

Syndiotactic Polypropylene의 결정화 및 용융거동에 관한 연구

진정희 · 옥재훈* · 김성수 · 송기국†

경희대학교 공과대학 화학공학과, 재료과학연구소, *호남석유화학(주) 생산기술 연구소

(1998년 9월 7일 접수)

Crystallization and Melting Behaviors of Syndiotactic Polypropylene

Junghee Jin, Jaehoon Ok*, Sung Soo Kim, and Kigook Song†

Department of Chemical Engineering and Institute of Materials Science

Kyung Hee University, Yongin 449-701, Korea

*Production and Technical Research Institute,

Honam PetroChemical Co., Yecheon 555-200, Korea

†e-mail : ksong@nms.kyunghee.ac.kr

(Received September 7, 1998)

요약: DSC를 이용하여 syndiotactic polypropylene (s-PP)의 결정화 및 용융거동을 조사하였다. s-PP는 열이력에 따라 두 개의 용융피크가 관찰되는데 등온결정화 과정에서 보여진 두 개의 결정에 관한 정보를 얻기 위하여 냉각속도가 다르게 준비된 시료들의 DSC 실험을 수행하였다. s-PP는 결정화하는 동안 높은 용융온도를 가지는 속도론적으로 우세한 결정구조와 낮은 용융온도를 보이는 열역학적으로 우세한 결정의 두 가지 결정구조를 형성하며, 냉각속도 및 annealing 조건에 따라 두 결정의 상대적인 형성 비율은 크게 영향을 받는 것을 보였다.

ABSTRACT: Crystallization and melting behaviors of syndiotactic polypropylene (s-PP) were studied by using differential scanning calorimetry (DSC). s-PP exhibits the double melting behavior which strongly depends on a thermal history of samples. To understand the morphology of two crystals formed during isothermal crystallization, DSC experiments were carried out for samples prepared with different cooling rates. During the crystallization process, s-PP forms a kinetically favored structure with higher melting temperature and a thermodynamically favored structure with lower melting temperature. The relative amounts of these two structures are dependent on the cooling rate of crystallization and annealing conditions.

Keywords: syndiotactic polypropylene, melting, crystallization, DSC.

서 론

1960년대에 G. Natta 등이 AlR_2Cl/VCl_4 촉매를 사용하여 syndiotactic polypropylene (s-PP)의 합성에 성공하였으나¹ 낮은 입체규칙성과 가공에 적합하지 않은 물성을 지니고 있어 그 후 이 새로운 고분자에 관한 관심이 별로 없었다. 하지만 1980년대에 본격적으로 연구되기 시작한 metallocene 촉매의 등

장으로 고분자의 미세구조 제어가 가능하게 되어 좁은 분자량 분포를 가지며 높은 입체규칙성을 지니는 polyolefin의 중합이 실현됨에 따라 metallocene 촉매를 사용하여 높은 입체규칙성을 지니는 s-PP를 중합할 수 있게 되었다.^{2,3} 높은 입체규칙성을 지닌 s-PP의 출현으로 이 고분자의 결정구조와 모폴로지 등에 대하여 최근 다시 많은 관심을 끌어 모으게 되었다. s-PP의 사슬구조는 결정화 조건 및 시료의 열이력에

따라 일반적으로 두 가지 형태를 가지는데, 그 중 안정한 구조는 TTGG helix이며 또 다른 구조는 모든 backbone이 trans인 planar zigzag 구조이다.⁴⁻⁹

s-PP의 DSC 실험에서는 두 개의 용융피크가 관찰되는데 두 개의 용융피크가 나타나는 이유에 대한 설명이 아직 확실하지 않은 상태이다. 이는 일반적으로 고분자의 용융거동은 시료의 분자량, 분자량분포, crystal morphology, 결정의 크기와 결정의 결합 등에 매우 크게 영향받기 때문이다.¹⁰ s-PP에서 보여지는 두 개의 용융피크에 대하여 Boor와 Youngman은 높은 온도의 용융피크는 s-PP의 helical form을 나타내며 낮은 온도의 용융피크는 planar zigzag 구조의 용융을 나타낸다고 생각하였고,¹¹ Marchetti와 Martucelli는 solution-grown 결정의 모폴로지에 관한 연구를 통하여 낮은 온도에서 나타나는 용융피크는 사슬의 입체규칙성에 결합이 있는 결정들의 용융을 나타내고 높은 온도에서 보이는 용융피크는 완벽한 결정의 용융을 나타낸다고 설명하였으나 확실한 근거를 제시하지 못하였다.¹² 최근 Lovinger는 결정내 사슬들의 packing이 helix의 handedness에 따라 변하고 여러 개의 용융피크는 이러한 packing이 다른 결정들에 의하여 나타난다고 설명하였다.¹³ 본 연구에서는 s-PP의 용융 및 결정화 거동을 조사하기 위하여 시료의 냉각속도, 결정화 및 annealing 온도, DSC heating rate 등을 변화시켜가며 이에 따른 s-PP 용융피크의 변화를 DSC를 이용하여 조사하였다.

