

〈研究論文(學術)〉

Isotactic Polypropylene (*i*-PP) film의 구조변화와 물성에 관한 연구

박명수 · 권오혁

경일대학교 섬유공학과
(1997년 9월 30일 접수)

A Study on the Crystal Structure and Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene (*i*-PP) Films

Myung Soo, Park and Oh Hyuk, Kwon

Dept. of Textile Eng., Kyungil Univ., Kyungpook, Korea
(Received September 30, 1997)

Abstract—The change of crystalline structure and mechanical properties of *i*-PP films which had before isothermally annealed at various temperature and times have been studied. The following results were obtain The crystallinity and crystallite size of the samples showed increasing above the annealing temperature of 130°C and these are equilibrated after an annealing time of 30min. When the crystalline form was at annealing condition were below 130°C, 2min, subsequently achieving an α , β mixing form and at 130°C, 10min, the crystalline form entered an α form transition. It is achieved a typical α form at 150°C. The value of T_m was increasing until 130°C but it was not founded at 150°C. The slopes which represented crystalline form in an Avrami plot differed from each other within the range of this experiment.

1. 서 론

최근 신소재로서 충분한 가치를 인정받고 있는 polypropylene(PP)섬유는 1970년대 중반까지는 낮은 융점과 염색성이 거의 없는 화학구조 그리고 열안정성과 광안정성이 부족한 섬유로 인식되어 큰 주목을 받지 못하여 왔다. 그러나 내약품성, 저비중, 저열전도도, 그리고 정전기 발생이 극히 적은 장점을 갖고 있는 PP섬유는 1980년대 이후 열안정제, UV안정제, 상용성있는 안료가 개발되면서부터 섬유재

료인 열접착 방식에 의한 부직포 제조, 카펫 등에 사용되어 왔으며, 특히 산업용 재료인 토목용 보강제, 자동차 내장용, 화학 안정성이 요구되는 용기 등으로 널리 사용되고 있다. 또한 최근에는 다른 polymer와의 blend를 통하여 염색성을 향상시키는 연구가 진행되어지고 있다. 위와 같이 섬유용과 산업용 재료로 많이 연구개발 되어지고 있는 결정성 고분자인 PP섬유는 그 분자를 구성하고 있는 고차구조 즉 장쇄고분자의 거시적 집합상태에 따라서 물성 및 염색성 등이 달라진다는 것은 주지의 사실이다. 따

라서 PP섬유의 고차구조 조사는 앞으로 다른 재료와의 blend 및 염색성 향상과 물성변화 연구에 중요한 측도가 될 것이므로 구조변화 조사와 이에 따른 물성 변화를 정량적으로 규명하는 것은 매우 중요한 사실이다.

PP섬유의 구조 변화에 관한 연구를 살펴보면 Natta¹²⁾는 용융상태에서 급냉시킨 PP섬유에서 X선회절을 이용하여 연구한 결과 결정과 비결정이 혼재한 구조인 Semi-crystalline의 존재를 확인하였고, 또한 isotactic PP(*i*-PP)의 단사정계인 α 형 결정구조에 대하여 보고하였다.

Miller³⁾는 X-선회절, Infra-red를 이용하여 결정과 비결정의 구조와 *i*-PP의 용점, 결정영역의 밀도, 비결정영역의 밀도 등을 연구하였고, Samuels⁴⁾는 연신온도를 달리한 *i*-PP film의 배향성과 편광현미경에 의한 표면과 결정의 구정변화에 대하여 연구 보고 하였으며, Sakthivel⁵⁾는 PP filament spinning 조건에 따른 배향성에 대하여 연구하였다.

Addink⁶⁾, Corradini⁷⁾ 등은 X-선회절에 의한 *i*-PP의 구조변화를 조사한 결과 좌,우방향의 나선형인 삼각모양의 미결정이 random하게 위치하고 있는 열적으로 불안정한 육방정계의 β 형과 좌우방향의 나선형 삼각모양이 규칙적으로 배열하고 있는 단사정계의 α 형으로 되어져 있다고 보고하였다.

