

## Esame R.M.N. di polipropilene di diversa struttura e regolarità sterica

Abbiamo eseguito gli spettri di risonanza magnetica nucleare, a 60 e 100 Mc/s, di una serie di polipropilene deuterati, usando composti della più alta purezza sterica. Abbiamo quindi determinato accuratamente i parametri fondamentali dei vari spettri, e precisamente « chemical shift » e costanti di accoppiamento.

Questi dati sono stati confrontati con i risultati precedentemente noti in letteratura. Diamo inoltre un metodo R.M.N. per valutare la percentuale di inversioni e permanenza in polimeri non deuterati.

Nel corso delle ricerche concernenti la polimerizzazione stereospecifica delle  $\alpha$ -olefine si è presentato il problema di valutare il tipo ed il grado di stereoregolarità dei polimeri ottenuti. Tale problema è di maggiore interesse nel caso dei polimeri del propilene in quanto per questa  $\alpha$ -olefina si conoscono entrambi gli omopolimeri cristallini ai raggi X, aventi rispettivamente struttura isotattica o sindiotattica ed elevata regolarità sterica (<sup>1,2</sup>). Sulla base dell'analisi ai raggi X è stato identificato come isotattico il polipropilene i cui spettri di fibra stirata indicano una periodicità di 6,5 Å, corrispondente ad un'elica con 3 unità monomeriche per passo (<sup>3</sup>).

Analogamente il polipropilene sindiotattico è stato identificato ai raggi X dalla presenza di una periodicità di 7,1 Å, indicata dagli spettri di fibra, corrispondente a 4 unità monomeriche lungo l'asse della catena (<sup>3</sup>).

Venne invece considerato atattico ogni polimero che ai raggi X non presentasse riflessioni caratteristiche dello stato cristallino, neppure dopo essere stato sottoposto a particolari trattamenti fisici, a causa di una insufficiente regolarità sterica (<sup>4</sup>).

Analoghi criteri possono essere derivati dall'analisi I.R. dei polimeri allo stato solido.

Mediante l'analisi ai raggi X si possono anche ottenere misure quantitative del grado di cristallinità (per es. di tipo isotattico) (<sup>5</sup>). Nel caso di polimeri ad alto peso molecolare (> 20.000), valutazioni analoghe possono essere fatte basandosi sul punto di fusione del polimero (<sup>6</sup>) mediante estrazione con solventi a punto di ebollizione crescente (<sup>7,8</sup>), o mediante analisi I.R. del polimero allo stato solido (<sup>9,10</sup>).

Queste misure sono sufficienti a caratterizzare un polimero ad alto peso molecolare dal punto di vista tecnologico, dato che le sue principali proprietà fisiche (per es. quelle meccaniche e termiche) dipendono essenzialmente dalla cristallinità.

Qualora invece sia necessario approfondire l'analisi configurazionale dei polimeri, bisogna ricordare che le grandezze precedentemente considerate (caratteristiche dello stato solido) dipendono:

1) dalla percentuale di permanenze di configurazione sterica dei carboni terziari susseguentisi nelle singole macromolecole;

2) dalla distribuzione relativa delle permanenze e delle inversioni di configurazione sterica;

3) in minor misura dal peso molecolare medio del polimero esaminato (<sup>11</sup>).

Per queste ragioni un polimero avente una data percentuale (per es. il 50%) di permanenze di configurazione sterica può corrispondere sia a un campione amorfo ai raggi X, sia a una miscela meccanica di polipropilene isotattico e di polipropilene sindiotattico entrambi cristallini, sia a un campione costituito da macromolecole a stereoblocchi.

L'analisi R.M.N. dei polimeri in soluzione, consente di ottenere dati complementari ai precedenti di notevole utilità. Precisamente, è possibile per questa via determinare la percentuale di permanenze e di inversioni di configurazione sterica dei carboni terziari vicini nella macromolecola, ed è inoltre possibile, dall'analisi dello spettro dei metili, pervenire a una valutazione del numero di carboni terziari aventi configurazione sterica di segno uguale a quello del carbonio terziario immediatamente precedente e di segno opposto a quello del carbonio terziario immediatamente seguente, secondo una data direzione, nella macromolecola (o viceversa). Quest'ultimo dato, che possiamo chiamare percentuale di carboni terziari « eterotattici » può essere utilizzato per valutare la lunghezza media degli stereoblocchi regolari (isotattici o sindiotattici) presenti nelle macromolecole di un dato campione. E' opportuno notare che in base a questa determinazione, nel caso limite di un polimero di tipo (ddlddl) perfettamente regolare, tutti i metili risulterebbero eterotattici e la lunghezza degli stereoblocchi risulterebbe coincidente con quella dell'unità monomeriche. E' evidente che la definizione classica di stereoblocco è correlabile al metodo di determinazione proposto quanto più ci si allontana da questo caso limite.