실 험

본 연구에서는 Hoechst의 s-PP인 WHG 1313 ($M_w=117500$ g/mol, $M_w/M_n=2.1$)을 사용하였다. 실험에 사용된 differential scanning calorimeter (DSC)는 Perkin-Elmer DSC7 이었으며, 순수한 인듐으로 DSC의 온도와 열용량을 보정하였고, 모든 실험은 일정한 질소 기류 하에서 실시하였다. 특별히 설명하지 않는 한 모든 DSC 실험은 10 °C/min의 승온속도로 scanning하였다. FTIR은 Perkin-Elmer System 2000 spectrometer를 이용하여 실험하였다. 편광현미경을 이용하여 조사한 i-PP와 s-PP 블렌드의 용융 및 결정화 거동은 Nikon 광학현미경에 photocell을 부착하고 서로 수직으로 놓

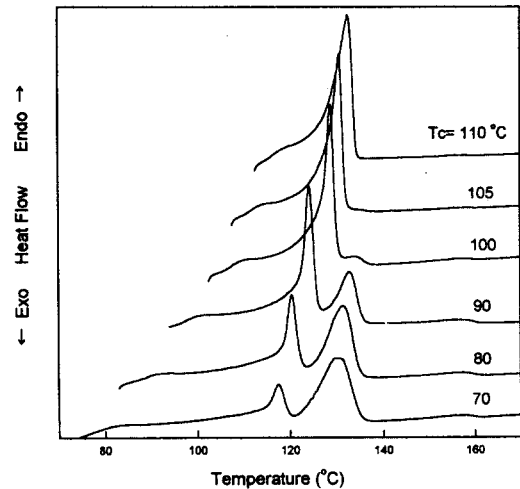


Figure 1. DSC heating curves of s-PP crystallized at different temperatures.

인 편광판 사이에 FP-80 Mettler Hotstage를 장착하여 투과되는 빛의 세기변화를 측정하여 수행하였다. i-PP와 s-PP 블렌드는 xylene에 150 °C에서 녹인 후 용액을 상온으로 서서히 냉각시켜 결정화시켜 준비하였다. 용액을 glass filter에 여과한 후 진공오븐에서 상온으로 48시간동안 건조시켜 준비된 시료를 cover glass 두 장 사이에 놓은 후 Hotstage를 이용하여 200 °C에서 10분간 용융 후 냉각하면서 일어나는 결정화 과정과 상온에서 200 °C까지 용융되는 과정을 조사하였다.

결과 및 고찰

s-PP의 DSC 용융거동에서 두 개의 피크가 나타나는데 이 두 용융피크의 상대적인 크기와 위치가 시료의 열이력에 의해서 변화한다고 보고되어 있다.¹⁴ 이러한 s-PP의 용융 및 결정화 거동에 대한 자세한 정보를 얻기 위해서 용융상태로부터 결정화온도(T_c)가 다른 시료들을 준비하였다. DSC 상에서 시료를 60 분동안 등온상태로 유지하여 결정을 형성한 후 상온으로 냉각하지 않고 10 °C/min으로 다시 heating한 Fig. 1의 DSC thermogram을 살펴보면 결정화 온도가 100 °C 이하일 때는 두 개의 용융피크가 보여지나 105 °C 이상에서 결정화한 시료들의 경우는 낮

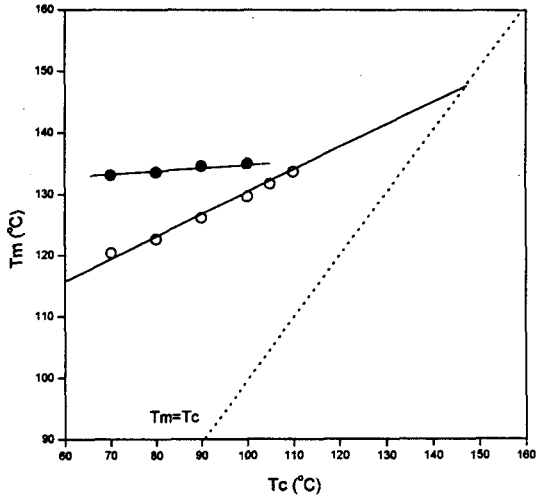


Figure 2. Hoffmann-Weeks plot of s-PP.