Vittoria^{8,9)} 등은 X-선회절과 DSC를 이용한 *i*-PP의 구조 연구에서 용점에서 상온(25°C)으로 급냉시킨 경우에는 단사정계형의 구조가 나타나나, 그 이하의 온도에서는 육방정계인 β 형의 구조가 혼재하고 있는 semi-crystalline이 형성 되어진다고 하였고, 상온에서는 무정형 분자쇄의 유동이 급격히 낮아져서 비결정영역이 크게 감소하여 결정화도가 큰폭으로 증가하며, smectic분율은 급냉온도가 높을수록 낮아진다고 보고하였고, 또한 smectic상태에서 열처리에 의한 구조변화는 60°C 이상에서 smectic형태가 변형되기 시작한다고 보고하였다.

Tiganis¹⁰⁾, Zipper¹¹⁾ 등은 각면의 미결정크기의 성장과정과 형태변화연구를 X-선회절을 이용하여 3차원적으로 결정성장 과정을 연구한 결과 X-선회절 profile에서 단사정계인 α 형은 $2\theta = 14^\circ, 17^\circ, 18.5^\circ, 21.3^\circ, 21.8^\circ$ 부근에서 회절 강도의 극대점이 나타나고, 또한 $2\theta = 25.5^\circ, 28.7^\circ$ 부근에서 작은 회절 강도

peak가 나타난다고 하였으며, α 형과 β 형이 혼재하는 경우에는 β 형에서 나타나는 $2\theta = 21^\circ$ 부근에서의 회절강도에 의해 α 형의 $2\theta = 21.8^\circ$ 에서의 회절 강도 peak가 21° 쪽으로 shift되어 peak의 폭이 β 형 보다도 넓게 나타난다고 보고하였다.

이상과 같이 PP섬유의 결정형태와 구조에 대하여 많은 연구가 되어지고 있으나, 대부분 일정한 열처리온도와 시간에서의 단순한 미세구조 형태 조사에 관한 연구가 대부분이고, 다양한 온도와 시간 변화에 따른 결정형태변화에 관한 연구는 드문 것으로, 본 연구에서는 다양한 열처리온도와 시간변화에 따른 결정형태변화와 이들의 구조와 물성을 정량적으로 분석 조사하고자 X-선회절, 밀도, DSC, Instron을 이용하여 결정화도, 미결정크기, 용점, 용해열 등의 변화를 조사 연구하는 동시에 이에 따른 초기탄성률의 변화를 측정 조사하고, 결정화속도를 Avrami의 식을 이용하여 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료제작

(주) D유화에서 제공받은 *i*-PP(Mn=58,200, Mw=195,000 melting index ; 38g/10min) chip을 acetone에 세정한 후 진공 건조시켜 hot press에서 두께 500 μ 의 film을 제조하였다. 이때 hot press 온도를 200°C로 하였으며, 빙수에 급냉시켜 시료를 제작하였다. 제작된 film을 silicon oil bath 내에서 소정의 온도(105°C, 115°C, 130°C, 150°C)와 소정의 시간(2min, 10min, 30min, 60min)에서 정장 등은 열처리 하였으며, 실온에서 냉각시킨 후 *n*-heptan으로 silicon oil을 제거한 후 시료로 사용하였다.

2.2 밀도 및 결정화도 측정

밀도는 사염화탄소(CCl₄)와 ethylalcohol의 혼합을 이용하여 부침법으로 측정하였고, 결정화도는 밀도법으로 다음 식에 따라 계산하였으며 이때 결정영역의 밀도는 0.9363(g/cm³), 비결정영역의 밀도¹²⁾는 0.8576(g/cm³)을 사용하였다.

$$X(\%) = \frac{d-da}{dc-da} \times 100$$

- X : 결정화도 (%)
- dc : 결정영역의 밀도(g/cm³)
- da : 비결정영역의 밀도(g/cm³)
- d : 측정된 시료의 밀도(g/cm³)

2.3 미결정크기 측정

(110)면의 미결정크기는 RIGAKU사 RU 200B (日)를 사용하여 회절강도 profile에서 공기산란 비간섭산란 및 편광인자를 보정한 수정 profile에서 적분폭을 구하여 결정크기 프로그램인 Sherrer 식으로부터 계산 하였으며 측정조건은 다음과 같다.

- 전압 : 50kW 전류 : 180mA
- Step/sampling : 2.02
- Scanning speed(deg/min) : 2
- Range : 10°~35° Slit : DS-1, RS-2, SS-2

2.4 열적성질 측정

Differential Scanning Calorimeter(Perkin Elmer-DSC7)를 사용하여 용점 및 융해열은 상온에서 승온속도 10°C/min으로 하였고, 결정화온도는 180°C에서 상온으로 10°C/min으로 하강시켜 열적성질을 측정하였다. 이때 시료무게는 약 10mg으로 하였다.