Questo argomento, già parzialmente affrontato da altri AA. (<sup>11, 12, 13, 14</sup>) è stato da noi ripreso allo scopo di affinare i dati già disponibili in letteratura, esaminando polimeri del propilene completamente idrogenati o parzialmente deuterati, aventi la massima purezza sterica (nel caso dei polimeri cristallini) o contenenti una elevata percentuale di carboni terziari eterotattici (nel caso dei polimeri amorfi).

Dall'esame degli spettri R.M.N. riportati in questo lavoro si può anche avere una conferma della purezza sterica elevatissima di certi polipropilene rispettivamente isotattici e sindiotattici, ottenuti in questo Istituto mediante l'impiego di opportuni sistemi catalitici anionici coordinati (\*, 15).

### Polimeri deuterati.

Come precedentemente mostrato da STELING (12), i composti deuterati presentano il tipo di spettro più semplice e consentono, nel caso del poli-2, 3, 3, 3 *d*-propilene, la messa in evidenza della presenza di alternanze e permanenze. Lo studio di STELING fu condotto a 60 Mc/s su frazioni successive di uno stesso polimero a carattere prevalentemente isotattico. I risultati di STELING sono qui brevemente riportati.

#### Polipropilene frazione isotattica

(residuo dopo estrazione con etere e *n*-eptano):

- idrogeni metilenici non equivalenti
- spettro di tipo AB
- $\delta_{AB} = 0,39$  p.p.m.
- $J_{AB}$  medio = 13,2 cps.
- separazione del doppietto a campi bassi 13,5 cps.
- separazione del doppietto a campi alti 12,9 cps.

#### Polipropilene sindiotattico:

- idrogeni metilenici equivalenti, identificati come banda singola sia nel polimero non separato, sia nella frazione insolubile in etere, ma solubile in *n*-eptano.

Su una serie di polimeri del 2, 3, 3, 3 *d*-propilene ad elevata regolarità sterica da noi preparati secondo quanto descritto nella parte sperimentale, si sono ottenuti i seguenti risultati.

### Polipropilene isotattico.

Come risulta dalla fig. 1, gli spettri a 100 Mc/s del polimero grezzo (A), dell'estratto eptanico (B) e del residuo eptanico (C) sono sovrapponibili (\*) e consistono di due doppietti perfettamente equivalenti. Le 4 linee dello spettro sono individuate dai seguenti parametri:  $\delta_{AB} = 0,392$  p.p.m.,  $J_{AB} = 13,5$  cps. Come risulta dalle misure fatte sugli spettri a 60 Mc/s, aumentando la radiofrequenza si introducono degli effetti spurii per cui le intensità dei doppietti si discostano da una interpretazione di spettro di tipo AB e contemporaneamente la separazione dei due doppietti non è più identica. Lo stesso effetto dell'intensità della radiofrequenza è stato osservato anche a 40 Mc/s.

### Polipropilene sindiotattico.

Come risulta dalla fig. 2, gli idrogeni metilenici del polimero sindiotattico grezzo (campione D) sono perfettamente equivalenti; il loro « chemical shift » misurato rispetto all'esametildisilossano (HMDS) è di 1,035 p.p.m.

(\*) Questa sostanziale identità di purezza sterica è caratteristica dei polimeri ottenuti col sistema catalitico  $TiCl_4$  (violetto)  $Al(C_2H_5)_2I$  per il quale la possibilità di frazionamento coi solventi sopra indicati è soprattutto dovuta alla presenza di macromolecole aventi diverso peso molecolare (15).

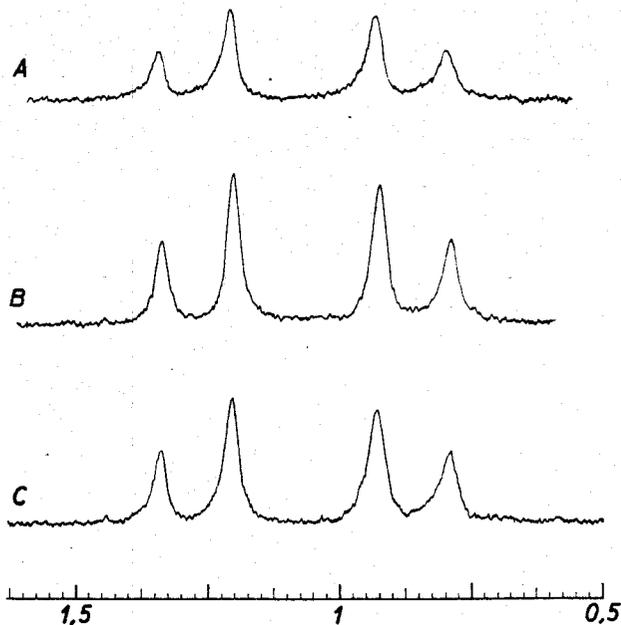
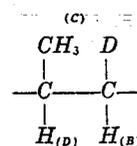


Fig. 1 - Spettro R.M.N. (100 Mc/s) del poli-2, 3, 3, 3 *d*-propilene isotattico

- A polimero grezzo
- B frazione eptanica
- C residuo eptanico.

