

14. - G. NATTA (\*)

CONFIGURAZIONI SPAZIALI  
DI ALTI POLIMERI CRISTALLINI

Lo studio della struttura reticolare di un notevole numero di nuovi polimeri cristallini di idrocarburi ci ha consentito di stabilire dei principi generali che determinano la forma delle macromolecole dei polimeri nei cristalli. Alcuni di essi erano già stati enunciati da lungo tempo, ma certuni, ad esempio quello enunciato da Bunn del massimo allontanamento dei legami [1] non erano stati sempre correttamente applicati, come vedremo in seguito, nella determinazione della struttura reticolare degli alti polimeri.

Tali principi fondamentali possono ora venire meglio chiariti ed appaiono di applicazione generale. Essi possono consentire di prevedere le configurazioni più stabili delle catene organiche, che in generale corrispondono a quelle assunte allo stato cristallino, e l'impacchettamento relativo delle singole molecole nei cristalli.

Prima di esaminare tali principi può essere utile ricordare alcune nozioni, da lungo tempo conosciute, sulla cristallinità degli alti polimeri lineari.

Poichè in generale i polimeri sintetici sono costituiti da miscele di catene omologhe di lunghezza diversa, non vi è nessuna relazione tra le costanti cristallografiche e le dimensioni delle singole macromolecole nella direzione della lunghezza della catena. Certe proprietà dei reticoli cristallini, generalmente ammesse per le sostanze a basso peso molecolare, quali ad esempio quella che la cella elementare contenga un numero intero di molecole, possono venire estesi al caso degli alti polimeri solo qualora invece delle singole macromolecole si considerino le singole unità monomeriche del polimero.

In generale i cristalli degli alti polimeri posseggono dimensioni limitate, comprese tra  $10^{-6}$  e  $10^{-5}$  cm, minori talvolta della lunghezza delle macromolecole. Infatti, nel caso di polimeri lineari aventi peso molecolare compreso tra qualche diecina di migliaia ed il milione, le catene presentano per lo più lunghezze comprese tra qualche centinaio e le diecine di migliaia di Å, maggiori quindi delle dimensioni medie dei cristalli. In tali casi ogni molecola può appartenere a più cristalli diversi od a zone diverse dello stesso cristallo. Le parti delle macromolecole comprese tra due diverse successive zone cristalline risultano amorfe. Conseguentemente può risultare

(\*) Istituto di Chimica Industriale, Politecnico di Milano.

che polimeri aventi un peso molecolare elevatissimo, ad esempio di milioni, presentino più basse cristallinità di polimeri a peso molecolare più basso, aventi una eguale regolarità nella struttura della catena. Tale fenomeno si accentua nei prodotti ottenuti per rapido raffreddamento dopo fusione perchè, per la elevatissima viscosità dei polimeri liquidi aventi peso molecolare altissimo, a bassa temperatura i processi di cristallizzazione risultano estremamente lenti. Conseguentemente, alcuni principi che ora elencheremo, relativi alla configurazione delle macromolecole nei cristalli, sono applicabili soltanto a quelle parti della molecola che fanno parte di una zona cristallizzata.

## PARTE I

### IMPACCHETTAMENTO DELLE CATENE DELLE MACROMOLECOLE NEI CRISTALLI.

L'impacchettamento delle catene delle singole macromolecole in un cristallo segue alcuni principi generali, che possono venire definiti dai seguenti postulati:

I. — Nel polimeri lineari l'asse della macromolecola è parallelo ad un asse cristallografico singolare del cristallo. Come asse della macromolecola si può considerare la retta che unisce i baricentri dei singoli tratti di catene corrispondenti al periodo di identità lungo tale asse. Tale asse, nel caso che la molecola non contenga atomi asimmetrici, coincide, per lo più, con la retta che unisce i baricentri delle unità monomeriche della stessa catena.

Nel caso invece di presenza di atomi asimmetrici e di catene a forma di elica, esso coincide con l'asse dell'elica.

II. — Lungo l'asse della macromolecola ogni unità monomerica occupa posizioni equivalenti, in base a criteri di simmetria, nei riguardi dell'unità monomerica che la precede e che la segue. L'equivalenza, in analogia ai principi generali della simmetria cristallografica, comporta il ricoprimento attraverso le seguenti operazioni (fig. 1):

- a) traslazione semplice lungo l'asse della catena;
- b) traslazione accompagnata da una rotazione attorno all'asse della catena di  $360/n$ , dove  $n$  è un numero intero o frazionario;
- c) traslazione accompagnata da riflessione speculare rispetto ad un piano passante per l'asse della catena.

In contrasto con i principi della simmetria cristallografica, che si riferiscono alle celle elementari contenenti un numero intero di molecole (o di tratti di catena), le operazioni qui considerate, che si riferiscono invece alle parti di una stessa macromolecola, possono comportare valori di  $n$  proibiti dalle leggi della cristallografia (che consente solo assi elicogiri di ordine 2, 3, 4, 6). Ad esempio, nel caso di alcuni poli-4-metilalcheni-1 isotattici è stato trovato un periodo di identità di 13,8 Å contenente 7 unità monomeriche e corrispondente ad una elica avente  $3\frac{1}{2}$  unità per passo.

Tale postulato dimostra l'impossibilità che polimeri lineari cristallizzino nel sistema cubico e riduce notevolmente il numero dei gruppi spaziali possibili per gli altri sistemi cristallografici.

La posizione delle catene l'una rispetto all'altra nel cristallo è talvolta in relazione con la simmetria della singola molecola, ma la simmetria del-

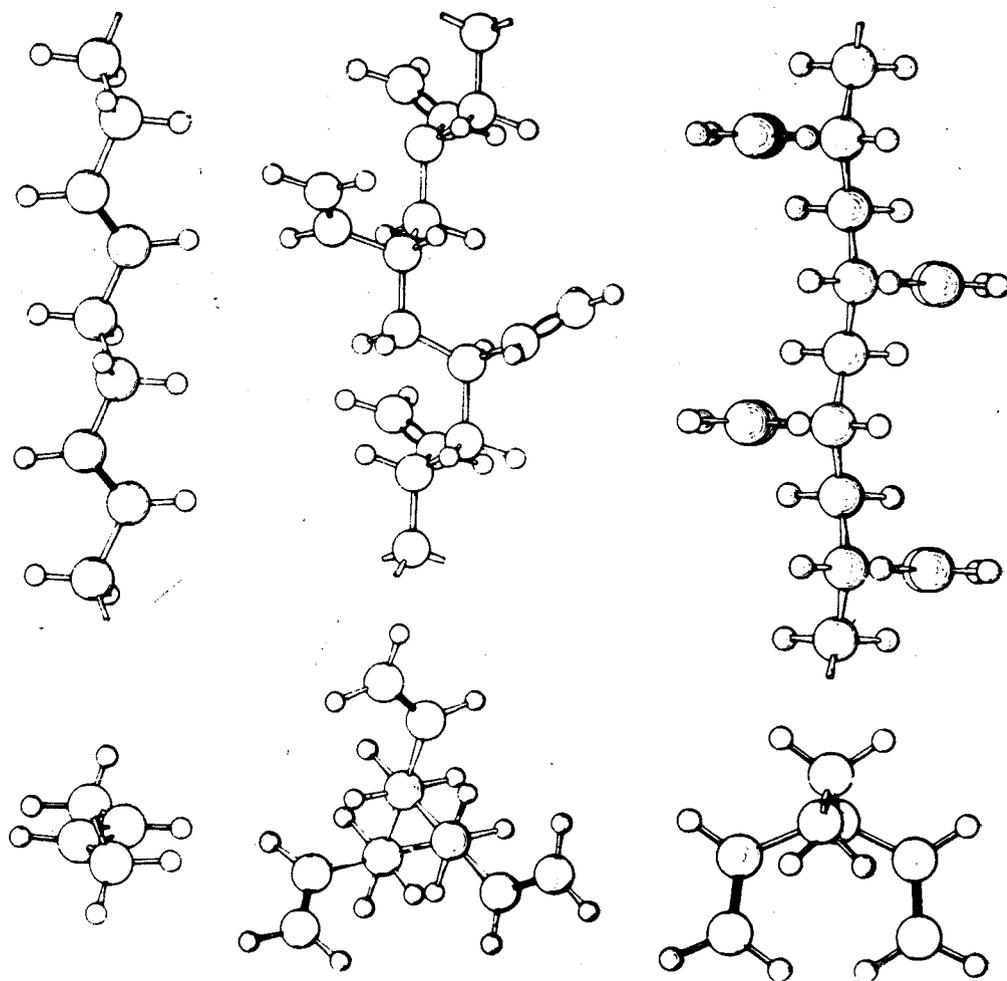


Fig. 1. — Modelli di catene di polibutadieni stereoisomeri: polibutadiene 1-4 trans caso a); polibutadiene 1-2 isotattico caso b); polibutadiene 1-2 sindiotattico caso c).

l'asse cristallografico può differire da quella dello stesso asse riferito alla sola catena di cui esso rappresenta un asse di simmetria.

La massima parte dei polimeri naturali (gomma, guttaperca, cellulosa ecc.) posseggono bassa simmetria, rombica od inferiore, a causa della forma irregolare della catena che non presenta assi di simmetria elicogira a simmetria superiore a 2.

Il polimetilene, la cui molecola presenta due piani di simmetria tra loro normali, possiede una struttura rombica. Per molti polimeri isotattici, la cui molecola allo stato cristallino presenta un asse di simmetria ternario elicogiro, si è invece osservato una simmetria eccezionalmente alta e precisa-

mente romboedrica (polistirolo, polialfabutene e polibutadiene a concatenamento 1-2 isotattico).

Nei cristalli le catene delle singole macromolecole si dispongono sempre con i loro assi paralleli ed in posizioni relative che corrispondono alle seguenti regole:

III. — Le catene si dispongono in modo da realizzare il massimo avvicinamento in accordo con il principio delle minime distanze consentite dalle forze di van der Waals. Quest'ultimo principio vale per atomi non legati da legami adiacenti all'interno della catena stessa.

IV. — Atomi in posizione equivalente, rispetto alla simmetria della catena singola a cui appartengono, tendono ad assumere posizioni equivalenti rispetto ad atomi equivalenti di catene vicine.

I postulati sopradescritti sono in completo accordo con la struttura degli idrocarburi polimerici esaminati nel nostro Istituto e la loro applicazione è risultata di notevole aiuto nello studio di nuove strutture.

I principi sovraindicati richiedono, per la loro pratica applicazione nello studio di nuove strutture, la conoscenza della conformazione che assume la singola catena allo stato cristallino. In generale il tratto di catena che fa parte di una zona cristallina possiede una conformazione che corrisponde a quella o ad una di quelle, tra le numerosissime conformazioni che può assumere la molecola libera, che possiede la minore energia potenziale. Tale conformazione dovrebbe risultare in generale una di quelle preferite e quindi più frequenti anche per i singoli tratti della macromolecola allo stato libero.

È da tenere presente che la conformazione assunta dalle singole catene influisce notevolmente sul possibile impacchettamento di esse nei cristalli, ed inoltre su alcune caratteristiche fisiche del polimero, quali la temperatura e l'entropia di fusione.

