
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

PAOLO CORRADINI, PAOLO GANIS, PIERA OLIVERIO

Analisi conformazionale delle catene del polipropilene isotattico e sindiotattico in soluzione

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 33 (1962), n.5, p.
320-332.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_33_5_320_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica macromolecolare. — *Analisi conformazionale delle catene del polipropilene isotattico e sindiotattico in soluzione*^(*). Nota di PAOLO CORRADINI, PAOLO GANIS e PIERA OLIVERIO, presentata^(**) dal Socio GIULIO NATTA.

Molti lavori sono apparsi di recente sulle dimensioni medie di macromolecole poliolefiniche in soluzione, ma nessun dettagliato calcolo conformazionale è stato eseguito finora [1].

In un lavoro precedente [2] era stato da noi calcolato nell'approssimazione di Mason [3] il contenuto di energia interna conformazionale di catene isolate soddisfacenti al postulato di equivalenza rispettivamente del polipropilene isotattico e del polipropilene sindiotattico allo stato cristallino. Questo lavoro vuole rappresentare una estensione di tali procedimenti al calcolo più generale delle conformazioni termodinamicamente accessibili in soluzione imperturbata alle catene dei polimeri sopra citati.

La differenza tra i due tipi di calcolo risiede nel fatto che, mentre nel caso dei polimeri allo stato cristallino la geometria della catena è quella che ha il minimo contenuto di energia conformazionale interna, sotto il vincolo di presentarsi una ripetizione periodica lungo un asse [4], nel caso dei polimeri in soluzione in solventi θ (θ in prima approssimazione allo stato fuso) la geometria della catena coincide con una delle numerose che presentano il minimo contenuto di energia libera, senza praticamente nessuna restrizione, per quanto riguarda la successione degli angoli di rotazione interna lungo la catena, del tipo di quella imposta dal principio di equivalenza [5].

Useremo nel seguito la stessa classificazione dei legami di una catena di un polimero vinilico stereoregolare introdotta per la prima volta dal Lifson [6] e da noi utilizzata in precedenti lavori [2], che viene qui di seguito rapidamente riassunta.

Chiamiamo σ_j l'angolo di rotazione interna relativo allo j -mo legame della catena, nei riguardi dei due legami della catena ad esso adiacenti, e σ_j^R l'angolo di rotazione interna relativo sempre allo j -mo legame della catena, nei riguardi dei legami CH—R e CH₂—CH ad esso adiacenti (fig. 1). Conveniamo quindi di ordinare in modo univoco i legami di una catena di polimero isotattico in modo che, supponendo gli angoli tetraedrici,

$$(1) \quad \begin{aligned} \sigma_{2j} - \sigma_{2j}^R &= -2\pi/3 \\ \sigma_{2j+1} - \sigma_{2j+1}^R &= 2\pi/3 \end{aligned}$$

(*) Istituto di Chimica Generale dell'Università di Napoli - Sezione VII del Centro di Chimica delle Macromolecole del C.N.R.

(**) Nella seduta del 17 novembre 1962.

e in più in modo che, tra due gruppi CH—R, l'indice del legame dispari sia sempre più grande dell'indice del legame pari, cioè, che tra due gruppi CH—R siano contenuti sempre i legami $2j$ e $2j + 1$, come mostrato nella fig. 2.

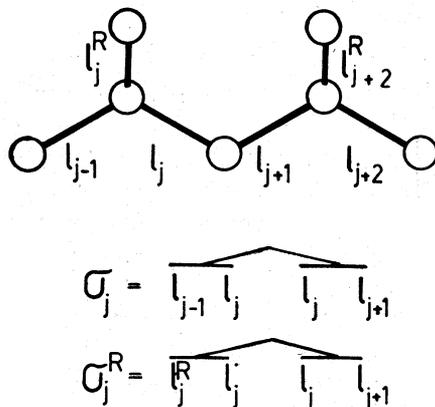


Fig. 1. - Definizione degli angoli di rotazione interna.

Per ordinare i legami di un polimero sindiotattico, attribuiamo gli indici $4j$ e $4j + 1$ a legami adiacenti allo stesso gruppo CH_2 tali che

$$(2) \quad \sigma_{4j} - \sigma_{4j}^R = \sigma_{4j+1} - \sigma_{4j+1}^R = 2\pi/3$$

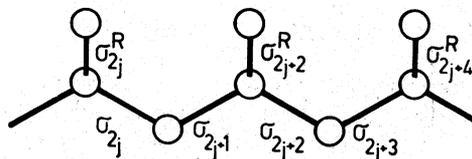


Fig. 2. - Convenzione usata nella classificazione dei legami nel polipropilene isotattico.

e gli indici $4j + 2$ e $4j + 3$ a legami tali che

$$(3) \quad \sigma_{4j+2} - \sigma_{4j+2}^R = \sigma_{4j+3} - \sigma_{4j+3}^R = -2\pi/3$$

come viene illustrato nella fig. 3.

