결정화 온도를 높게 할 경우 높은 온도의 피이크는 완전히 사라졌다. *rac*-2,2-dimethylpropylidene (1- η^5 -cyclopentadienyl)(1- η^5 -fluorenyl)dichlorozirconium/MAO 계와 *i*Pr-(Cp)(Flu)ZrCl₂/MAO계를 이용하여 -20 °C의 중합 온도에서 제조한 sPP의 열분석에서 시료를 180 °C로 용융시킨 후 냉각 속도를 달리하였을 때 (0.2~20 °C/min) 빠른 속도로 냉각시킨 시료는 두 개의 피이크가 나타났으나 0.2 °C/min나 1.0 °C/min와 같이 서서히 냉각시킨 시료는 하나의 용융 피이크만 나타났다.²⁸ *rrrr* pentad값이 85~87%이며 분자량 분포가 1.1~1.2로 좁은 sPP를 이용한 열분석

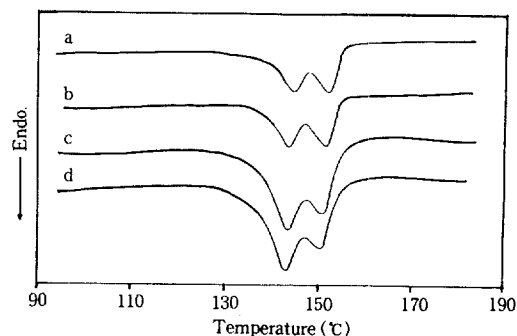


Figure 3. DSC thermograms of sPP isothermally crystallized at 80 °C for 5 min. The cooling rate from the melt to 80 °C is (a) 100 °C/min, (b) 50 °C/min, (c) 20 °C/min, and (d) 10 °C/min.

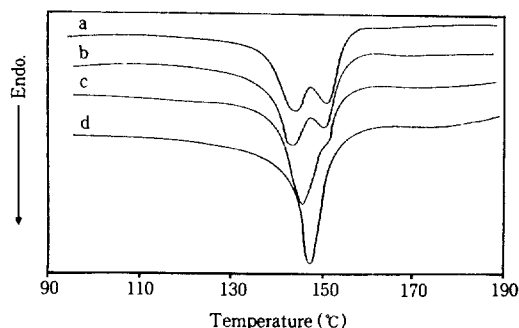


Figure 4. DSC thermograms of sPP isothermally crystallized at a different crystallization temperature of (a) 70 °C, (b) 80 °C, (c) 90 °C, (d) 100 °C, and (e) 110 °C.

에서는 등은 결정화 온도가 70~90 °C로 낮을 때에는 두 개의 용융 피이크가 관찰되었으나, 결정화 온도가 100 °C이상으로 높을 때에는 하나의 용융 피이크만이 관찰되었다.²⁹

이상의 결과와 앞선 x-선 회절 분석의 결과를 종합하여 보면 두 개의 용융 피이크간의 변화는 sPP의 구조의 변화와 관련이 있을 것으로 예상할 수 있다. 100 °C에서 결정화시킨 시료는 낮은 용융 피이크가 우세하게 나타났고 (Fig. 4), 이 시료가 x-선 분석을 통하여 a 축과 b 축을 따라 반키랄성인 구조로 되어있음을 확인하였기 때문에 (Fig. 2) 낮은 용융 피이크는 구조 C로 되어있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 sPP는 완전한 형태의 이상적인 구조 (구조 A)가 아니라고 가정하면 높은 용융 피이

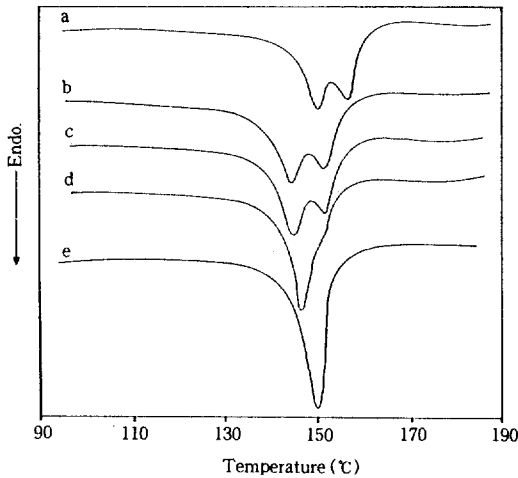


Figure 5. DSC thermograms of sPP isothermally crystallized at 80 °C. The heating rate is (a) 5 °C/min, (b) 10 °C/min, (c) 15 °C/min, and (d) 20 °C/min.