## PARTE II

### CONFORMAZIONI PIÙ PROBILI DI UN ELEMENTO SEMPLICE DI CATENA.

Consideriamo dapprima quali sono le conformazioni più stabili di un elemento semplice di una catena organica alifatica. Come elemento di catena si intende qui quello che comprende una unità monomerica. Le conformazioni, per essere stabili, devono soddisfare in linea di massima, e preciseremo poi entro quali limiti, le seguenti regole:

#### 1) *Costanza della lunghezza dei legami.*

Come lunghezza dei legami si intende la distanza tra i nuclei di atomi uniti da determinati legami di covalenza. Nella Tabella I sono riportati alcuni valori della letteratura [2] per tali distanze:

TABELLA I.

*Distanze di legame.*

(Stuart, « Physik der Hochpolymeren », Vol. I, 160).

C — C	1.54 Å	C = O	1.21 Å
C = C	1.35 Å	C — N	1.47 Å
C ≡ C	1.20 Å	C — N (ammide)	1.37 Å
C <sub>ar</sub> — C <sub>ar</sub>	1.40 Å	N — H	1.01 Å
C — H	1.09 Å	O — H	0.96 Å
C — O	1.42 Å		

In generale la distanza di legame può essere messa in relazione al raggio covalente di un atomo, così definito, che la distanza tra un atomo A ed un atomo B è data dalla somma dei raggi covalenti dei due atomi più una quantità generalmente piccola dipendente dalla differenza in elettronegatività degli atomi in questione

$$r_{AB} = r_A + r_B - \beta (x_A - x_B).$$

TABELLA II.

atomo	$r$	$x$
H . . . . .	0,30	—
C . . . . .	0,77	2,5
N . . . . .	0,70 (0,74)	3,0
O . . . . .	0,66 (0,74)	3,5
Cl . . . . .	0,99	3,0
C (=) . . . . .	0,665	—
N (=) . . . . .	0,60	—

2) *Costanza degli angoli tra le direzioni delle valenze uscenti da uno stesso atomo.*

Le valenze che escono da un atomo di carbonio formano tra di loro angoli di 109° 30'. Anche gli angoli  $C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown C \end{array}$  e  $C \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown C \end{array}$  presentano circa lo stesso valore. Il fatto, che le 4 valenze dell'atomo di carbonio siano dirette dal centro ai vertici di un tetraedro, equivale all'assunzione che tali valenze tendono ad allontanarsi al massimo tra di loro. Formalmente si può considerare

che la deformazione dell'angolo di valenza dovuta all'accostamento di due valenze per formare un doppio legame consenta l'allontanamento delle altre due valenze da  $109^\circ$  a  $120^\circ$ .

3) *Principio del massimo allontanamento tra loro dei legami semplici adiacenti ad un legame semplice.*

Se si considerano gli atomi di carbonio A e B legati da un legame semplice, i restanti legami di B si orientano rispetto a quelli di A nel modo indicato nella figura, che rappresenta la molecola dell'etano (fig. 2). Se da B parte un doppio legame, esso, per quanto riguarda l'effetto orientante sugli altri legami semplici, non deve essere considerato come giacente nello stesso

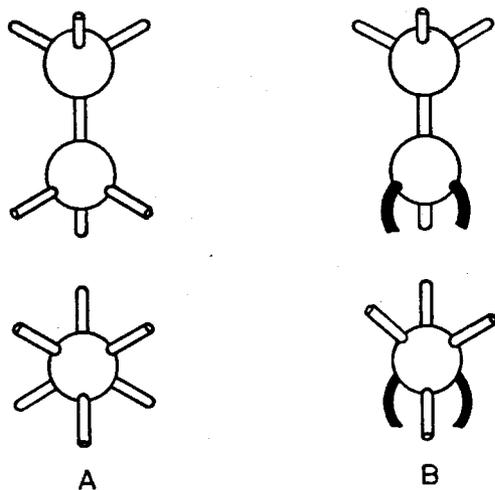


Fig. 2.

piano dei due restanti legami semplici, ma come costituito da due legami semplici distinti curvati, giacenti in un piano normale a quello sopradetto. L'addensamento di elettroni in tale piano normale fa risentire la sua influenza sulla direzione che possono assumere i restanti legami degli atomi di carbonio successivi. Conseguenza di tale principio è ad esempio, la planarità del tratto di catena contenente 4 atomi di carbonio ed un doppio legame centrale e la non planarità di una lunga catena contenente un doppio legame e più di 4 atomi di carbonio. Tale principio spiega la

configurazione che assume l'unità monomerica nei polibutadieni a concatenamento 1-4, cis 1-4 trans sindiotattico ed isotattico cristallini (fig. 3).

L'applicazione del principio sopraindicato porterebbe come conseguenza ad un grandissimo numero di conformazioni possibili in una catena lineare satura. Infatti ognuno dei tre legami restanti di un atomo di carbonio, legato da un legame semplice ad un atomo di carbonio determinato, può assumere tre posizioni diverse. Conseguentemente per una catena paraffinica di un idrocarburo, il numero massimo di conformazioni diverse non sovrapponibili risulta  $3^{(n-3)}$  dove  $n$  è il numero di atomi di carbonio della catena principale.

Tale elevato numero di conformazioni possibili spiega il comportamento di molti alti polimeri lineari allo stato fuso od in soluzione e giustifica lo studio su basi statistiche della forma media della molecola (ad esempio del rapporto tra lunghezza della molecola in soluzione e lunghezza della molecola in forma tesa). Uno studio più approfondito, in particolare a temperature di poco superiori a quella di fusione fa apparire che alcune tra le numerose configurazioni possibili siano preferite e ciò si verifica in modo decisivo allo stato solido.

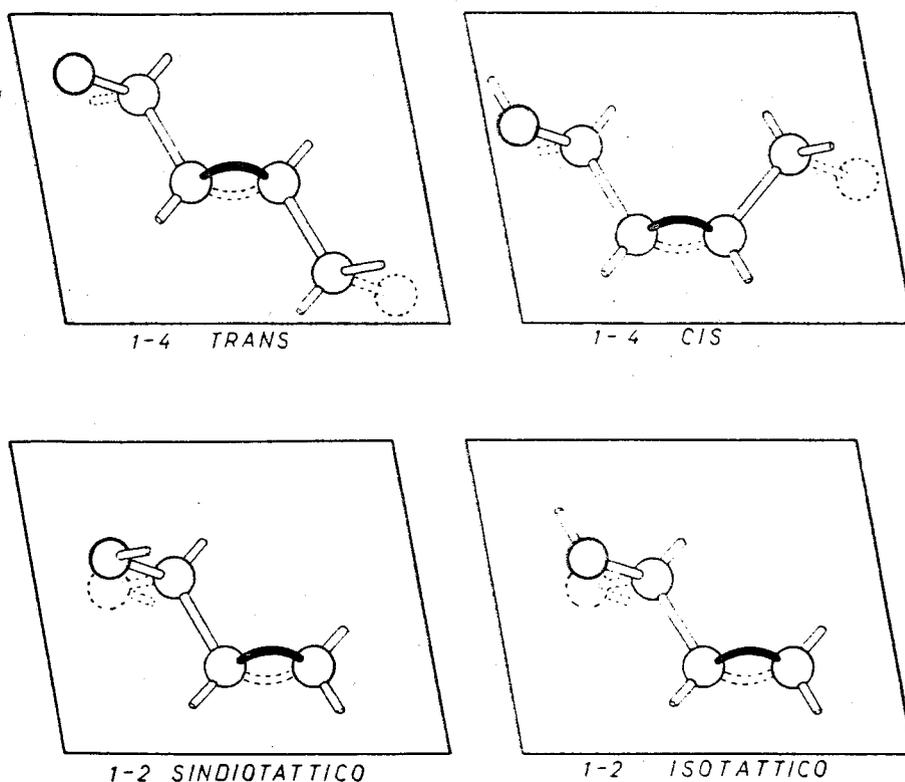


Fig. 3.

4) *Legami preferenziali nell'applicazione del principio del massimo allontanamento dei legami.*

Particolari regole si verificano in catene contenenti più di 2 atomi di carbonio. Nel caso ad esempio del polietilene, risulta che una sola configurazione è stabile allo stato cristallino, quella corrispondente ad una catena planare zig-zag. Catene distorte sono probabilmente presenti, ma in forma metastabile, nei cristalli che hanno subito deformazioni meccaniche. Inoltre anche allo stato fuso, per lo meno a temperature di poco superiori a quella di fusione, l'esame con i raggi X sembra rilevare l'esistenza di tratti corti di catena zig-zag. La causa di ciò è che il principio del massimo allontanamento dei legami si applica al legame carbonio-carbonio in modo preferenziale rispetto a quelli C—H e C—OH. Applicando tale principio di preferenza ai due carboni della stessa catena adiacenti ai due atomi del legame considerato, si ottiene una configurazione zig-zag con disposizione trans dei legami

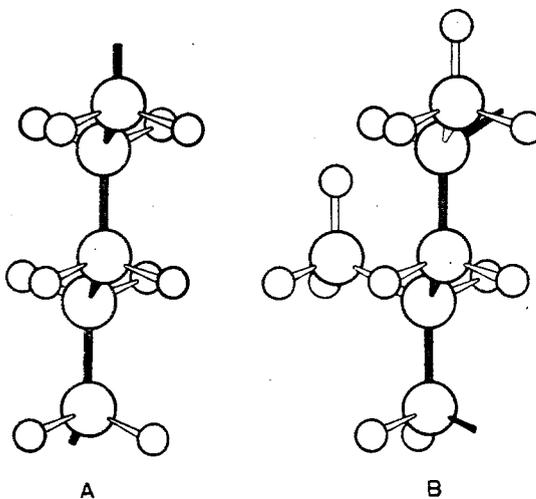


Fig. 4. - Elementi di catene polimeriche: A polimetilene; B polipropilene.

carbonio-carbonio in una catena di 4 atomi di carbonio. In una paraffina non ramificata tale principio, applicato agli atomi di carbonio successivi, porta alla struttura zig-zag planare di tutta la catena. La presenza di gruppi laterali metilici, o di altri più voluminosi, ai quali si estende il principio del legame C—C preferenziale rispetto a quello C—H, porta alla cosiddetta configurazione «gauche» della catena che è la causa della forma spiralizzata dei polimeri isotattici. Ne è un esempio la struttura ad elica del polipropilene, in cui sussistono pur sempre tratti di catena principale a configurazione zig-zag. In fig. 4 sono indicate le strutture di elementi di catena di polietilene e di polipropilene.

5) *Principio del massimo accostamento consentito dalle forze di van der Waals.*

Tale principio che determina la distanza tra gli atomi di catene diverse assume importanza anche nel determinare la forma delle catene quando ad una catena siano legati lateralmente atomi di dimensioni molto maggiori dell'idrogeno oppure delle catene laterali. Esso deriva dal fatto che un accostamento di due atomi al di sotto di quella che è la distanza determinata dalla forza di van der Waals, in assenza di forze esterne, provoca delle deformazioni che non interessano soltanto gli atomi maggiormente ravvicinati, ma anche gli altri legami covalenti del tratto di catena compresa tra i due atomi considerati. Tale principio può essere così enunciato: «Un accostamento di due atomi, non legati direttamente tra di loro, a distanze inferiori a quelle consentite dalle forze di van der Waals, provoca un aumento di energia potenziale che si oppone a tale accostamento».

