

497  
453

G. NATTA, P. CORRADINI

# Aspetti generali della struttura cristallina dei polimeri stereoregolari

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 45 - MARZO 1963 - pag. 299

**Aspetti generali della struttura cristallina  
dei polimeri stereoregolari**

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 45 - MARZO 1963 - pag. 299

## Aspetti generali della struttura cristallina dei polimeri stereoregolari (\*)

*Gli AA. esaminano alcuni aspetti generali della struttura dei polimeri stereoregolari, riportando alcuni dei più significativi risultati conseguiti nelle ricerche strutturali sviluppate in tal campo, in particolare dalla scuola italiana.*

*Attraverso una sistematizzazione teorica dei risultati sperimentali, risulta oggi possibile fare ragionevoli previsioni su quale sarà allo stato cristallino la conformazione di una macromolecola e su quale sarà il modo in cui macromolecole vicine impacchettano tra di loro.*

*Le ricerche nel campo della strutturalistica chimica macromolecolare hanno permesso di risolvere problemi spesso assai complicati di isomeria chimica e sterica, in qualche caso addirittura di progettare nuovi tipi di macromolecole, dotate di predeterminate proprietà fisiche e strutturali.*

*Tra gli argomenti discussi sono: le restrizioni imposte dal tipo di stereoregolarità sulla conformazione della catena allo stato cristallino, i principali tipi di strutture che si possono presentare nei cristalli e le relazioni tra cristallinità e struttura cristallina da una parte e proprietà fisiche e tecnologiche dall'altra.*

Con la scoperta nel 1954 (1) di catalizzatori stereospecifici atti alla polimerizzazione di olefine e di diolefine, sono state sintetizzate negli ultimi anni numerose classi di nuovi polimeri cristallini (2).

L'abbondanza di materiale da studiare ha portato a una vivace effervescenza di ricerche nel campo della strutturalistica chimica macromolecolare, ricerche che hanno permesso di risolvere problemi, spesso assai complicati, di isomeria chimica e sterica, e in qualche caso, addirittura di progettare nuovi tipi di macromolecole dotate di predeterminate proprietà strutturali.

Ci proponiamo di illustrare in questa conferenza alcuni dei più significativi risultati conseguiti in tali ricerche e di indicare quali sono le più avvincenti frontiere che appaiono in questo momento ai ricercatori. Importanti traguardi sono stati già raggiunti nella costruzione di un quadro unitario delle nostre conoscenze nel campo della strutturalistica dei polimeri: diciamo anzi che, in alcuni settori, si è molto più avanti che nella classica organica strutturale dei composti a basso peso molecolare: è possibile ragionevolmente prevedere quale sarà allo stato cristallino la conformazione di una macromolecola e il modo in cui macromolecole vicine impacchettano tra di loro, molto meglio di quanto analoghe previsioni possano venir fatte oggi per composti a basso peso molecolare.

Ed è interessante notare come la interpretazione su scala microscopica di alcune proprietà fisiche sia raggiungibile in alcuni casi proprio per la natura macromolecolare del prodotto studiato, così come tale interpretazione è raggiungibile nel caso di semplicissimi composti a basso peso molecolare.

(\*) Comunicazione presentata al 9° Congresso Nazionale di Chimica, tenuto congiuntamente con la Société Suisse de Chimie; Napoli, 27 maggio-2 giugno 1962.

Discuteremo ordinatamente dapprima cosa si intende per polimero stereoregolare (3); vedremo quali restrizioni imponga il tipo di stereoregolarità sulla conformazione della catena allo stato cristallino e i principali tipi di strutture che si possono presentare nei cristalli e discuteremo infine l'importanza della stereoregolarità e della cristallinità sulle proprietà fisiche e sulle possibilità tecnologiche di impiego degli alti polimeri lineari.

### Isomeria chimica e sterica.

Quando descriviamo la struttura di una sostanza cristallina, ammettiamo implicitamente la presenza di un ordinamento regolare lungo tre direzioni nello spazio.

Nel caso dei polimeri cristallini, nei quali la ripetizione di un identico motivo deve aversi all'interno di ogni singola macromolecola, una possibile mancanza di ordine nel modo di succedersi delle unità monomeriche lungo la catena previene in generale ogni possibilità di cristallizzazione.

Una prima condizione, perchè un prodotto polimerico lineare possa cristallizzare sarà dunque che l'ordine della successione delle configurazioni lungo la catena sia lo stesso per tutte le macromolecole o per le loro parti che cristallizzano sia pure sotto stiro (3).

Questa condizione impone delle severe restrizioni che riguardano due aspetti della struttura chimica e sterica del polimero, e cioè il tipo di concatenamento e possibili fenomeni di stereoisomeria.

Restringendo il nostro esame ai polimeri di addizione, esaminiamo qualche caso di isomeria chimica nella successione delle unità monomeriche.

In linea di principio, il concatenamento delle unità monomeriche in un polimero di addizione può essere del tipo testa-testa, coda-coda oppure

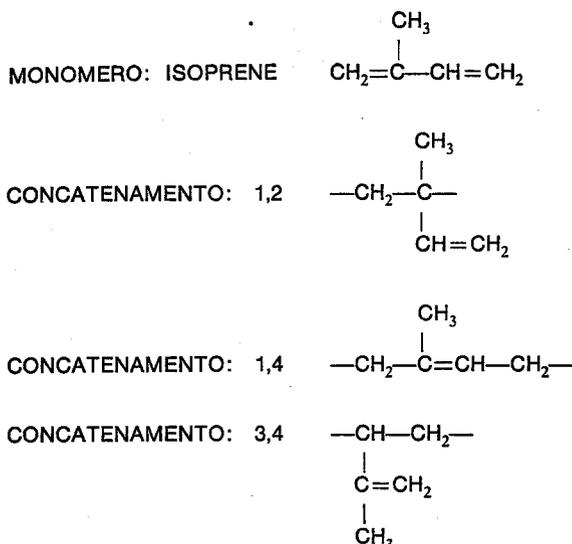


Fig. 1 - Tipi di concatenamento nei polimeri dell'isoprene.

del tipo testa-coda. Considereremo nel seguito soltanto polimeri a concatenamento testa-coda, perchè tale tipo di concatenamento si realizza sempre, con grande preferenza almeno per lunghi tratti della catena, qualunque sia la natura del processo di polimerizzazione (ionico o radicalico) (4).

Numerose altre possibilità di isomeria chimica sorgono tuttavia come, per fare un esempio, nei polimeri dieni.

Nella polimerizzazione del butadiene l'addizione può essere di tipo 1,2 (generalmente, come sopra chiarito, testa-coda) o di tipo 1,4 (5). Nella polimerizzazione (testa-coda) dell'isoprene l'addizione può essere di tipo 1,2 1,4 3,4 (fig. 1).

Perchè un polimero sia cristallizzabile è ovviamente necessario, ma non sufficiente (3) che il tipo di concatenamento sia lo stesso, almeno per lunghe porzioni di ogni singola macromolecola. Abbiamo detto necessario, ma non sufficiente, perchè occorre considerare ancora, oltre all'isomeria chimica, la possibilità di isomeria spaziale di ciascuna unità monomerica.

Così in un poli-1,3-diene a concatenamento 1,4 i doppi legami possono essere di tipo *cis* o di tipo *trans*; debbono essere tutti dello stesso tipo se

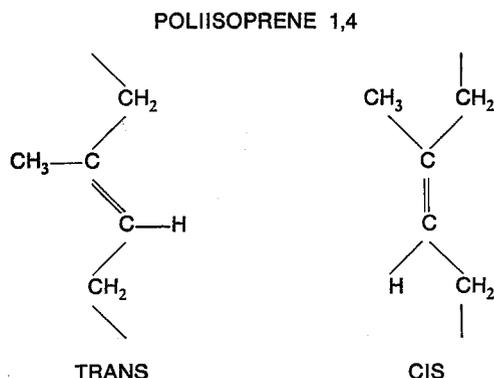


Fig. 2 - Struttura delle unità monomeriche derivanti dallo isoprene rispettivamente nella guttaperca e nella gomma naturale.

vogliamo che il polimero sia ben cristallizzabile. Così dei due polimeri naturali cristallizzabili dell'isoprene, la gomma naturale e la guttaperca, l'uno corrisponde a poliisoprene con concatenamento sempre 1,4 *cis*, mentre l'altro corrisponde a poliisoprene con concatenamento sempre 1,4 *trans* (fig. 2).

Più complicato è lo studio delle possibilità stereoisomeriche che possono intervenire in un polimero, lungo la cui catena siano presenti atomi di carbonio legati a due sostituenti diversi (6).

E' noto che nel caso dei polimeri vinilici a concatenamento testa-coda sono possibili due tipi di successioni regolari delle unità monomeriche; per la loro caratterizzazione sono stati da noi introdotti per la prima volta nel 1954 e nel 1955 i termini « isotattico » e « sindiotattico » (7).

Proponemmo di chiamare *isotattiche*, dalle parole greche *ίσος*, uguale, e *τάττω*, metto in ordine, quelle catene polimeriche in cui gli atomi di carbonio terziari hanno tutti la stessa configurazione sterica, e *sindiotattiche*, dalle parole greche *σύνδιω*, ogni due, e *τάττω*, metto in ordine, quelle catene polimeriche in cui gli atomi di carbonio terziari hanno configurazioni alterna-

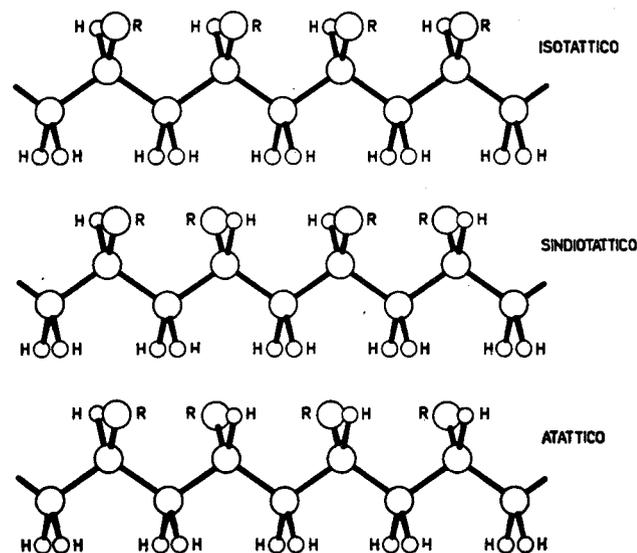


Fig. 3 - Rappfigurazione delle catene dei diversi isomeri di un polimero vinilico, supponendo arbitrariamente la catena principale stesa su un piano.

tivamente opposte. Se rappresentiamo la catena principale del polimero completamente distesa nel piano (fig. 3) e ragioniamo in termini di isomeria *cis-trans* come nel caso dei prodotti di sostituzione del cicloesano, si può anche definire isotattico lo stereoisomero *cis* di un polimero vinilico (tutti i sostituenti *R* dalla stessa parte rispetto al piano della catena zig-zag) e sindiotattico lo stereoisomero *trans* (i sostituenti *R* alternativamente da parti opposte rispetto al piano della catena).

Il successo dei termini « isotattico » e « sindiotattico » ha reso necessario espandere il loro significato, originariamente ristretto ai polimeri vinilici, per estenderlo al caso più generale di un

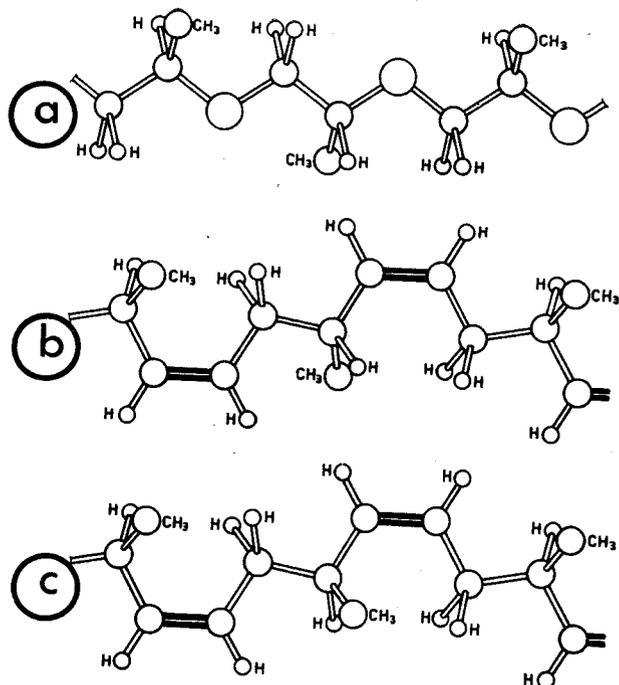


Fig. 4 - Altri tipi di polimeri stereoregolari; a) polipropilenoossido isotattico; b) polipentadiene 1,4 *cis* isotattico; c) polipentadiene 1,4 *cis* sindiotattico.

qualsiasi polimero, lungo la cui catena siano presenti atomi di carbonio con due sostituenti diversi, com'è il caso del polipropilenoossido o di un poli-1,3-pentadiene a concatenamento 1,4 (*cis* o *trans*)<sup>(9)</sup> (fig. 4).

Sembra oggi comunemente accettato per i termini isotattico e sindiotattico il significato espresso dalla definizione che qui di seguito forniremo.