크는 구조 B에 기인한다고 볼 수 있다. 물론 두 개의 용융 피이크-구조의 관계를 입증하기 위해서는 보다 상세한 연구가 필요할 것이다.

두 용융 피이크의 크기는 승온속도를 달리하였을 때에도 달라졌다. Fig. 5에는 80 °C에서 결정화시킨 시료 (Fig. 4(b))를 이용하여 승온속도를 달리함으로써 얻어진 DSC 곡선을 나타내었다. 승온속도를 느리게 할 경우 (예 : 5 °C/min)에는 높은 온도의 피이크가 우세하였으나, 승온속도를 빠르게 할 경우 (예 : 20 °C/min)에는 낮은 온도의 피이크가 우세한 방향으로 역전되었다. 시료의 열이력에 따라 복잡하게 달라지는 sPP의 다형태성은 sPP에 존재하는 두 가지 공존상에 대한 열역학과 속도론을 고려하여 이해할 수 있다. Fig. 4에서 보여준 것처럼 결정화 온도를 높게 하였을 때 낮은 온도의 용융 피이크가 우세한 것으로 보아 저온 용융상은 속도론적으로 우세하나 열역학적으로는 열세한 (구조적으로 안정하지 못한) 구조를 가진 것으로 판단된다. 결정화 시간을 길게 하면 속도론적으로 우세한 저온 용융상으로부터 열역학적으로 우세한 (구조적으로 안정한) 고온 용융상으로 변하는 것을 알 수 있다. 승온속도를 느리게 할 경우 저온 용융상이 상대적으로 작아지고 고온 용융상이 커지는 것은 상전이도가 용융시 허용되는 시간에 따라 커짐을 의미한다. 고분자 사슬이 이동할 수

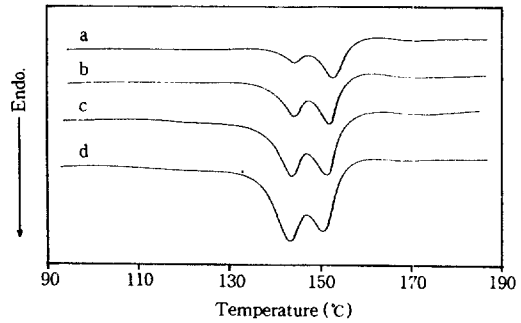


Figure 6. DSC thermograms of sPP/aPP blends isothermally crystallized at 80 °C obtained with a heating rate of 10 °C/min : (a) sPP/aPP=100/0, (b) 90/10, (c) 80/20, and (d) 60/40.

있는 시간적인 여유를 주어 재배열의 가능성을 높이는 등의 효과를 예상할 수 있으나 두 가지 용융상이 나타나는 이유에 대해서는 아직까지 명확히 알려지지 않다. 이와 같은 특이한 거동은 앞서 지적하였듯이 두 개의 서로 다른 결정 구조의 변화에 기인한다고 볼수도 있으나, 같은 단위세포내의 서로 다른 상부구조에 기인하는 것으로 예상할 수도 있다.²⁹ 이 점을 명확히하기 위해서는 서냉시킨 sPP에 대한 상세한 WAXS의 연구가 필요하리라 생각된다.

aPP와의 블렌드로 인하여 달라지는 sPP의 용융 및 결정화 거동을 조사하기 위하여 sPP/aPP를 90/10, 80/20, 60/40의 조성으로 합성한 블렌드의 DSC 분석을 행하여 Fig. 6에 나타내었다. 블렌드를 180 °C에서 용융시킨 후, 급냉하여 80 °C에서 5분간 등온 결정화시킨 시료를 10 °C/min로 승온시켜 얻은 결과로써 열역학적으로 안정하다고 판단되는 고온 용융상은 크게 변하지 않으나, 저온 용융상은 크게 줄어들어 있는 것을 알 수 있다. 이 시료의 승온속도를 20 °C/min로 빠르게 할 경우에는 Fig. 7에 나타냈듯이 상역전이 일어나 저온 용융상의 피이크가 크게 나타났으며, 이와 동일한 결과들을 90 °C와 110 °C에서 등온 결정화시킨 시료에서도 얻을 수 있었다. Fig. 8에 나타냈듯이 180 °C에서 용융시킨 시료를 10 °C/min의 속도로 80 °C까지 냉각하여 동력학적으로 결정화시킨 경우에는 등온 결정화시킨 경우와는 달리 고온 용융상은 나타나지 않고 속도론적으로 우세한 저온 용융상만이 나타났다. 80 °C에서 등온 결정화시