은 온도에서 용융하는 피크만이 나타났다. 결정화 온도에 따른 결정의 용융온도 변화를 Fig. 2에 표시하였는데 낮은 온도 용융피크는 결정화 온도에 대해 선형으로 비례하여 증가하지만 높은 온도의 용융피크는 결정화 온도에 따라 크게 변화하지 않는 것을 볼 수 있다. Fig. 2의 Hoffman-Weeks plot으로부터 $T_m = T_c$ 직선과의 교차점에서 얻어진 s-PP 시료의 평형 용융 온도는 147 °C였으며 이러한 s-PP의 평형용융 온도는 고분자의 분자량과 syndiotactic sequence length에 따라 변한다고 알려져 있다.¹²⁻¹⁴

결정화 온도가 100 °C 이하일 때 두 개의 용융피크가 나타나는 현상은 낮은 온도에서 녹는 결정이 DSC 실험의 승온과정에서 용융한 후 다시 용융온도가 높은 다른 형태의 결정으로 재결정하는 과정에서 나타나는 현상으로 여겨진다. 이를 증명하기 위하여 80 °C에서 결정화된 시료를 10 °C/min의 승온속도로 낮은 온도 용융피크가 끝나는 123 °C까지 온도를 올려 5분간 등온상태에서 유지한 후 다시 123 °C부터 DSC 온도를 올릴 때 나타나는 높은 온도 용융피크의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 123 °C에서 5분간 재결정화 과정을 거치지 않은 (a)의 피크에 비하여 (b)에 나타난 재결정화 과정 후에 보이는 용융피크의 용융열이 많이 증가한 것을 볼 수 있는데 이는 재결정화의 시간이 길어짐에 따라 더 많은 결정들이 재결정에 의하여 변화했기 때문이다.

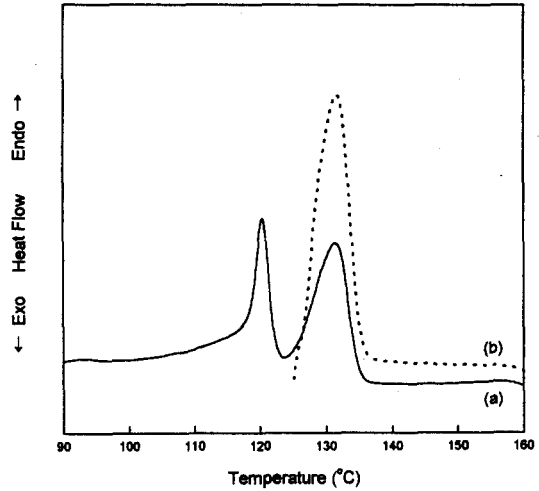


Figure 3. DSC scans of s-PP crystallized at 80 °C. (a) melting behavior, (b) heating up to 123 °C and remelting after isotherm at 123 °C for 5 min.

이와 같은 DSC 실험 중 결정들의 재결정화 현상은 DSC 승온속도를 변화시켜 가면서 수행한 실험에서 쉽게 확인할 수 있다. 시료를 180 °C 이상에서 완전히 용융시킨 후 10 °C/min으로 상온으로 냉각하여 결정화시킨 동일한 s-PP 시료들을 DSC 승온속도를 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40 °C/min 등으로 다르게 실험을 수행하였을 때 나타난 DSC thermogram을 Fig. 4에 나타냈다. 승온속도가 증가함에 따라 낮은 온도에서 보이는 용융피크의 면적은 상대적으로 증가하고 높은 온도 용융피크의 면적은 감소하는 것이 보여진다. 이는 느린 승온속도로 실험할 때는 낮은 온도에서 용융하는 결정들이 용융한 후 재결정화하여 높은 온도에서 용융하는 결정으로 변화하는 현상에 의해 높은 온도 피크의 크기가 커지는 것이다. 이러한 용융-재결정-재용융 과정은 승온속도를 증가시킬수록 재결정화할 수 있는 시간이 감소하여 낮은 온도에서 녹는 결정들이 미처 높은 온도에서 녹는 결정으로 변화하지 못하고 용융하기 때문에 높은 온도 용융피크의 면적이 상대적으로 감소하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 4에서 DSC 승온속도가 5 °C/min일 때까지는 승온속도를 증가함에 따라 두 용융피크의 온도는 모두 감소하다가 승온속도가 10 °C/min 이상이 되면 피크의 온도가 증가하는 것을 볼 수 있다. DSC 승온