2.5 초기 탄성을 측정

초기 탄성률은 Instron 1011(美)을 사용하여 얻어진 응력-변형률 곡선의 초기 경사로부터 계산하였으며, 측정조건은 다음과 같다.

- Sample length : 30mm Sample wide : 3.5mm
- Full scale : 500g Load cell : 5kg
- Chart speed : 500m/min
- Cross head speed : 50m/min

2.6 Avrami plot

결정화속도에 관한 Avrami식은 다음과 같다.

$$A = \exp(-kt^n) \dots\dots\dots (1)$$

여기서 A : t시간 경과 후 시료에 존재하는 비결정영역의 부피분율

- k : 결정화속도 상수
- n : 결정형태의 지수

(1)식을 변형시키면

$$-\ln A = kt^n \dots\dots\dots (2)$$

(2)식은 다시

$$\log(-\ln A) = \log k + n \log t \dots\dots\dots (3)$$

A는 t시간 경과후 시료에 존재하는 비결정영역의 부피분율이므로 dilatometer 실험치로 나타내면

$$A = \frac{V_t - V_\infty}{V_o - V_\infty} = \frac{h_t - h_\infty}{h_o - h_\infty} \dots\dots\dots (4)$$

여기서,

- V_o : t=0에서의 시료의 부피
- V_∞ : t=∞에서의 시료의 부피
- V_t : t시간 경과 후의 시료의 부피
- h_o : 용액상태에서 dilatometer 높이
- h_t : t시간 경과 후의 dilatometer 높이
- h_∞ : 등온처리를 무한대로 했을 때의 dilatometer 높이

부피변화 대신으로 비중의 함수로 생각하면 식(4)는 (5)로 대체 할 수 있다.

$$A = \frac{V_t - V_\infty}{V_o - V_\infty} = \frac{\frac{1}{d} - \frac{1}{d_\infty}}{\frac{1}{d_o} - \frac{1}{d_\infty}} \dots\dots\dots (5)$$

여기서,

- d_o : 비결정영역의 비중(0.8576)
- d : 측정된 시료의 비중
- d_∞ : 열처리 시간을 무한대로 했을 때의 시료의 비중(0.93)

d_∞의 비중은 150°C에서 24시간 열처리한 시료의 비중(0.93)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 열처리시간 변화에 따른 결정화도의 변화를 도시한 것이다. 여기서 열처리 시간변화에 따른 결정화도의 변화를 살펴보면 열처리시간 30분까지는 증가의 폭이 크게 나타나고 있으나, 그 이후의 시간에서는 결정화도가 거의 평형에 도달하고 있음을 알 수 있다. 열처리온도에 따른 결정화도의 효과

는 115°C이하에서는 증가의 폭이 크게 나타나고 있지 않으나, 열처리온도 130°C에서 150°C로 올라갈수록 더욱 증가의 폭이 크게 나타나고 있다. 이는 열처리시간은 30분 이내에서 열처리 온도는 130°C이상에서 결정화 진행이 크게 일어나고 있음을 알 수 있다.