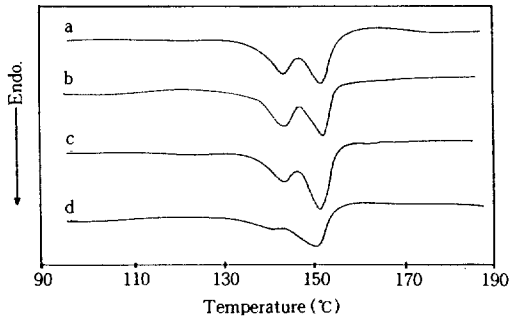


Figure 7. DSC thermograms of *sPP/aPP* blends isothermally crystallized at 80 °C obtained with a heating rate of 20 °C/min: (a) *sPP/aPP*=100/0, (b) 90/10, (c) 80/20, and (d) 60/40.

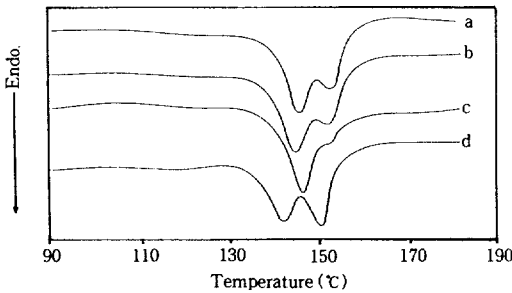


Figure 8. DSC thermograms of *sPP/aPP* blends isothermally crystallized at 80 °C. The cooling rate to 80 °C was 10 °C/min and the heating rate was 20 °C/min: (a) *sPP/aPP*=100/0, (b) 90/10, (c) 80/20, and (d) 60/40.

킨 *sPP* 및 *sPP/aPP* 블렌드의 용융열 (Fig. 7)은 *sPP*가 43.01 J/g이었으며, *sPP/aPP*의 비율이 90/10, 80/20, 60/40인 블렌드의 경우에는 각각 41.37, 34.47, 30.63 J/g로 점차 작아졌다.

총괄 결정화 거동. *sPP* 및 *sPP/aPP* 블렌드의 결정화 거동은 Avrami 방정식에³⁰⁻³² 의해 알아보았다.

$$\log(-\log(1-X_t)) = n \log t + \log k$$

여기에서 X 는 x-선 회절 분석에 의해 구한 결정화도, n 은 Avrami 지수, t 는 시간(sec), k 는 총괄 속도상수이다. Avrami 방정식을 이용하기 위하여 *sPP*와 *sPP/aPP* 블렌드를 등온에서 결정화시켰다. Fig.

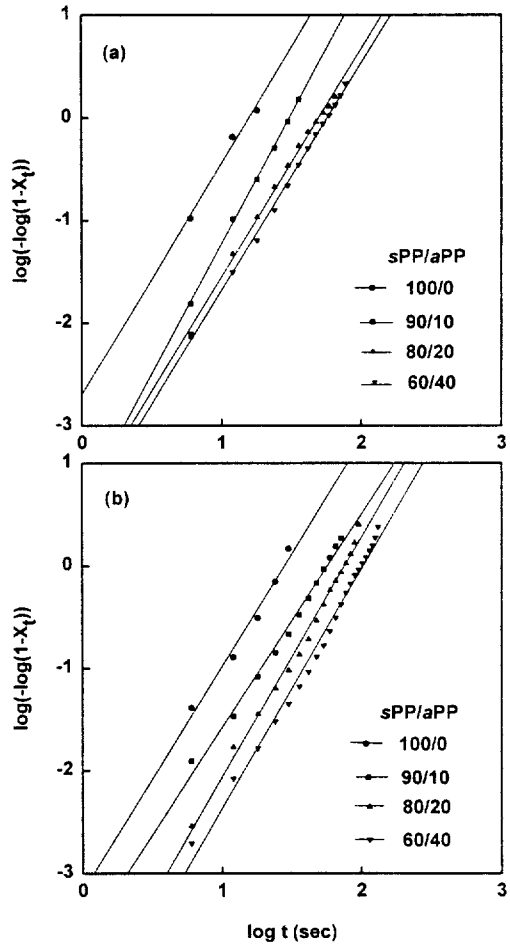


Figure 9. Plot of $\log(-\log(1-X_t))$ versus $\log t$ of *sPP* and *aPP/sPP* blends crystallized at (a) 90 °C and (b) 110 °C.