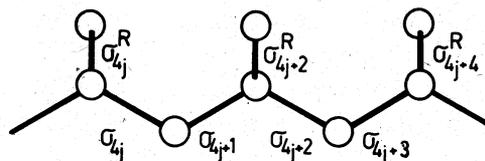


Fig. 3. - Convenzione usata nella classificazione dei legami nel polipropilene sindiotattico.

Con queste convenzioni, e fintantoché si fanno intervenire nel calcolo dell'energia conformazionale solo termini dipendenti da uno solo o da una coppia di angoli di rotazione interna successivi, è possibile in modo semplice pervenire a una definizione del contenuto di energia conformazionale di un qualsiasi modello specificato di catena.

Giustificeremo nel seguito la restrizione di non considerare termini dell'energia conformazionale dipendenti da tre o più angoli di rotazione interna successivi; mentre fin d'ora si può anticipare la estrema importanza dei termini dipendenti da coppie di angoli di rotazione interna successivi, che finora non hanno sempre ricevuto attenta considerazione nei calcoli teorici di distanze quadratiche medie nei polimeri [7]. Supporremo, nel seguito, che l'energia d'interazione tra atomi di carbonio alifatici separati da 4 o

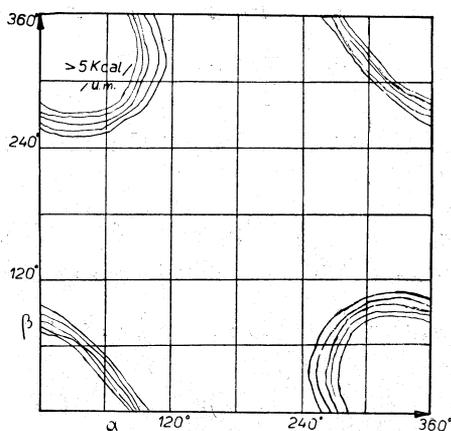


Fig. 4. - Diagramma dell'energia conformazionale dipendente dai contatti tra due soli atomi di carbonio distanziati da 4 legami, al variare degli angoli di rotazione interna.

più legami, e tra gli atomi di idrogeno ad essi legati, possa essere approssimata (in funzione della distanza carbonio-carbonio) dall'energia di interazione tra due molecole di metano fornita da Mason [3]. Ciò è giustificato dai valori pressoché costanti delle distanze di contatto di van der Waals che si misurano nei cristalli molecolari organici tra atomi di carbonio alifatici, indipendentemente dalla loro natura [5].

L'aspetto generale del grafico $E = f(\alpha, \beta)$, che rappresenta l'energia conformazionale dipendente dai soli contatti tra due atomi di carbonio A e B separati da 4 legami, al variare degli angoli di rotazione interna α e β , è illustrato nella fig. 4.

I livelli energetici sono rappresentati di una Kilocaloria in una Kilocaloria per numero di Avogadro di contatti. E' evidente come conformazioni nell'intorno di $\alpha = 0^\circ \pm 60^\circ$ e (contemporaneamente) $\beta = 0^\circ \mp 60^\circ$ siano praticamente proibite e questo dimostra l'importanza del tener conto di una correlazione almeno tra angoli di rotazione interna successivi. Per maggiore

evidenza sono mostrate in fig. 5 le conformazioni $\alpha = 0^\circ, \beta = 0^\circ; \alpha = 0^\circ, \beta = 180^\circ$, che mostrano come il contatto A-B sia proibitivo ($d_{AB} < 2,0 \text{ \AA}$) nel primo caso e accettabile ($d_{AB} > 4,0 \text{ \AA}$) nel secondo.

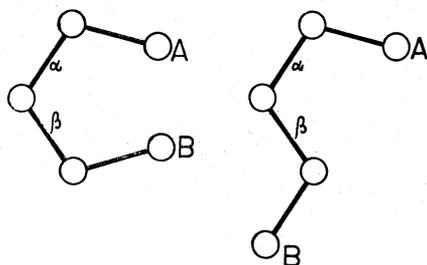


Fig. 5. - Esempi di conformazioni possibili e proibite per un raggruppamento di 5 atomi di carbonio presi come nel diagramma di fig. 4.

Costruiamo ora, per un polimero isotattico un grafico $E = f(\sigma_{2j}, \sigma_{2j+1})$ comprendente le energie di interazione relative ai contatti (fig. 6) ($C_{2j-1}; C_{2j+3}$) ($C_{2j}^R; C_{2j+3}$) ($C_{2j-1}; C_{2j+2}^R$) ($C_{2j}^R; C_{2j+2}$) e la barriera alla rotazione interna intorno al legame $2j+1$; ed un grafico $E = f(\sigma_{2j+1}, \sigma_{2j+2})$ com-