La non equivalenza degli idrogeni metilenici nel polimero isotattico, ci ha indotti a identificare la posizione degli idrogeni  $H_A$  e  $H_B$  utilizzando per questo scopo i risultati ottenuti da NATTA, FARINA, PERALDO (16, 17, 18) MIYAZAWA e IDEGUCHI (19) nello studio dei polimeri 1 *d*-*treodiisotattico* e 1 *d*-*eritrodiisotattico* (campione E, campione F). Gli spettri sono riportati nelle figg. 3 e 4. I dati relativi ai due spettri sono:

#### polipropilene 1 *d*-*treodiisotattico*



(in proiezione zig-zag planare della catena)

$$\nu_D = 1,575 \text{ p.p.m.}$$

$$\nu_B = 1,261 \text{ p.p.m.}$$

$$\nu_C = 0,856 \text{ p.p.m.}$$

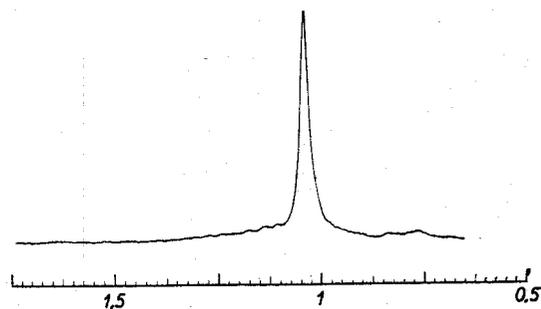


Fig. 2 - Spettro R.M.N. (100 Mc/s) del poli-2, 3, 3, 3 *d*-propilene sindiotattico grezzo.

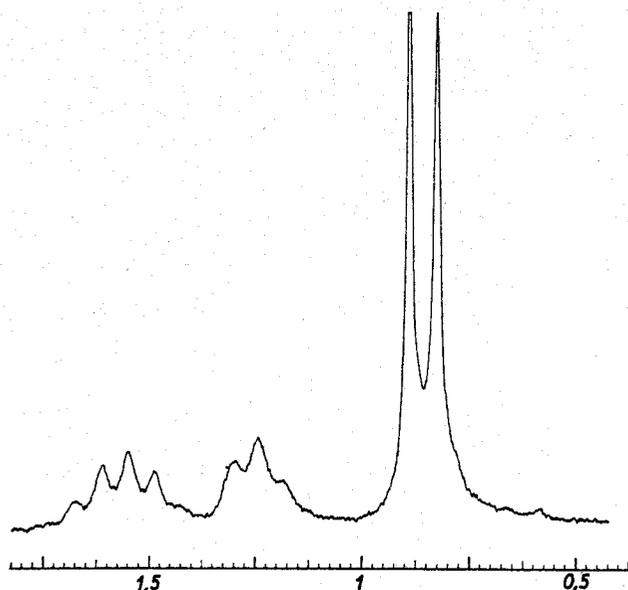
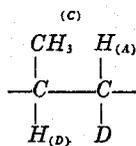


Fig. 3 - Spettro R.M.N. (100 Mc/s) del polipropilene 1  $d_1$ -*treo*diisotattico residuo eptanico.

polipropilene 1  $d_1$ -*eritro*diisotattico



(in proiezione zig-zag planare della catena)

$$\nu_D = 1,575 \text{ p.p.m.}$$

$$\nu_A = 0,869 \text{ p.p.m. (per differenza dallo spettro del polimero 2, 3, 3, 3 } d_4\text{-isotattico)}$$

$$\nu_C = 0,856 \text{ p.p.m.}$$

Come si può osservare facendo la media aritmetica dei valori di  $\nu_A$  e di  $\nu_B$ , tale media non coincide con il « chemical shift » sperimentale (1,035 p.p.m.) degli idrogeni metilenici del polimero sindiotattico.