9(a)는 90 °C에서 Fig. 9(b)는 110 °C에서 *sPP* 및 *sPP/aPP* 블렌드를 각각 결정화시켜 얻은 $\log(-\log(1-X_t))$ 대 $\log t$ 로 플롯이다. 앞선 실험 결과에 의하면 90 °C에서 등온 결정화 시킨 시료는 용융 피크가 두 개로 나타나는 다형태성을 보이는 반면, 110 °C의 온도에서 결정화시킨 시료는 용융 피크가 하나로 나타나 다형태성을 보이지 않았다. Fig. 9의 플롯의 기울기로부터 Avrami 지수(n)를, 절편으로부터 총괄 속도상수(k)를 구할 수 있으며 그 결과를 정리하여 Table 1에 나타내었다. 또한 Table 1에는 결정화가 50% 진행되는 데 걸리는 시간인 반감기($t_{0.5}$)도 함께

Table 1. Observed Melting Temperature (T_m), Half-Time ($t_{0.5}$), Avrami Index (n), and Overall Rate Constant (k) of sPP/aPP Blends by DSC Analysis

sPP/aPP=100/0					sPP/aPP=90/10				sPP/aPP=80/20				sPP/aPP=60/40			
T_c	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	$t_{0.5}$ (sec)	n	k	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	$t_{0.5}$ (sec)	n	k	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	$t_{0.5}$ (sec)	n	k	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	$t_{0.5}$ (sec)	n	k
60	-	-	-	-	-	-	-	-	142	12	2.1	1.8e-3	-	-	-	-
70	-	-	-	-	143	15	2.2	8.7e-4	143	14	2.1	1.2e-3	140	19	2.2	5.0e-4
80	-	-	-	-	143	17	2.5	2.7e-4	143	23	2.3	2.2e-4	140	28	2.3	2.6e-4
90	144	9	2.3	2.1e-3	144	19	2.5	1.6e-4	143	28	2.2	1.8e-4	140	36	2.3	1.7e-4
100	148	18	2.2	5.6e-4	-	-	-	-	-	-	-	-	142	44	2.3	6.0e-5
110	150	20	2.2	4.1e-4	150	47	2.2	5.5e-5	146	48	2.3	8.3e-5	144	65	2.4	1.4e-5
120	153	30	3.1	8.9e-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
140	155	38	3.2	3.2e-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Table 2. Equilibrium Melting Temperature (T_m) and Thickening Factor of Lamellae (γ) of sPP/aPP Blends by Hoffmann-Weeks Plots

sPP/aPP	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	γ
100/0	153	7.03
90/10	151	6.43
80/20	150	6.31
60/40	146	6.07

나타내었다. sPP/aPP 블렌드 속에 첨가된 aPP의 양이 증가할수록 $t_{0.5}$ 는 점차적으로 증가하였다. k 값은 sPP의 경우에 결정화 온도가 증가할수록, 블렌드에서는 특정한 결정화 온도 (90 $^{\circ}\text{C}$, 110 $^{\circ}\text{C}$)에서 첨가된 aPP양이 증가할수록 꾸준히 감소하였다. 이는 블렌드속에서 sPP의 결정화 거동에 비결정성 고분자인 aPP의 방해 작용과 동시에 희석 작용에 의한 결과라고 볼 수 있다.

평형 융점. sPP와 sPP/aPP 블렌드의 평형 융점을 알아보기 위하여 Hoffmann과 Weeks의 외삽법을 이용하였다.³³ Hoffmann과 Weeks 등은 열분석을 통하여 구한 겉보기 융점 (T_m)과 결정화 온도로부터 열역학적 평형 융점 (T_m^0)은 아래와 같은 관계식으로 표현되는 것으로 보고하였다.³³

$$T_m = \frac{1}{2\gamma} T_c + (1 - \frac{1}{2\gamma}) T_m^0$$

여기에서 γ 는 형태 인자로서 보통 2이상의 값을 갖는다. sPP와 sPP/aPP 블렌드를 이용하여 DSC로부터 구한 T_m 대 T_c 를 Fig. 10에 도시하였다. 이 그림으로부터 실험에서 얻은 선과 직선이 만나는 점