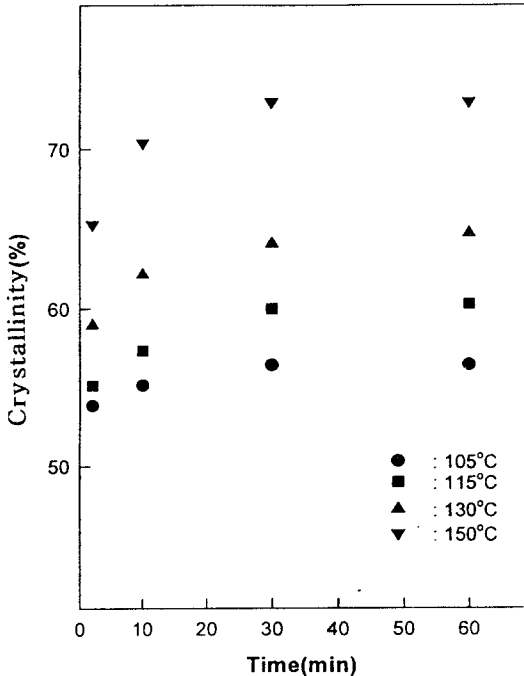


Fig. 1 Crystallinity vs. annealing time

Fig. 2는 시료의 (110)면 미결정크기를 열처리시간 변화에 따라 나타낸 것이다. 열처리시간과 온도의 증가와 더불어 (110)면의 미결정크기는 커지고 있고, 열처리시간 30분 이후에는 거의 평형에 도달하는 것으로 보아 결정화도의 변화와 비슷한 경향이 나타나고 있음을 알 수 있다. 열처리 온도에 의한 영향은 열처리온도 130°C까지는 미결정크기의 증가폭이 비슷하게 나타나고 있으나, 열처리온도 150°C에서는 그 이하의 온도에서보다 증가의 폭이 크게 나타나고 있으므로 보아 결정화도는 열처리 온도 130°C부근에서 크게 증가하지만, (110)면의 미결정 크기는 150°C에서 큰폭으로 성장하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 열처리 온도 115°C에서 a)는 2분 b)는

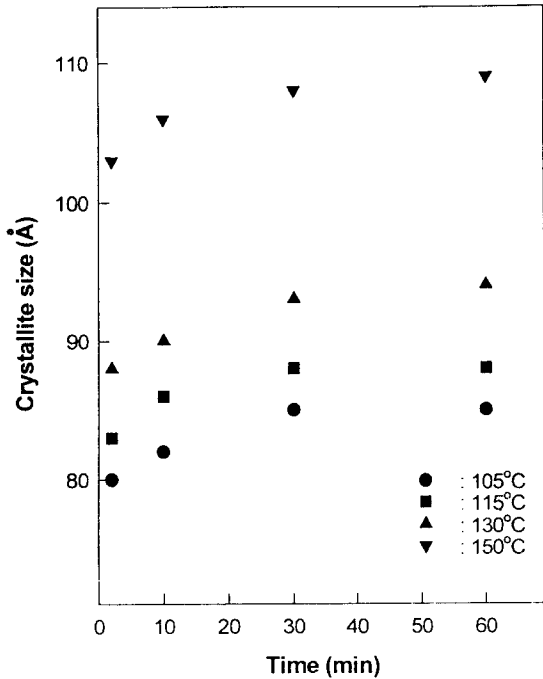


Fig. 2 Crystallite size(110 plane) vs. annealing time

10분 c)는 60분간 열처리한 시료의 결정형태 변화를 조사하기 위하여 적도방향의 X선 회절 profile을 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보면 열처리시간의 증가와 더불어 회절 profile은 sharp하고 peak의 강도는 크게 나타나고 있으므로 보아 결정화도와 미결정크기가 증가하고 있음을 알 수 있으나 *i*-PP의 α 형은 X선 회절 특성 peak인 $2\theta=14^\circ$ 부근에서의 (110)면, $2\theta=17^\circ$ 부근에서의 (040)면, $2\theta=19^\circ$ 부근의(130)면, 그리고 $2\theta=21.3^\circ$ 부근의 (111)면과 $2\theta=21.8^\circ$ 부근의 (131)면의 combination peak가 나타난다고 보고한 Natta^{1,2)}와 Jones¹³⁾의 결과와 비교하여 볼 때 (110), (040), (130)면의 경우는 α 형의 특성 peak로 잘 나타나고 있으나, $2\theta=21.3^\circ$ 부근의 (111)면과 (131)면의 combination 회절 peak는 $2\theta=21^\circ$ 쪽으로 shift되어 profile 넓이가 broad하게 나타나고 있음을 알 수 있으며, 이러한 정도는 열처리시간이 짧을수록 더욱 크게 나타나고 있다. 이것은 Tiganis¹⁰⁾등이 보고한 바와같이 $2\theta=21^\circ$ 부근에서 나타나는 *i*-PP의 β 형 특성 회절 peak에 의해 *i*-PP의 α , β 혼재형의

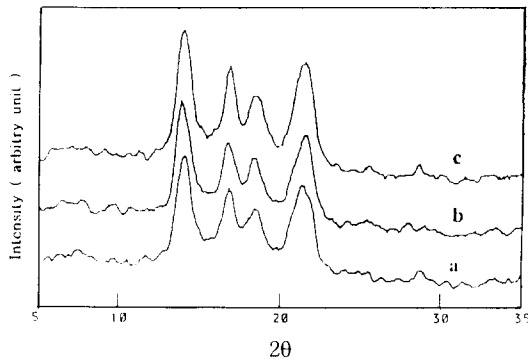


Fig. 3 Equatorial X-ray diffractor profile of sample annealed at 115°C
a) 2min b) 10min c) 60min