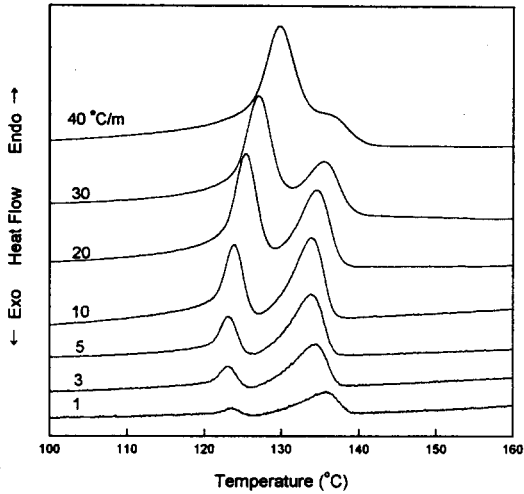


Figure 4. DSC thermograms of s-PP with different heating rates.

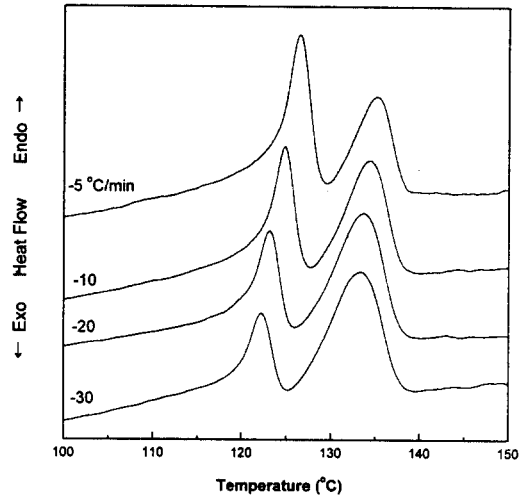


Figure 6. DSC thermogram changes of s-PP with different cooling rates.

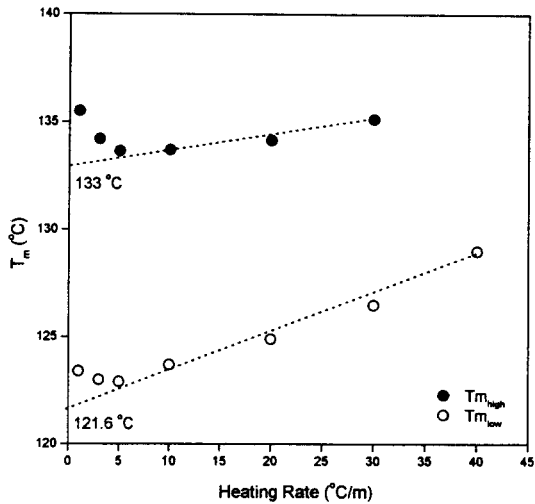


Figure 5. Relationship between melting temperature and heating rate for s-PP.

속도에 따른 용융온도의 변화를 Fig. 5에 표시하였는데 승온속도가 5 °C/min 이하에서 승온속도가 느려짐에 따라 결정의 용융온도가 증가하는 것은 느린 승온속도일수록 annealing하는 시간이 길어져 더욱 완벽한 결정으로 변하기 때문이고, 승온속도가 10 °C/min 이상일 때 다시 용융온도가 증가하는 것은 시료의 낮은 열전도 등에 의한 thermal lag 현상 때문이다. 이

러한 annealing 효과 및 thermal lag 현상 등에 의한 영향을 제거한 시료의 실제 용융온도는 10 °C/min 이상 승온속도일 때 얻어진 용융온도들의 외삽으로부터 얻을 수 있다.¹³