Le distanze di van der Waals tra due atomi possono essere calcolate in base all'addittività dei raggi di van der Waals qualora non si presentino delle forze di natura elettrostatica su tali atomi. Approssimativamente i raggi di van der Waals risultano di circa 0,8 Å maggiori dei corrispondenti raggi covalenti. Riportiamo qui alcuni valori, tratti dalla letteratura, relativi ai raggi covalenti:

TABELLA III.

*Distanze interatomiche di Van der Waals.*

(Stuart, «Physik der Hochpolymeren», Vol. 1, 160).

H — H	2,2 - 2,7 Å		Hydrogen Bonds
Car — Car	3,4 - 3,7 Å	F <sup>''</sup> — H...F	2,5 Å
CH <sub>3</sub> — CH <sub>3</sub>	4,0 - 4,2 Å	O — H...O	2,5 - 2,8 Å
CH <sub>2</sub> — CH <sub>2</sub>	4,0 - 4,2 Å	N — H...N	3,2 - 3,4 Å
CH <sub>2</sub> — O	3,3 - 3,6 Å	O — H...O = C	2,7 - 2,8 Å
CH <sub>2</sub> — NH	3,6 - 4,0 Å	N — H...O = C	2,7 - 3,0 Å

I raggi di van der Waals così ricavabili, si possono considerare come valori medi, poichè in generale l'atomo legato con legami covalenti non è sferico e perciò le distanze di van der Waals dipendono dalle posizioni relative degli atomi e dalla forma delle nuvole elettroniche che circondano ciascun atomo.

6) *Principio della minima energia potenziale.*

Vi sono però numerosi casi in cui gli impedimenti sterici dovuti alla presenza di sostituenti di grandi dimensioni non consentono l'applicazione contemporanea di tutti i principi precedentemente enunciati. In tali casi la molecola possiede un contenuto di energia potenziale che deriva dal lavoro assorbito nelle diverse deformazioni imposte alla struttura della molecola per far posto al sostituente voluminoso. Si deve attribuire, almeno in parte, il minor calore di polimerizzazione dell'isobutilene rispetto all'etilene, al maggior contenuto di energia della catena  $C_nH_{2n}$  del poliisobutilene rispetto a quello del politene provocato dalla deformazione dei legami dovuta a cause steriche (volume dei due gruppi  $CH_3$  legati all'atomo di carbonio quaternario).

La forma più o meno deformata, rispetto a quella prevedibile in base ai principi che abbiamo enunciato, che viene ad assumere la catena, dipende dall'applicazione di un altro principio, quello della *minima energia potenziale*. Esso assume una notevole importanza nel determinare la struttura di catene contenenti atomi di carbonio asimmetrico. La sostituzione di un atomo di idrogeno di una catena paraffinica con un atomo od un gruppo di dimensioni notevoli, porta alle seguenti conseguenze:

1<sup>a</sup> maggiore avvicinamento di certi atomi della catena in contrasto con le regole del massimo avvicinamento consentito;

2<sup>a</sup> deformazione degli angoli tra le valenze di un atomo al di fuori del suo valore normale (ad esempio oltre i  $110^\circ$  dell'angolo delle valenze tra gli atomi di carbonio);

3<sup>a</sup> modifica della forma della catena principale in contrasto con il principio del massimo allontanamento dei legami.

Conseguenza di tali deformazioni sono ad esempio la non perfetta planarità della catena principale zig-zag del polibutadiene a concatenamento 1-2 sindiotattico; la deformazione degli angoli di valenza nelle catene ad elica di polimeri isotattici. Se le deformazioni causate da impedimenti sterici sono ancora maggiori di quanto risulta dagli esempi precedenti, può aver luogo una distorsione della catena in contrasto con il principio generale del massimo allontanamento dei legami di due atomi contigui, come vedremo in seguito. Altre possibili deformazioni, quali l'aumento della distanza di due atomi legati da legami di covalenza, non hanno luogo se non in grado irrilevante.

Le deformazioni sopra indicate hanno luogo per lo più contemporaneamente, ma in grado diverso, per i diversi tipi di catena.

Ciò che regola l'entità delle singole deformazioni (angolo di valenza, distorsione delle catene, diminuzione delle distanze tra gli atomi) è il prin-

cipio della minima energia potenziale. Per la previsione delle conformazioni più stabili, possono essere applicati qui gli stessi concetti che la scienza delle costruzioni applica allo studio delle deformazioni di strutture elastiche.

Essa infatti ci insegna come si ripartiscono gli sforzi, e quindi le deformazioni, in una struttura sottoposta a sollecitazioni meccaniche. Se noi consideriamo una configurazione stabile qualsiasi di una catena di atomi per la quale si ha un eccessivo accostamento di due atomi, tale accostamento si può considerare equivalente ad uno sforzo di compressione diretto secondo la normale al piano e nel punto di tangenza di tali atomi. Tale sforzo induce degli sforzi di trazione, di taglio e dei momenti flettenti nei diversi elementi strutturali della catena, a cui corrispondono delle deformazioni elastiche. L'entità di tali deformazioni può essere determinata qualora si conosca la relazione sussistente tra sforzo e deformazione elastica per ogni elemento strutturale interessato, per cui applicando i metodi classici della scienza delle costruzioni, ad esempio il metodo dei lavori virtuali, dovrebbe essere possibile prevedere quale sarà la posizione di equilibrio assunta da un determinato tipo di configurazione.

Tali metodi dovrebbero permettere di stabilire quali distorsioni e deformazioni si hanno in condizioni di equilibrio dinamico in una determinata conformazione, qualora tali deformazioni interessino il campo delle deformazioni elastiche reversibili.

Il problema si complica quando più configurazioni appaiono possibili a causa delle piccole differenze nelle loro energie potenziali. Nel caso ad esempio del poli-1-butene, per il quale sono possibili nella catena più configurazioni, una a simmetria ternaria, l'altra a simmetria quaternaria, quella più stabile dovrebbe essere quella che corrisponde alla minima energia potenziale [5].

I postulati che sono stati dedotti considerando soltanto l'interazione tra gli atomi appartenenti ad una stessa catena, sono di carattere generale e dovrebbero consentire di stabilire qual'è la configurazione preferenziale di corti tratti di catena anche allo stato libero, ad esempio in soluzione. Essi nella massima parte dei casi consentono di prevedere la conformazione assunta dalla singola catena allo stato cristallino, sebbene quest'ultima possa essere influenzata dalla interazione di catene diverse tra di loro. Tali interazioni sono però per lo più di scarsa importanza e raramente possono far assumere alla catena allo stato cristallino una configurazione diversa da quella che appare più probabile in base a tali postulati. La forma della catena del polimetilene ad esempio può essere dedotta esclusivamente in base ai concetti generali valevoli per la molecola libera.

Tali concetti portano talvolta alla previsione di più configurazioni che differiscono molto poco l'una dall'altra dal lato energetico, qualora si consideri la molecola isolata (ad esempio polibutene isotattico, poliisoprene 1-4 trans, che presentano forme poliforme dipendenti dalle configurazioni diverse che può assumere la catena).

In questi casi assumono importanza quei principi indicati nella parte I che sono pure di applicazione generale.

7) *Influenza delle sollecitazioni meccaniche sulla stabilità di certe conformazioni.*

È interessante osservare che dei fattori puramente meccanici possono influire sulla stabilità di una determinata modificazione od alterarne il campo di stabilità in funzione della temperatura.

Ben nota è l'influenza della pressione sulla stabilità di alcune modificazioni di sostanze a basso peso molecolare (ad esempio per il ghiaccio pressioni di migliaia di atmosfere inducono delle trasformazioni del I ordine). Si tratta in generale di trasformazioni provocate da sollecitazioni altissime, che superando notevolmente la normale resistenza a pressione del materiale solido, agiscono in modo uniforme sul materiale considerato ed inducono trasformazioni che sono indipendenti dalla direzione originaria delle sollecitazioni.

Per le macromolecole lineari i fenomeni di orientamento acquistano una importanza ben maggiore che per le sostanze a struttura molecolare non lineare (quali i metalli o le resine tridimensionali) e gli sforzi meccanici inducono delle reazioni nei materiali che dipendono non soltanto dalle entità ma anche dalla direzione.

Per alcuni polimeri e precisamente per gli elastomeri più tipici come la gomma naturale, e qualche gomma sintetica, uno sforzo di trazione che provochi un allungamento superiore del 400-500 % induce un fenomeno di cristallizzazione orientata che è rivelato da una variazione di entropia, da un aumento del modulo elastico, di birifrangenza, ecc.

Nel caso della gomma naturale si tratta di una cristallizzazione reversibile, che si mantiene soltanto (a meno che non si congeli il sistema) per il tempo in cui permane lo sforzo e la deformazione.

Uno sforzo di trazione che provoca un orientamento delle catene parallelamente alla direzione dello sforzo riduce l'entropia del sistema perchè sono impedito tra tutte le configurazioni possibili quelle che portano al raggomitamento della catena e che sono quelle che tendono ad impedire la cristallizzazione. Da ciò deriva un rilevante aumento della temperatura di fusione dei cristalli nei materiali stirati che è funzione dello sforzo di tensione applicato.

Per i polimeri cristallini, operando a temperature molto inferiori a quelle di fusione, l'applicazione di una sollecitazione superiore al carico di snervamento, ossia oltre i limiti di elasticità, induce trasformazioni permanenti ed orientamenti permanenti dei cristalli. Nel caso di certi polimeri isotattici quale il polibutene-1, capace di esistere in più modificazioni, corrispondenti a differenti configurazioni elicoidali della catena principale aventi diverso passo e simmetria dell'elica, l'applicazione di una sollecitazione di trazione ad un provino solido non solo induce un orientamento dei cristalli, ma accelera la trasformazione della forma meno stabile in quella più stabile a simmetria ternaria (fig. 9).

Una cristallizzazione sotto stiro non è soltanto una caratteristica del poliisoprene a configurazione 1-4 cis, ma è stata osservata anche in poli-



oppure unità *trans* in catene costituite da unità *cis*), oppure da unità isomere di differenti forme di catena (unità di polibutadiene a concatenamento 1-2 in un polimero a concatenamento 1-4). Nostre ricerche sui polimeri isotattici hanno rivelato un comportamento del tutto analogo nel caso di polimeri in cui la cristallinità sia disturbata da irregolarità nella catena isotattica dovuta alla presenza di unità aventi configurazioni diverse (unità *l* in tratti di catene di unità *d*) (fig. 5).

### PARTE III

#### STRUTTURA DEI POLIIDROCARBURI CRISTALLINI.

##### POLIMETILENE.

La struttura reticolare del polimetilene è uguale a quella del polietilene lineare. Come polimetilene si intende il polimero lineare ottenuto per decomposizione catalitica del diazometano, che praticamente ha la stessa composizione  $(\text{CH}_2)_n$  del politene.