Lo studio dei prodotti parzialmente deuterati è stato successivamente esteso ai polimeri isotattici

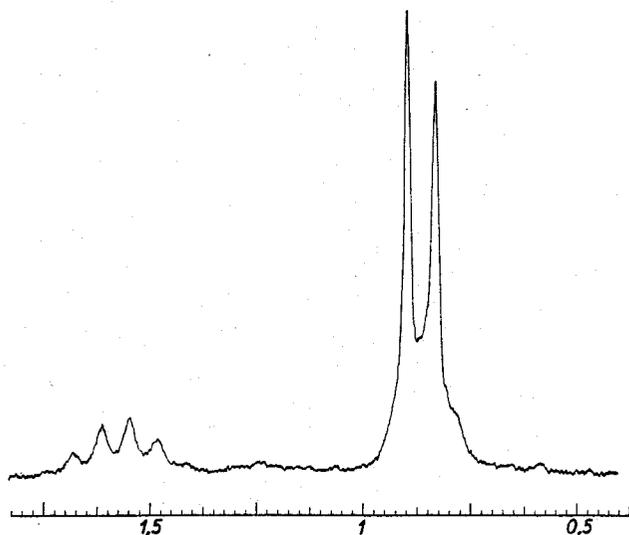


Fig. 4 - Spettro R.M.N. (100 Mc/s) del polipropilene 1  $d_1$ -*eritro*diisotattico residuo eptanico.

e sindiotattici del 3, 3, 3  $d_3$ -propilene con lo scopo di determinare i valori delle costanti di accoppiamento  $J_{AD}$ ,  $J_{BD}$ ,  $J_{(A=B)D}$ .

Nel caso del polimero sindiotattico (campione G, fig. 5) lo spettro consiste di due gruppi di linee: il quintetto dei protoni (D) ed il tripletto dei protoni (A=B). In prima approssimazione trattasi di uno spettro del primo ordine del tipo ( $A_2B_4$ ) con costante di accoppiamento  $J_{(A=B)D} = 6,5$  cps.;  $\nu_D = 1,55$  p.p.m.;  $\nu_{A=B} = 1,035$  p.p.m.

Nel caso del polimero isotattico (campione H, figura 6), si osserva la presenza di tre quintetti; essi sono interpretabili come uno spettro del primo ordine di tipo ( $A_2B_2C_2$ ), per semplice sovrapposizione con lo spettro di tipo AB del polimero 2, 3, 3, 3  $d_4$ -isotattico. Le costanti di accoppiamento risultano  $J_{AD} = 7$  cps.;  $J_{BD} = 6$  cps.;  $\nu_D = 1,575$  p.p.m.;  $\nu_A = 0,869$  p.p.m.;  $\nu_B = 1,261$  p.p.m.

E' interessante osservare, per confronto con i dati relativi al polimero sindiotattico che  $J_{(A=B)D} = 6,5$  cps. =  $\frac{J_{AD} + J_{BD}}{2}$ .

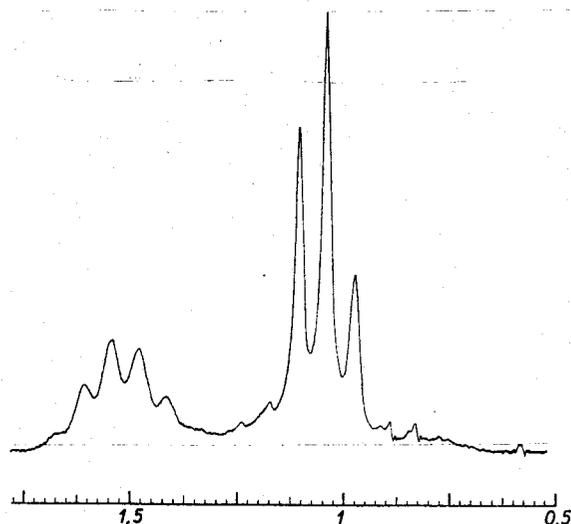


Fig. 5 - Spettro R.M.N. (100 Mc/s) del poli-3, 3, 3  $d_3$ -propilene sindiotattico grezzo.

Lo studio dei polipropileni parzialmente deuterati è stato esteso ai poli-1, 2, 2  $d_3$ -propileni in relazione al recente lavoro di WOODBREY, in cui lo spettro dei protoni del gruppo metile viene utilizzato, su campioni non deuterati, per determinare quantitativamente le percentuali di polimero sindiotattico, atattico e isotattico presenti sia in miscele meccaniche sia in polimeri a stereoblocchi.

I dati relativi al polimero sindiotattico sono stati ottenuti su un campione di poli-1, 2, 2  $d_3$ -propilene (campione I); da esso risulta  $\nu_{CH_3} = 0,801$  p.p.m.

I dati relativi al polimero isotattico sono stati determinati sia dagli spettri dei polimeri 1  $d_1$ -*eritro*, 1  $d_1$ -*treo* sia dallo spettro di un polimero isotattico non deuterato altamente cristallino ai raggi X. La media delle singole misure risulta coincidente e fornisce i seguenti valori dei parametri  $\nu_{CH_3} = 0,856$  p.p.m.;  $J_{(CH_3)-D} = 6,5$  cps.

Finalmente da misure eseguite a 60 Mc/s su un polimero sindiotattico altamente cristallino non deuterato risulta  $J_{(CH_3)-D} = 6,5$  cps.