등온결정화 과정에서 보여진 두 개의 결정에 관한 정보를 얻기 위하여 용융상태로부터 냉각속도가 다르게 상온으로 냉각시킨 s-PP 시료들을 준비하여 DSC 실험을 수행하였다. 냉각속도의 변화는 결정화 시간에 영향을 미치게 되어 냉각속도를 천천히 할수록 결정화 형성하는 시간이 증가하게 되고 냉각속도를 빨리 할수록 결정화 시간이 감소하게 된다. Fig. 6에 180 °C 이상에서 시료를 완전히 용융시켜 시료의 열이력을 제거한 후 냉각속도를 -5, -10, -20, -30 °C/min 등으로 변화시키면서 상온까지 냉각시켜 준비된 s-PP 시료들이 DSC에서 재용융 시 보여주는 thermogram을 나타내었다. Fig. 6에 보여진 모든 DSC curve에서 두 개의 용융피크가 나타났는데 냉각속도가 감소할수록 낮은 온도에서 나타나는 용융피크는 더 높은 온도로 이동하는 반면 높은 온도에서 용융하는 결정의 용융온도는 크게 변하지 않았다. 또한 냉각속도를 증가시켜 결정화 시간을 감소시켰을 경우 높은 온도의 용융피크의 면적은 상대적으로 증가하는 반면 냉각속도를 감소시켜 결정화할 수 있는 시간을 증가시켰을 경우 낮은 온도에서 보이는 용융피크의 면적이

크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 높은 온도에서 용융하는 결정은 속도론적으로 우세한 (kinetically favored) 결정구조를 가지며 낮은 온도에서 용융하는 결정은 열역학적으로 우세한 (thermodynamically favored) 결정구조를 갖기 때문에 천천히 냉각을 하게 되면 낮은 온도에서 용융하는 결정의 양이 증가하게 되는 것이며 또한 결정화할 수 있는 시간이 길어짐에 따라 결정의 크기가 조금씩 커지거나 더 완벽하게 됨으로써 용융온도가 증가하는 것으로 생각할 수 있다. 냉각속도의 변화에 따라 두 용융피크의 위치와 상대적인 비는 크게 변하지만 시료 전체의 용융열은 거의 변화가 없는 것을 Fig. 7에서 알 수 있다. 그러므로 s-PP는 결정화하는 동안 속도론적 요인에 의해 두 가지의 결정구조가 형성되어 냉각속도에 따라 두 결정의 상대적인 형성비는 크게 영향을 받지만 시료의 전체적인 결정화도에는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

용융 후 얼음물에 급냉시킨 s-PP 시료를 100 °C 에서 30분, 1시간, 2시간 등으로 오븐에서 annealing한 후 DSC를 이용하여 측정한 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 급냉시킨 시료의 thermogram과 비교해보면 annealing한 시료의 경우 100 °C 근처에서 새로운 용융피크가 나타나는 것을 볼 수 있는데 이는 급냉 시 미처 결정으로 성장하지 못한 사슬들이 annealing에 의해 결정으로 변하였기 때문이다. 시료를 annealing하게 되면 속도론적으로 우세한 높은 온도의 용융피크의 변화는 거의 없는 반면, 낮은 온도에 위치하는 열역학적으로 우세한 피크가 새롭게 나타났다. 온도를 변화시켜 annealing을 하게 되면 높은 온도 피크는 변화가 없는 반면, 낮은 온도에서 나타나는 피크의 용융온도는 점점 증가하는 것이 Fig. 9에 보여지는데 이는 앞에서 설명하였듯이 높은 온도의 용융피크는 속도론적으로 그리고 낮은 온도의 용융피크는 열역학적으로 우세한 결정을 형성하기 때문인 것을 증명하는 것이다.

Annealing에 따른 시료 내 결정화도의 변화는 Fig. 8의 용융피크들의 넓이를 측정하고 이를 100% s-PP 결정의 용융열 75 J/g과 비교하여 얻어졌다. s-PP의 결정화도는 FTIR spectrometer를 이용해서도 측정할 수 있는데 다음과 같은 IR syndiotactic index (r_N)를 계산하는 식을 이용하였다.^{1,10,11}

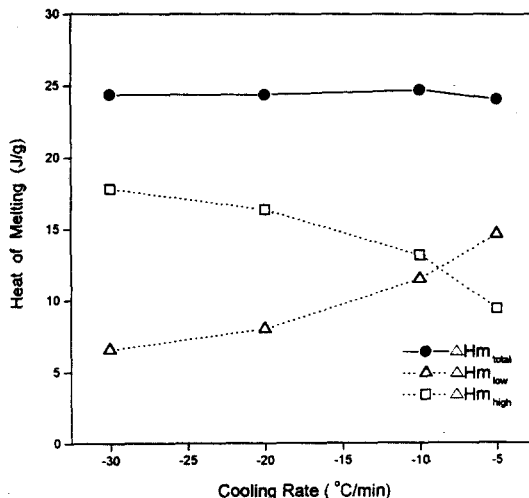


Figure 7. Relationship between heats of melting and cooling rates.