Le macromolecole del polimetilene presentano una struttura più regolare e meno ramificata della massima parte dei polietileni attualmente in commercio. Solo recentemente è stato possibile ottenere dei polietileni praticamente esenti da ramificazioni.

Nel polimetilene la catena paraffinica ha una configurazione zig-zag in accordo coi principi generali precedentemente enunciati. La cella elementare è rombica:  $a = 7,40$ ,  $b = 4,93$ ,  $c = 2,534$  Å (asse della fibra) (fig. 6) [6]. Con l'aumentare della temperatura,  $c$  varia molto poco, mentre  $a$  aumenta notevolmente (a  $100^\circ$  assume il valore di  $7,65$  Å e tende a diventare  $a = 2b \cos 30^\circ = 1,732b$ ) e ad assumere una simmetria pseudoesagonale, o addirittura esagonale qualora la catena principale sia libera di ruotare intorno all'asse della catena. Nei polietileni commerciali più noti (ottenuti per polimerizzazione ad altissima pressione e temperature piuttosto alte), le proprietà variano in modo notevole a seconda delle ramificazioni che disturbano una regolare cristallizzazione. La densità e la cristallinità diminuiscono contemporaneamente con l'aumentare del rapporto  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  che per i polimeri a peso molecolare altissimo è un indice della entità delle ramificazioni (da 3% a 1%).

Nei polimeri ottenuti a bassa pressione (Ziegler, Phillips, ecc.), la densità aumenta da 0,92-0,93 a 0,94-0,95, la cristallinità aumenta da 0,5 a 0,8, ma vi è ancora un certo numero di ramificazioni ( $\text{CH}_3/\text{CH}_2 = 0,5-0,3\%$ ). Con catalizzatori particolari che non polimerizzano le alfa-olefine, e che saranno oggetto di una prossima pubblicazione, è stato possibile evitare la presenza di ramificazioni dovute a copolimerizzazione dell'etilene con i suoi bassi polimeri, ed ottenere densità di 0,96-0,97, cristallinità superiori al 90%, rapporto  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  inferiori alla sensibilità dei metodi spettrografici ordinari, e caratteristiche meccaniche notevolmente superiori.

Forti deformazioni meccaniche, che provocano la rottura dei cristalli; possono provocare anche distorsioni della catena. Una eventuale forma «gauche» nella catena [7] corrisponderebbe ad una conformazione che è

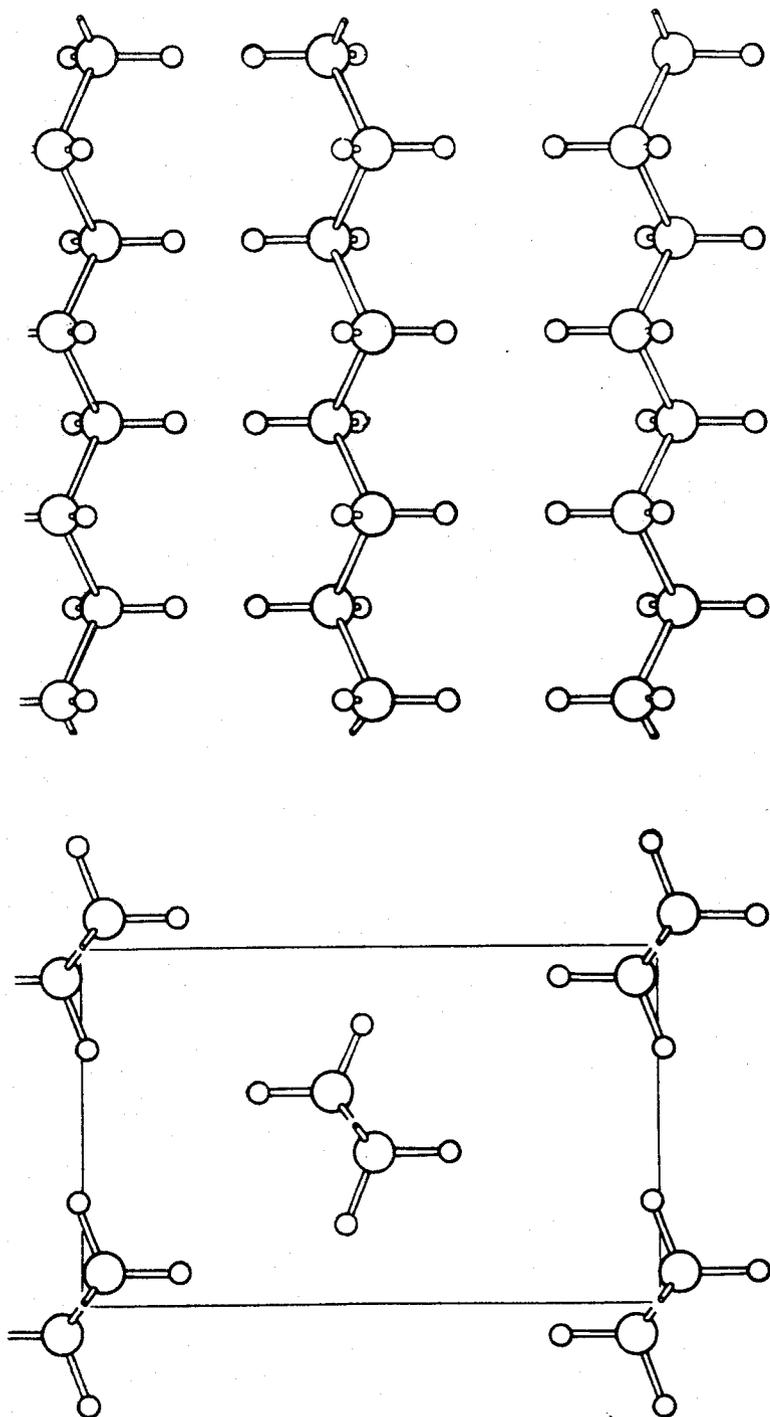


Fig. 6. - Cella elementare del polimetilene.

ancora in accordo con il massimo allontanamento dei legami, ma non con quello che pone in situazione preferenziale il legame C—C rispetto a quello C—H. Sarebbe perciò una conformazione meno stabile suscettibile di essere distrutta per ricottura.

## POLIMERI VINILICI E FENOMENI DI STEREOISOMERIA.

La sostituzione di atomi di idrogeno del polietilene con altri atomi od altri gruppi porta a delle modificazioni nella catena che dipendono in primo luogo dalle dimensioni di tali gruppi e dalle asimmetrie provocate qualora essi siano di dimensioni molto maggiori di quelli dell'idrogeno.

Il polivinilalcol, a causa del piccolo volume del gruppo OH, poco maggiore di quello dell'idrogeno, presenta ancora una struttura zig-zag. La cella monoclinica presenta le seguenti costanti:

$$a = 7,81 \text{ \AA} \quad , \quad b = 2,52 \text{ \AA} \quad (\text{asse della catena}), \quad c = 5,51 \text{ \AA} \quad , \quad \beta = 91,7^\circ$$

La sostituzione di un atomo di idrogeno dell'etilene con sostituenti di maggiori dimensioni (ad esempio Cl, CH<sub>3</sub>, ecc.) porta alla formazione, nei corrispondenti polimeri, di sostanze amorfe non cristallizzabili, a meno che non si abbia una certa regolarità nella ripetizione di eguali configurazioni steriche negli atomi di carbonio asimmetrico.

Nel polivinilcloruro, solo quando si hanno tratti di catena contenenti alternativamente carboni terziari destri o sinistri, compare una struttura zig-zag planare con un periodo di identità di 5,05 Å lungo l'asse della catena, doppio di quello del polimetilene [8].

Lo studio dei polimeri lineari testa-coda di alfa-olefine ci ha permesso di stabilire che ne possono esistere degli stereoisomeri cristallini, oltre a quelli amorfi. Tali polimeri differiscono tra loro solo nelle configurazioni relative degli atomi di carbonio terziario.

Prima delle nostre ricerche sulle poli alfa-olefine si conoscevano solo dei polimeri amorfi di alfa-olefine. La loro incapacità a cristallizzare è da attribuirsi alla irregolare successione di atomi di carbonio terziari di diversa configurazione nella catena principale. L'importanza della stereoisomeria nei polimeri vinilici è risultata notevole a causa dell'enorme differenza nelle proprietà fisiche dei diversi stereoisomeri, per cui può risultare utile esaminarne le cause.

Supponendo di disporre in un piano le catene principali le differenze tra le configurazioni relative diventano particolarmente evidenti. È per tale ragione che nella figura 7 le catene di polimeri vinilici sono rappresentate con una configurazione planare, sebbene una conformazione planare non sia in realtà quella più probabile che per uno solo dei tipi di struttura considerata (il secondo). Con tale rappresentazione sono indicate in figura due strutture stereoisomere riscontrate da noi in polimeri cristallini:

a) quella isotattica in cui gli atomi terziari presentano eguali configurazioni relative e presentano tutti il sostituyente R dalla stessa parte del piano della catena principale nella sua rappresentazione planare;

b) quella sindiotattica in cui gli atomi di carbonio terziario presentano un'alternanza regolare di configurazioni steriche opposte, e per cui i sosti-

tuenti R si presentano alternativamente uno da un lato, uno dall'altro del piano della catena principale planare.

È da tener presente che la configurazione sterica relativa di ogni singolo atomo di carbonio terziario rispetto ai vicini è indipendente dalla forma che può assumere l'intera catena a causa delle rotazioni dei legami C-C della catena stessa ed è una proprietà intrinseca di quell'atomo di carbonio nel tratto di catena considerata.