Ricordiamo intanto che la conformazione di una catena è definita (come vedremo meglio in seguito) dai valori degli angoli di rotazione interna ( $\sigma$ ) associati a ogni singolo gruppo di legami semplici tra atomi di carbonio successivi della catena mentre differenze tra angoli di rotazione interna ne definiscono la configurazione<sup>(10)</sup>.

Sia data una catena, lungo la quale si succedono con spaziatura regolare (di ordine  $s$ , cioè ogni  $s$  legami) atomi di carbonio tetracoordinati con due sostituenti diversi (per es.  $R$  e  $H$ ). Ai due legami della catena ( $i$ ) e ( $i + s - 1$ ) adiacenti

dalla stessa parte a due gruppi  $R$  successivi sono associati gli angoli di rotazione interna  $\sigma_i$ ,  $\sigma_i^R$ ,  $\sigma_{i+s-1}$ ,  $\sigma_{i+s-1}^R$  rispettivamente tra i piani  $b$  e  $c$ ,  $a$  e  $c$ ,  $b'$  e  $c'$ ,  $a'$  e  $c'$  (fig. 5).

E' evidente che, in valore assoluto, sempre assumendo angoli tetraedrici  $|\sigma_i - \sigma_i^R| = |\sigma_{i+s-1} - \sigma_{i+s-1}^R|$ . Se, in valore relativo come risulta dalla tabella, valgono le prime due relazioni, diremo che la tassaia è di tipo isotattico, relativamente al sostituito ( $R$ ), se valgono le [2] e [2'] diremo che la tassaia è di tipo sindiotattico.

$$\text{Se } \sigma_i - \sigma_i^R = \sigma_{i+s-1}^R - \sigma_{i+s-1} \quad [1]$$

$$\text{cioè } \sigma_i + \sigma_{i+s-1} = \sigma_i^R + \sigma_{i+s-1}^R \quad [1'], \text{ isotattico}$$

$$\text{Se } \sigma_i - \sigma_i^R = \sigma_{i+s-1} - \sigma_{i+s-1}^R \quad [2]$$

$$\text{cioè } \sigma_i - \sigma_{i+s-1} = \sigma_i^R - \sigma_{i+s-1}^R \quad [2'], \text{ sindiotattico.}$$

In modo più generale, qualunque tipo di tassaia può essere definito da relazioni tra angoli di rotazione interna, ad esempio, con riferimento alla fig. 6, la tassaia relativa di due sostituenti A e B su atomi di carbonio adiacenti della catena è detta *treose* (<sup>11</sup>)  $\sigma_i^A - \sigma_i = \sigma_i^B - \sigma_i$  ( $\sigma_i^A = \sigma_i^B$ )

è detta *eritro* se  $\sigma_i^A - \sigma_i = \sigma_i - \sigma_i^B$ .

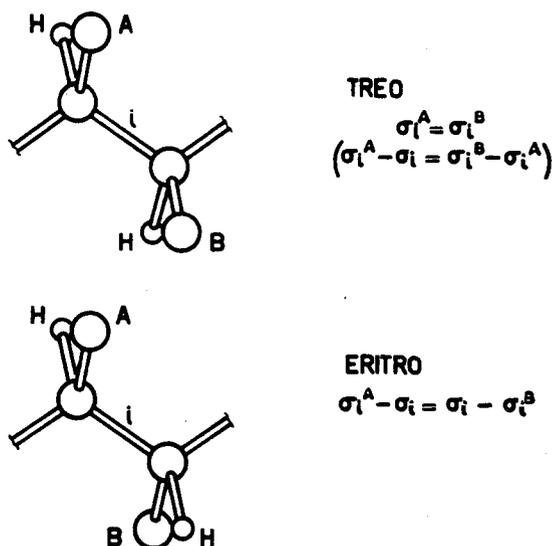


Fig. 6 - Angoli di rotazione interna per le configurazioni *treo*- ed *eritro*-di-isotattiche.

### Conformazione delle macromolecole allo stato cristallino

La conformazione delle macromolecole allo stato cristallino soddisfa a principi messi particolarmente in evidenza in questi ultimi anni da L. PAULING per le proteine<sup>(12)</sup> e successivamente estesi, in particolare dalla scuola italiana, ai polimeri lineari sintetici ottenuti per poliaddizione.

Le molecole piccole si ordinano nei cristalli dando una struttura periodica in tre dimensioni. In un polimero cristallino lineare, già nell'ambito di ogni singola catena, deve realizzarsi una struttura periodica; quindi l'asse della macromolecola deve necessariamente risultare parallelo a un asse cristallografico. Nei polimeri cristallini quindi si

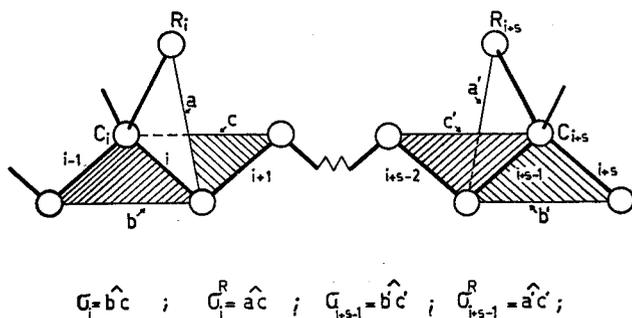


Fig. 5 - Riferimento dei piani di rotazione interna ai legami carbonio - carbonio della catena polimerica.

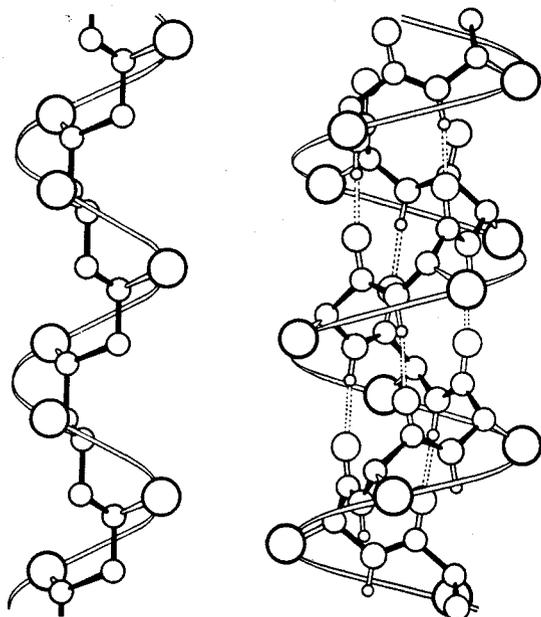


Fig. 7 - Confronto tra le eliche del polipropilene isotattico (3 u.m. per passo) e l'elica di PAULING (3,7 u.m. per passo) per le proteine.

deve avere necessariamente lungo ogni catena una successione di unità strutturali, geometricamente equivalenti nei riguardi di un asse. Questo principio acquista una importanza euristica enorme quando si constata che tali unità strutturali coincidono in quasi tutte le strutture di polimeri note con una sola unità monomerica, o addirittura, quando la simmetria della catena si presta, con una frazione di questa, proprio come nel caso delle molecole piccole, che si dispongono generalmente in un cristallo in modo da assumere posizioni equivalenti l'una rispetto all'altra, equivalenza rispettata, in casi fortunati, anche tra singole parti delle molecole stesse.

La necessaria equivalenza delle unità strutturali (negli omopolimeri generalmente coincidenti, come abbiamo visto, con le unità monomeriche) nei riguardi di un asse, permette di definire esattamente i possibili tipi di simmetria di una macromolecola lineare allo stato cristallino. I gruppi di ripetizione a catena così definibili sono 13, ma i principali si riducono a 5 <sup>(13)</sup>.

Il tipo di gran lunga più comune è quello che corrisponde alla ripetizione dell'elemento strutturale per rotazione e traslazione (e si ha allora un'elica, il cui simbolo è *s*, dall'inglese «screw»), un cui caso degenerare è la traslazione semplice, quando la rotazione è multipla intera di  $2\pi$ .

Come esempio possiamo citare i casi del polipropilene isotattico <sup>(14)</sup> (3 u.m. per passo) e dell' $\alpha$ -elica di PAULING <sup>(15)</sup> (3,7 u.m. per passo) (fig. 7).

Se l'elemento strutturale considerato contiene a sua volta un operatore di simmetria, abbiamo ancora i seguenti possibili casi:

1) Ripetizione elicoidale di un elemento strutturale contenente un asse binario, perpendicolare all'asse della catena (simbolo *s*<sub>2</sub>). Questo caso si realizza nel polipropilene sindiotattico <sup>(15)</sup> dove

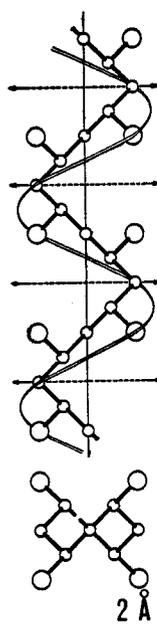


Fig. 8 - Modello di catena del polipropilene cristallino sindiotattico.

ogni unità monomerica è appunto ripetuta nella successiva da un asse binario passante per il gruppo  $CH_2$ , e perpendicolare all'asse della catena (fig. 8).

2) Ripetizione di unità strutturali successive per l'operazione di un piano di simmetria con traslazione parallela all'asse della catena (simbolo *tc*). Questo caso si incontra molto di frequente; si presenta ad esempio nel polibutadiene 1,2 sindiotattico, nel polipentadiene 1,4 *cis* sindiotattico <sup>(16)</sup> (fig. 9), nella gomma naturale <sup>(17)</sup>, nel polivinilcloruro <sup>(18)</sup>.

3) Ripetizione traslatoria di un elemento strutturale contenente un centro di simmetria (simbolo *ti*), come nel caso del copolimero alternato etilene-butene-2 <sup>(19)</sup> (fig. 10).

4) Ripetizione traslatoria di un elemento strutturale contenente un piano di simmetria, perpendicolare all'asse della catena (simbolo *tm*) come nel caso del nylon 77 <sup>(20)</sup> (fig. 11).

Gli ultimi tre tipi di ripetizione di elementi strutturali contenenti piani o centri di simmetria, sono incompatibili con una ripetizione elicoidale, perchè, come è chiaro, non lascerebbero invariato il senso di avvitemento della spirale stessa.

E d'altra parte si può dimostrare che elementi di simmetria diversi da un asse binario, centro o piani di simmetria sono in generale incompatibili

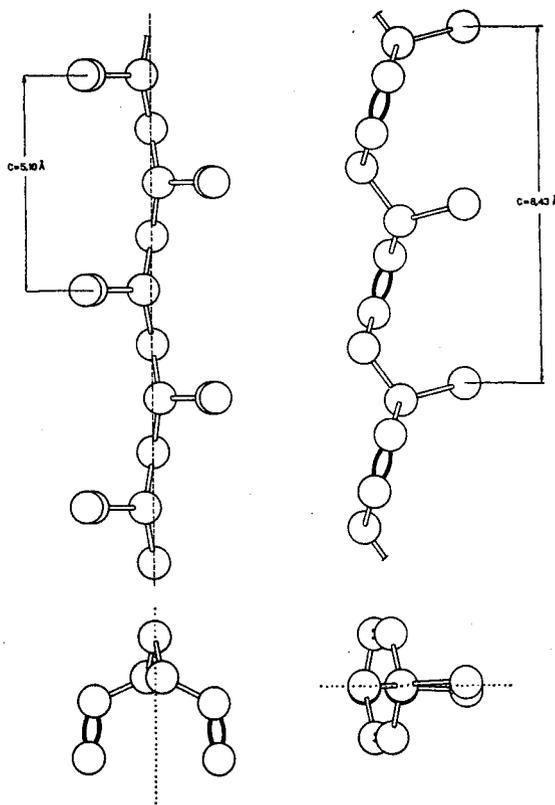


Fig. 9 - Modelli delle catene del polibutadiene 1,2 sindiotattico e del polipentadiene 1,4 *cis* sindiotattico.

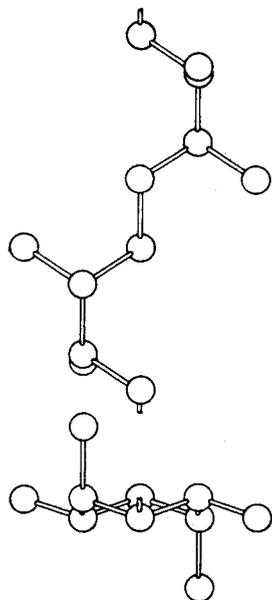


Fig. 10 - Modello di catena del copolimero alternato etilene-butene-2 avente struttura eritro-di-isotattica.

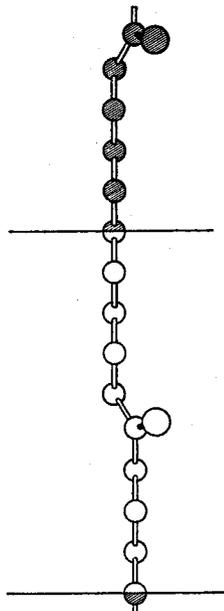


Fig. 11 - Struttura della catena del nailon 77.

bili con una ripetizione a catena, e non sono stati quindi da noi presi in considerazione nella classificazione sistematica dei possibili tipi di ripetizione in un polimero lineare cristallino <sup>(13)</sup>.

Dei vari gruppi di ripetizione considerati, non tutti sono compatibili per qualunque polimero di data struttura chimica e sterica. Così nei polimeri testa-coda, nei quali le due direzioni della catena sono intrinsecamente non equivalenti, come nelle poliammidi o nel poliisoprene, non si possono ammettere come gruppi di ripetizione che *si* e *tc* (ad esempio, in una poliammide, un piano di simmetria o un asse binario perpendicolari all'asse della catena, oppure un centro di simmetria, ripeterebbero il gruppo *NH—CO* nel gruppo *CO—NH*).