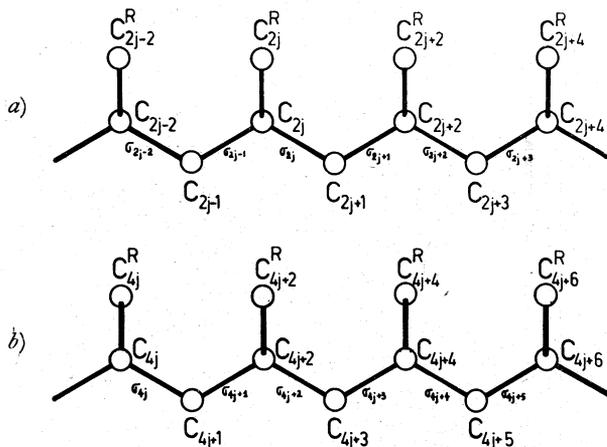


Fig. 6. - Modello schematico di catena di polipropilene isotattico a) e sindiotattico b).

prendente le energie di interazione relative ai contatti ($C_{2j}; C_{2j+4}$) e la barriera alla rotazione attorno al legame $2j+2$. Il generico grafico $E = f(\sigma_{2j+2k}; \sigma_{2j+2k+1})$ in accordo con l'analisi configurazionale precedentemente eseguita, coinciderà col grafico $E = f(\sigma_{2j}; \sigma_{2j+1})$ mentre il grafico $E = f(\sigma_{2j+2k+1}; \sigma_{2j+2k+2})$ coinciderà col grafico $E = f(\sigma_{2j+1}; \sigma_{2j+2})$. Tali grafici sono mostrati nella fig. 7¹⁾.

(1) In questi grafici e nei successivi i valori delle energie riportati sono da prendersi in confronto all'energia interna di una catena isolata di polipropilene isotattico o sindiotattico, a seconda dei casi, completamente spiralizzata, assunta uguale a zero.

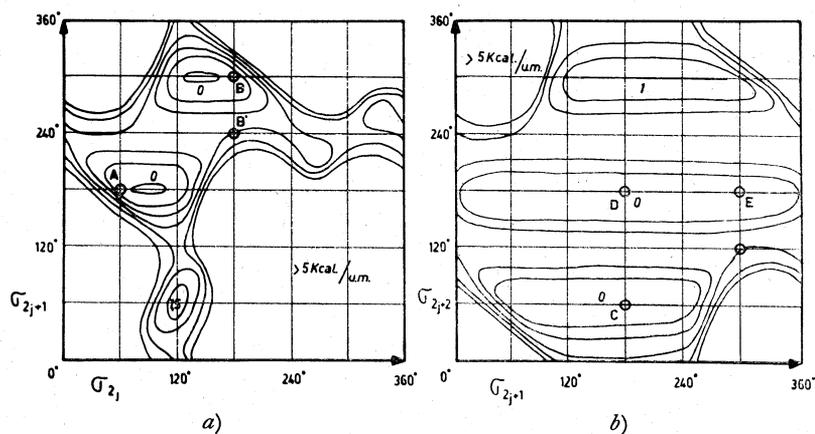


Fig. 7. - Diagrammi dell'energia conformazionale relativi a un polimero isotattico, inglobanti in *a*) le energie di contatto funzione di $(\sigma_{2j}, \sigma_{2j+1})$ e (σ_{2j+1}) in *b*) le energie di contatto funzione di $(\sigma_{2j+1}, \sigma_{2j+2})$ e (σ_{2j+2}) .

Per un polimero sindiotattico sarà necessario costruire 4 grafici (analoghi, a meno di una traslazione di origine a quelli forniti per un polimero isotattico), che sono caratterizzati, per brevità nella Tabella I, (fig. 8).

TABELLA I.

Grafico	$\sigma_{4j}-\sigma_{4j+1}$	$\sigma_{4j+1}-\sigma_{4j+2}$	$\sigma_{4j+2}-\sigma_{4j+3}$	$\sigma_{4j+3}-\sigma_{4j+4}$
Comprendente i contatti tra atomi di C distanziati da 4 legami.	$C_{4j-1}; C_{4j+3}$ $C_{4j-1}^R; C_{4j+2}^R$ $C_{4j}^R; C_{4j+3}$ $C_{4j}^R; C_{4j+2}^R$	$C_{4j}; C_{4j+4}$	$C_{4j+1}; C_{4j+5}$ $C_{4j+1}^R; C_{4j+4}^R$ $C_{4j+2}^R; C_{4j+5}$ $C_{4j+2}^R; C_{4j+4}^R$	$C_{4j+2}; C_{4j+6}$
e le barriere relative alla rotazione attorno al legame.	$4j+1$	$4j+2$	$4j+3$	$4j+4$

I grafici in nostro possesso ci consentono ora una analisi conformazionale dettagliata della catena dei polipropileni stereoregolari.

Cominciamo dall'esame dei grafici relativi a un polimero isotattico.