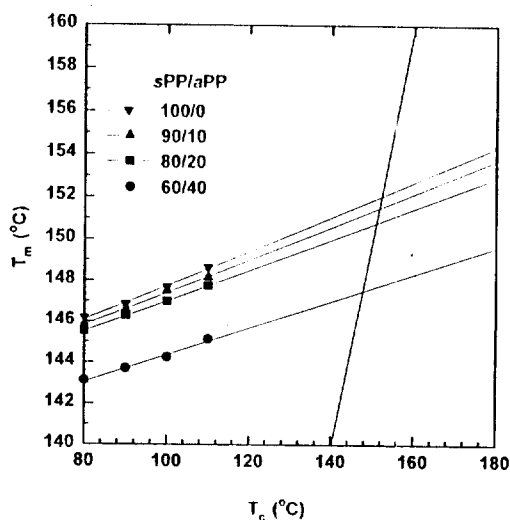


Figure 10. Hoffmann-Weeks plots of sPP and sPP/aPP blends.

을 이용하여 열역학적 평형 융점을 구하였고, 기율기로부터 γ 값을 구하여 그 결과를 Table 2에 정리하였다. 평형 융점은 sPP의 경우 153 $^{\circ}\text{C}$ 로 나타났으며, aPP의 첨가에 따라 낮아져 sPP/aPP=60/40인 블렌드의 경우에는 148 $^{\circ}\text{C}$ 로 낮아졌다. Haftka 등은³⁴ 유사한 연구를 통하여 신디오탁틱 연속 길이가 33일 때 평형융점이 151 $^{\circ}\text{C}$, 36일 때 156 $^{\circ}\text{C}$ 인 것으로 발표하였다. γ 값도 aPP의 양이 증가할수록 낮아졌다.

질소상태에서 행한 고분자의 TGA 분석 결과 sPP (sPP/aPP=100/0)의 경우는 355 $^{\circ}\text{C}$ 에서 무게감량이 일어나기 시작한 반면, aPP (sPP/aPP=0/100)는 159 $^{\circ}\text{C}$ 에서 무게감량이 시작되었다. sPP/aPP

블렌드에서는 *a*PP가 첨가량이 증가될수록 무게감이 일어나기 시작하는 온도는 낮아졌다. *s*PP와 *a*PP의 무게감량이 50%가 일어났을 때의 온도는 478 °C와 396 °C이었으며, *s*PP/*a*PP 블렌드에서의 이 값은 조성이 90/10, 80/20, 60/40일 때 각각 463, 458, 452 °C로 낮아졌다.

결 론

본 연구의 주요한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. IR 지수 (r_N)와 블렌드의 용융열 대 *s*PP 함유량의 플롯은 선형관계를 보였다.
2. X-ray 회절 분석 결과 본 연구의 *s*PP는 *a*와 *b*축 및 *Ibca* 공간 그룹을 따라 반키랄성으로 배열하는 셀구조 C로 이루어진 것으로 나타났으며, 결정화도는 *s*PP의 경우 45.7%이었으며, *a*PP의 첨가량에 따라 점차로 낮아졌다.
3. DSC 분석 결과 *s*PP와 *s*PP/*a*PP 블렌드는 두 개의 용융 피이크를 보였으며, 이 피이크의 상대적인 크기는 시료의 열이력에 따라 달라졌다. 용융 피이크가 두 개로 나타나는 것은 *s*PP와 *a*PP/*s*PP 블렌드가 다형태성임을 보이는 결과로 낮은 온도의 용융 피이크는 속도론적으로 안정한 결정상이었고, 높은 온도의 피이크는 열역학적으로 안정한 결정상임을 예측할 수 있었다.
4. 등은 결정화 온도가 110 °C 이상일 때는 용융 피이크가 하나만 나타났는데 이는 110 °C 이하의 온도에서 결정화한 시료와 다른 결정 구조를 형성함을 보여주는 결과라 할 수 있다.
5. Avrami 지수는 *s*PP가 2.20~3.15를 보였고, *s*PP/*a*PP 블렌드의 경우는 2.10~2.54를 보였다. Hoffmann과 Weeks 플롯을 이용하여 구한 평형용점은 *s*PP가 152.6 °C였고, *s*PP/*a*PP 블렌드에서는 조성이 90/10, 80/20, 60/40일 때 차례로 151.5, 150.8, 147.5 °C로 낮아졌다.