E se poi la poliammide contiene atomi di carbonio asimmetrico tutti *l*, non è più possibile nemmeno il gruppo di ripetizione *tc* e l'unico tipo di simmetria che la catena può presentare, come per la prima volta è stato riconosciuto da PAULING, è la simmetria elicoidale. Un piano di simmetria con traslazione cambierebbe infatti, contro i presupposti, un atomo *l* in un atomo *d*.

Precisata col postulato di equivalenza la simmetria che possiamo attenderci allo stato cristallino per la catena di un polimero di assegnata configurazione regolare, vediamo come è possibile prevedere la sua attuale conformazione.

Supponiamo di far variare in tutti i modi gli angoli di rotazione interna lungo la catena, con le restrizioni imposte dal principio di equivalenza, e di essere in grado di calcolare la differenza del contenuto di energia interna tra i diversi modelli risultanti, considerando la catena isolata <sup>(10, 21)</sup>. Se i minimi di energia risultano molto profondi e differenti come valore tra loro, è ragionevole assumere che le forze del campo cristallino (soprattutto se confinate alle sole forze di VAN DER WAALS)

non riescano a modificare sensibilmente le conformazioni trovate di minima energia interna.

Si può affermare in generale perciò il seguente principio della minima energia interna <sup>(9)</sup>:

« La conformazione della catena in un cristallo è molto vicina o uguale a una di quelle di minima energia interna che assumerebbe una catena isolata, sotto le restrizioni imposte dal postulato di equivalenza ».

Vediamo come questo principio lavori nel caso dei polipropilene isotattico e sindiotattico, ed esaminiamo per prime le restrizioni imposte dal postulato di equivalenza alla conformazione della catena del polipropilene (come di qualsiasi altro polimero vinilico). Nel caso del polipropilene isotattico, unità monomeriche successive hanno tutte la stessa configurazione sterica: logico attendersi (e se ne potrebbe dare una dimostrazione rigorosa) che esse abbiano nel cristallo tutte anche la stessa conformazione: il che implica, che, per la conformazione della catena allo stato cristallino, con riferimento alla fig. 12a)

$$\sigma_1 = \sigma_3 = \sigma_5 \dots$$

$$\sigma_2 = \sigma_4 = \sigma_6 \dots$$

Fissati angoli e distanze di valenza, basta dunque minimizzare la energia interna rispetto a due sole variabili  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  per trovare la più probabile conformazione del polipropilene isotattico allo stato cristallino.

Nel caso del polipropilene sindiotattico, unità monomeriche successive hanno configurazioni steriche alternatamente opposte; da un esame di tutti i gruppi di ripetizione a catena consentiti dal principio di equivalenza si vede che, se si vuole che unità monomeriche successive siano l'una all'altra geometricamente equivalenti, questo può essere effettuato in uno di due soli modi: o attraverso un piano di simmetria con traslazione, il che porta a una successione di angoli di rotazione interna del tipo  $\sigma_1, \pi, -\sigma_1, \pi, \sigma_1 \dots$  (fig. 12c), op-

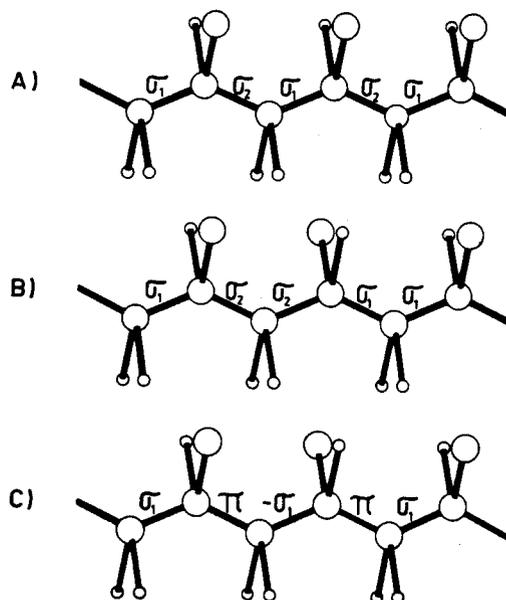


Fig. 12 - Relazione tra gli angoli di rotazione interna permesse dal postulato di equivalenza nel polipropilene isotattico (a) e nel polipropilene sindiotattico (b) e (c).

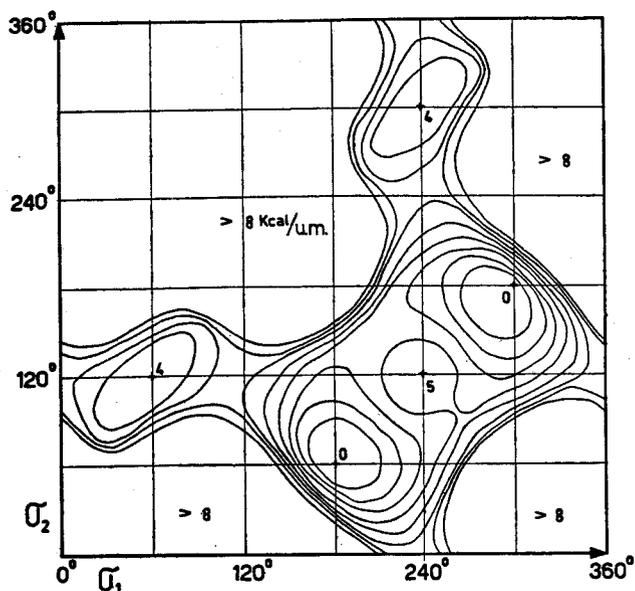


Fig. 13 - Valori dell'energia conformazionale interna in funzione degli angoli di rotazione interna per il polipropilene isotattico.

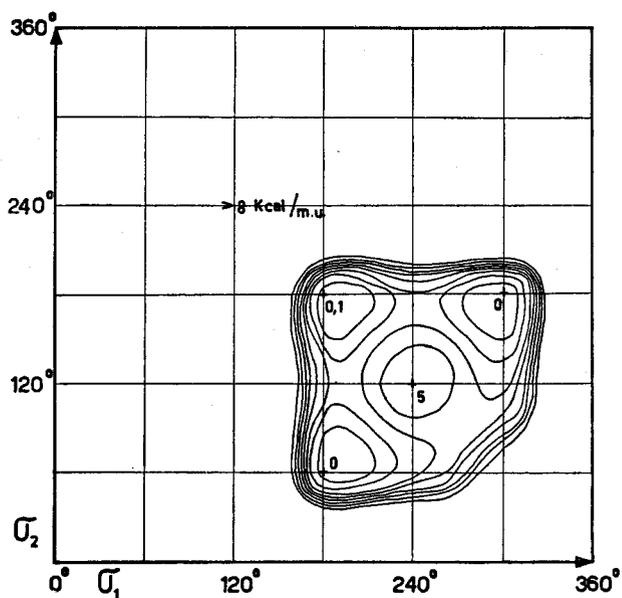


Fig. 14 - Valori dell'energia conformazionale interna in funzione degli angoli di rotazione interna per il polipropilene sindiotattico.

pure attraverso l'operazione di un asse binario perpendicolare all'asse della catena, e passante per un gruppo  $CH_2$ , il che porta a una successione di angoli di rotazione interna del tipo  $\sigma_1, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_2, \sigma_1, \sigma_1 \dots$ . Le coppie  $(\sigma_1, \sigma_1)$  e  $(\sigma_2, \sigma_2)$  sono adiacenti ciascuna allo stesso gruppo  $CH_2$  (fig. 12b). Anche nel caso della catena del polipropilene sindiotattico dunque basta minimizzare la energia interna rispetto a due sole variabili per trovarne la più probabile conformazione allo stato cristallino.

A questo punto un calcolo approssimato del contenuto di energia interna di una catena isolata, al variare degli angoli di rotazione interna permessi dal postulato di equivalenza, può essere effettuato assumendo valori noti in composti a basso peso molecolare per le barriere alla rotazione interna a legami carbonio-carbonio (che sono funzione alternativamente di  $\sigma_1$  o di  $\sigma_2$ ), e per le energie di VAN DER WAALS di repulsione tra atomi di carbonio (è i loro atomi di idrogeno) separati da 4 o più legami (che sono funzione contemporaneamente di  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$ )<sup>(26)</sup>.

Per la conformazione della catena del polipropilene isotattico si trovano due minimi nella funzione  $\sigma_1 - \sigma_2 - E$  che corrispondono rispettivamente ad una elica ternaria destra e ad una elica ternaria sinistra, esattamente eguali a quelle trovate sperimentalmente nel cristallo (fig. 13).

Per la conformazione della catena del polipropilene sindiotattico (fig. 14) si trovano tre minimi eguali corrispondenti ai valori, per coppie successive degli angoli di rotazione interna,

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= 180^\circ, \sigma_2 = 60^\circ; \\ \sigma_1 &= 300^\circ, \sigma_2 = 180^\circ; \\ \sigma_1 &= 180^\circ, \sigma_2 = 180^\circ. \end{aligned}$$

Le due prime conformazioni corrispondono a quelle sperimentalmente trovate per l'elica destra

e per l'elica sinistra del polipropilene sindiotattico, mentre la terza corrisponde alla conformazione trovata per il polibutadiene sindiotattico.

E' da notare come nel caso del polipropilene sindiotattico la conformazione della catena sia stata per primo prevista a tavolino, il che dimostra la potenza euristica dei principi su esposti, e poi sperimentalmente confermata dalle indagini roentgenografiche.

La grande profondità dei minimi fa ritenere che anche per altri polimeri isotattici e sindiotattici le conformazioni della catena non possano discostarsi molto dai minimi trovati per il polipropilene.

E' possibile caso per caso, in modo relativamente semplice, fornire ragioni qualitative per tali scostamenti.

Anche i polimeri isotattici delle aldeidi<sup>(26)</sup> e diisotattici degli alchenileteri<sup>(27)</sup> assumono conformazioni della catena estremamente simili a

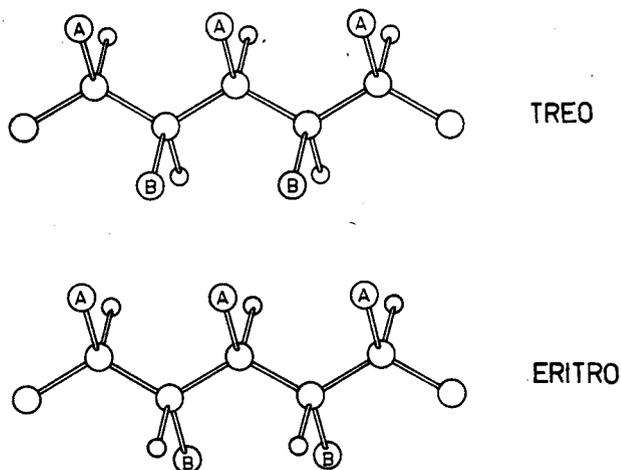


Fig. 15 - Catene di polimeri *treo*-di-isotattici ed *eritro*-di-isotattici di monomeri  $CAH = CBH$ , supposto che la catena principale sia distesa su un piano.

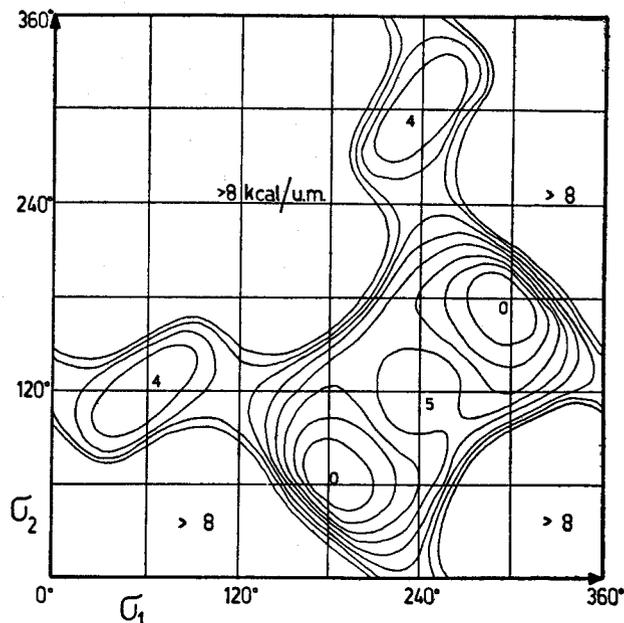


Fig. 16 a - Valore calcolato dell'energia conformazionale interna in funzione degli angoli di rotazione interna lungo la catena per un *trans*-alchenilitero. (Non si è preso in considerazione nei calcoli il gruppo alchilico laterale).