Negli alti polimeri, nei quali consuetudinariamente si trascura l'effetto delle differenze esistenti nei gruppi terminali, si può considerare, dal punto

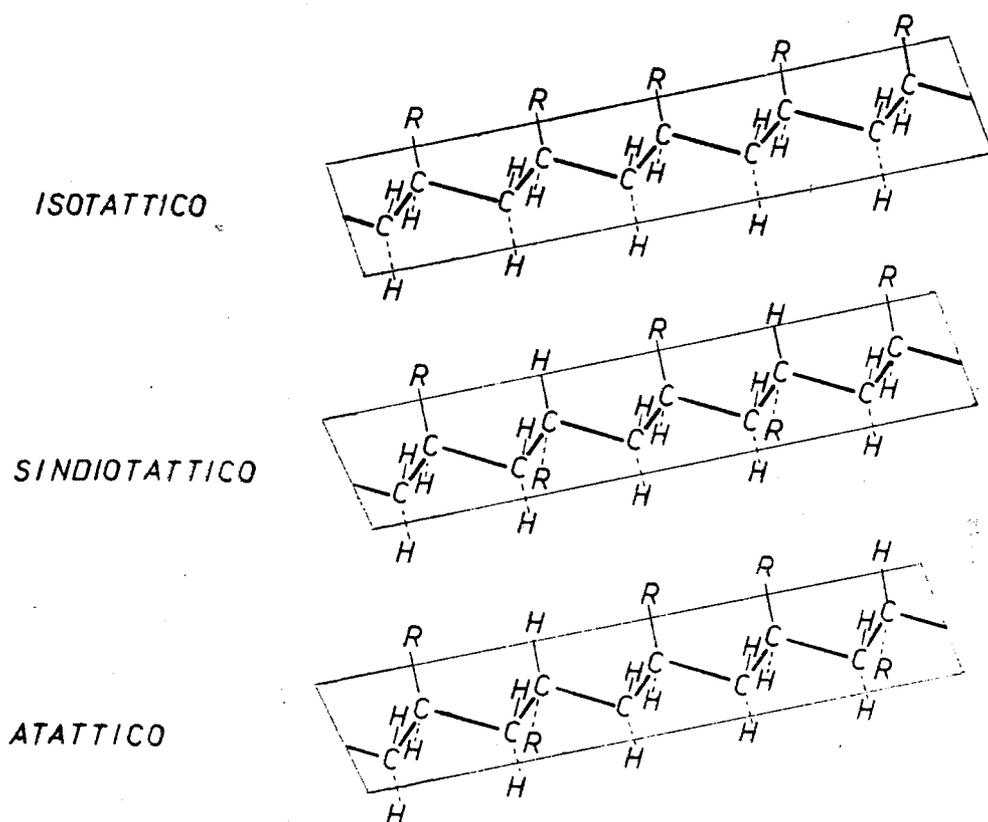


Fig. 7.

di vista delle configurazioni degli atomi di carbonio terziario, una catena come di lunghezza infinita. Ciò consente di considerare la configurazione sterica di un atomo di carbonio terziario della catena principale di un polimero vinilico come indipendente dalla diversa lunghezza dei due tratti di catena a cui tale atomo è unito e di attribuirle un significato solo come configurazione sterica relativa a quella degli atomi di carbonio terziario vicini.

Per tale ragione è preferibile, per caratterizzare la stereoisomeria degli atomi di carbonio terziario dei polimeri vinilici, non seguire certi criteri classici della chimica organica, per i quali una catena isotattica perfetta di lunghezza finita dovrebbe essere considerata come avente una struttura sterica meso. Poichè per una catena ideale isotattica l'asimmetria di un atomo di carbonio terziario dipende solo dalla diversa lunghezza dei due tratti della

catena principale ai due lati di esso, metà degli atomi terziari di catena di lunghezza finita dovrebbero infatti essere considerati come destri e metà come sinistri.

#### POLI-ALFA-OLEFINE.

La sostituzione di un idrogeno dell'etilene con un gruppo metile porta al propilene, di cui si conoscono ora diversi tipi di polimeri lineari stereoisomeri.

Le notevoli dimensioni del gruppo metilico rendono possibile una configurazione regolare della catena solo nei casi del polimero isotattico e di quello sindiotattico.

Nel caso del polimero isotattico, da noi preparato, una struttura planare appare impossibile poichè la distanza disponibile di 2,5 Å tra i nuclei dei due atomi di carbonio di due metili successivi è insufficiente perchè certi atomi di idrogeni di tali metili non risultino troppo avvicinati, in contrasto con il principio della minima distanza consentita dalle forze di van der Waals.

In tale polimero si possono verificare distanze superiori a 4 Å con una conformazione che è in accordo con il principio del massimo allontanamento dei legami semplici. In questo caso tale principio si deve applicare in modo particolare, dando al legame  $\text{CH}-\text{CH}_3$  una posizione preferenziale rispetto ad uno dei legami  $\text{CH}_2-\text{CH}$ . Ciò porta ad una rotazione di un legame  $\text{CH}-\text{CH}_2$ , dopo ogni unità monomerica, di  $120^\circ$  rispetto a la posizione che avrebbe se la catena principale fosse zig-zag planare.

Nel caso che tutti gli atomi successivi di carbonio asimmetrico di un tratto di catena presentino la stessa configurazione relativa, tale rotazione avviene sempre nella stessa direzione e ne risulta una struttura ad elica, a simmetria ternaria, con un passo di 6,5 Å, che è in accordo con tutti i prin-

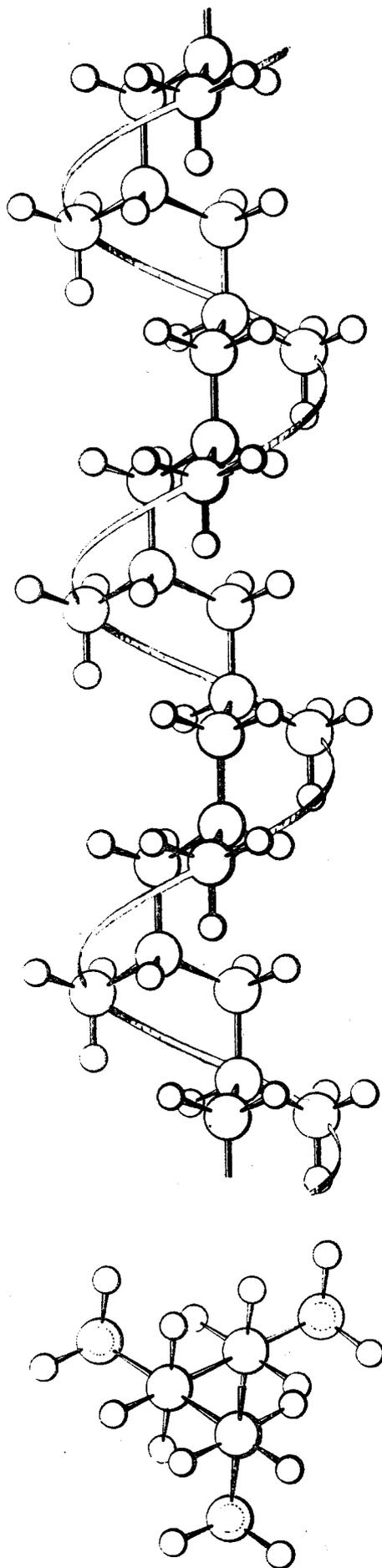


Fig. 8. - Modello di catena del polipropilene. →

cipi fondamentali precedentemente enunciati. Essa è stata provata sperimentalmente nel polipropilene isotattico ed in alcuni altri polimeri isotattici (fig. 8) [9].

Il principio del massimo accostamento consentito provoca un piccolo aumento dell'angolo tra gli atomi di carbonio della catena principale che

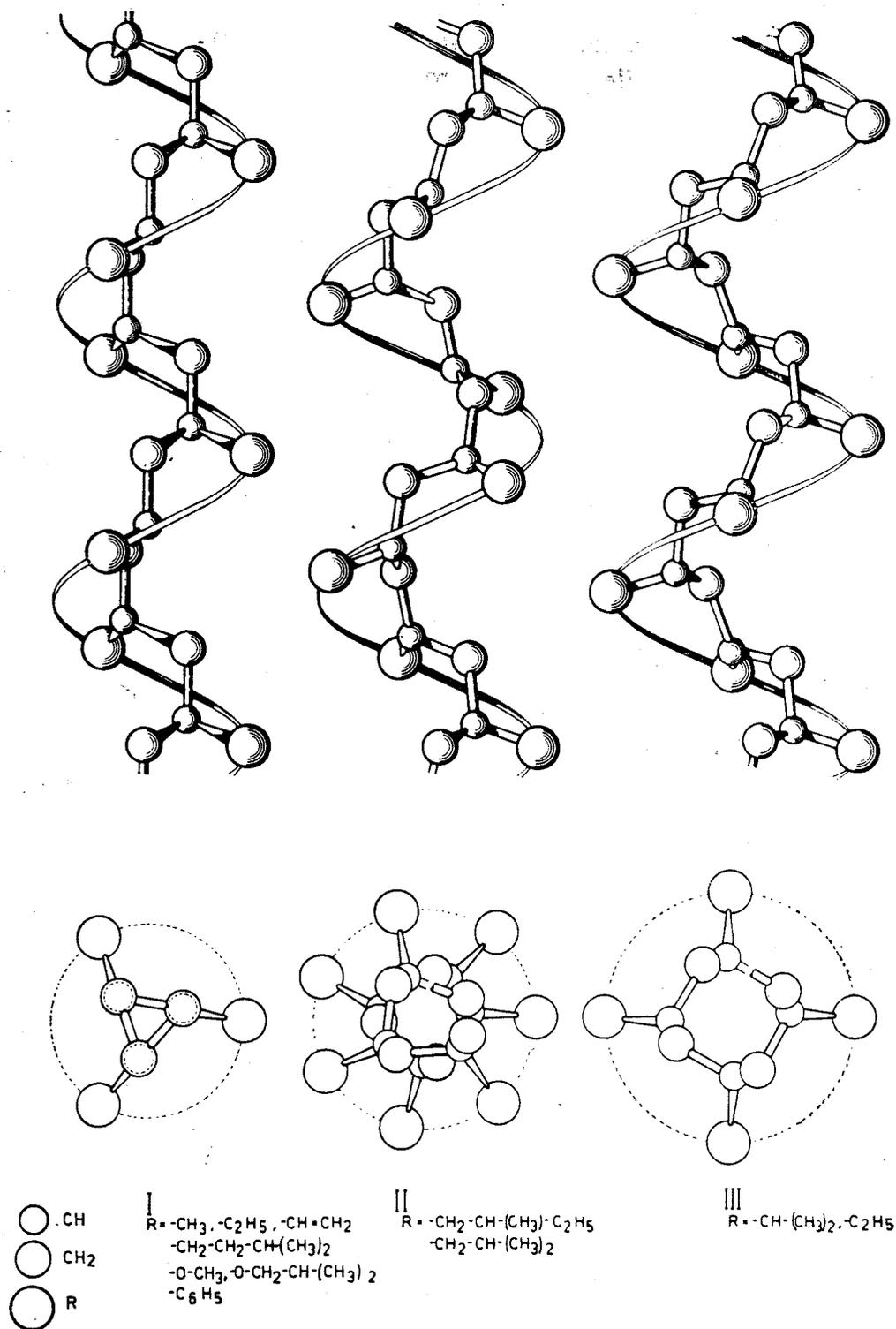


Fig. 9. — Modelli di catene polimeriche: I) non distorta, II) e III) isodistorta.

risulta necessario per portare tutti gli idrogeni ad una distanza di almeno 2,2 Å tra di loro. Sperimentalmente si è trovato infatti un angolo di 114°.

Nel caso di gruppi di ancora maggiori dimensioni ad esempio  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  e  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  una struttura della catena principale del tipo di quella del polipropilene isotattico non può impedire degli accostamenti eccessivi dell'idrogeno di un gruppo laterale con l'idrogeno di un  $\text{CH}_2$  della catena principale, senza provocare delle notevoli distorsioni (fig. 9). Il principio della minima energia potenziale regola le distorsioni dei diversi angoli tra le valenze. Uno scostamento dai principi fondamentali enunciati, che provoca una notevole modifica nelle distanze tra gli atomi di una stessa catena, richiede un fortissimo aumento dell'energia potenziale di configurazione e lo scostamento dal principio del massimo allontanamento dei legami, appartenenti ad atomi di carbonio diversi. Nel caso che il fattore, determinante la distorsione, è l'interazione fra sostituente e catena, il principio della minima energia potenziale richiede che tale distorsione (se mantenuta entro un piccolo angolo) sia la stessa per tutti i legami di una catena isotattica. Se essa ha luogo sempre nello stesso senso causa delle variazioni nel numero di unità monomeriche del periodo di identità, nel passo e nella simmetria dell'elica.