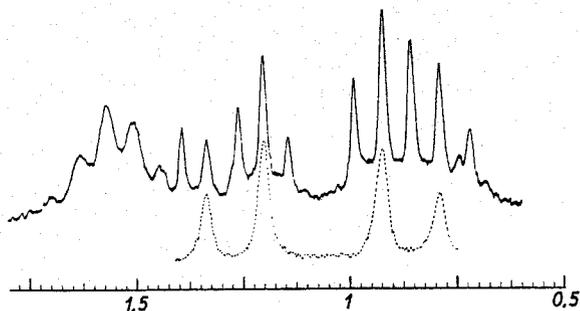


Fig. 6 - Spettro R.M.N. (100 Mc/s) di poli-3, 3, 3  $d_1$ -propilene isotattico residuo eptanico (linea continua).

Questi dati sono stati ottenuti su campioni che presentavano ai raggi X esclusivamente la tipica cristallinità di tipo sindiotattico o rispettivamente di tipo isotattico.

Ulteriori misure sono in corso su campioni che presentano ai raggi X sia debole cristallinità, sia assenza di cristallinità; lo scopo di queste misure è quello di determinare se esiste una relazione tra la percentuale di cristallinità, la forma della banda di R.M.N. ed il « chemical shift » dei protoni del gruppo  $CH_3$ , e di definire i limiti di accuratezza di eventuali misure quantitative.

### Polimeri non deuterati.

Passando all'esame dei polimeri non deuterati e tenendo presente i risultati precedentemente ottenuti su singoli composti parzialmente deuterati, si può concludere che nel caso di un polimero *sindiotattico* (dotato di alta cristallinità ai raggi X di tipo esclusivamente sindiotattico) sono ancora separabili i gruppi ( $CH$ ), ( $CH_2$ ), ( $CH_3$ ), mentre nel caso di un polimero *isotattico* (dotato di alta cristallinità ai raggi X di tipo esclusivamente isotattico), si ottiene sovrapposizione tra i protoni del gruppo ( $CH_3$ ) ed il protone ( $H_A$ ) del gruppo metilenico.

In accordo con i dati riportati da WOODBREY, abbiamo osservato che nel caso di miscele meccaniche sono osservabili a 60 Mc/s i due doppietti dei metili di tipo sindiotattico e di tipo isotattico. Tale separazione è però osservabile solo per miscele in cui la percentuale di uno dei due stereoisomeri è almeno dell'ordine del 25% in peso; ed il massimo di separazione si ottiene per una miscela al 50%. Non potendo quindi usare (a 60 Mc/s) per scopi quantitativi la parte di spettro relativa ai metili, ci è sembrato interessante di determinare per miscele meccaniche di polimero sindiotattico e di polimero isotattico una grandezza detta « indice di alternanze e di permanenze » ( $R$ ) e definita come il rapporto tra le aree  $A_1$  e  $A_2$  dei gruppi di bande comprese tra (0,6 p.p.m. e 1,02 p.p.m.) per l'area  $A_2$ , e tra (1,02 p.p.m. e 1,35 p.p.m.) per l'area  $A_1$ . Tale rapporto, come risulta dalla fig. 7, varia linearmente tra  $\sim 1,9$  (polimero sindiotattico) e  $\sim 3,2$  (polimero isotattico) (\*).

Miscele meccaniche di contenuto variabile di polipropilene isotattico e sindiotattico presentano un valore intermedio dell'indice, come risulta dalla fig. 7. Noto tale rapporto, è quindi possibile risalire

(\*) I valori di  $R$  non sono per ora stati determinati con accuratezza particolare, e non debbono pertanto essere considerati come norme di rigorosa valutazione della purezza sterica. Possono però già sin d'ora essere utilizzati per ottenere dati orientativi.

per ogni polimero alla percentuale di *alternanze* e di *permanenze presenti*; evidentemente non è però possibile determinare la distribuzione di alternanze e di permanenze in una macromolecola.

Osserviamo inoltre che nel caso di polimeri in cui la cristallinità ai raggi X è assente, lo spettro a 60 Mc/s dei protoni del gruppo ( $CH_3$ ) è costituito da un doppietto allargato.

Il grado di risoluzione dei protoni del gruppo ( $CH_3$ ) è nettamente migliore quando si opera a 100 Mc/s. A scopo di confronto (fig. 8) sono riportati gli spettri a 60 Mc/s ed a 100 Mc/s di un campione (L) che non presenta cristallinità ai raggi X. Lo spettro dei metili, a 100 Mc/s consta di tre doppietti, mentre a 60 Mc/s lo spettro consiste di un doppietto allargato. Questo fatto è stato osservato da WOODBREY (\*) su un campione da lui definito a stereoblocchi. Pur concordando con l'identificazione di tre metili rispettivamente di tipo isotattico, sindiotattico ed eterotattico, riteniamo che il problema di determinare quantitativamente la percentuale di carboni terziari eterotattici (utilizzando lo spettro dei gruppi metilici) necessiti di una casistica più ampia onde poter determinare accuratamente la forma della banda; essendo valida l'ipotesi di rappresentare le singole bande mediante una gaussiana è evidente che solo un accurato procedimento di minimizzazione, che tenga conto della sovrapposizione di uno dei protoni metilenici allo spettro dei metili, potrà consentire una determinazione quantitativa della percentuale di carboni terziari eterotattici.