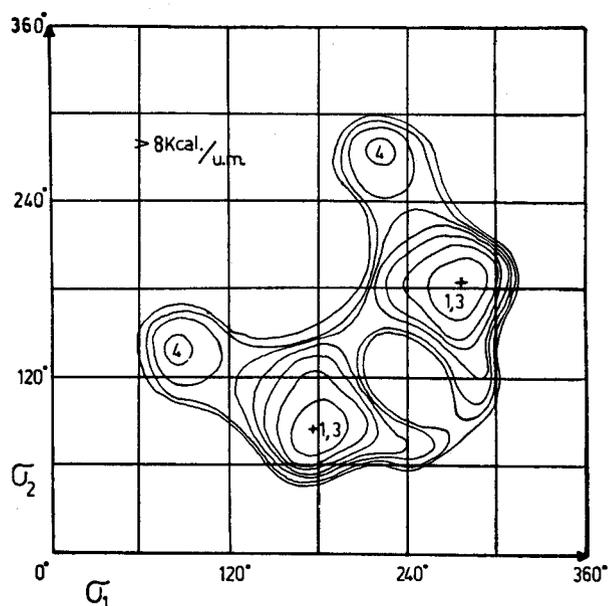


Fig. 16 b - Valore calcolato dell'energia conformazionale interna in funzione degli angoli di rotazione interna lungo la catena per un *cis*-alchenilitero. (Non si è preso in considerazione nei calcoli il gruppo alchilico laterale).

quelle da noi trovate per i polimeri vinilici isotattici.

Calcoli dettagliati del contenuto di energia interna sono stati eseguiti ad esempio per polimeri del tipo *treo*- ed *eritro*-diisotattico <sup>(28)</sup>.

La configurazione della catena per i due tipi di polimero è mostrata nella fig. 15, dove la catena è stata arbitrariamente distesa in un piano. I termini *treo*- ed *eritro*- si riferiscono alla tassaia relativa dei sostituenti A e B, precedentemente definita. La conformazione della catena, dato che il polimero è isotattico, è attesa del tipo elicoidale, ed è funzione di due soli angoli di rotazione interna,  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$ . Il calcolo del contenuto di energia interna è complicato però nei polialcheniliteri, che possono appunto presentare, quando sono cristallizzabili, le configurazioni *eritro*- e *treo*-diisotattiche, dal fatto che anche gli angoli di rotazione interni relativi al gruppo laterale sono determinanti nella definizione dei minimi di energia interna cercati.

Nelle figg. 16a e 16b è mostrato il risultato di un calcolo eseguito in funzione dei soli  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$ ; una crocetta indica le conformazioni sperimentalmente trovate, che corrispondono rispettivamente per il polimero *treo*- al polimero di un *trans*-alchenilitero (a) e per il polimero *eritro* al polimero di un *cis*-alchenilitero (b). In entrambi i casi il minimo si approfondisce ulteriormente intorno alla posizione che corrisponde al valore sperimentale degli angoli di rotazione interna quando si considerino anche le interazioni di VAN DER WAALS, funzioni di un terzo angolo di rotazione interna  $\sigma_3$  provocate dal gruppo  $CH_2$  adiacente all'ossigeno etero della catena laterale.

Nel caso dei polialcheniliteri sono stati proprio calcoli di questo tipo a consentire con sicurezza l'attribuzione della configurazione, una volta nota la conformazione della catena dalle ricerche roentgenografiche <sup>(27, 28)</sup>.

Tali risultati sono stati qualitativamente confermati in tempi successivi dall'analisi della diffrazione ottica fornita da modelli.

### Conformazione delle catene in soluzione.

Calcoli del contenuto di energia interna di una catena caratterizzata da una determinata successione di angoli di rotazione interna hanno rilevante importanza anche nello studio della lunghezza quadratica media imperturbata di un polimero stereoregolare in soluzione <sup>(29,30)</sup>.

Per il polipropilene isotattico e per il polipropilene sindiotattico — e tali risultati sono estendibili anche ad altri polimeri isotattici e sindiotattici — il modello che ne risulta è il seguente.

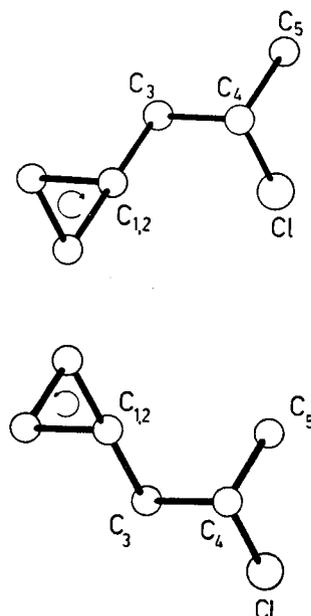


Fig. 17 - Tipi di configurazione prevedibili per un poli-4-cloro-pentene-1.

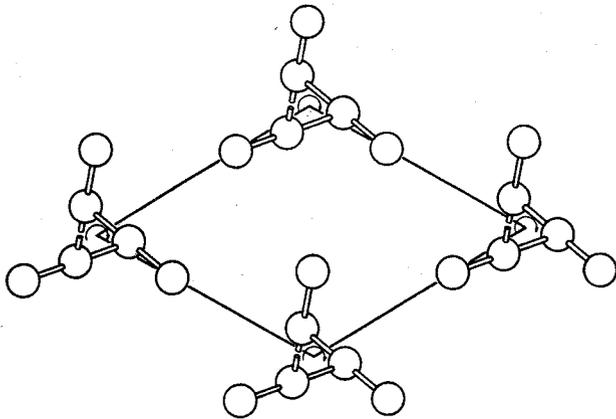


Fig. 18 - Impacchettamento delle catene nella modificazione II del polipropilene isotattico.

Ad un polimero isotattico corrisponde un modello della catena caratterizzato da una successione di piccoli tratti spiralizzati a destra con piccoli tratti spiralizzati a sinistra; la lunghezza media di tali tratti varia con la temperatura (occorre in questo caso infatti minimizzare la energia libera, non è più sufficiente minimizzare la energia interna) ed è dell'ordine di 4-8 unità monomeriche.

Ad un polimero sindiotattico corrisponde un modello della catena caratterizzato da piccoli tratti (della lunghezza media di tre unità monomeriche) tutti in conformazione *trans*, separati tra di loro da una coppia di legami «gauche».

Solo con l'introduzione di dettagliati modelli strutturali è stato possibile in questi ultimi anni introdurre nel calcolo della lunghezza quadratica media imperturbata la correlazione tra angoli di rotazione interna successivi e di apprezzarne la estrema importanza. La elevata attività ottica ad esempio di polimeri isotattici contenenti atomi di carbonio asimmetrico nella catena laterale, in vicinanza della catena principale, è certamente connessa con la stabilizzazione conformazionale della spiralizzazione di un tipo, anche in soluzione, rispetto alla spiralizzazione enantiomorfa.

Consideriamo ad esempio il caso ipotetico di un poli-2-cloro-4-pentene (figura 17). L'angolo di rotazione interna  $C_2-C_3-C_4-C_5$  tende ad essere *trans*, mentre l'angolo  $C_2-C_3-C_4-Cl$  tende ad essere «gauche». Dato che  $C_4$  è asimmetrico, verrà stabilizzato quel senso di spiralizzazione che dà la possibilità all'angolo di rotazione interna  $C_2-C_3-C_4-C_5$  di assumere una conformazione *trans* (31).

Purtroppo non è possibile proseguire nel corso

di questa conferenza sugli affascinanti argomenti cui sopra abbiamo fatto cenno; ma riteniamo che l'ascoltatore si sia potuto render conto della potenza euristica dei pochi semplici principi basilari di analisi configurazionale e conformazionale sopra illustrati.

E veniamo così alla parte di questa conferenza, che riguarda il modo di impacchettamento delle macromolecole nei cristalli.

### Modo di impacchettamento delle macromolecole nei cristalli.

Abbiamo visto, attraverso la illustrazione del principio di equivalenza e del principio della minima energia interna come sia ragionevolmente possibile prevedere la conformazione che una macromolecola di data configurazione può assumere allo stato cristallino; ci si può ora porre la domanda se, e fino a qual punto, è oggi possibile prevedere quale sarà il modo di impacchettamento delle macromolecole in un cristallo. E' evidente che le catene, in un cristallo, si avvicineranno tra di loro a distanze intermolecolari simili a quelle che si realizzano in composti a basso peso molecolare, in modo da riempire nel miglior modo possibile, ogni spazio tra di loro.

Ed è evidente che proprio nel caso macromolecolare le cose risultino semplificate dal fatto che la conformazione nota o prevedibile della catena ci fa conoscere già la struttura, almeno lungo uno dei periodi di identità del cristallo, e cioè quello corrispondente all'asse della macromolecola. Se in più, come nella maggior parte dei casi avviene, gli elementi di simmetria della catena isolata (cristallograficamente compatibili) sono mantenuti nel cristallo, se cioè atomi geometricamente (ma non a priori cristallograficamente) equivalenti di unità monomeriche differenti appartenenti a una stessa catena possono assumere posizioni equivalenti nei riguardi di corrispondenti atomi di catene vicine,

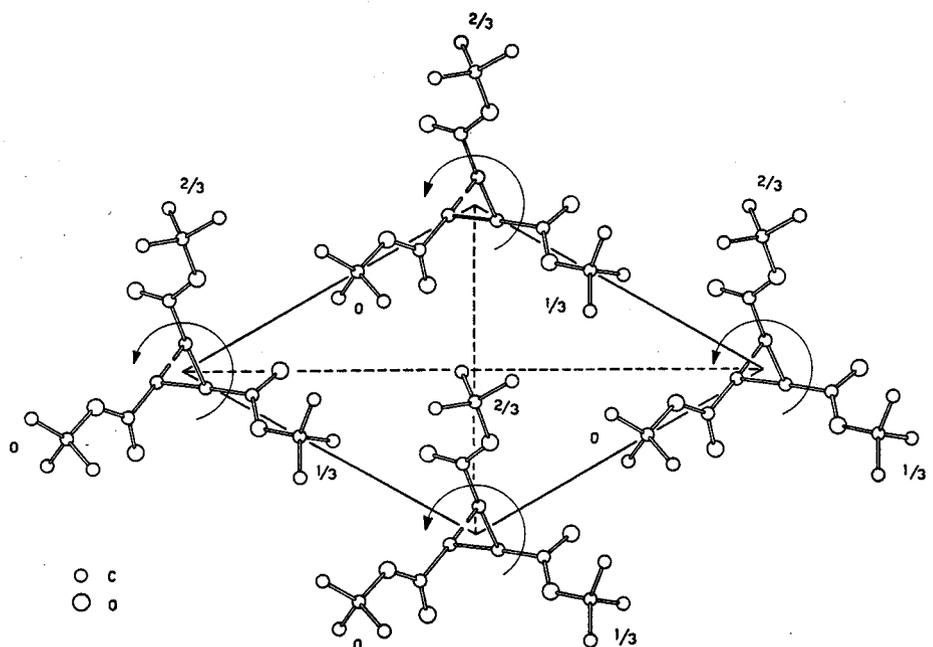


Fig. 19 - Impacchettamento delle catene nel poli-*tert*-butilacrilato isotattico.

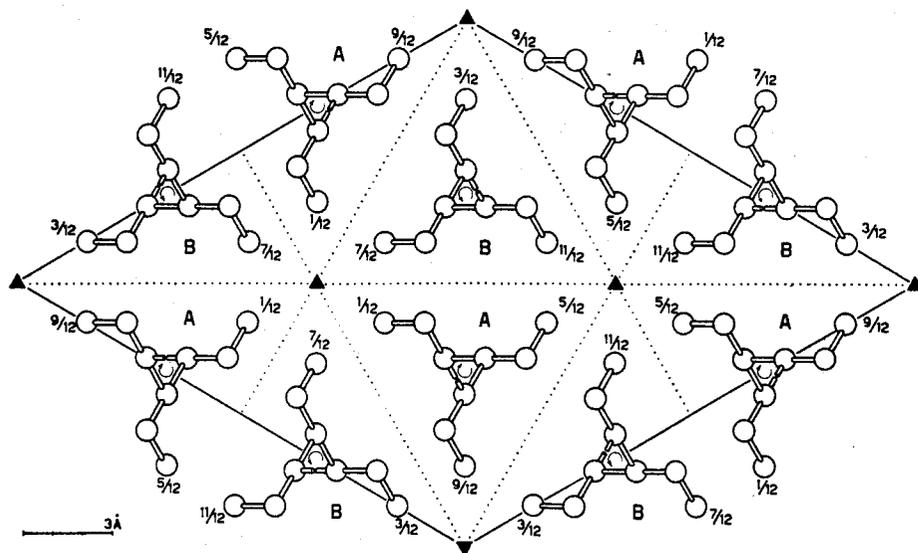


Fig. 20 - Impacchettamento di catene sinistre e destre isocline in un polimero isotattico ad elica ternaria (poli- $\alpha$ -butene).

il problema risulta semplificato in modo così estremo, che è quasi possibile prevedere a tavolino, quali saranno gruppo spaziale e dimensioni della cella elementare del reticolo cristallino risultante.

Cominceremo con l'illustrare il modo di impacchettamento di alcuni polimeri isotattici, quando la simmetria della catena è mantenuta nel reticolo. Confineremo perciò la nostra attenzione ai soli polimeri per i quali la conformazione della catena è quella di elica ternaria o quaternaria.

Il caso più semplice che si può presentare è quello di un reticolo in cui siano rappresentate macromolecole tutte isomorfe fra di loro (cioè in cui le catene siano spiralizzate tutte nello stesso senso) e in cui i gruppi laterali siano tutti rivolti nello stesso senso, rispetto all'asse di ripetizione della catena (cioè in cui le catene siano tutte isocline tra loro).

Nel caso di spirali ternarie questo tipo di reticolo porta necessariamente al gruppo spaziale  $P3_1$  (spirali destre) o  $P3_2$  (spirali sinistre).