Senza introdurre correlazioni con gli angoli di rotazione interna successivi e precedenti e senza tener conto delle barriere che impediscono la rotazione intorno a un legame pari, da un esame del grafico 7 *a*) risultano quali

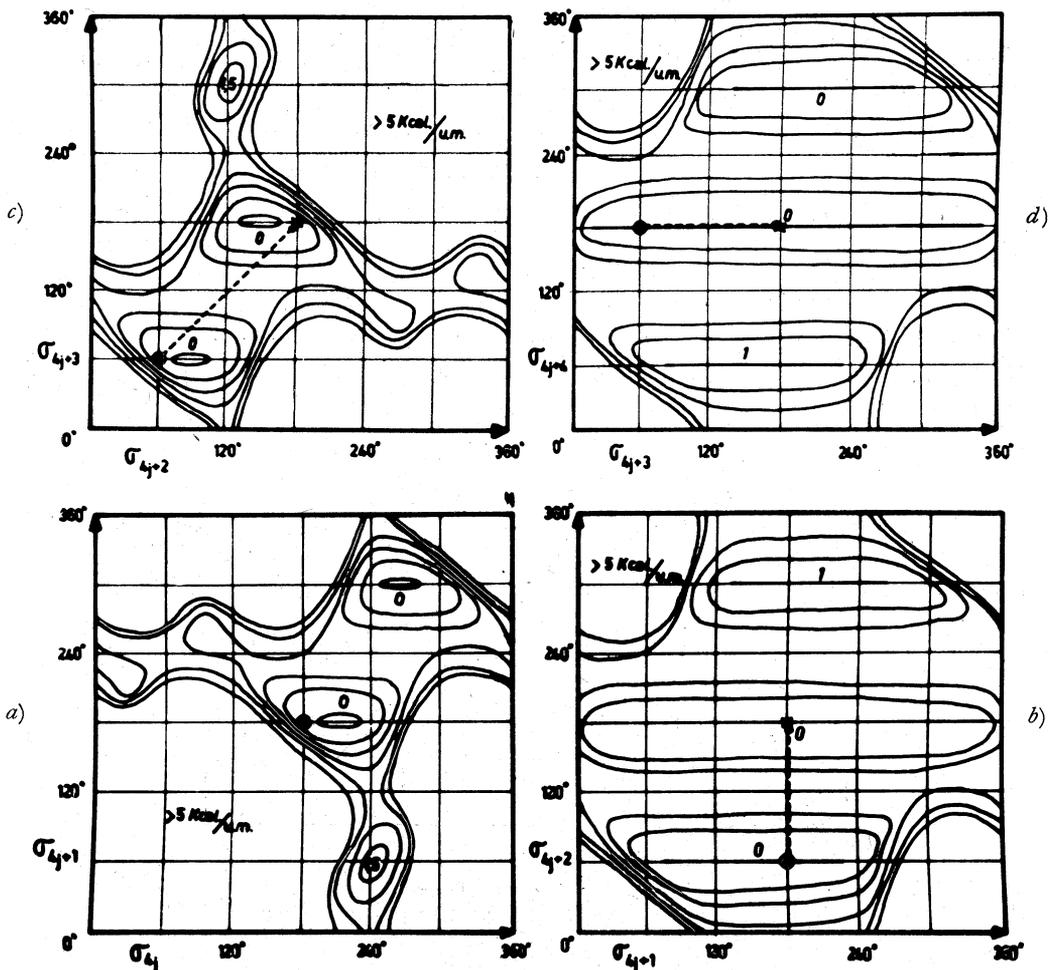


Fig. 8. - Diagrammi dell'energia^{conformazionale} relativi ad un polimero sindiotattico; in a) b) c) e d) sono incluse le energie di interazione tra le coppie d'atomi di carbonio indicate in Tabella I.

accettabili valori di angoli di rotazione interna di minima energia conformazionale i seguenti:

CH ₃	σ_{2j}	σ_{2j+1}	CH ₃
	60°-120°	180°	
	120°-180°	300°	

Espandiamo il nostro esame utilizzando il grafico 7b) che chiaramente restringe i valori accettabili per σ_{2j} :

σ_{2j-1}	CH ₃	σ_{2j}	σ_{2j+1}	CH ₃	σ_{2j+2}
60°-240°		60°	180°	<	60°
		180°			180°
30°-330°		180°	300°		180°

Proseguendo l'esame troviamo che conformazioni di minima energia interna sono, per il polipropilene isotattico, indicando con G_s un angolo di rotazione interna di 60° , con G_d un angolo di rotazione interna di 300° e con T un angolo di rotazione interna di 180° le seguenti:

.....
 $T G_d T G_d T G_d T G_d T G_d$
 $G_s T T G_d T G_d T G_d T G_d$
 $G_s T G_s T T G_d T G_d T G_d$
 $G_s T G_s T G_s T T G_d T G_d$
 $G_s T G_s T G_s T G_s T T G_d$
 $G_s T G_s T G_s T G_s T G_s T$
 |.....|.....|.....|.....|.....|.....|.....|.....|.....