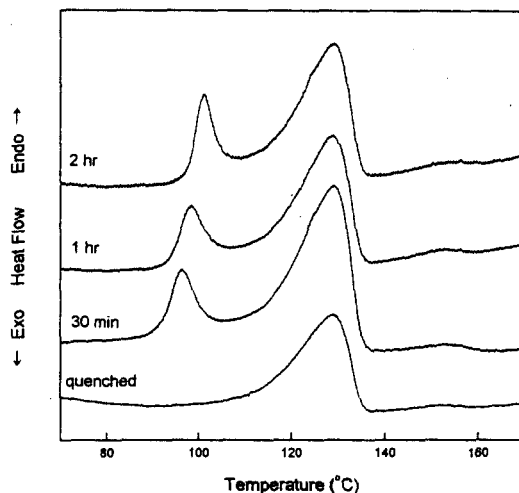


Figure 8. DSC thermogram changes of s-PP as a function of annealing time at 100 °C.

$$r_N = \frac{A_{867 \text{ cm}^{-1}}}{0.5 (A_{4320 \text{ cm}^{-1}} + A_{4240 \text{ cm}^{-1}})}$$

Fig. 10의 s-PP의 FTIR 스펙트럼에서 4320, 4240 cm^{-1} 피크들은 s-PP의 입체규칙성에 무관한 피크들이고 867 cm^{-1} 는 완벽한 syndiotactic 입체규칙성을 지닐 때만 나타나는 피크이므로 867 cm^{-1} 피크의 세기가 커질수록 시료 내 syndiotactic helix의

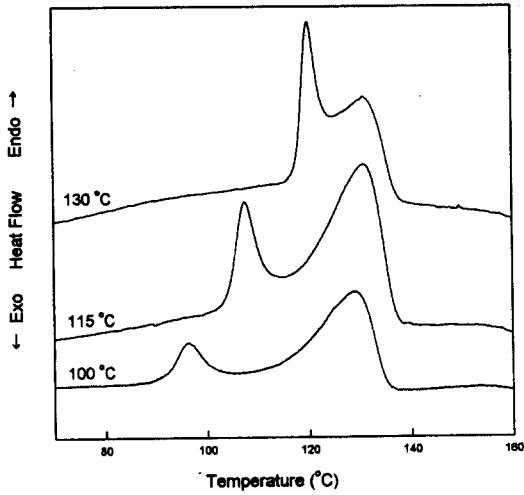


Figure 9. DSC thermogram changes of s-PP as a function of annealing temperature (annealing time : 1 hr).

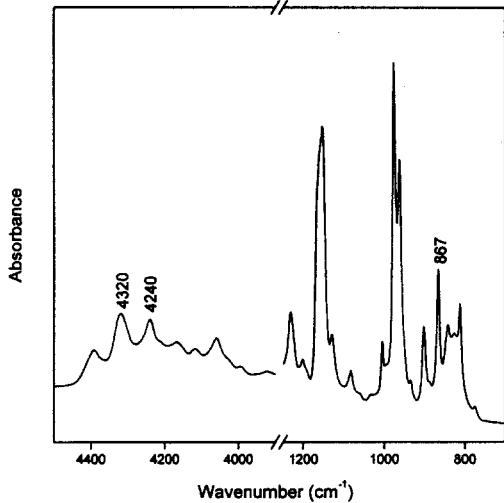


Figure 10. FTIR spectrum of s-PP.