L'unico modo ragionevole di incastro tra i gruppi laterali è quello in cui i gruppi laterali stessi si dispongano, per la parte più ingombrante, in prossimità degli assi perpendicolari all'asse ternario  $a, b, - (a + b)$ .

La figura 18 mostra a titolo di esempio la semplice geometria del reticolo della forma II del polipropilene isotattico<sup>(28)</sup>, per il quale le dimensioni della cella sono strettamente regolate: 1) dalla conformazione di spirale ternaria della catena per quanto riguarda l'asse  $c$ ; 2) dalla necessità di portare i metili a distanza di contatto di VAN DER WAALS di circa 4,2 Å, con costanti reticolari lungo gli assi  $a = b$  le più piccole possibili.

Un criterio per esaminare la stabilità di forme di questo tipo rispetto ad altre di possibile realizzazione è confinato oggi a criteri semiempirici, seppure importanti, qual'è quello del raggiungimento (coi vincoli suesposti) di un valore accettabile (e basso) del volume specifico, ma non è improbabile che più dettagliati calcoli energetici,

del tipo di quelli eseguiti per provare la stabilità conformazionale della catena, possano essere eseguiti in un prossimo futuro. Un reticolo analogo a quello della forma II del polipropilene (ottenibile in particolari condizioni di sferulizzazione nell'intorno dei 140 °C) è presentato dal poli-*terz*-butilacrilato<sup>(29)</sup> come mostra la fig. 19, dal poli-5-metilesene e dal poli-5-metilteptene. Per questi ultimi due polimeri la simmetria è però soltanto pseudo esagonale, in quanto, pur mantenendosi i suesposti criteri generali di impacchettamento di macromolecole isomorfe, sono presenti macromolecole anacline e catacline in egual misura nel reticolo.

vedenti macromolecole anacline e catacline in egual misura nel reticolo.

Vediamo ora quali tipi di reticoli si possono presentare quando nel reticolo stesso sono rappresentate macromolecole enantiomorfe tra di loro. Dobbiamo distinguere due casi, riguardanti l'orientamento relativo dei gruppi laterali di macromolecole enantiomorfe affacciantisi l'una all'altra, che può essere isocline oppure anticline. Nel primo caso, operatori possibili di simmetria per il ricopriamento di macromolecole vicine sono o un piano di simmetria o un piano di simmetria con traslazione, paralleli all'asse della catena.

E' noto che un buon riempimento dello spazio si ottiene in generale più facilmente con un piano di simmetria con traslazione, che con un piano di simmetria, specie nell'incastro di oggetti che presentano periodicamente rientri e risalti: ed è

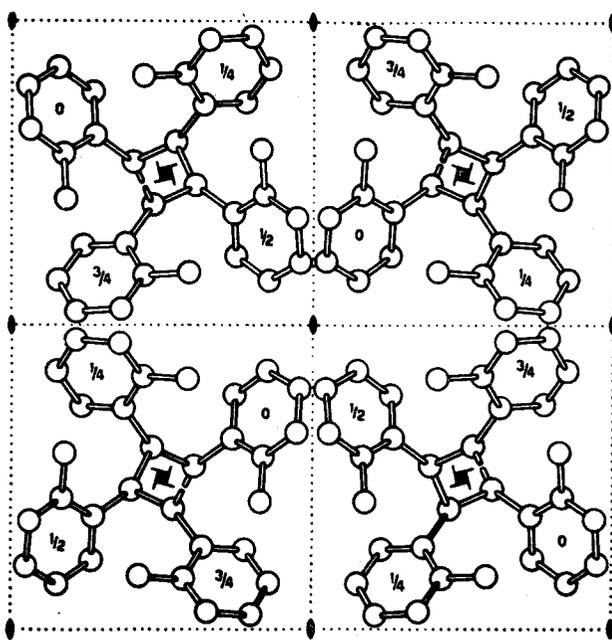


Fig. 21 - Distribuzione di catene destre e sinistre in un polimero isotattico ad elica quaternaria (poli-*o*-metilstirol).

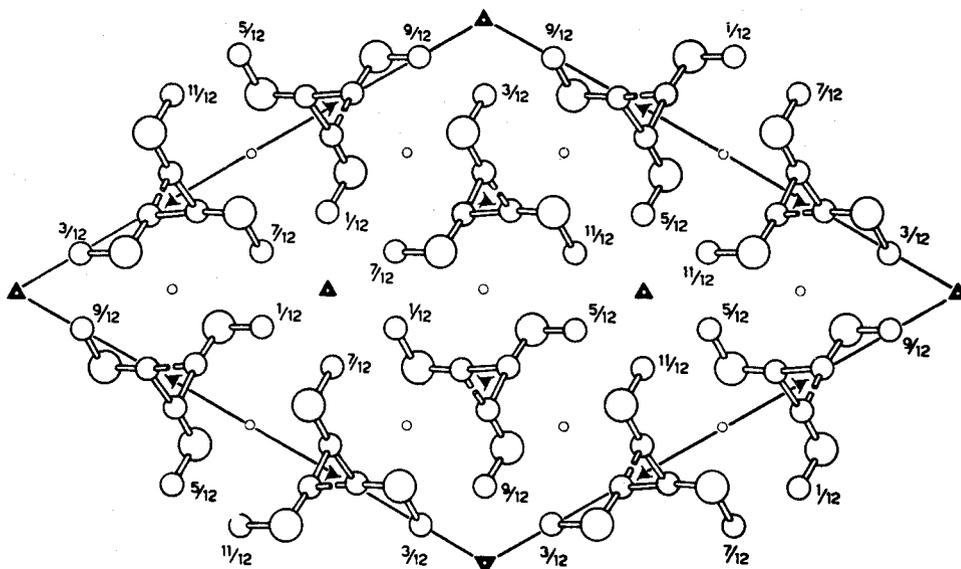


Fig. 22 - Impacchettamento delle catene nel reticolo del polivinilmetil-etero isotattico.

questo il caso delle catene spiralizzate dei polimeri <sup>(3)</sup>.

Se la elica è ternaria, ciascuna elica destra sarà circondata, per l'operazione di un piano di simmetria con traslazione, da tre eliche sinistre isocline e viceversa; il gruppo spaziale sarà lo  $R3c$  (fig. 20). Questo reticolo è presentato, per citare alcuni casi, dal polistirolo <sup>(34)</sup>, dal polibutene <sup>(35)</sup>, dal 1,2-polibutadiene <sup>(36)</sup> e dal poli-*o*-fluorostirolo <sup>(37)</sup> isotattici. Non è presentato dal polipropilene perchè darebbe luogo ad un reticolo troppo poco denso se si vogliono mantenere contatti di VAN DER WAALS tra atomi di carbonio di catene vicine nell'intorno di 4,2 Å <sup>(3)</sup>.

Se la elica è quaternaria, ciascuna spirale destra sarà circondata, per l'operazione di un piano di simmetria con traslazione, da quattro eliche sinistre isocline e viceversa; unico gruppo spaziale possibile sarà lo  $I4_1cd$  (fig. 21). Questo reticolo è presentato ad esempio dal poli-*o*-metilistirolo e dalla poli- $\alpha$ -vinilnaftalina isotattici <sup>(38)</sup>.

Nel secondo caso precedentemente considerato, in cui l'orientamento relativo dei gruppi laterali di macromolecole enantiomorfe affacciantesi l'una all'altra sia anticlino, unico operatore di simmetria che consenta il ricoprimento di macromolecole vicine è un centro di simmetria.

Di nuovo, se la spirale è ternaria, ciascuna spirale destra sarà circondata, per l'operazione di tre centri di simmetria a 120° tra di loro, da tre spirali sinistre e viceversa; le macromolecole impacchetteranno tra di loro orientate in modo da minimizzare la lunghezza delle costanti lungo gli assi perpendicolari all'asse ternario, con le migliori distanze di VAN DER WAALS possibili: il gruppo spaziale, che è quello presentato ad esempio dal polivinilmetil-etero sarà lo  $R\bar{3}$  (fig. 22).

Se la elica è quaternaria, ciascuna elica destra sarà circondata, per l'operazione di quattro centri di simmetria a 90° tra di loro, da quattro eliche sinistre e viceversa: il gruppo spaziale è lo  $I4_1/a$  ed è presentato da quasi tutte le polialdeidi isotattiche (fig. 23) <sup>(26)</sup> e dal polivinilcicloesano <sup>(38)</sup>. Nel

caso della polialdeide acetica, nota la conformazione della catena, che determina l'asse *c*, abbiamo dimostrato che la costante *a* e tutto l'impacchettamento sono rigidamente determinati dalla sola condizione che i contatti tra gruppi metilici laterali siano i più piccoli possibile, ma tutti superiori a 4,2 Å. Come si vede, nel caso dei polimeri è possibile molto spesso, meglio che nei cristalli molecolari organici di composti a basso peso molecolare, arrivare alla previsione non solo della conformazione della

molecola, ma anche del modo di impacchettamento delle macromolecole tra di loro.

La non conservazione della completa simmetria della catena, che si realizza ad esempio nel caso della forma I del polipropilene isotattico, è infatti piuttosto l'eccezione che la regola, e trova quasi sempre giustificazione nel fatto che tale conservazione non può avvenire che attraverso la formazione di un reticolo troppo poco denso.

Nel caso del polipropilene, che pure presenta una forma polimorfa esagonale (P3<sub>1</sub>) si può provare che la formazione di uno degli altri due tipi di reticolo esagonale sopra descritti, porterebbe ad un reticolo avente densità inferiore a quella della forma stabile a temperatura ambiente.

Dopo questa scorsa necessariamente rapida ai tipi di reticolo presentati dai polimeri isotattici, con simmetria dell'elica ternaria o quaternaria, sarà

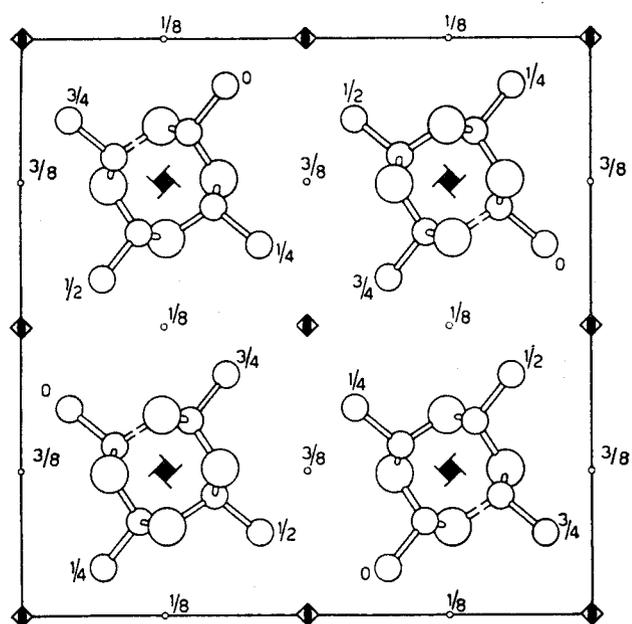


Fig. 23 - Impacchettamento delle catene nel reticolo di polialdeidi isotattiche aventi elica quaternaria (poliacetaldeide).

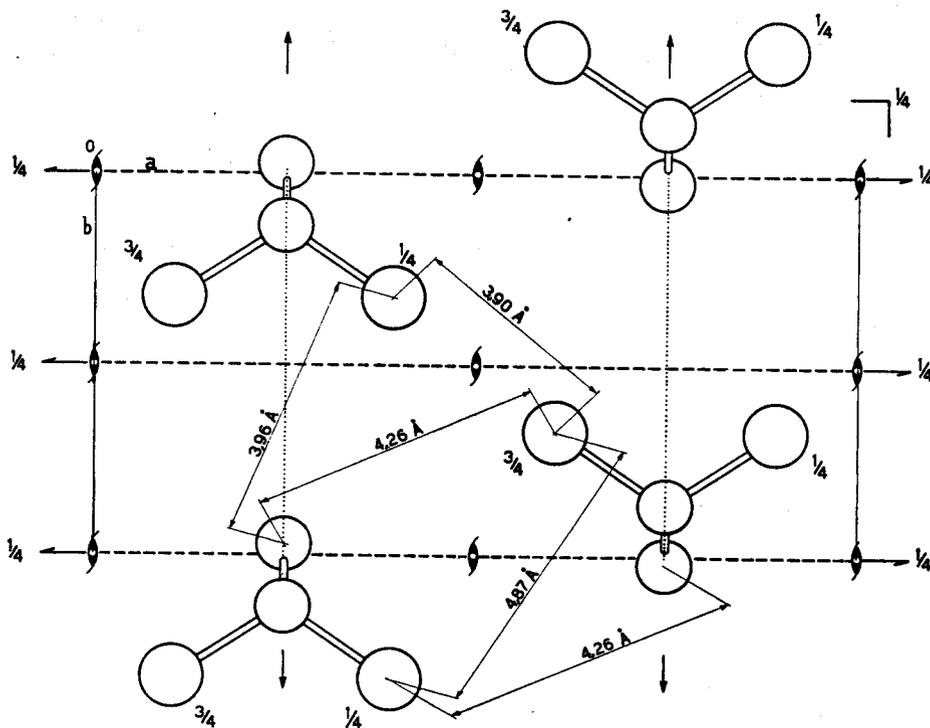


Fig. 24 - Impacchettamento delle catene del polivinilcloruro sindiotattico.

opportuno fare un rapido cenno ai polimeri che presentano altri tipi di simmetria della catena.