감사의 글: 본 연구는 통상산업부 공업기반 기술개발연구자금 (1996년도)에 의해 수행되었기에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Natta, I. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegoraro, and A. Zambelli, *Rend. Acc. Naz. Lincei*, **28**, 539 (1960).
2. G. Natta, I. Pasquon, and A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 539 (1960).
3. A. Zambelli, G. Natta, and I. Pasquon, *J. Polym. Sci. C*, **4**, 411 (1963).
4. J. Boor and E. A. Youngman, *J. Polym. Sci. A-1*, **4**, 1861 (1966).
5. Y. Doi, S. Suzuki, and K. Soga, *Macromolecules*, **19**, 2869 (1986).
6. G. Natta and P. Corradini, *Chim. Ind. (Milan)*, **45**, 299 (1963).
7. P. Corradini, G. Nata, P. Ganis, and P. A. Temussi, *J. Polym. Sci. C*, **16**, 2477 (1967).
8. A. Galambos, M. Wotkowicz, R. Zeigler, and M. Galimberti, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **64**, 45 (1991).
9. D. R. Gee and T. P. Melia, *Polymer*, **10**, 239 (1969).
10. E. J. Clark and J. D. Hoffman, *Macromolecules*, **17**, 878 (1984).
11. B. Lotz, A. J. Lovinger, and R. E. Cais, *Macromolecules*, **21**, 2375 (1988).
12. A. J. Lovinger, B. Lotz, and D. D. Davis, *Polymer*, **31**, 2253 (1990).
13. A. J. Lovinger, D. D. Davis, and B. Lotz, *Macromolecules*, **24**, 552 (1991).
14. J. Ewen, L. Jones, and A. Razavi, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6255 (1988).
15. A. H. Uehara, Y. Yamazaki, and T. Kanamoto, *Polymer*, **37**, 57 (1996).
16. C. De Rosa and P. Corradini, *Macromolecules*, **26**, 5711 (1993).
17. W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, W. Spaleck, and J. Rohrmann, *Macromol. Chem.*, **193**, 1643 (1992).
18. J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, Luc Haspeslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, and K. Robinson, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **48/49**, 253 (1991).
19. M. H. Lee, J.-W. Park, C. S. Hong, S. I. Woo, and Y. Do, *J. Organomet. Chem.*, submitted for publication, 1997.
20. E. C. Ashby and G. F. Willard, *J. Org. Chem.*, **43**, 4750 (1978).
21. I. Kim, K. T. Kim, M. H. Lee, Y. Do, and M. Won, *J.*

- Appl. Polym. Sci.*, submitted for publication, 1997.
22. J. Boor, "Ziegler-Natta Catalysis and Polymerizations", p. 47, Academic Press, New York, 1979.
 23. J. Boor, Jr., and E. A. Youngman, *J. Polym. Sci., A-1*, **4**, 1981 (1966).
 24. J. Boor, Jr., and E. A. Youngman, *Polym. Lett.*, **3**, 577 (1965).
 25. T. Ogawa and H. G. Elias, *J. Macromol. Sci.*, **A17**, 727 (1982).
 26. A. Marchetti and E. Martuscelli, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1649 (1974).
 27. P. Corradini, G. Natta, P. Ganis, and P. A. Temussi, *J. Polym. Sci. C.*, **16**, 2477 (1967).
 28. R. Fierro, Z. Yu, M. D. Rausch, S. Dong, D. Alvares, and J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **32**, 661 (1994).
 29. J. Rodriguez-Arnold, A. Zhang, S. Z. D. Cheng, A. J. Lovinger, E. T. Hsieh, P. Chu, T. W. Johnson, K. G. Honnel, R. G. Geerts, S. J. Palaxkal, G. R. Hawley, and M. B. Welch, *Polymer*, **35**, 1884 (1994).
 30. M. J. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939).
 31. M. J. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **8**, 202 (1940).
 32. H-G. Elias, *Macromolecules*, **1**, 373 (1977).
 33. J. D. Hoffman and J. Weeks, *Res. Natal. Bur. Stand. Sect. A.*, **13**, 66 (1962).
 34. S. Haftka and K. Konnecke, *J. Macromol. Sci-Phys.*, **B30(4)**, 319 (1991).