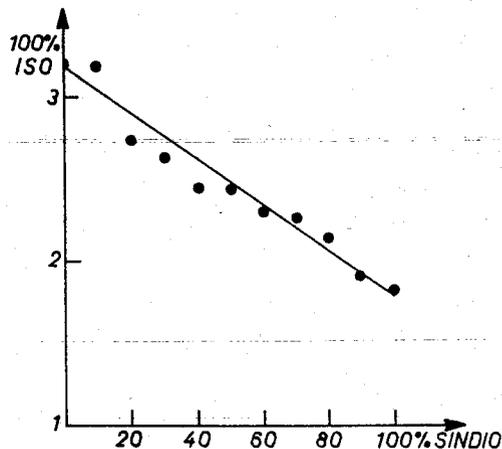


Fig. 7 - Dipendenza di  $R$  dalla composizione, per miscele meccaniche di polipropilene isotattico e di polipropilene sindiotattico (60 Mc/s).

Anticipando risultati che saranno discussi in lavori successivi, riteniamo opportuno precisare, per quanto riguarda i polimeri solubili in etere etilico bollente, che la loro composizione sterica (indice di alternanze e permanenze ed intensità relativa della banda attribuita al metile eterotattico) dipende dal metodo di preparazione del polimero (\*), come risulta confrontando gli spettri riportati nelle fig. 8 e 9 relativi ai campioni L ed M entrambi solubili in etere bollente.

(\*) Ricordiamo che in precedenti lavori (8,2,9) sono riportati esempi di estratti eterici aventi ai raggi X cristallinità di tipo sindiotattico e di tipo isotattico; inoltre la definizione di polipropilene atattico non esclude necessariamente, nei diversi casi, la prevalenza rispettivamente di alternanze o di permanenze di configurazione sterica.

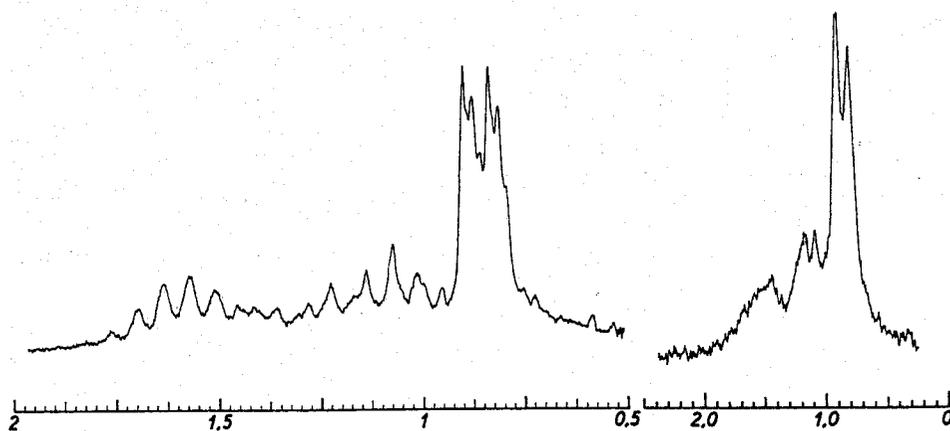


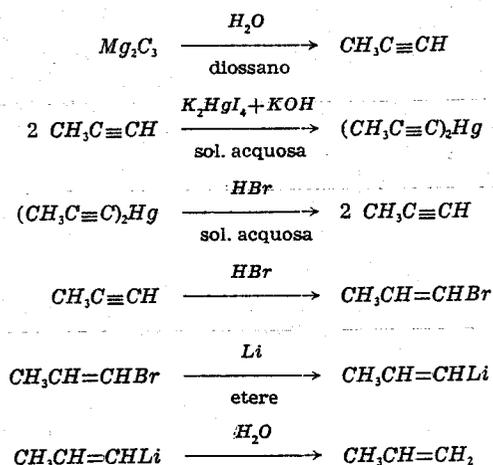
Fig. 8 - Spettro R.M.N. di un campione grezzo di polipropilene atattico a 100 e a 60 Mc/s (campione L).