Se questa simmetria è compatibile con quella del reticolo cristallino, essa viene generalmente conservata, specialmente per quanto riguarda elementi di simmetria con traslazione, che sono proprio quelli che permettono, anche nel caso di molecole piccole, una buona distribuzione di rientri e risalti. Così si conserva nel reticolo l'asse binario elicogiro della catena del polimetilene mentre non si conserva il piano di simmetria parallelo all'asse della catena presente nella macromolecola isolata perchè sfavorevole ad un efficiente impacchettamento, come abbiamo precedentemente messo in rilievo in un altro caso, e precisamente a proposito dei polimeri isotattici per l'impacchettamento di macromolecole enantiomorfe isocline.

In quasi tutte le strutture note di macromolecole, che presentano una conformazione caratterizzata dalla presenza di un piano di simmetria con traslazione, questo elemento di simmetria si conserva nel reticolo cristallino. Così avviene per il polibutadiene 1,4 *cis* (17) per il cloridrato della gomma naturale (49), per il polibutadiene 1,2 sindiotattico (7) per il polivinilcloruro (18) mentre fa eccezione il polipentadiene 1,4 *cis* sindiotattico (9). In alcuni casi precedentemente esposti viene conservata la completa simmetria della catena nel reticolo cristallino: così nel polibutadiene 1,4 *cis* si conservano nel reticolo gli assi binari perpendicolari all'asse della catena e passanti per il doppio legame e i centri di simmetria sistemati sul legame  $CH_2-CH_2$ ; nel polivinilcloruro (fig. 24) si conservano gli assi binari passanti per il  $CH_2$  e i piani di simmetria perpendicolari all'asse della catena; in queste condizioni vincolanti la geometria del reticolo finisce col dipendere da un solo

parametro, caratterizzante il modo di impacchettamento (parallelo o antiparallelo) di strati di molecole a contatto di VAN DER WAALS lungo il piano di simmetria con traslazione.

E quando tali strati possono impacchettare indifferentemente in modo parallelo o antiparallelo, c'è la possibilità di formazione di disordine statistico, come avviene nel caso della gomma naturale (figura 25) (17).

Dopo aver discusso il modo di impacchettamento di macromolecole che presentano una conformazione dei due tipi fondamentali più frequenti, quella di elica semplice e quella con piano di simmetria con traslazione, resterebbe da discutere il modo di impacchettamento di macromolecole che presen-

tano gli altri tre tipi di conformazione, con piano di simmetria perpendicolare all'asse della catena, con centro di simmetria, ed elica con assi binari perpendicolari all'asse della catena.

Per il primo tipo ricordiamo il nailon 77 (20) che conserva il piano di simmetria posseduto dalla catena nel reticolo; per il secondo, il nailon 66 (41) e il polietilentereftalato, il copolimero alternato etilene-butene-2 (19) che pure conservano il centro di simmetria nel reticolo; per il terzo, il polipropilene sindiotattico (15) e la II forma cristallina della poliformaldeide recentemente studiata da CARAZ-

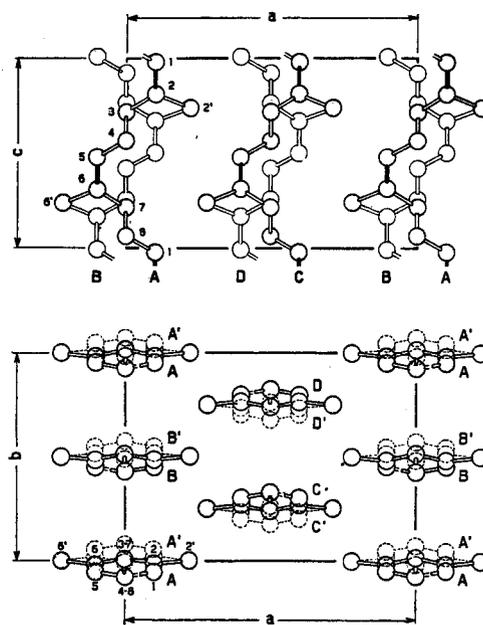


Fig. 25 - Disordine statistico nell'impacchettamento delle catene del poliisoprene 1,4 *cis* (gomma naturale).

ZOLO (42) che conservano la completa simmetria  $2_122$ .

E' naturalmente facile spiegare in questo modo perchè il nailon 77 cristallizzi in un reticolo monoclinico, il nailon 66 in un reticolo triclino, e il polipropilene sindiotattico in un reticolo rombico. Ed anche in questi casi la geometria del reticolo appare semplice funzione di condizioni di VAN DER WAALS.

L'ambizione sarebbe di riuscire a prevedere in ogni caso e perchè si debba presentare un certo tipo di conformazione macromolecolare e un certo tipo di reticolo cristallino. Gli aspetti generali di questo affascinante problema, ancorchè appena sgrossati, cominciano ad apparire, alla nostra portata, almeno nei loro aspetti più semplici.

Lo scopo attuale della ricerca nel campo della strutturistica dei polimeri è quello di fornire un sempre maggior numero di strutture risolte al teorico, che interpreti i dati risultanti; e quello che forse è ancora prematuro fare per i cristalli molecolari di composti organici a basso peso molecolare — la previsione stocastica della conformazione e modo di impacchettamento delle molecole, in modo analogo a quanto è stato sistematicamente fatto per i cristalli a reticolo ionico — sarà forse possibile fare proprio per i cristalli di composti organici di natura macromolecolare.

### Relazioni tra struttura e proprietà fisiche e tecnologiche dei polimeri.

Discuteremo ora l'importanza della stereoregolarità e della cristallinità sulle proprietà fisiche e sulle possibilità tecnologiche di impiego degli alti polimeri lineari. Un polimero che possiede regolarità di struttura chimica e sterica non sempre è cristallino (43).

La presenza di gruppi laterali di notevoli dimensioni e di particolare forma può in alcuni casi impedire, anche solo per ragioni cinetiche, un impacchettamento regolare delle catene in un reticolo compatto.

Conosciamo alcuni esempi di polimeri stereoregolari che non si è riusciti a cristallizzare: ad esempio il poli-*p*-clorostirolo (44) a differenza del poli-*p*-fluorostirolo non cristallizza sebbene sia stereoregolare, come dimostra il fatto che per idrogenazione e dealogenazione fornisce un prodotto cristallino identico al polivinilcicloesano isotattico. Il polibenzofurano (45) ottenuto con certi catalizzatori otticamente attivi risulta otticamente attivo pur essendo assenti gruppi terminali otticamente attivi provenienti dal catalizzatore. Ciò dimostra che è stereoregolare (probabilmente ditattico) sebbene non si sia riusciti a cristallizzarlo, forse a causa degli impedimenti sterici notevoli che si oppongono alla rotazione attorno ai legami C—C della catena principale.

La cristallinità, entro un certo intervallo di temperatura, influisce in modo notevole sugli impieghi tecnici degli alti polimeri e può determinare l'applicabilità di essi per certi impieghi pregiati, impossibili per polimeri di eguale composizione chimica ed uguale peso molecolare, ma amorfi.

Ciò appare in modo evidente nel confronto dei

TABELLA 1

Temperatura di fusione del polietilene lineare e di alcune poli- $\alpha$ -olefine isotattiche.

Polimero	Punto di fusione °C
Polietilene (lineare)	125 - 137
Polipropilene isotattico (monoclinico)	170 - 176
Poli- $\alpha$ -butene isotattico (modificazione 1)	130 - 140
Poli-4-metilpentene-1 isotattico	240 - 250
Polistirolo isotattico	230 - 240

polimeri lineari testa-coda atattici, isotattici e a stereoblocchi delle alfa-olefine.

Le poli-alfa-olefine isotattiche presentano temperature di fusione in generale elevate, come risulta dalla tabella 1, mentre quelle atattiche, a causa della loro struttura sempre amorfa, sono, a temperatura superiore a quella di transizione di 2° ordine, degli elastomeri se il peso molecolare è sufficientemente alto, o dei liquidi viscosi se oligomeri.

I polimeri isotattici (ed anche quelli sindiotattici) del propilene sono dei materiali termoplastici: a temperature superiori a quella di fusione (170-178°C per quello isotattico) possono essere stampati o estrusi o iniettati. Per raffreddamento cristallizzano e mantengono la forma loro imposta nel processo di stampaggio o iniezione (46).

La temperatura di fusione e la cristallinità massima ottenibile dipendono dalla loro purezza sterica.

A titolo di esempio, nella tabella 2 sono indicate la temperatura di fusione e la cristallinità di polimeri a stereoblocchi del propilene, separati in base alla loro solubilità in solventi diversi. Quando la lunghezza dei singoli segmenti isotattici si riduce al disotto di un certo limite (20-30 Å) la cristallinità scompare e il polimero assume proprietà molto simili a quelle di un polimero atattico, anche se è costituito da blocchi isotattici molto corti.

La cristallinità effettiva, considerata come rapporto tra peso di sostanza cristallina rispetto al peso totale del campione, può variare moltissimo in

TABELLA 2

Proprietà di alcuni polimeri a stereoblocchi del propilene aventi lunghezze crescenti di tratti di catena stereoregolari di tipo isotattico.

Solvente impiegato per l'estrazione	Cristallinità %	Punto di fusione °C
Pentano	27	110
Esano	36	127
Eptano	52	159
2-Etilsesano	62	170
Ottano	64	174
Residuo all'ottano	66	175

dipendenza oltre che del grado di stereoregolarità anche dei trattamenti termici e meccanici subiti dal campione. Sulla velocità di cristallizzazione, che condiziona la cristallinità ottenibile da un campione che ha subito determinati trattamenti termici, hanno influenza la mobilità della catena del polimero e gli ingombri sterici dei gruppi laterali, come è dimostrato da misure del tempo di semi-cristallizzazione presentato dal polietilene e dal polipropilene che cristallizzano rapidamente rispetto ad esempio al polistirolo che cristallizza molto lentamente. Naturalmente la velocità di cristallizzazione diminuisce con l'aumentare del peso molecolare. Una velocità di cristallizzazione troppo bassa può impedire l'impiego dei normali metodi di formatura usati per le materie plastiche. Un oggetto di polistirolo isotattico formato per iniezione con la rapidità con la quale si inietta il polietilene o il polipropilene risulta amorfo e se viene successivamente impiegato a temperature superiori a quella di transizione del II ordine (circa 90°C) si distorce a causa della contrazione di volume che accompagna la cristallizzazione.

Ciò ha rallentato le applicazioni pratiche del polistirolo isotattico, che pur presenta allo stato cristallino notevole interesse, in particolare per usi elettrici, a causa sia della sua elevata temperatura di fusione che delle sue proprietà dielettriche. Solo se si rinuncia alle alte velocità di formatura usate per le materie termoplastiche e si mantiene il polistirolo stampato nella forma stessa per un lungo tempo ad una temperatura di circa 50°C inferiore a quella di fusione, si riesce ad ottenere un polimero cristallino che non presenta gli inconvenienti sopra indicati. Per ottenere ciò occorrono tempi di stampaggio dell'ordine di grandezza di quelli usati per le resine termoindurenti.

Oltre alla cristallinità presenta notevole importanza l'orientamento dei cristalli e quello delle macromolecole singole causati in generale dalle deformazioni meccaniche. Un campione per esempio di polipropilene cristallino disorientato presenta un diagramma sforzo-allungamento indicato nella figura 26. A causa dell'elevato modulo iniziale si ha un primo tratto di curva molto inclinato corrispondente ad una deformazione puramente elastica e reversibile del campione. Raggiunto il ca-

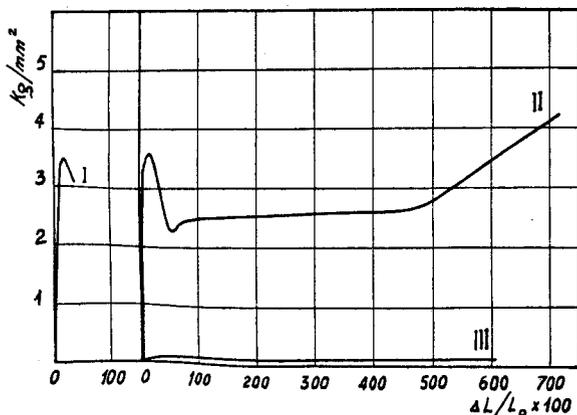


Fig. 26 - Diagramma sforzo-allungamento di un polipropilene isotattico cristallino, non orientato inizialmente, a basso peso molecolare (curva I), a peso molecolare elevato (curva II), e di un polipropilene atattico (curva III).

rico di snervamento (yield point) si osserva per lo più un forte allungamento irreversibile accompagnato da una diminuzione dello sforzo (quando si operi a velocità di deformazione costante). Per ulteriori forti allungamenti si osserva un leggero aumento dello sforzo sino a che si raggiunga il carico di rottura che è per lo più leggermente superiore (ma in qualche caso può essere anche inferiore) al carico di snervamento. La parte della curva in cui l'allungamento è accompagnato da una deformazione permanente, corrisponde ad un orientamento dei cristalli accompagnato da uno scorrimento viscoso delle parti non cristalline. Successivamente si ha un orientamento delle macromolecole nella direzione di stiro, accompagnato, se si opera a temperatura molto lontana da quella di fusione, da una riduzione della cristallinità.

Se lo stiro viene effettuato a temperatura più alta o se il materiale viene scaldato sotto tensione, ha luogo una ricristallizzazione con formazione di cristalli aventi l'asse corrispondente alla lunghezza della catena parallelo alla direzione di stiro.