특성 peak가 나타난 결과로 생각되며, 따라서 열처리 온도 115°C 이하에서는 60분간 열처리한 경우에도 α , β 형이 혼재하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 열처리 온도 130°C에서 a)는 2분 b)는 10분 c)는 60분간 열처리한 시료의 X-선 회절 profile을 도시한 것이다. Fig. 4에서 보면 열처리 시간 2분에서는 Fig. 3과 같이 α , β 형이 혼재형의 구조를 하고 있으나 열처리시간 10분에서는 α 형의 특성 peak인 $2\theta=21.3^\circ$ 에서 (111)면의 회절 peak가 나타나기 시작하여 열처리시간 60분에서는 α 형의 구조형태로 변화 되고 있음을 알 수 있다. 이는 열처리 온도 130°C에서는 열처리시간 10분이상에서 *i*-PP

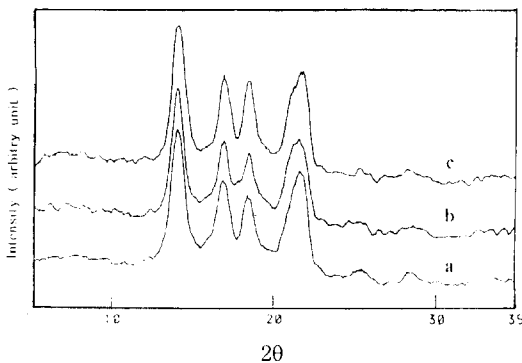


Fig. 4 Equatorial X-ray diffractor profile of sample annealed at 130°C
a) 2min b) 10min c) 60min

는 α 형 결정구조로 변화됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 열처리 온도 150°C에서 a)는 2분 b)는 10분 c)는 60분간 열처리한 시료의 X-선 회절 profile을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보면 열처리시간 2분에서부터 각 면의 회절 peak가 sharp하게 나타나고 있음으로 보아 미결정이 큰폭으로 성장하고 있음을 알 수 있고, 또한 $2\theta=21.3^\circ$ 에서 (111)면의 회절 peak가 나타나 있음으로 보아 150°C에서 열처리한 경우에는 짧은 열처리시간에서도 전형적인 b형 결정구조로 성장하였음을 알 수 있다.

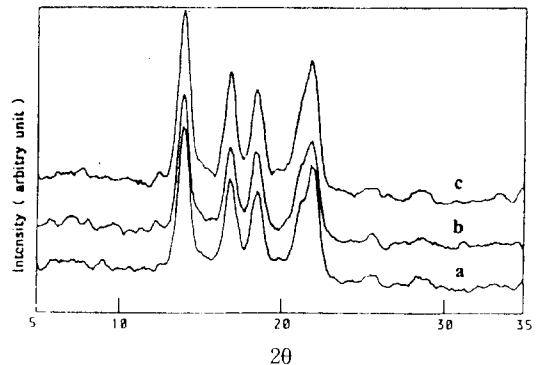


Fig. 5 Equatorial X-ray diffractor profile of sample annealed at 150°C
a) 2min b) 10min c) 60min

따라서 Fig. 3~5를 비교하여 보면 열처리 온도 130°C, 열처리시간 10분이상에서부터 *i*-PP는 결정 형태가 전형적인 α 형으로의 구조를 하고 있음으로 보아 열처리 온도 130°C, 열처리시간 2분 이하에서는 나선구조의 미결정이 random하게 위치하고 있고 일적으로 불안정한 육방정계의 β 형구조가 일적으로 안정하고 규칙적으로 배열하고 있는 단사정계인 α 형으로의 변형이 쉽게 이루어지지 않고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 열처리시간 2분, Fig. 7은 열처리시간 60분에서 열처리 온도 105°C(a), 115°C(b), 130°C(c), 150°C(d)로 처리한 시료의 DSC곡선을 나타낸 것이다. Fig. 6, 7에서 보면, 용점(T_m)은 165°C부근으로 거의 비슷하게 나타나고 있으나 Zannetti¹⁴⁾등이 보고한 바와 같이 열처리에서 형성되어지고 결정분자의 형태와 질서의 정도에 따라 달라지는 준 결정