La coppia di angoli $\sigma_{2j+1} = T, \sigma_{2j+2} = T$, a cavallo di un gruppo CHR, provvede dunque un meccanismo, senza sforzo, di passaggio dalla spirale sinistra alla spirale destra (fig. 9 e fig. 10 a). Ulteriori punti di inversione

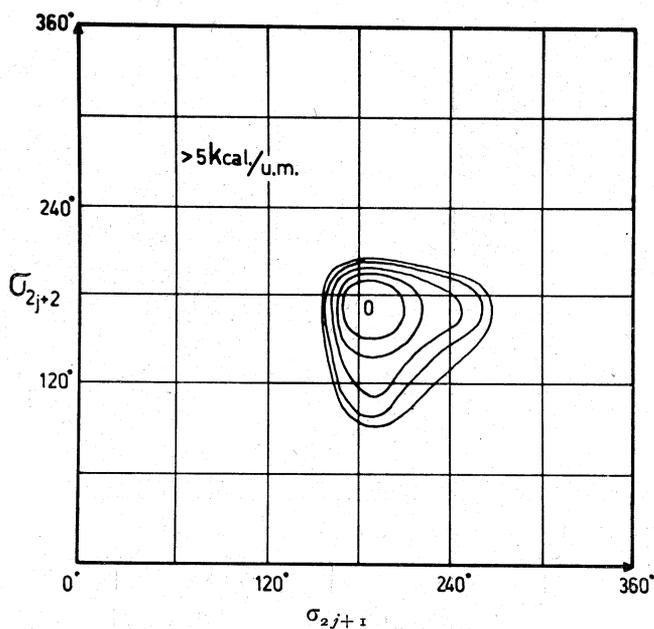


Fig. 9. - Diagramma dell'energia conformazionale per una successione $\dots | G_s T | G_s \sigma_{2j+1} | \sigma_{2j+2} G_d | T G_d | \dots$ al variare di σ_{2j+1} e σ_{2j+2} in un polimero isotattico.

possono essere ora introdotti nella catena soltanto con sforzo. Distinguiamo ad esempio due casi, agevolmente trattabili dal nostro punto di vista, in cui le correlazioni tra angoli di rotazione interna sono introdotte solo al livello di coppie. Supponiamo di avere due sequenze di unità monomeriche nella con-

formazione di minima energia interna ai due lati di un punto di inversione del tipo

$$(1) \quad \begin{array}{cccc|cccc|cccc|cccc} \sigma_{2j-4} & \sigma_{2j-3} & & & \sigma_{2j-2} & \sigma_{2j-1} & & & \sigma_{2j} & \sigma_{2j+1} & & & \sigma_{2j+2} & \sigma_{2j+3} & & & \sigma_{2j+4} & \sigma_{2j+5} \\ 180^\circ & 300^\circ & & & 180^\circ & 300^\circ & & & \dots & \dots & & & 60^\circ & 180^\circ & & & 60^\circ & 180^\circ \\ & & & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 & & \end{array}$$

oppure del tipo

$$(2) \quad \begin{array}{cccc|cccc|cccc|cccc} \sigma_{2j-4} & \sigma_{2j-3} & & & \sigma_{2j-2} & \sigma_{2j-1} & & & \sigma_{2j} & \sigma_{2j+1} & & & \sigma_{2j+2} & \sigma_{2j+3} & & & \sigma_{2j+4} & \sigma_{2j+5} \\ 180^\circ & 300^\circ & & & 180^\circ & \dots & & & \dots & 180^\circ & & & 60^\circ & 180^\circ & & & 60^\circ & 180^\circ \\ & & & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 & & \end{array}$$

Con i grafici in nostro possesso noi possiamo stabilire l'energia conformazionale corrispondente a qualunque possibile coppia di valori degli angoli di rotazione interna σ_{2j} , σ_{2j+1} (1° caso), oppure σ_{2j-1} , σ_{2j} (2° caso). Le energie

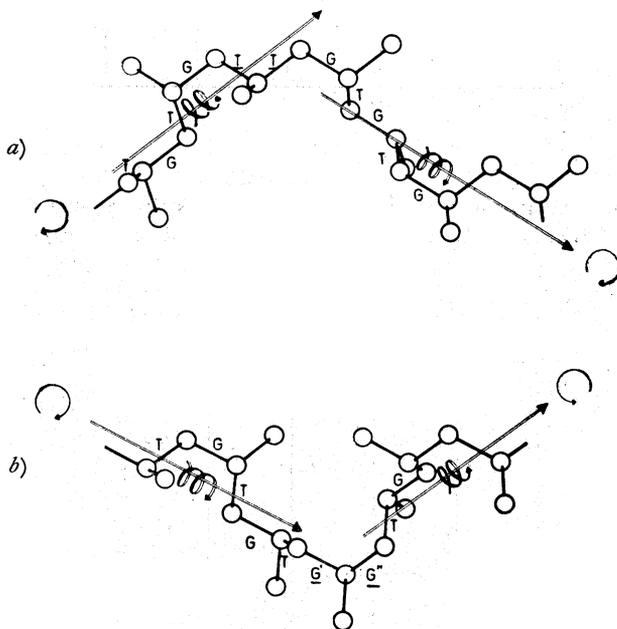


Fig. 10. - Modello di un tronco di catena di polipropilene isotattico in cui si abbia una inversione di tipo TT, a) o una inversione di tipo GG, b).