Se il campione stirato viene invece ricotto senza mantenerlo sotto tensione ha luogo una contrazione dello stesso accompagnata da disorientamento delle catene e dei cristalli rispetto alla direzione di stiro.

Se il materiale nel subire il trattamento indicato nella figura 26 viene allungato sino a valori di poco inferiori a quello di rottura e poi viene tolto lo sforzo, esso nel caso che si tratti di un materiale molto cristallino subisce una contrazione elastica relativamente piccola (10-20%) rispetto alla lunghezza massima raggiunta. Tale decorso reversibile è tipico di un materiale solido che presenta un alto modulo elastico e non presenta snervamento nell'intervallo considerato. Elevando la temperatura il carico di rottura si riduce poichè ha luogo un maggiore scorrimento viscoso che rende irreversibile il diagramma sforzo-allungamento del materiale prestirato. L'orientamento provoca un aumento di resistenza ben rilevabile nei film preparati per estrusione e successivo stiro. Tali film presentano una alta resistenza nella direzione dello stiro ed una facile sfaldabilità nella direzione ad esso perpendicolare. Tecniche diverse (tra cui ben nota è quella del soffiamento) sono usate per ottenere un orientamento bidimensionale planare in modo da ottenere film che presentano buone caratteristiche meccaniche in tutte le direzioni.

Questi comportamenti sono di importanza determinante per la tecnologia dei polimeri cristallini. E' da tener presente che le massime tenacità si osservano nelle fibre orientate e cristalline (47). Ciò si verifica anche per i polimeri naturali quali la cellulosa. Le massime tenacità sono presentate dal cotone e dal ramié che vengono già prodotti in natura in forma altamente orientata ed altamente cristallina. Le fibre invece ottenute semplicemente per dissoluzione della cellulosa e successiva trafila e coagulazione presentano una cristallinità minore, minore densità e notevolmente minori carichi di rottura (tabelle 3 e 4) dovuti al fatto che i processi normali di filatura non consentono alle catene disorientate presenti nella soluzione di cellulosa di assumere un perfetto orientamento ed

TABELLA 3

Densità di alcune fibre naturali e sintetiche.

Fibra	Densità
Saran (polivinilidencloruro)	1,72
Cotone	1,50 - 1,55
Canapa, iuta, lino	1,48 - 1,50
Seta greggia	1,33 - 1,34
Lana	1,30 - 1,32
Terilene, terital, dacron	1,38 - 1,39
Movil (cloruro di polivinile)	1,35 - 1,38
Nailon	1,14
Polipropilene (monoclinico)	0,90 - 0,92
Polipropilene (smettico)	0,85 - 0,88

una elevata cristallinità. Una ricristallizzazione successiva è impossibile perchè la temperatura di transizione di 2° ordine è superiore a quella di decomposizione. Nel caso dei polimeri sintetici, i metodi di filatura dipendono anche dalla temperatura di transizione del II ordine poichè al di sotto di questa non ha luogo in generale uno scorrimento plastico e non ha luogo la cristallizzazione. La facilità di filatura del polipropilene isotattico è dovuta alla temperatura di fusione (170-177 °C) che consente di filare il materiale fuso senza sua decomposizione, ed al fatto che la temperatura di transizione del II ordine è inferiore alla temperatura ambiente. Il materiale estruso può essere stirato in un largo intervallo di temperatura ed esso viene cristallizzato per lo più a temperatura di poco superiore a 100 °C alla quale la velocità di cristallizzazione è molto elevata.

Questa è una delle ragioni principali, oltre al suo basso costo, che consente la produzione industriale del polipropilene, come fibra. Altri polimeri isotattici presentano temperature di fusione superiori al polipropilene tra i quali il polistirolo (punto di fusione 240 °C), e si potrebbe pensare che la sua maggiore resistenza a temperature elevate ne rendesse interessante l'impiego come fi-

TABELLA 4

Proprietà fisiche di alcune fibre naturali e sintetiche.

	Cristallinità %	Tenacità g/denaro	Allungamento elastico %
<i>Fibre sintetiche</i>			
Polipropilene isotattico	70 - 85	6 - 8	—
Polipropilene isotattico tecnico	55 - 75	4,5 - 8	15 - 30
Nailon	55 - 75	4 - 9,2	16 - 42
Polietilene lineare (bassa pressione)	65 - 85	3,5 - 6	10 - 20
Polietilene (alta pressione)	40 - 50	1 - 2,5	20 - 80
Polivinilcloruro	< 10	2,5 - 3,2	12 - 20
<i>Fibre cellulosiche</i>			
Ramiè	69 - 71	6	3 - 5
Cotone	69 - 70	3 - 5	3 - 7
Raion viscosa	37 - 40	1,2 - 5	8 - 30

bra. Invece la bassa cristallinità (inferiore a 50%), l'elevata temperatura di transizione del II ordine e la bassa velocità di cristallizzazione ne rendono difficile l'impiego per la produzione di fibre ad alta tenacità.

Quando un polimero isotattico cristallizzabile risulta solo parzialmente cristallino le parti amorphe si comportano in modo analogo a un polimero atattico e presentano la stessa temperatura di transizione di II ordine (o leggermente superiore per le tensioni interne prodotte dalle parti cristalline sulle catene). Tali parti amorphe risultano vetrose al di sotto della temperatura di transizione (che per il polistirolo isotattico è di circa 90 °C) ed impartiscono fragilità ai manufatti. Si incontrano molte difficoltà infatti ad ottenere fibre di polistirolo aventi tenacità superiori a 1 g/den mentre per i polipropilene a medio peso molecolare si hanno tenacità di 5-7 g/denaro e per quelli a peso molecolare altissimo anche superiori ai 10

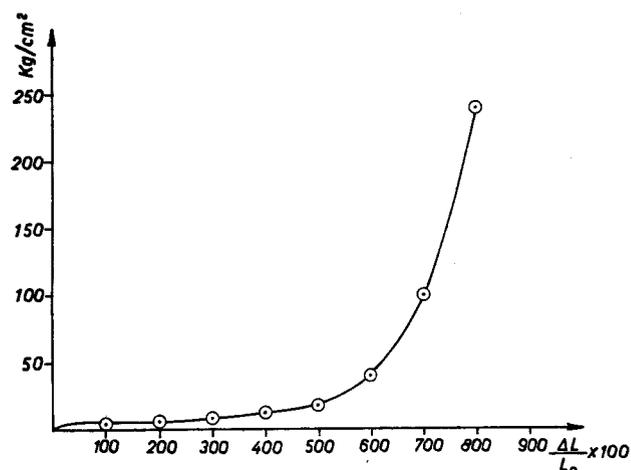


Fig. 27 - Curva sforzo-allungamento di un polibutadiene 1,4 cis.

g/denaro<sup>(48)</sup>. In generale la rottura avviene in seguito a scorrimento viscoso del materiale sollecitato. Nel caso che fosse possibile ottenere una fibra costituita da catene paraffiniche lineari di lunghezza infinita perfettamente orientate e cristalline il carico di rottura salirebbe a valori di alcune decine di volte superiori a quelli di materiali noti più resistenti.

Un altro campo in cui l'orientamento e la cristallinità presentano enorme importanza è quello degli elastomeri. Gli elastomeri differiscono dai materiali cristallini o vetrosi per il bassissimo modulo elastico iniziale e per l'allungamento elastico che può raggiungere valori di diverse volte la lunghezza iniziale del materiale indeformato (fig. 27). In essi gli scorrimenti viscosi sono impediti per effetto di ponti che legano le diverse catene polimeriche e che si formano nella vulcanizzazione. Oltre all'allungamento elastico e alla sua reversibilità presentano importanza notevole le proprietà dinamiche, ossia il modo con cui viene restituita reversibilmente l'energia assorbita nella deformazione. Elevate rese elastiche sono fornite da catene molto flessibili per le quali la

rotazione attorno ai legami della catena principale possono aver luogo superando basse barriere di potenziale. In generale ai bassi moduli elastici iniziali corrispondono bassi carichi di rottura che non possono essere aumentati, aumentando la reticolazione, se non riducendo gli allungamenti elastici ed aumentando i moduli elastici. Solo nel caso in cui la regolarità di struttura delle singole catene polimeriche e la parallelizzazione delle catene stesse favoriscono la cristallizzazione, quest'ultima può avere luogo sotto sforzo anche a temperature di qualche decina di gradi superiori a quella di fusione del polimero indeformato, cioè un materiale elastomerico che è necessariamente amorfo alla temperatura di impiego, può cristallizzare alla stessa temperatura sotto stiro. Ciò si verifica per la gomma naturale malgrado la grande difficoltà con cui cristallizza allo stato non teso. La temperatura di fusione della gomma naturale corrisponde a circa 30 °C, e questa temperatura si abbassa notevolmente per i prodotti fortemente vulcanizzati. Essa cristallizza però facilmente anche a temperatura superiore alla ambiente se subisce una deformazione del 300-400% rispetto alla lunghezza iniziale, simulando l'effetto di una vulcanizzazione supplementare in quanto impedisce lo scorrimento viscoso delle singole catene e provoca perciò l'aumento del modulo elastico e del carico di rottura. Tali concetti sono estensibili ai nuovi elastomeri sintetici prodotti per polimerizzazione stereospecifica.

La gomma sintetica *Coral*, ottenuta per polimerizzazione dell'isoprene con litio alchili, presenta la stessa struttura della gomma naturale (concatenamento 1,4 *cis*) ma presenta una regolarità di struttura alquanto inferiore perchè contiene circa il 90% di unità *cis* mentre la gomma naturale ne contiene il 97-98%. A tale minore purezza sterica corrisponde una minore cristallinità e una più bassa temperatura di fusione. Essa presenta, come la gomma naturale, bassi moduli elastici iniziali, e si ha un forte aumento di modulo elastico per cristallizzazione soltanto per allungamenti superiori all'800% e quindi al di fuori dei campi di impiego pratico di tali materiali (<sup>49</sup>).

La purezza sterica presenta un altissimo interesse nel caso del polibutadiene a concatenamento 1,4 *cis*, che nei nostri laboratori è stato preparato con catalizzatori solubili a base di cobalto con una purezza superiore al 98%. Esso presenta una temperatura di fusione di circa 2 °C allo stato indeformato ed una mobilità di catena paragonabile a quella della gomma naturale.

Il prodotto stericamente puro presenta ottime proprietà elastiche e dinamiche ed alti carichi di rottura poichè cristallizza sotto stiro nello stato vulcanizzato per allungamenti superiori al 300-400% (<sup>50</sup>). Nel caso in cui la purezza sterica è minore, possono presentarsi effetti diversi a seconda di come le impurezze (unità 1,4 *trans* e 1,2) sono distribuite nella catena. Se esse sono concentrate in una certa zona, ad esempio ad una estremità di ogni singola catena, la temperatura di fusione risulta poco modificata e così le proprietà elastiche e dinamiche. Nel caso invece in cui esse sono distribuite

a caso lungo la catena si ha un abbassamento della temperatura di fusione calcolabile approssimativamente con la formula di FLORY.

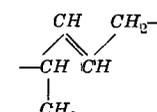
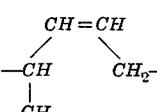
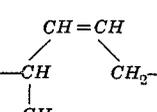
Per esempio, un polibutadiene 1,4 *cis* ottenuto con catalizzatori a base di tetraioduro di titanio presenta temperatura di fusione di circa -10 °C e carichi di rottura molto inferiori a quelli dei polibutadieni ottenuti con catalizzatori a base di Co (<sup>51</sup>). Ciò è dovuto non soltanto alla minore purezza sterica ma anche alla diversa distribuzione di tali impurezze.

Il polibutadiene a concatenamento 1,4 *cis* presenta qualche proprietà (ad esempio resistenza alla lacerazione) inferiore a quelle della gomma naturale e di altri polimeri di diolefine aventi gruppi laterali. Un notevole interesse presenta perciò la produzione di gomme a partire da pentadieni diversi dall'isoprene e di copolimeri butadiene-pentadiene.

Sono da tener presente i complessi fenomeni di stereoisomeria dei polimeri di diolefine sostituite;

TABELLA 5

Proprietà di alcuni polimeri dell'1,3 pentadiene aventi diversa struttura ditattica.

Polimero	Simmetria della catena	Periodo di identità A	Punto di fusione °C	
Polipentadiene 1,4 <i>trans</i> isotattico		t	4,85	96
Polipentadiene 1,4 <i>cis</i> isotattico		s(2)1	8,10	~ 44
Polipentadiene 1,4 <i>cis</i> sindiotattico		tc	8,50	37-53 (*)

(\*) A seconda della purezza sterica del polimero.

l'1-metil-butadiene può fornire numerosi polimeri isomeri a seconda della configurazione del doppio legame e della regolarità di configurazioni steriche degli atomi di carbonio terziari.

Tra questi evidentemente il polimero isotattico a configurazione 1,4 *cis* è quello che più si avvicina alle proprietà della gomma naturale (<sup>52</sup>).

La copolimerizzazione con butadiene avviene particolarmente bene quando si preparano dei polimeri a struttura 1,4 *trans*, come viene riferito dettagliatamente in un'altra comunicazione. Si osserva in questo caso un fenomeno di isomorfismo di unità monomeriche. Qualora si consideri la modificazione 2 del polibutadiene, la temperatura di fusione dei copolimeri è intermedia a quella degli omopolimeri

puri; è perciò troppo alta per una applicazione normale nel campo delle gomme che debbono avere, come la gomma naturale, un basso modulo iniziale. Potrebbe avere interesse soltanto per la fabbricazione di gomme dure in sostituzione della guttaperca (per es. nella fabbricazione delle pale da golf).