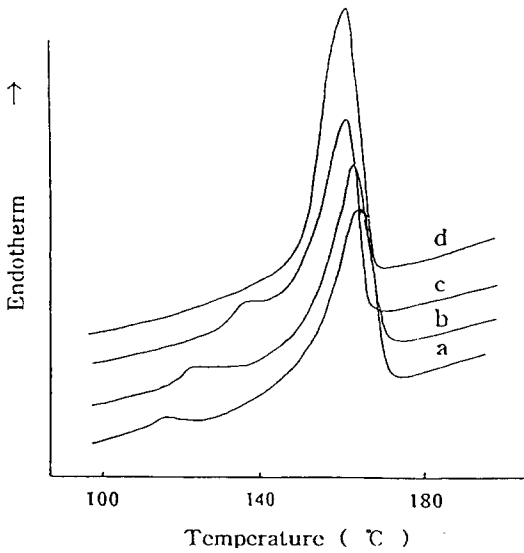


Fig. 6 D.S.C. curves of samples annealed at 2min
a) 150°C b) 115°C c) 130°C d) 150°C

영역에 의하여 나타나는 용점 이외의 또다른 흡열 peak($T'm$)가 나타나고 있음을 알 수 있다. Fig. 6에서 보면 열처리 온도가 105°C에서는 $T'm$ 은 116°C로, 130°C에서는 138°C로 증가하고 있으나 150°C에서 열처리한 경우는 $T'm$ 은 나타나지 않고 또한 Fig. 7에서도 105°C 열처리 경우는 124°C에서, 130°C 열처리한 경우는 146°C에서 $T'm$ 은 나타나고 있으나, 150°C에서는 나타나지 않고 있다. 이것은 열처리시간이 길수록 열처리온도가 높을수록 준 결정영역의 분자 질서가 향상되어 결정형태가 안정화된 결정영역으로 성장되어감을 알 수 있고, 열처리온도 150°C에서는 거의 열적으로 안정된 결정이 형성되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 8는 $T'm$ 을 시간변화에 따라 도시한 것으로 이는 Fig. 1의 결정화도의 변화와 거의 비슷한 경향을 나타내고 있음으로 보아 열처리에 의해 초기에 형성되어지는 결정의 분자질서와 형태에 의존한다는 Vittoria^{8,9)}의 결과와 잘 일치하고 있다.

Table 1은 각시료의 처리조건에 따른 용해열, 결정화온도(T_c)와 용점을 나타낸 것이다. 여기서 보면 결정화온도(T_c)는 103.6° 부근에서 거의 비슷하게 나타나고 있다. 용해열의 변화를 보면 열처리온도가

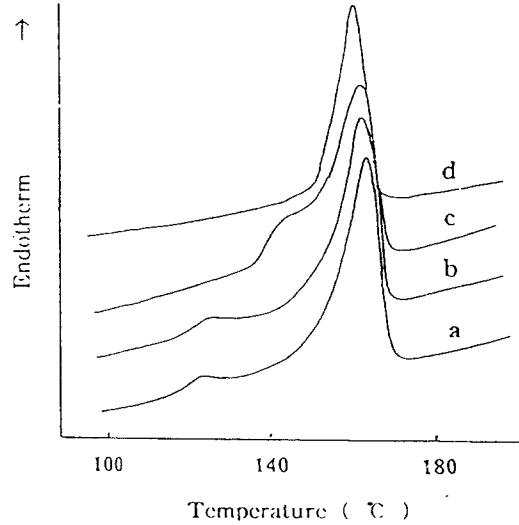


Fig. 7 D.S.C. curves of samples annealed at 60min
a) 150°C b) 115°C c) 130°C d) 150°C

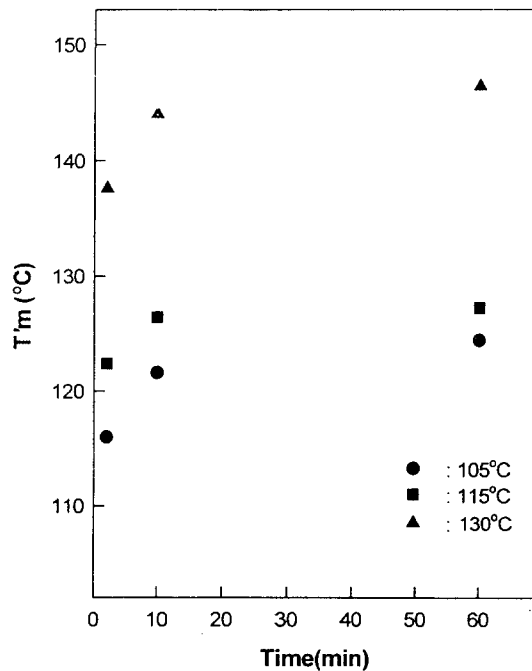


Fig. 8 The first endotherm peak($T'm$) vs. annealing time

Table 1. Melting temperature(T_m), first endotherm peak temperature(T'_m), crystallization temperature(T_c) and heat of fusion of sample