corrispondenti a tali coppie sono mostrate nei grafici 11 a) e 11 b). A titolo di esempio il grafico 11 b) (σ_{2j-1} , σ_{2j}) è stato eseguito sommando ai valori del grafico 7 b) le funzioni $f(\sigma_{2j-1}) = E(\sigma_{2j-2} = 180^\circ, \sigma_{2j-1})$ e $f(\sigma_{2j}) = E(\sigma_{2j}, \sigma_{2j+1} = 180^\circ)$ ricavabili dal grafico 7 a). Appare subito che i risultati del grafico 11 a) hanno due punti in comune con quelli del grafico 11 b), corrispondenti rispettivamente a una coppia di angoli di rotazione interna $240^\circ, 60^\circ$ oppure $300^\circ, 120^\circ$ a cavallo di un gruppo CH—R. Dal grafico 11 b) risulta altresì evidente che per il secondo caso qualunque coppia di angoli di rotazione

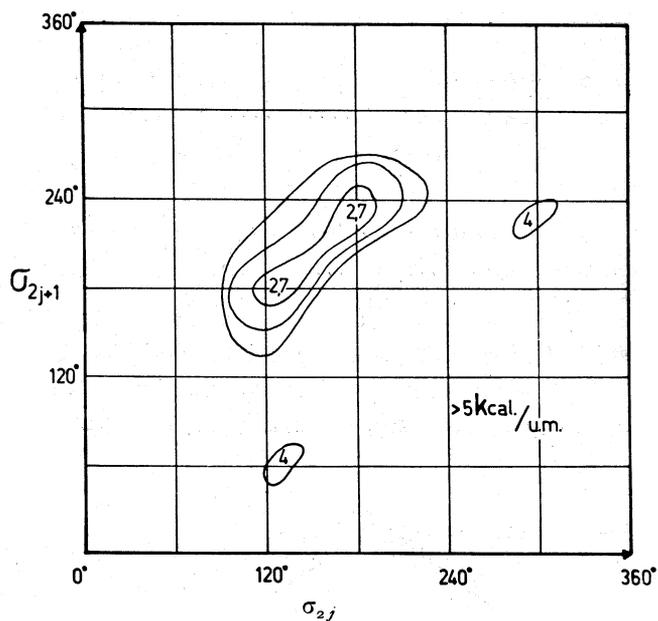


Fig. 11 a. - Diagramma dell'energia conformazionale per una successione $\dots |TG_d | \sigma_{2j} ; \sigma_{2j+1} | G_s T | G_s T | \dots$ al variare di σ_{2j} e σ_{2j+1} , per un polimero isotattico.

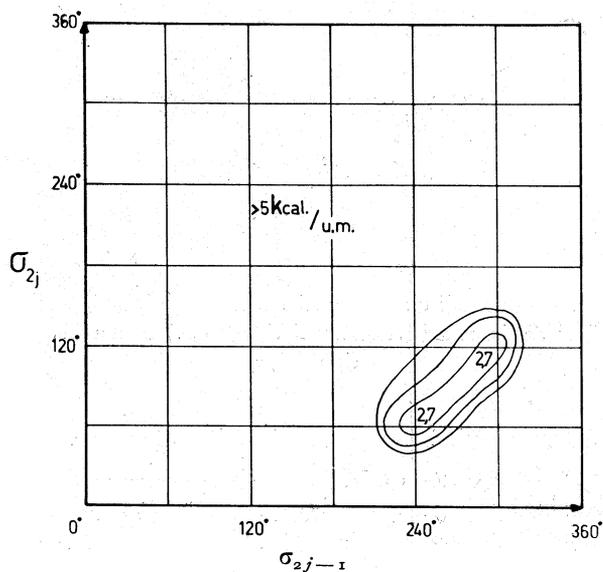


Fig. 11 b. - Diagramma dell'energia conformazionale per una successione $\dots |TG_d | T \sigma_{2j-1} | \sigma_{2j} T | G_s T | G_s T | \dots$ al variare di σ_{2j-1} , σ_{2j} in un polimero isotattico.

interna $\sigma_{2j-1}, \sigma_{2j}$ con σ_{2j-1} compreso tra 240° e 300° e $\sigma_{2j} = \sigma_{2j-1} - 180^\circ$ oppure, dal grafico 11 a), σ_{2j} compreso tra 120° e 180° e $\sigma_{2j+1} = \sigma_{2j} + 60^\circ$ nel primo caso, soddisfa alla realizzazione di uno snodo, con contenuto minimo di energia conformazionale. La frequenza di occorrenza di tali snodi in soluzione potrà essere ottenuta da una minimizzazione dell'energia libera, come mostreremo in un prossimo lavoro. Si può verificare che attorno agli snodi da noi descritti non si introduce nessun inusuale contatto tra atomi di carbonio distanziati da più di 4 legami; ciò giustifica il fatto che tali contatti non sono stati presi in considerazione.