### PARTE SPERIMENTALE

Gli spettri di R.M.N. sono stati eseguiti a 40, 60 e 100 Mc/s in soluzioni di varia concentrazione (dal 2 al 10% in peso) in *o*-diclorobenzene usando come riferimento interno l'esametildisilossano (HDMS). La temperatura a cui si è operato è di  $150 \pm 1^\circ\text{C}$ . Gli spettri eseguiti a 100 Mc/s sono stati calibrati con un frequenziometro. Quelli a 40 e 60 Mc/s sono stati calibrati con l'usuale metodo delle bande laterali (side bands).

#### Preparazione di propileni deuterati.

Per la preparazione di propileni deuterati si è impiegato il seguente schema di reazioni:



Attraverso questa serie di reazioni note dalla letteratura (<sup>20, 21, 22</sup>) si possono ottenere (impiegando volta a volta  $\text{D}_2\text{O}$  o  $\text{DBr}$ ) tutti i propileni deuterati necessari.

#### Polimerizzazione.

I polimeri sono stati preparati secondo i metodi noti dalla letteratura opportunamente adeguati allo scopo di operare con piccole quantità di monomero nel caso dei polimeri deuterati.

Per ciascun campione esaminato riportiamo in tabella le referenze relative al metodo di preparazione, nonché se si tratti di polimeri grezzi o di frazioni.

Per quanto concerne la cristallinità dei vari campioni esaminati, essa è stata controllata ai raggi X per i polimeri isotattici o amorfi, e all'I.R. (\*) per i polimeri sindiotattici. In quest'ultimo caso la determinazione è

stata fatta su polimeri completamente idrogenati ottenuti nelle medesime condizioni di sintesi.

In generale la cristallinità dei polimeri isotattici esaminati era sempre  $> 70\%$ , mentre per i polimeri sindiotattici, l'indice I.R. (\*) corrispondente era  $> 2$  (\*).

#### Conclusioni.

I dati riportati, in accordo con lavori di precedenti AA., indicano l'utilità dello studio degli spettri R.M.N. dei polimeri per quanto riguarda la loro analisi configurazionale e indicano chiaramente le accresciute possibilità di indagine che si hanno ope-

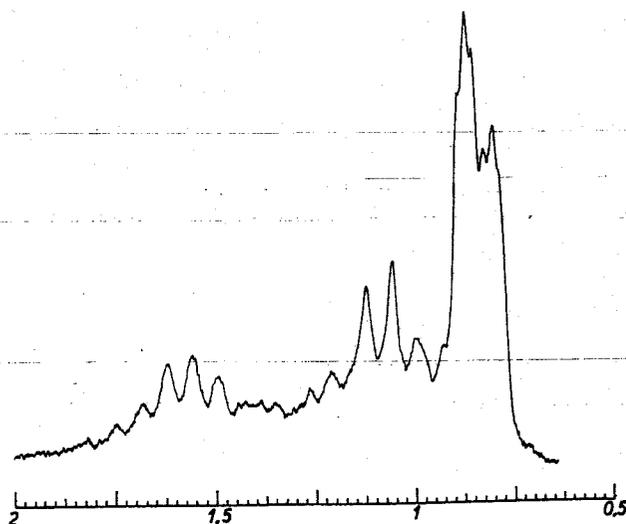


Fig. 9 - Spettro R.M.N. (100 Mc/s) di un campione di polipropilene atattico ottenuto per estrazione con etere etilico bollente (campione M).

rando alla frequenza di 100 Mc/s. Il problema della determinazione quantitativa del numero di inversioni e di permanenze e della percentuale di metili eterotattici, sia utilizzando l'indice di alternanze e di permanenze a 60 Mc/s, sia esaminando lo spettro dei metili a 100 Mc/s, richiede uno studio più approfondito per poter fissare con precisione il metodo

(\*) Si intende indice di sindiotatticità  $IS$  il rapporto  $IS = \frac{A_{11,33}}{(A_{2,22} + A_{2,33})/2}$  determinato per analisi I.R. del polimero allo stato solido dopo ricottura (\*).

TABELLA 1

Metodo di preparazione dei polimeri esaminati.

Campione	Sistema catalitico rif. bibliografico	Frazione
A	(15)	grezzo
B	(15)	estratto eptanico (*)
C	(15)	residuo eptanico
D	(9)	grezzo
E	(16)	residuo eptanico
F	(16)	residuo eptanico
G	(9)	grezzo
H	(16)	residuo eptanico
I	(9)	grezzo
L	$VCl_4-Ga(C_2H_5)_3$	grezzo (**)
M	$\beta-TiCl_3-Al(C_2H_5)_2Cl$ (***)	estratto etereo

(\*) L'estratto eptanico è comprensivo di tutto il polimero insolubile in etere e solubile in *n*-eptano bollente.

(\*\*) Questo sistema catalitico a  $-78^\circ C$  fornisce polimeri grezzi completamente amorfi.