양과 결정화도가 증가하게 된다. 100% s-PP 결정의 IR syndiotactic index인 3.82를 이용하여¹⁷ FTIR 스펙트럼으로부터 얻어진 결정화도의 변화를 Fig. 11에 DSC 실험으로부터 측정된 결과와 비교하여 나타내었는데 두 실험결과가 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 그러므로 Fig. 8과 Fig. 11로부터 급냉을 한 s-PP를 100 °C에서 annealing하면 처음 30분간

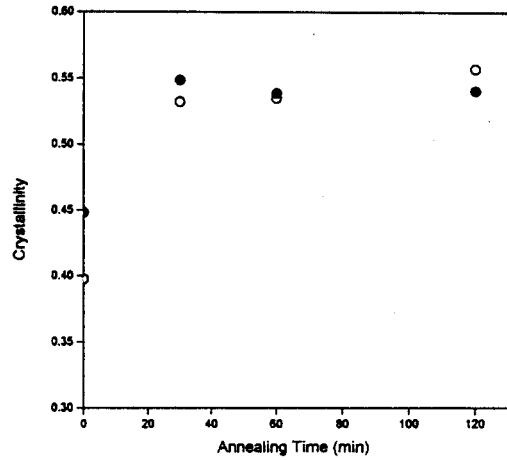


Figure 11. Plot of crystallinity vs. annealing time. ● ; DSC measurement, ○ ; FTIR measurement.

시료 내에 열역학적으로 우세한 결정이 형성되어 결정화도가 증가하며 더 이상의 annealing에 의해서는 이미 형성되어진 결정이 더 커지거나 또는 완벽하게 됨으로써 용융온도가 증가하는 것을 알 수 있다.

s-PP와 i-PP를 50 : 50의 질량비로 블렌드시킨 시료의 DSC thermogram은 순수한 s-PP와 i-PP의 thermogram을 단순히 더한 thermogram과 동일하였다. 이러한 결과는 i-PP와 s-PP는 각각의 결정을 형성하며 전혀 상용성이 존재하지 않는 상태임을 의미한다. 하지만 Fig. 12에 보여진 편광현미경을 이용하여 조사한 용융 및 결정화 거동에 있어서는 블렌드와 순수 s-PP는 다른 결정화 거동을 보여주었다. 서로 수직 방향인 편광판 사이에 놓여진 시료의 투과되는 빛의 세기 변화를 측정된 Fig. 12에서 결정화 및 용융과정 중 등방성의 용융상태에서는 투과되는 빛이 없으나 이방성의 결정이 형성되어지면 두 편광판을 빛이 투과하게 되므로 관찰된 빛의 세기 변화로부터 결정화 및 용융과정을 살펴볼 수 있었다. 순수 i-PP 시료는 완전히 용융되어 빛의 세기가 급격히 줄어들기 직전에 독특한 용융거동을 나타내 빛의 세기가 순간적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 용융과정 중 spherulite가 더 완벽한 구조로 변하기 때문이라고 설명하는데¹⁸ 이러한 변화는 s-PP와의 블렌드에서는 보이지 않았다. s-PP와 i-PP의 블렌드에서 보여지는 모든 결정화 및 용융거동은 s-PP

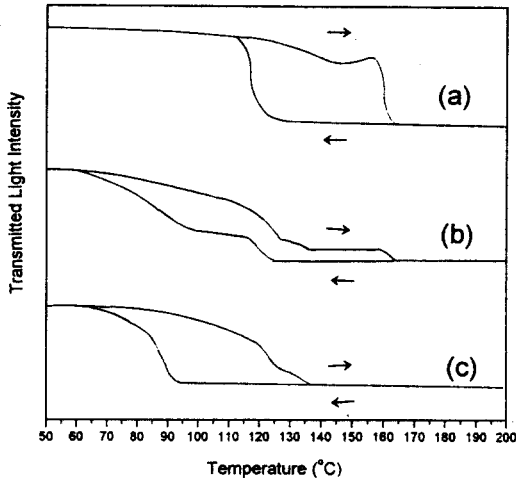


Figure 12. Hysteresis curves of the melting (upper curves) and crystallization (lower curves) of (a) neat i-PP, (b) i-PP/s-PP (50:50) blend, and (c) neat s-PP obtained by measuring the transmitted light intensity.

(130 °C)와 i-PP (160 °C)의 용융온도 차이가 크기 때문에 서로의 거동에 크게 영향을 미치지 못하여 순수 PP들과 유사하게 나타났다. 그러나 블렌드 내의 s-PP가 결정 형성을 시작하는 온도가 순수 s-PP의 결정 형성온도보다 약 5 °C 정도 높은 것을 볼 수 있다. 이러한 차이는 블렌드 내 i-PP가 이미 결정을 형성하여 seed로 작용함으로써 s-PP의 결정화를 유도하기 때문으로 여겨진다.