Nel caso che le unità pentadieniche copolimerizzate siano a parziale concatenamento 1,2, si ha invece un notevole abbassamento del punto di fusione rispetto a quello del polibutadiene 1,4 *trans* stericamente puro a causa dell'impossibilità di sostituzione isomorfa di tali unità nella catena polibutadienica 1,4 *trans* e della bassissima entalpia di fusione del polibutadiene 1,4 *trans* stesso. Le unità pentadieniche a concatenamento 1,4 *trans* sono invece capaci di sostituire isomorfamente unità 1,4 *trans* del polibutadiene nella forma 2 di tale polimero, a causa della bassa densità e del tipo di disordine già presente nel reticolo di tale modificazione (corrispondente a una successione di unità anticline) e provocano perciò soltanto un abbassamento del punto di transizione tra modificazione 1 e 2 del polibutadiene.

L'abbassamento del punto di fusione del polibutadiene, provocato dalla copolimerizzazione con unità 1,2 del pentadiene (dell'ordine di 100°C per un copolimero 80-20), rende possibile l'impiego di tali prodotti come gomme, con la possibilità di variare versatilmente le proprietà in funzione del tipo di impiego (53).

Pensiamo che gli esempi su riportati siano sufficienti per dimostrare l'importanza della stereoregolarità e della cristallinità nel campo macromolecolare, anche applicativo, sia per l'impiego dei polimeri come materie plastiche che per quelli dei film, delle fibre e degli elastomeri.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico,  
Centro nazionale di Chimica delle Macromolecole  
del CNR - Sez. 1<sup>a</sup>. Milano.

Istituto di Chimica generale dell'Università, Centro  
Nazionale di Chimica delle Macromolecole del  
CNR - Sez. 7<sup>a</sup>. Napoli.

G. NATTA, P. CORRADINI

### BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Brev. ital.* n. 535.712 (8.VI.1954).
- G. NATTA, *Atti Acc. Naz. Lincei Memorie* (8) 4, 61 (1955).
- G. NATTA, *J. Polym. Sci.* 16, 143 (1955).
- G. NATTA, I. PASQUON, P. CORRADINI, M. PERALDO, M. PEGORARO, A. ZAMBELLI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 28, 539 (1960).
- (2) G. NATTA, *Angew. Chemie* 68, 393 (1956); *Chimica e Industria* 38, 751 (1956); *Experimentia Suppl.* VII 21 (1957); *Makromol. Chemie*, 35, 93 (1960); *Pure and Applied Chem.* 4, 363 (1962).
- (3) G. NATTA, P. CORRADINI, *Suppl. Nuovo Cimento* (10) 15, 9 (1960).
- (4) P. J. FLORY «Principles of Polymer Chemistry». Cornell, Univ. Press, 1953, p. 106 e 217.
- (5) *Ibid.*, p. 238.
- (6) G. NATTA, P. CORRADINI, M. FARINA, M. PERALDO, G. BRESSAN, P. GANIS, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 28, 442 (1960).
- G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 25, 424 (1958).
- (7) G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI, G. MORAGLIO, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1708 (1955).
- G. NATTA, P. CORRADINI, *J. Polym. Sci.* 20, 251 (1956).
- (8) G. NATTA, P. CORRADINI, G. DALL'ASTA, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 20, 408 (1956).
- (9) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, G. ZANINI, F. CIAMPELLI, *J. Polym. Sci.* 51, 463 (1961).
- G. NATTA, L. PORRI, A. CARONARO, F. CIAMPELLI, G. ALLEGRA, *Makromol. Chemie* 51, 229 (1962).
- G. NATTA, L. PORRI, G. F. STOPPA, G. ALLEGRA, F. CIAMPELLI, *J. Polym. Sci.*, in corso di pubblicazione.
- (10) G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, *J. Polym. Sci.* 58, 1191 (1962).
- G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, *Rend. Acc. Naz. Lincei*, in corso di pubblicazione.
- (11) P. CORRADINI, lezione tenuta al Corso estivo di Varenna, settembre 1961.
- (12) L. PAULING, R. B. COREY, *Nature* 171, 59 (1953).
- (13) P. CORRADINI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 28, 632 (1960).
- (14) G. NATTA, P. CORRADINI, *Suppl. Nuovo Cimento* 15 (10) 40 (1960).
- (15) G. NATTA, I. PASQUON, P. CORRADINI, M. PERALDO, M. PEGORARO, A. ZAMBELLI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 28, 539 (1960).
- (16) G. NATTA, L. PORRI, A. CARONARO, F. CIAMPELLI, G. ALLEGRA, *Makromol. Chemie* 51, 229 (1962).
- (17) G. NATTA, P. CORRADINI, *Angew. Chem.* 68, 615 (1956).
- G. NATTA, P. CORRADINI, *Nuovo Cimento Suppl.* 15 (10), 111 (1960).
- (18) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* 31, 17 (1961).
- (19) G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, I. W. BASSI, G. ALLEGRA, *Chimica e Industria* 44, 532 (1962).
- (20) Y. KINOSHITA, *Makromol. Chemie* 33, 21 (1959).
- (21) A. LIQUORI, Conferenza tenuta al Corso di Chimica inorganica avanzata, 1959.
- (22) E. A. MASON, M. M. KREEVOY, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 5808 (1955).
- (23) P. CORRADINI, P. GANIS, *Suppl. Nuovo Cimento* 15 (10), 96 (1960).
- P. CORRADINI, P. GANIS, *Suppl. Nuovo Cimento* 15 (10), 104 (1960).
- (24) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), 19, 404 (1955).
- P. CORRADINI, I. PASQUON, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), 19, 453 (1955).
- (25) P. CORRADINI, P. GANIS, *J. Polym. Sci.* 43, 311 (1960).
- (26) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *J. Polym. Sci.* 51, 505 (1961).
- (27) G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, P. CORRADINI, G. BRESSAN, P. GANIS, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 28, 442 (1960).
- (28) P. CORRADINI, P. GANIS, *Rend. Acc. Naz. Lincei*, in corso di stampa.
- (29) P. CORRADINI, P. GANIS, P. OLIVERIO, *Rend. Acc. Naz. Lincei*, in corso di stampa.
- (30) P. CORRADINI, G. ALLEGRA, *Rend. Acc. Naz. Lincei* 30, 516 (1961).
- (31) G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, *J. Polym. Sci.* 58, 1191 (1962).
- (32) H. D. KEIT, F. S. PADDEN jr., N. M. WALTER, N. W. WYCHOFF, *J. Appl. Phys.* 30, 1485 (1959).
- (33) G. NATTA, *Makromol. Chemie* 35, 94 (1960).
- (34) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Suppl. Nuovo Cimento* 15 (10), 68 (1960).
- (35) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Suppl. Nuovo Cimento* 15 (10), 52 (1960).
- (36) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 23, 263 (1957).
- (37) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Suppl. Nuovo Cimento* 15 (10), 83 (1960).
- (38) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Makromol. Chemie* 33, 247 (1959).
- (39) C. W. BUNN, *Trans. Faraday Soc.* 35, 482 (1939).
- (40) C. W. BUNN, E. W. GARNER, *J. Chem. Soc.*, 654 (1942).
- (41) D. R. HOLMAS, C. W. BUNN, D. J. SMITH, *J. Polym. Sci.* 17, 159 (1955).
- (42) S. BEZZI, Lavoro presentato al 14° Congresso internazionale delle materie plastiche, Torino, 1962.
- (43) G. NATTA, P. CORRADINI, D. SIANESI, D. MORERO, *J. Polym. Sci.* 51, 527 (1961).
- (44) G. NATTA, D. SIANESI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 26, 418 (1959).
- (45) G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, G. BRESSAN, *Chimica e Industria* 43, 161 (1961); *Makromol. Chemie* 43, 68 (1961).
- (46) G. CRESPI, F. RANALLI, *Plastics Inst. Trans.* 27, 68 (1959).
- (47) G. NATTA, *Chimica e Industria* 41, 647 (1959).
- (48) V. CAPPUCIO, A. COEN, F. BERTINOTTI, W. CONTI, *Chimica e Industria* 44, 463 (1962).
- (49) G. CRESPI, *ibidem* 43, 769 (1961).
- (50) G. NATTA, *SPE Journal* 15, 373 (1959).
- (51) G. NATTA, *Makromol. Chemie* 35, 93 (1960).
- (52) G. NATTA, *Rev. Gen. du Caoutchouc*, in corso di stampa.
- (53) G. NATTA, L. PORRI, A. CARONARO, G. LUGLI, *Makromol. Chemie* 53, 52 (1962).

Ricevuto il 6 dicembre 1962.

## Aspetti generali della struttura cristallina dei polimeri stereoregolari

Gli AA. esaminano alcuni aspetti generali della struttura dei polimeri stereoregolari, riportano alcuni dei più significativi risultati conseguiti nelle ricerche strutturali sviluppate in tal campo, in particolare dalla scuola italiana.

Attraverso una sistematizzazione teorica dei risultati sperimentali, risulta oggi possibile fare ragionevoli previsioni su quale sarà allo stato cristallino la conformazione di una macromolecola e su quale sarà il modo in cui macromolecole vicine impacchettano tra di loro.

Le ricerche nel campo della strutturalistica chimica macromolecolare hanno permesso di risolvere problemi spesso assai complicati di isomeria chimica e sterica, in qualche caso addirittura di progettare nuovi tipi di macromolecole, dotate di predeterminate proprietà fisiche e strutturali.

Tra gli argomenti discussi sono: le restrizioni imposte dal tipo di stereoregolarità sulla conformazione della catena allo stato cristallino, i principali tipi di strutture che si possono presentare nei cristalli e le relazioni tra cristallinità e struttura cristallina da una parte e proprietà fisiche e tecnologiche dall'altra.

G. Natta, P. Corradini

## Aspects généraux de la structure cristalline des polymères stéréoréguliers

Les Auteurs examinent ici certains aspects généraux de la structure des polymères stéréoréguliers, en reportant quelques résultats les plus significatifs obtenus pendant les recherches structurales développées dans ce domaine, particulièrement par l'équipe italienne.

A travers une systématisation théorique des résultats expérimentaux, il devient possible de faire des prévisions raisonnables sur ce que sera à l'état cristallin la conformation d'une macromolécule et sur ce qui sera la manière par laquelle les macromolécules voisines s'empaquetteront entr'elles. Les recherches dans le domaine de la structure chimique macromoléculaire ont permis de résoudre des problèmes souvent très compliqués, d'isomérisation chimique et stérique et, dans certains cas de faire même des projets sur de nouveaux types de macromolécules, douées de propriétés physiques et structurales prédéterminées.

Parmi les sujets discutés il y a les restrictions imposées par le type de stéréorégularité sur la conformation de la chaîne à l'état cristallin, les plus importants types de structures qui peuvent se présenter dans les cristaux et les relations entre cristallinité et structure cristalline d'un côté, et propriétés physiques et technologiques de l'autre.

G. Natta, P. Corradini

## General Aspects of the Crystal Structure of Stereoregular Polymers

The authors examine in this paper some general aspects of the structure of stereoregular polymers and report some of the most significant results obtained from structural research developed in this field, in particular by the Italian School.

By a theoretical extrapolation of the experimental results, it is now possible to predict which will be the conformation of a macromolecule in the crystalline state and the mode of packing of the neighbouring macromolecules.

Research on chemical structures of macromolecules permitted to solve those problems, which are often very complex, of chemical and steric stereoisomerism, and, in some cases, to plan new types of macromolecules, endowed with predetermined physical and structural properties.

The following are some of the topics discussed in this paper: the restrictions imposed by the type of stereoregularity on the chain conformation in the crystalline state, the main types of structures that can appear in the crystals and the relationships between crystallinity and crystalline structure on one side, and physical and technological properties on the other side.

G. Natta, P. Corradini

## Allgemeines über die Kristallstruktur der sterisch regelmässig gebauten Polymeren

Die Autoren untersuchen einige allgemeine Gesichtspunkte der Struktur sterisch regelmässig gebauter Polymerer und berichten über einige der bedeutsamsten Ergebnisse, die bei den auf diesem Gebiet entwickelten Strukturuntersuchungen, insbesondere von der italienischen Schule erzielt wurden.

Mittels einer theoretischen Gliederung der experimentellen Ergebnisse ist es heute möglich, vernünftige Voraussagen darüber zu machen, welche die Konformation einer Makromolekel im kristallinen Zustand sein wird und in welcher Weise beieinanderliegende Makromolekeln sich im Raum packen.

Die Forschungen auf dem Gebiet der Strukturistik der makromolekularen Chemie haben es erlaubt, oft sehr komplizierte Probleme chemischer und sterischer Isomerie zu lösen; in manchen Fällen konnten sogar neue Typen von Makromolekeln mit vorausbestimmten physikalischen und strukturellen Eigenschaften vorausgeplant werden.

Unter den besprochenen Argumenten sind die Beschränkungen, die der Typ der sterischen Regelmässigkeit der Konformation der Ketten im kristallinen Zustand auferlegt, die hauptsächlichsten Strukturtypen, die in den Kristallen auftreten können sowie die Beziehungen zwischen Kristallinität und Kristallstruktur auf der einen und physikalischen und technologischen Eigenschaften auf der anderen Seite.

G. Natta, P. Corradini