(\*\*\*) A  $90^\circ C$ .

di dosaggio e la sua accuratezza. Generalmente per quanto riguarda l'interpretazione del rapporto tra il numero di alternanze e di permanenze, riteniamo interessante segnalare che tale rapporto, contrariamente alle ipotesi di altri autori, non è di per sè sufficiente a determinare la lunghezza media dei segmenti stericamente ordinati in polimeri a stereoblocchi. Infatti l'ipotesi che le inversioni di configurazione sterica siano distribuite casualmente, non è generalmente valida.

La non validità generale di queste ipotesi è dimostrata in modo evidente dal fatto che mediante l'impiego di opportuni catalizzatori (24) si ottengono polimeri a stereoblocchi non separabili con metodi fisici che presentano contemporaneamente, ai raggi X, cristallinità di tipo sindiotattico e di tipo isotattico. Questo fatto comporta per lo meno la presenza di stereoblocchi di notevole lunghezza, ed è incompatibile con una distribuzione casuale delle permanenze e delle inversioni di configurazione sterica nella macromolecola. D'altra parte anche quando sarà possibile determinare con esattezza il contenuto di metili eterotattici e risalire alla lunghezza media dei segmenti regolari, non si potrà prescindere dall'analisi ai raggi X o I.R., in quanto la presenza di cristallinità di tipo isotattico o di tipo sin-

diotattico in un polimero richiede soltanto che almeno una parte rilevante dei tratti stereoregolari possieda una lunghezza sufficientemente alta.

Ringraziamo i proff. M. FARINA e M. PERALDO per averci gentilmente fornito i campioni di polipropileni isotattici deuterati E, F, H, e per gli utili suggerimenti.

Ringraziamo il dott. Attilio MELERA della « Varian A.G. » di Zurigo, per averci messo a disposizione gli strumenti a 60 e a 100 Mc/s.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico; Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R., Sez. I, Milano.

G. NATTA, E. LOMBARDI, A. L. SEGRE,  
A. ZAMBELLI, A. MARINANGELI

## BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Gazz. Chim. Ital.* 87, 570 (1957).
- (2) G. NATTA, I. PASQUON, P. CORRADINI, M. PERALDO, M. PEGORARO, A. ZAMBELLI, *Atti Acc. Naz. Lincei, Rend. Classe Sci. fis. mat. e nat.* 28, 539 (1960).
- (3) G. NATTA, P. CORRADINI, Suppl. al vol. XV, serie X, p. 40 di *Nuovo Cimento* (1960).
- (4) G. NATTA, F. DANUSSO, *J. Polymer Sci.* 34, 3 (1959).
- (5) G. NATTA, P. CORRADINI, M. CESARI, *Rend. Acc. Naz. Lincei Mem.* 22, 8 (1957).
- (6) P. J. FLOYD: « Principles of Polymer Chemistry ». Cornell Univ. Press, Ithaca 1953.
- (7) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO, *Chimica e Industria* 39, 275 (1957).
- (8) G. NATTA, I. PASQUON, A. ZAMBELLI, G. GATTI, *Makromol. Chemie* 70, 192 (1964).
- (9) A. ZAMBELLI, G. NATTA, I. PASQUON, *J. Polymer Sci.*, Part C, 4, 411 (1963).
- (10) M. PERALDO, *Gazz. Chim. Ital.* 89, 798 (1959).
- (11) S. SATOK, R. CHŪJO, I. OZEKI, E. NAGAI, *J. Polymer Sci.* 62, S 101 (1962).
- (12) F. C. STHELING, *J. Polymer Sci. A* 2, 1315 (1963).
- (13) W. C. TINCHEER, Paper presented at the Symposium of High Polymers, A.C.S. Meeting, Sept. 1962.
- (14) J. C. WOODBREY, *Polymer Letters* 2, 315 (1964).
- (15) G. NATTA, I. PASQUON, A. ZAMBELLI, G. GATTI, *J. Polymer Sci.* 51, 387 (1961).
- (16) G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, *Atti Accad. Naz. Lincei, Rend. Classe Sci. fis. mat. e nat.* 25, 424 (1958).
- (17) G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, *Chimica e Industria* 42, 255 (1960).
- (18) M. PERALDO, M. FARINA, *Chimica e Industria* 42, 1348 (1960).
- (19) T. MIYAZAWA, J. IDEGUCHI, *J. Polymer Sci. B* 1, 389 (1963).
- (20) L. C. LEITCH, R. RENAND, *Can. J. Chem.* 30, 79 (1952).
- (21) P. S. SKELL, R. G. ALLEN, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 1559 (1964).
- (22) E. A. BRANDE, J. A. COLES, *J. Chem. Soc.* 2078 (1951).
- (23) M. PERALDO, M. CAMBINI, *Spectr. Acta*, in corso di stampa.
- (24) P. LONGI, R. RUGGERO, *Annali di Chimica* 51, 1013 (1961).

Ricevuto il 22 febbraio 1965.