Il fatto inoltre che uno snodo di minima energia possa essere ottenuto modificando un solo angolo di rotazione interna rispetto alla conformazione elicoidale ci assicura che se pur possono esistere snodi con più di due angoli di rotazione interna diversi dagli *staggered*, questi non potranno avere energie interne minori.

L'esame dei grafici relativi a un polimero sindiotattico è senz'altro più semplice. Ricorreremo di nuovo ad un esempio.

Consideriamo per partire le coppie di valori angolari possibili relative ai legami $4j, 4j+1$, anche in questo caso, senza introdurre correlazioni con gli angoli di rotazione interna successivi e precedenti e senza tener conto delle barriere che impediscono la rotazione intorno al legame $4j$.

Da un esame del grafico 8 a) risultano permessi i seguenti valori di angoli di rotazione interna di minima energia conformazionale:

CH ₃	σ_{4j}	σ_{4j+1}	CH ₃
	180°-240°	180°	
	240°-300°	300°	

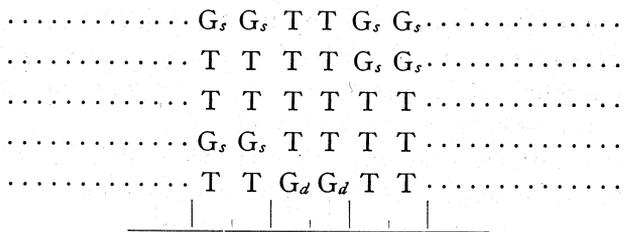
Possiamo espandere il nostro esame utilizzando i grafici 8 b) e 8 d).

σ_{4j-1}	CH ₃	σ_{4j}	CH ₃	σ_{4j+1}	σ_{4j+2}
30°-330°		180°		180°	60°
					180°
150°-270°		300°		300°	180°

Si può proseguire utilizzando adesso il grafico 8 c) ottenendo:

CH ₃	σ_{4j-2}	CH ₃	σ_{4j-1}	CH ₃	σ_{4j}	CH ₃	σ_{4j+1}	CH ₃	σ_{4j+2}	CH ₃	σ_{4j+3}
	60°-120°		60°		180°		180°		60°		60°
	120°-180°		180°						180°		180°
	120°-180°		180°		300°		300°		180°		180°

Tutte le possibili sequenze trovate corrispondono a un minimo di energia interna. Schematicamente si può indicare



E' evidente come una catena del polimero sindiotattico possa assumere un gran numero di conformazioni isoenergetiche diverse, corrispondenti alla possibilità che ogni coppia di legami compresa tra due gruppi CHR possa avere o una conformazione *trans-trans* oppure una conformazione *gauche-*

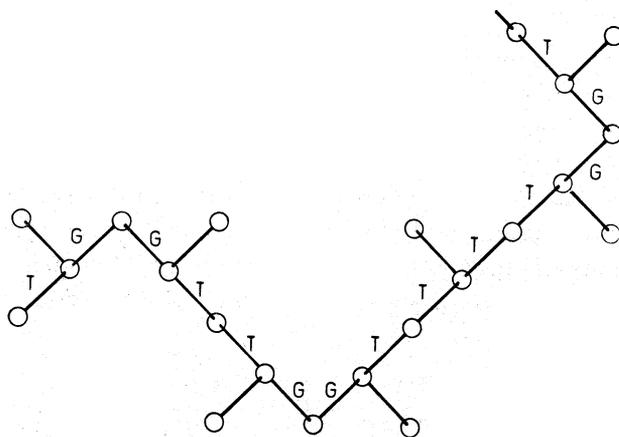


Fig. 12. - Modello di catena di polipropilene sindiotattico in cui si abbiano delle inversioni TT.

gauche (60° per la coppia $\sigma_{4j+2}, \sigma_{4j+3}$, 300° per la coppia $\sigma_{4j}, \sigma_{4j+1}$) con la sola restrizione che ciascuna coppia *gauche-gauche* sia preceduta e seguita da una coppia *trans-trans*.

Rimandiamo ad un lavoro seguente [8] per le implicazioni di questi risultati sulle dimensioni quadratiche medie imperturbate di una macromolecola sindiotattica.

POSSIBILI MECCANISMI DI MIGRAZIONE DEGLI SNODI.

L'analisi conformazionale sviluppata in questo lavoro consente di valutare in modo semplice la maggiore o minore facilità con cui può effettuarsi la migrazione di uno snodo o la genesi di un difetto lungo la catena polimerica e di valutare l'energia di attivazione di detto processo.