Temp (°C)	Time (min)	T _m (°C)	T' _m (°C)	T _c (°C)	Heat of fusion (Cal/g)
105°C	2	164.1	116.0	103.5	73.8
	10	164.1	121.6	103.5	74.2
	60	164.1	124.4	103.6	76.1
115°C	2	164.0	122.4	103.6	74.2
	10	164.0	126.4	103.6	74.4
	60	163.9	127.2	103.6	76.2
130°C	2	164.1	137.6	103.5	84.1
	10	164.1	144.0	103.6	86.9
	60	164.1	146.4	103.5	88.9
150°C	2	164.1		103.5	96.2
	10	164.2		103.6	98.2
	60	164.1	103.5	99.6	

올라감수록 열처리시간이 길수록 용해열은 증가하고 있으며 이는 결정화도와 T'_m의 변화와 비슷하게 나타나고 있음으로 보아, 열처리 온도가 높을수록, 열처리시간이 길수록, 결정화도 증가와 더불어 열적으로 안정한 결정구조를 가지므로 용해열은 증가한다고 생각된다.

Fig. 9는 실험에서 설명한 바와 같이 *i*-PP의 등온 열처리한 시료의 Avrami-plot를 나타낸 것이다. 전체적으로 볼 때 Avrami-plot가 직선으로 나타나고 있음으로 보아, 이번 실험조건 범위 내에서는 결정화속도는 Avrami의 식에 근사적으로 성립되는 것으로 생각된다. Fig. 9에서 보면 열처리온도 105°C, 115°C에서는 직선의 기울기가 비슷하게 나타나고 있으나, 130°C이상에서는 열처리온도가 증가할수록 기울기의 폭이 높게 나타나고 있다. 이는 Avrami 식에서 결정형태를 나타내는 것은 직선의 기울기이므로 등온결정화 온도가 높을수록 결정형태가 rod-like형에서 disk-like형으로 변화¹⁵⁾ 되어감을 알 수 있다. Fig. 10은 시료의 초기탄성률 변화를 나타낸 것이다. 열처리시간에 따른 변화는 Fig. 1의 결정화도