결 론

DSC를 이용하여 s-PP의 결정화 및 용융과정을 조사하였다. 결정화 온도에 따른 DSC thermogram의 변화에서 결정화 온도가 105 °C 이상일 때는 하나의 용융피크만이 관찰되었고 100 °C 이하에서는 두 개의 용융피크가 보여졌다. 등온결정화 과정에서 보여진 두 개의 결정에 관한 정보를 얻기 위하여 수행한 냉각속도가 다르게 준비된 모든 시료들의 DSC 실험에서 두 개의 용융피크가 나타났는데 냉각속도가 감소할수록 낮은 온도에서 나타나는 용융피크는 더 높은 온도로 이동하는 반면 높은 온도에서 용융하는 결정의 용융온도는 크게 변하지 않았다. 또한 냉각속도를 증가시켰을 경우 높은 온도의 용융피크의 면적

은 상대적으로 증가하는 반면, 냉각속도를 감소시켜 결정화할 수 있는 시간을 증가시켰을 경우 낮은 온도에서 보이는 용융피크의 면적이 크게 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 높은 온도에서 용융하는 결정은 속도론적으로 우세한 결정구조를 가지며 낮은 온도에서 용융하는 결정은 열역학적으로 우세한 결정구조를 갖기 때문으로 여겨진다. 그러므로 s-PP는 결정화하는 동안 속도론적 요인에 의해 두 가지의 결정구조가 형성되어 냉각속도에 따라 두 결정의 상대적인 형성비는 크게 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

급냉된 s-PP 시료를 annealing함에 따라 새로운 용융피크가 나타나는 것이 보이는데 이는 급냉 시 미처 결정으로 성장하지 못한 사슬들이 annealing에 의해 결정으로 변하였기 때문이다. 시료를 annealing하게 되면 속도론적으로 우세한 높은 온도의 용융피크의 변화는 거의 없는 반면 낮은 온도에 위치하는 열역학적으로 우세한 피크가 새롭게 나타났다. 이는 앞에서 설명하였듯이 높은 온도 피크는 속도론적으로 그리고 낮은 온도 피크는 열역학적으로 우세한 결정을 형성하기 때문에 annealing에 의하여 낮은 온도에 위치하는 열역학적으로 우세한 피크가 나타나는 것으로 여겨진다.

감사의 글: 본 연구는 1998년도 한국과학재단의 특정연구과제 연구비로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. G. Natta, I. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegoraro, and A. Zambelli, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **28**, 539 (1960).
2. S. Haftka and K. Koennecke, *J. Macromol. Sci.*, **B30** (4), 319 (1991).
3. J. Rodriguez, Z. Bu, and S. Z. D. Cheng, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C35** (1), 117 (1995).
4. A. J. Lovinger and D. D. Davis, *Macromol.* **24**, 552 (1991).
5. J. Rodriguez, Z. Bu, and S. Z. D. Cheng, *Polymer*, **35**, 5194 (1994).
6. A. Marchetti and E. Martuscelli, *J. Polym. Sci.*, **A2**(12), 1649 (1974).

7. Y. Chatani, H. Maruyama, and K. Noguchi, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **28**, 393 (1990).
8. M. Peraldo and M. Cambini, *Spectrochimica Acta*, **21**, 1500 (1965).
9. J. H. Schachtschneider and R. G. Snyder, *Spectrochimica Acta*, **21**, 1527 (1965).
10. J. R. Arnold, Z. Bu, and S. Z. D. Cheng, *J. Macromol. Sci.-Rev.*, **C35**, 117 (1995).
11. J. Boor and E. A. Youngman, *Polymer Letters*, **3**, 577 (1965).
12. A. Marchetti and E. Matuscelli, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1649, (1974).
13. J. R. Arnold, Z. Bu, S. Z. D. Cheng, and A. J. Lovinger, *Polymer*, **35**, 1884, (1995).
14. S. Haftka and K. Konnecke, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B30**, 319 (1991).
15. A. Marigo, C. Marega, and R. Zannetti, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 225 (1994).
16. J. Hoffman and J. J. Weeks, *Res NBS*, **66A**, 13 (1962).
17. G. Natta and M. Pegoraro, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend.*, **34**, 110 (1963).
18. R. Thomann, J. Kressler, and R. Mulhaupt, *Polymer*, **37**, 2635 (1996).