Principi di simmetria, dipendenti dalla regolarità di struttura imposta dallo stato cristallino, regolano la forma assunta dalla catena. Se la distorsione dei legami appartenenti a 2 atomi contigui risulta forte (ad esempio nel poli-3-metil-butene-1 in cui si ha un gruppo isopropilico laterale) si ha uno scostamento che misurato tra le proiezioni delle valenze su un piano normale al legame distorto risulta di 15°. La catena assume una simmetria quaternaria ed il passo dell'elica corrisponde a 4 unità monomeriche.

Se gli impedimenti sterici sono minori, quando ad esempio il gruppo metilico che ramifica la catena laterale è più lontano dalla catena principale (ad esempio nel 4-metil-pentene-1) si ha una distorsione del legame C—C di soli 8°34'9" e compare un'elica avente un passo di circa 13,8° Å corrispondente a 7 unità monomeriche.

Se il gruppo metilico che ramifica la catena laterale è ancora più lontano (ad esempio nel poli-5-metil-esene-1), gli impedimenti sterici scompaiono e ricompare la catena avente un'elica a simmetria ternaria. In figura 9 sono rappresentati i diversi tipi di catene isotattiche riscontrate sperimentalmente, tutti concordanti con i principi sopraindicati.

Non sono stati per ora ottenuti direttamente per sintesi polimeri sindiotattici di alfa-olefine, ma solo di diolefine coniugate.

Tratti non molto lunghi di catene a struttura sindiotattica sono stati da noi riscontrati in polimeri vinilici ottenuti con procedimento di polimerizzazione radicalica, ad esempio nel cloruro di polivinile e nel poliacrilonitrile.

#### POLIMERI LINEARI DI DIOLEFINE CONIUGATE [10].

Sono possibili diversi tipi di concatenamento e numerosi tipi di isomeria. Nel nostro Istituto sono stati sintetizzati tutti gli isomeri puri cristallizzabili

del butadiene, alcuni dei sei isomeri prevedibili con struttura regolare dell'isoprene e degli ancor più numerosi stereoisomeri prevedibili per il piperilene.

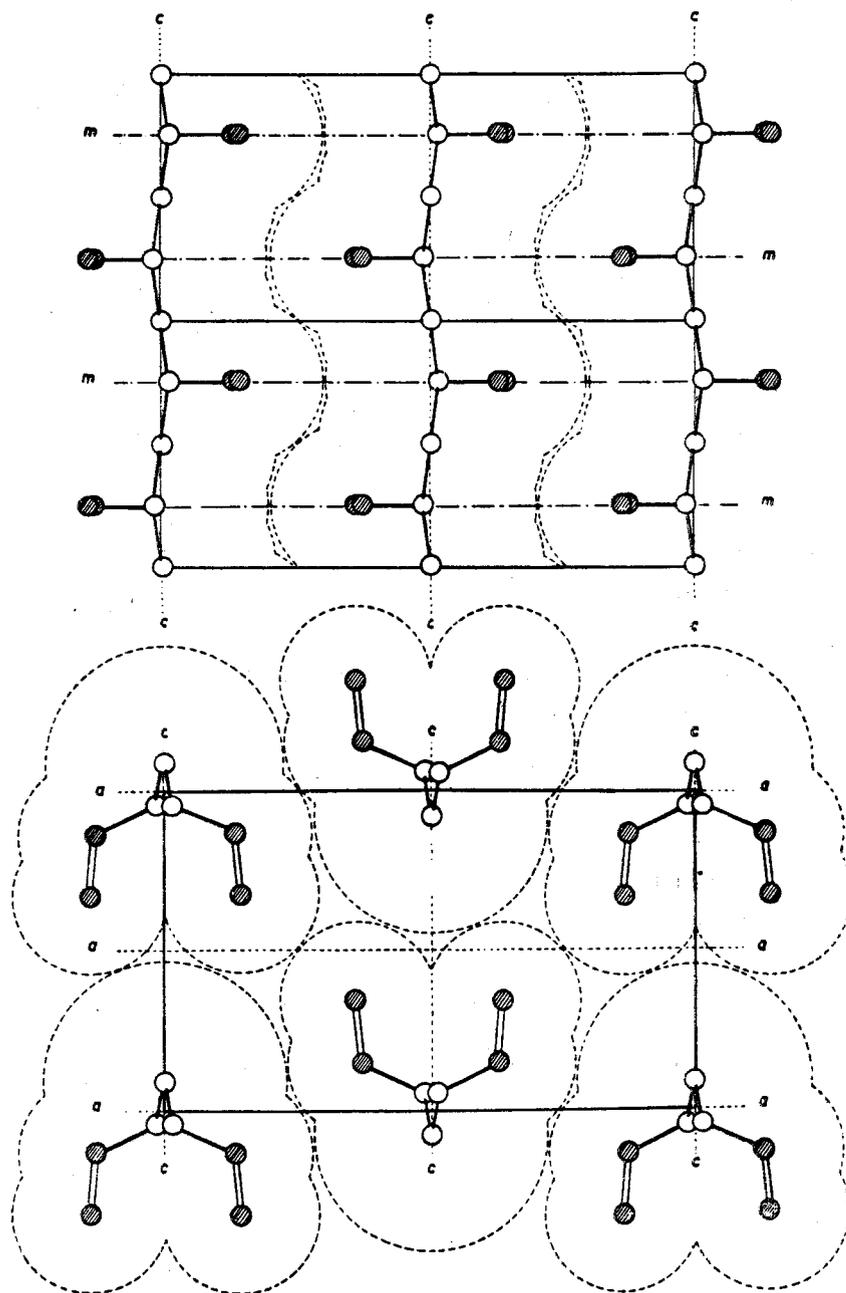


Fig. 10. - Cella elementare del polibutadiene 1-2 sindiotattico.

Lo studio della loro struttura ha portato ad interessanti conferme dei principi generali da noi elencati che permette di meglio prevedere le configurazioni preferite nelle catene contenenti doppi legami.

Nel caso dei polimeri del butadiene a concatenamento 1-2, sono stati preparati entrambi i due polimeri cristallini a struttura rispettivamente isotattica e sindiotattica. Il polimero sindiotattico presenta una struttura della

catena quasi planare, simile a quella del cloruro di polivinile sindiotattico. Il grande ingombro dei gruppi vinilici laterali, pur essendo quelli contigui diretti diversamente, causa una leggera distorsione (circa  $10^\circ$ ) della planarità

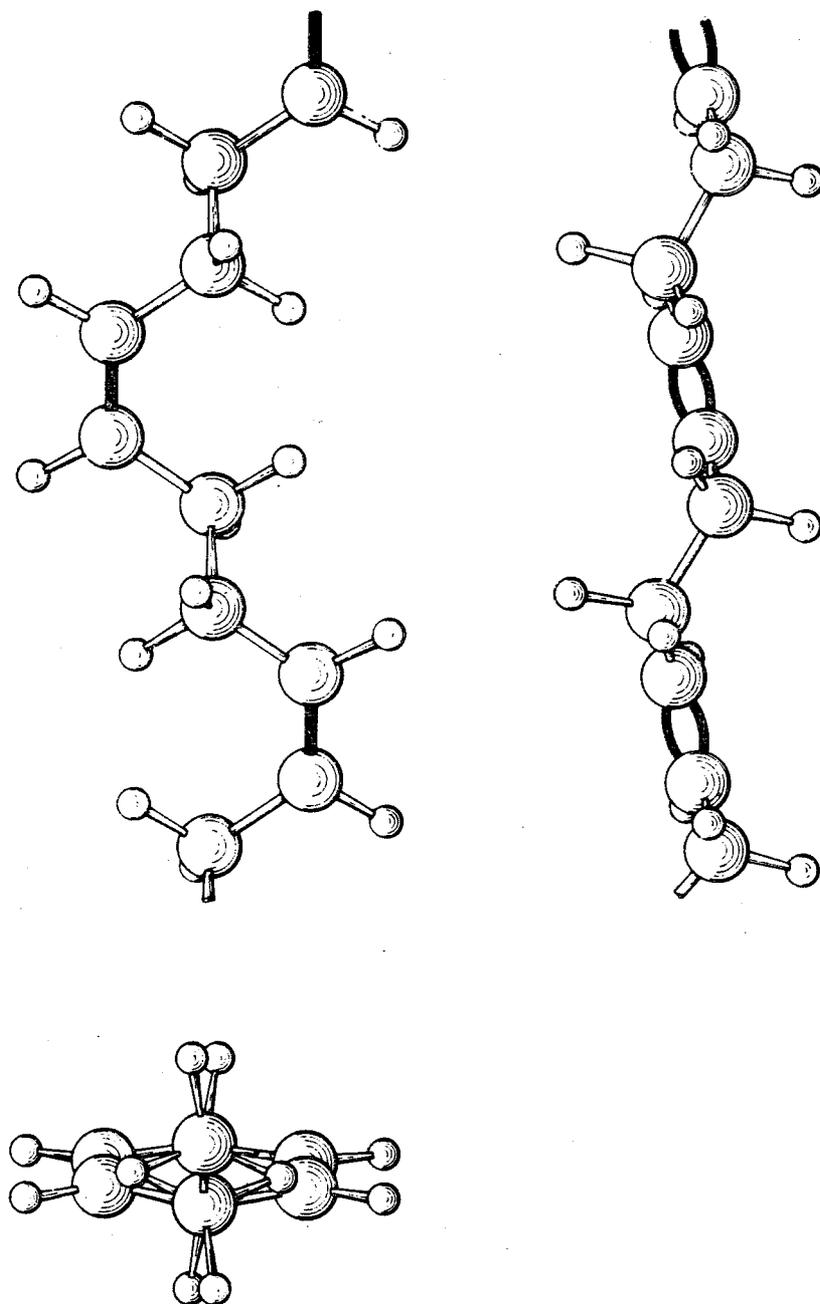


Fig. 11. - Modello di catena del polibutadiene 1-4 cis.

dalla catena principale zig-zag. La posizione assunta dai legami vinilici risulta in conseguenza leggermente divaricata in accordo con il principio del massimo allontanamento dei legami (fig. 10).

Nel caso del polimero isotattico si ha una struttura romboedrica simile a quella della modificazione stabile del polibutene-1 isotattico che presenta una struttura dell'elica a simmetria ternaria.

Il minor ingombro del gruppo vinilico rispetto a l'etilene causa una leggera contrazione delle dimensioni reticolari normali all'asse della catena mentre il periodo di identità lungo la catena è praticamente lo stesso per due polimeri isotattici.

Come era prevedibile la presenza di doppi legami nelle catene laterali non influisce sulla struttura della catena principale.

Per i polimeri a concatenamento 1-4 del butadiene sono stati isolati nel nostro Istituto sia lo stereoisomero trans, che quello cis.