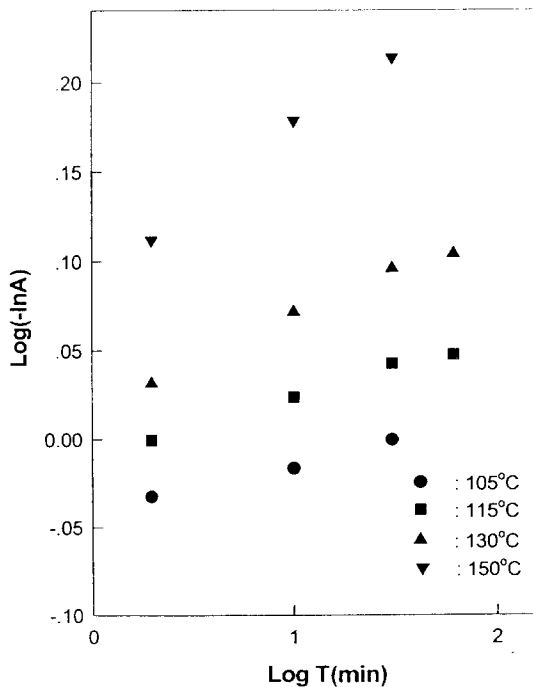


Fig. 9 Avrami plot vs. annealing time

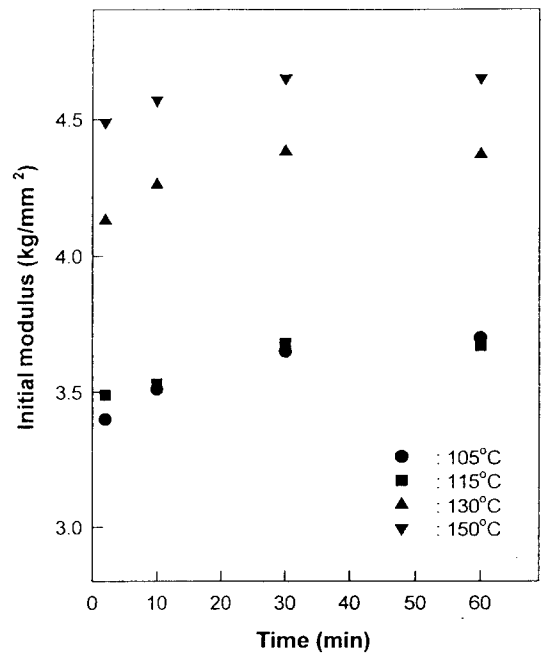


Fig. 10 Initial modulus vs. annealing time

변화와 Fig. 2의 미결정크기 변화와 비슷한 거동을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이러한 경향은 결정화도가 증가할수록, 미결정크기가 클수록, tie chain의 수와 질서의 정도가 증가한 결과라 생각되어지며, 또한 열적성질과 결정형태 변화의 결과와 생각하여 볼 때 열처리온도 115°C 이하에서의 불안정한 결정형태인 α , β 혼재형보다 130°C 이상에서의 안정된 결정형태인 α 형에 의하여 taut-tie chain이 증가한 결과라 생각된다.

4. 결 론

열처리 온도와 시간을 달리한 i-PP film의 결정구조 및 형태변화와 이에따른 물성변화를 조사하고자 밀도법과 X선회절법을 이용한 결정화도, 미결정크기, 결정형태 등의 구조변화와 초기탄성을 및 DSC을 이용한 열적성질을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 결정화도와 섬유축 직각 방향의 미결정크기는 열처리온도 130°C 이상에서 큰 폭으로 증가하였으나, 열처리시간 30분 이후에는 그 온도에서 거의 포화상태에 도달하였다.
2. i-PP film의 결정형태 변화는 열처리온도 130°C, 열처리시간 2분까지는 α , β 혼재형으로 형성되어지고, 130°C, 10분 이상 열처리시에는 α 형으로 변화되기 시작하여 열처리온도 150°C에서는 전형적인 β 형 구조가 형성 됨을 알았다.
3. 용점은 거의 비슷하게 나타났으며, T'm은 열처리온도 130°C까지는 증가 하였으나, 150°C에서는 나타나지 않았다.
4. 이번 실험조건내에서는 결정화속도에 관한 Avrami식이 적용되었으며 결정형태를 나타내는 기울기의 변화를 볼 때, 열처리온도 115°C 이상에서는 기울기가 증가하고 있어, 열처리온도가 증가함에 따라 다른 결정형태로 성장되고 있음을 알았다.

5. 열처리온도와 시간이 증가할수록 초기탄성률은 커지고 있으며, 이는 결정화도 증가에 의한 tie chain의 수와 긴장의 정도에 기인한 결과라 생각 된다.

참고문헌

1. Natta, G. Mem. Accad. Lincei, *J. Polym. Sci.*, **16**, 143(1955).
2. Natta, G. and Corradini, P. Nuovo Cimento, Suppl., **15**, 40(1960).
3. Miller, R. L., *Polymer*, **1**, 153(1960)
4. Samuels, R. J., *J. Polym. Sci.*, **6**, A-2, 1101 (1968).
5. A. Sakthivel and A. S. Abbiraman, *J. Polym. Sci.*, **29**, 4257(1984).
6. Addink, E. J., Beintema, *J. Polym. Sci.*, **2**, 185 (1961).
7. P. Corradini., V. Petraccone, C. De Rosa, and G. Guerra, *Macromol.*, **19**, 2699(1986).
8. V. Vittoria, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **97**, B28(1), 97(1989).
9. V. Vittoria, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B28**(3~4) 489(1989).
10. B. E. Tiganis, R. A. Shanks and Yu Long, *J. Apply. Poly. Sci.*, **59**, 663(1996).
11. Peter Zipper and Andras Janosi, *Polym. Eng. Sci.*, **36** No4, 467(1996).
12. Allan Sharples, London Edward Arnold pub.
13. A. Turner Jones, J. M. Aizlewood, and D. R. Beckett, *Macromol.*, **75**, 134(1964).
14. A. Fichera and R. Zannetti, *Macromol. chem.*, **176**, 1885(1975).
15. Allan Sharples, *Introduction to Polymer Crystallization* London Edward Arnold, PP 46-50, (1966).