La struttura reticolare di tali polimeri, da noi determinata, rappresenta una brillante conferma ai principi fondamentali precedentemente elencati che determinano la struttura delle catene.

Il principio del massimo allontanamento dei legami, come deve venuto applicato al caso delle catene contenenti doppi legami secondo le nostre enunciazioni, impedisce la formazione di catene interamente planari. Nel polibutadiene 1-4 trans gli atomi di carbonio di ogni unità monomerica sono contenuti in un piano, ma le diverse unità monomeriche della stessa catena sono contenute in piani paralleli, inclinati di un piccolo angolo rispetto all'asse della catena (vedi fig. 1).

La lunghezza del periodo di identità, che corrisponde ad una unità monomerica, risulta perciò di 4,9 Å, ossia leggermente minore di quella che dovrebbe assegnare ad una catena interamente planare (5,05 Å).

Nel caso del polibutadiene 1-4 cis, pure recentemente sintetizzato nel nostro Istituto ed isolato in uno stato di purezza tale da renderlo cristallizzabile, il periodo di identità lungo la catena corrisponde a due unità monomeriche ed ha una lunghezza di 8,6 Å inferiore, come era prevedibile, al doppio di quella di un'unità monomerica planare (fig. 11).

Anche in questo caso tutti gli atomi di carbonio di ogni unità monomerica sono contenuti in un piano parallelo a quelli in cui sono contenuti gli atomi delle altre unità monomeriche della stessa catena nello stesso cristallo.

#### ALTRI POLIMERI LINEARI.

La piena conferma dei principi strutturalistici precedentemente elencati risultanti dallo studio delle strutture dei numerosi nuovi polimeri cristallini idrocarburi sintetizzati nel nostro Istituto, ci induce a generalizzare tali principi anche ad altre classi di polimeri. La maggior parte delle strutture precedentemente note, anche per polimeri clorurati, fluorurati, ossigenati, appaiono in accordo con i principi generali da noi postulati. Abbiamo però voluto riesaminare alcune strutture precedentemente descritte nella letteratura che non sembravano completamente accordarsi con tali principi o perché certi accostamenti tra atomi apparivano maggiori di quelli consentiti oppure perché le direzioni di certi legami non corrispondevano al principio del massimo allontanamento.

In primo luogo abbiamo avuto occasione di esaminare la struttura del polisoprene 1-4 cis (gomma naturale) studiata da Nyburg. Tale riesame ci è stato facilitato perchè le strutture dei due stereoisomeri cis e trans del polibutadiene, a concatenamento 1-4, presentano strette analogie con quelle dei corrispondenti polimeri dell'isoprene.

La posizione del gruppo metilico nel caso dei due isomeri del poliisoprene risulta imposta dalla configurazione delle corrispondenti catene prin-

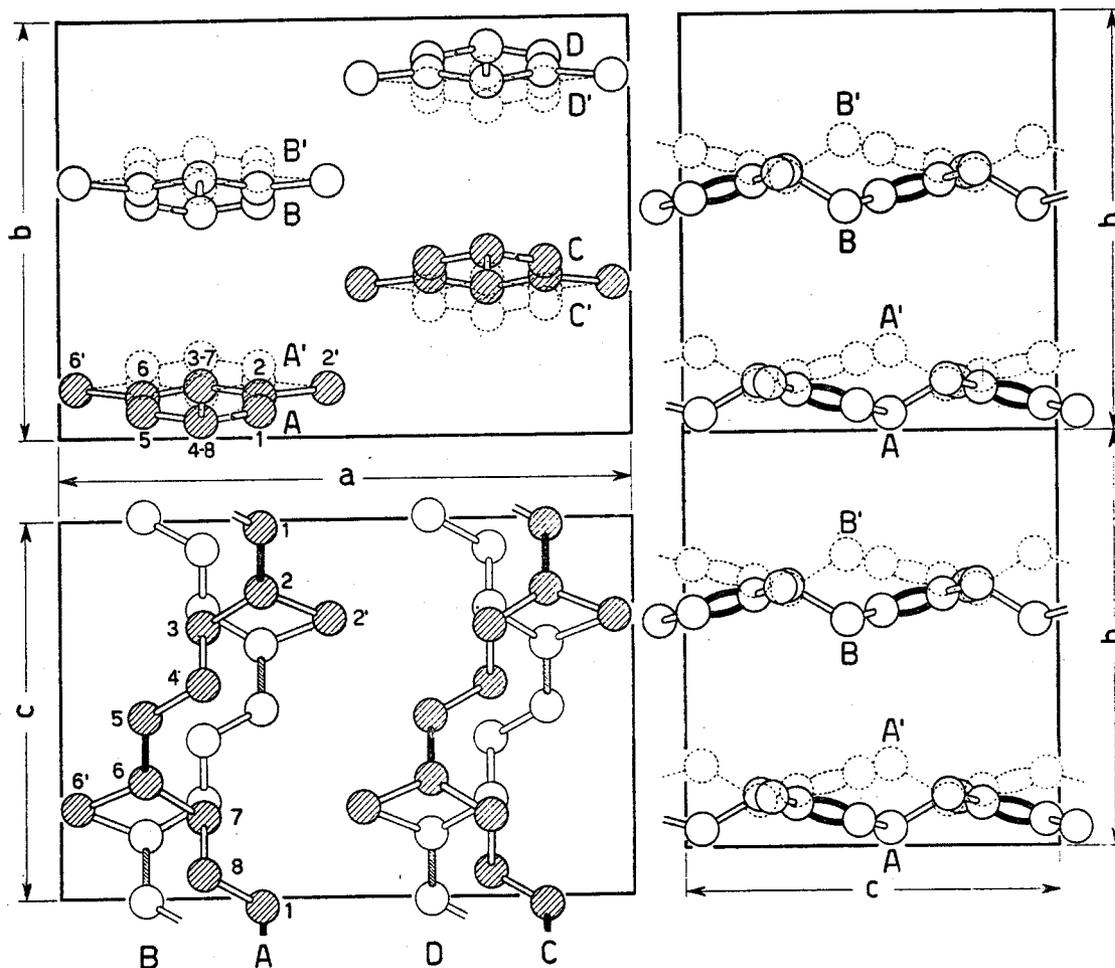


Fig. 12. — Cella elementare della gomma naturale.

cipali che corrispondono a quelle dei due stereoisomeri, a concatenamento 1-4, del polibutadiene.

Tali analogie ci inducono ad una diversa interpretazione della struttura del poliisoprene 1-4 cis (presente nella gomma naturale).

Infatti la struttura proposta da Nyburg risulta in contrasto con il principio dei massimi accostamenti consentiti dalle forze di van der Waals. Noi riteniamo che i dati roentgenografici, che indussero Nyburg ad attribuire una distribuzione completamente statistica alle due configurazioni speculari che può assumere ogni singola catena, possano venire invece diversamente interpretati ed in modo che non contrastino con i postulati da noi enunciati.

Un analogo accordo con le intensità sperimentali dei riflessi si ottiene supponendo che singole catene si impacchettino con la stessa configurazione in ogni strato, in modo analogo e quindi con accostamenti analoghi al polibutadiene 1-4 cis; ciò porta alla presenza di due tipi di strati, ciascuno di essi costituito da catene tutte egualmente disposte, la differenza tra i due tipi essendo dovuta al fatto che uno strato può essere considerato come l'immagine speculare dell'altro (figg. 12, 13).

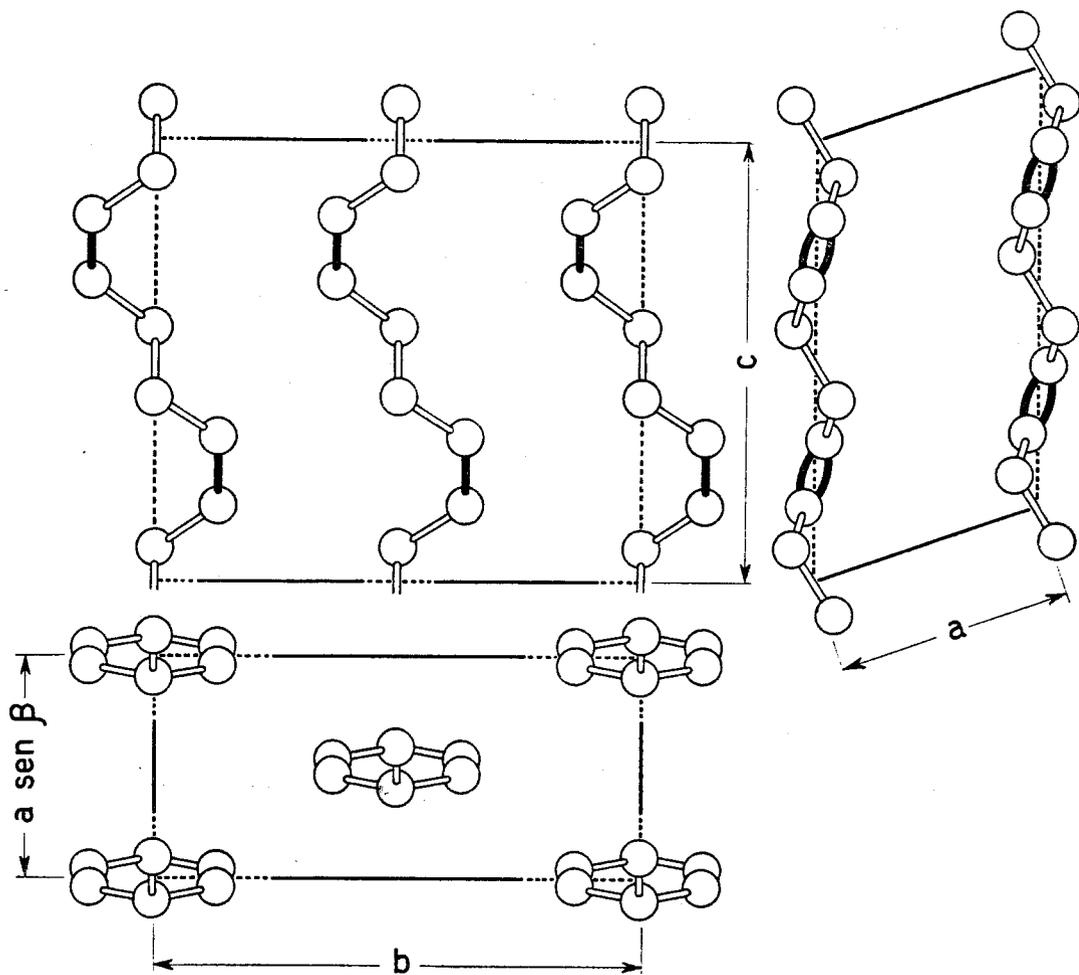


Fig. 13. - Cella elementare del polibutadiene 1-4 cis.

Nel cristallo tali strati (e non le singole catene) si dovrebbero distribuire in modo statistico.

Altra struttura che richiede probabilmente una revisione è quella del Nylon 6-6, in base ad alcune osservazioni non ancora pubblicate di Corradini. In base ai dati della letteratura si osserva infatti che la lunghezza del periodo di identità è alquanto minore di quello che si dovrebbe prevedere in base alle distanze C—C, C—O, C—N supponendo che tutta la catena sia planare. Ciò ci induce a preferire per la catena del Nylon 6-6 una struttura leggermente diversa, ammettendo la planarità della catena paraffinica e così pure la planarità del gruppo di 5 atomi costituenti il gruppo ammidico.

(C—NH—CO—C) di ogni unità monomerica, ma non la complanarità dei piani contenenti rispettivamente la catena paraffinica e i gruppi ammidici, che contrasterebbe con il principio del massimo allontanamento dei legami.

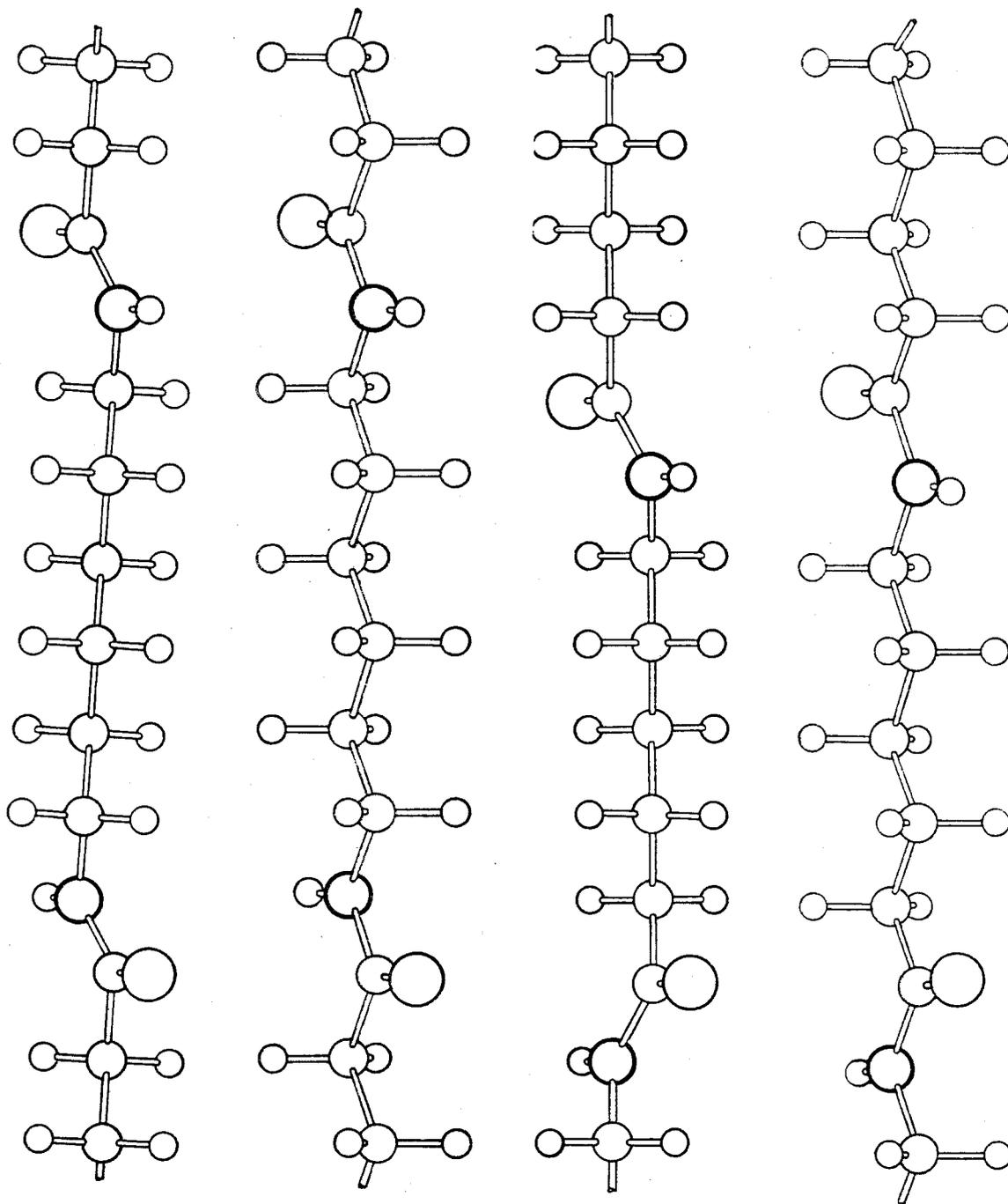


Fig. 14. - Catene di nylon possibili su basi stereochimiche.

In base a quest'ultima ipotesi, tutti i tratti di catena paraffinica di una stessa macromolecola in un cristallo sarebbero contenuti in un fascio di piani paralleli leggermente inclinati rispetto all'asse della macromolecola. Lo stesso risulterebbe per il fascio di piani paralleli contenenti i gruppi (C—NH—CO—C).

La struttura della catena del Nylon presenterebbe perciò qualche analogo con quella del polibutadiene 1-4 trans, che è l'isomero più altotondente fra due a configurazione 1-4 del butadiene (fig. 14).

Anche la catena del polibutadiene 1-4 trans non è planare: infatti i successivi gruppi ( $\text{CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2$ ) corrispondenti alle successive unità monomeriche sono contenuti in piani paralleli, ma non coincidenti, inclinati rispetto all'asse della macromolecola.

### CONCLUSIONI.

In base allo studio della struttura cristallina di numerosi polimeri sintetici, recentemente sintetizzati in più forme stereoisomere, si è giunti a enunciare alcuni principi di carattere generale che determinano la conformazione delle macromolecole nei cristalli.

Le forme più probabili delle catene dei polimeri lineari sono imposte dalle seguenti regole:

- 1° costanza della lunghezza dei legami;
- 2° costanza degli angoli tra le direzioni delle valenze;
- 3° massimo allontanamento tra loro di legami semplici adiacenti;
- 4° massimo allontanamento preferenziale di alcuni tipi di legame, qualora i legami che confluiscono allo stesso atomo uniscono gruppi di natura diversa;

5° accostamento tra atomi non legati da valenza, non superiore alla distanza minima consentita dalle forze di van der Waals.

Qualora impedimenti sterici impediscono la perfetta obbedienza ai sopra indicati principi, essi determinano delle deformazioni elastiche dei singoli legami, dei loro angoli e delle distanze minime consentite, che provocano un aumento dell'energia potenziale. In tali casi, la conformazione più probabile di una macromolecola è regolata dal:

6° principio della minima energia potenziale nella catena isolata.

La forma che assume la macromolecola nei cristalli è regolata dai seguenti principi, che sono seguiti da quelle parti di macromolecole che fanno parte di un singolo cristallo.

1° Conformazione della macromolecola imposta dall'applicazione dei sei principi precedentemente definiti.

2° Coincidenza dell'asse della macromolecola con un asse singolare del cristallo. Come asse della macromolecola si intende qui quello che unisce i baricentri di tratti di catena corrispondente al periodo di identità.

3° Equivalenza di ogni unità monomerica rispetto alle altre in base a criteri analoghi a quelli ammessi per la simmetria cristallografica, che conportano ricoprimenti mediante operazione di traslazione semplice o accoppiata da rotazione o da riflessione speculare.

L'impacchettamento relativo delle singole macromolecole nel cristallo segue i seguenti principi:

1° massimo avvicinamento tra le catene in accordo con il principio dei minimi accostamenti consentiti dalle forze di van der Waals;

2° tendenza degli atomi (o gruppi di atomi) equivalenti rispetto alla simmetria della singola catena ad assumere posizioni equivalenti rispetto agli atomi (o gruppi) equivalenti di catene vicine.

Caratteristica delle catene delle macromolecole lineari ed in particolare di quelle dotate di grande mobilità (caratterizzate da piccole barriere di potenziale che si oppongono alla rotazione dei legami C-C delle catene principali) è la diminuzione di entropia (aumento della temperatura di fusione) per effetto di azioni meccaniche di stiro dirette lungo l'asse delle catene.

Alcuni dei postulati precedentemente enunciati sono stati applicati da Pauling nello studio delle catene delle proteine, ma in tale caso, per la presenza di atomi di carbonio asimmetrico, le operazioni di ricoprimento che rendono equivalenti le singole unità monomeriche si limitano a rotazioni elicoidali, mentre mancano le operazioni di traslazione accompagnata da riflessioni speculari.

L'applicazione dei principi nella forma da noi enunciata facilita notevolmente lo studio di nuove strutture e le interpretazioni di molte proprietà delle macromolecole lineari allo stato cristallino.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] C. W. BUNN, « Proc. Roy. Soc. » (London), 180, 67 (1942).  
[2] STUART, « Physik der Hochpolymeren », vol. I, p. 159.  
[3] PAULING, *La natura del legame Chimico*.  
[4] STUART, « Physik der Hochpolymeren », vol. I, p. 37.  
[5] G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, « Atti Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, 19, fasc. 6, 404 (1955).  
[6] C. W. BUNN, « Trans. Far. Soc. », 35, 482 (1939).  
[7] G. NATTA, P. CORRADINI, « Atti Simposio Ind. Chimica Macromolecolare », Supp. « Ric. Scientifica », 25 (1955).  
[8] G. NATTA, P. CORRADINI, « J. Polymer Science », 20, 251 (1956).  
[9] G. NATTA, « Memorie Atti Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. IV, fasc. 4, sez. II, pp. 61-71 (1955).  
G. NATTA, P. CORRADINI, « Memorie Atti Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. IV, fasc. 5, sez. II, pp. 73-80 (1955).  
G. NATTA, P. CORRADINI, « Rendiconti Atti Lincei », ser. VIII, vol. XVIII, fasc. 1, p. 19 (1955).  
G. NATTA, « J. of Polymer Science », 16, p. 143 (1955).  
G. NATTA, « J.A.S.C. », 77, 1708 (1955).  
G. NATTA, P. CORRADINI, « Die Makromolekulare Chemie », 16, 77-80 (1955).  
G. NATTA, « Die Makromolekulare Chemie », 16, 213 (1955).  
G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, U. GIANNINI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. XIX, fasc. 6, p. 397 (1955).  
G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. XIX, fasc. 6, p. 404 (1955).  
P. CORRADINI, I. PASQUON, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. XIX, fasc. 6, p. 453 (1955).

- G. NATTA, I. W. BASSI, P. CORRADINI, « Die Makrom. Chemie », 18/19, p. 455 (1955).  
G. NATTA, « Angew. Chemie », 68, p. 393 (1956).  
G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, « Die Makrom. Chemie », 21, 240 (1956).  
G. NATTA, P. CORRADINI, M. CESARI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, 21 (1956).  
[10] G. NATTA, P. CORRADINI, « Rendiconti dell'Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. XIX,  
fasc. 5, p. 229 (1955).  
G. NATTA, P. CORRADINI, « J. Polymer Science », 20, 251, (1956).  
G. NATTA, P. CORRADINI, L. PORRI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. XX, fasc. 6  
p. 728, (1956).  
G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII,  
vol. XX, fasc. 5, p. 560 (1956).  
G. NATTA, P. CORRADINI, « Angew. Chemie, 68, 615 (1956).