Prendiamo in esame i seguenti casi:

1° Migrazione di un difetto del tipo GG a cavallo di un gruppo CH—R in un polimero isotattico localizzato ad esempio, come nello schema seguente, sui legami σ_{2n} , σ_{2n-1}

	CH ₃		CH ₃		CH ₃		CH ₃	
	G	T	G	T	G	G	T	G
	300°	180°	300°	180°	300°	120°	180°	60°
attraverso il passaggio	300°	180°	300°	180°	240°	60°	180°	60°
	300°	180°	300°	120°	180°	60°	180°	60°
	G	T	G	G	T	G	T	G

si perviene alla successione in cui il difetto GG, migrato, risulta localizzato sui legami σ_{2n-2} , σ_{2n-3} , mentre dai grafici di fig. 7 a, b) si rileva che la barriera superata nel passaggio indicato è pressocché nulla.

2° Migrazione di un difetto del tipo TT a cavallo di un gruppo CHR in un polimero isotattico:

	CH ₃		CH ₃		CH ₃		CH ₃	
si abbia la successione	T	G	T	T	G	T	G	T
	180°	60°	180°	180°	300°	180°	300°	180°
attraverso i passaggi	180°	60°	180°	180°	240°	180°	300°	180°
	180°	60°	180°	120°	180°	180°	300°	180°
	180°	60°	180°	60°	180°	180°	300°	180°
	T	G	T	G	T	T	G	G

si giunge alla successione in cui il difetto TT risulta migrato sulla successiva unità monomerica; nel cammino seguito la barriera superata è dell'ordine delle 3 Kcal/u.m. (vedi grafici di fig. 7 a, b).

3° Eliminazione o genesi di una coppia GG tra due gruppi CH—R in un polimero sindiotattico; si supponga di avere la successione

	CH ₃		CH ₃		CH ₃		CH ₃		CH ₃	
	T	T	G	G	T	T	T	T		
	180°	180°	300°	300°	180°	180°	180°	180°		
attraverso i passaggi	180°	180°	300°	240°	180°	180°	180°	180°		
	180°	180°	240°	180°	180°	180°	180°	180°		
	180°	180°	180°	180°	180°	180°	180°	180°		
	T	T	T	T	T	T	T	T		

si è eliminata una coppia GG ed il processo ha richiesto un'energia di attivazione di ~ 3 Kcal/u.m. come si può vedere dai grafici di fig. 8).

Si può concludere da questa analisi schematica che il raggiungimento dell'equilibrio conformazionale richiede bassa energia di attivazione e dovrebbe essere molto rapido in una catena stereoregolare di tipo polipropilenico sia per quanto riguarda il polimero isotattico che per quanto riguarda il polimero sindiotattico.

CONCLUSIONI.

I risultati dei calcoli conformazionali da noi eseguiti ci forniscono una descrizione dettagliata delle conformazioni di minima energia libera che sono accessibili ad una macromolecola polipropilenica stereoregolare in soluzione imperturbata. Per quanto riguarda la conformazione del polimero sindiotattico, i nostri risultati anche se ottenuti per una via diversa sono analoghi a quelli ottenuti da T. M. Birshtein, e O. B. Ptitsyn [9]. Dai nostri grafici dell'energia conformazionale sono in più ricavabili i gradi di libertà libratori e possono essere specificate le possibili vie di minima energia di attivazione per il passaggio da una conformazione all'altra. Per quanto riguarda il polimero isotattico, anche se un modello corrispondente a piccoli tratti di spirali destre intervallati da piccoli tratti di spirali sinistre è ammesso, sia pure non esplicitamente, da quasi tutti gli autori che si sono occupati dell'argomento, riteniamo che questa sia la prima volta che viene dettagliatamente descritto un modello delle conformazioni macromolecolari agli snodi e del meccanismo di migrazione degli snodi stessi.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] O. B. PTITSYN e I. A. SHARONOV, « Zhur. Tekh. Fiz. », 27, 2744 e 2762 (1957); K. NAGAI, « J. Chem. Phys. », 31, 1169 (1959); C. A. J. HOEVE, « J. Chem. Phys. », 32, 888 (1960); T. M. BIRSHEIN, Y. Y. GOTLIB, O. B. PTITSYN, « J. Polym. Sci. », 52, 77 (1961); W. C. KRIGBAUM, D. K. CARPENTER e S. NEWMAN, « J. Phys. Chem. », 62, 1586 (1958).
- [2] G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, « Makrm Chemie », 39, 238 (1960); G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, « J. Polym. Sci. », 58, 1191 (1962).
- [3] E. A. MASON, M. M. KREEVOY, « J. Am. Chem. Soc. », 77, 5808 (1955).
- [4] P. CORRADINI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 24, 8 (1960).
- [5] G. NATTA, P. CORRADINI, « J. Polym. Sci. », 39, 29 (1959); G. NATTA, P. CORRADINI, « Supplemento Nuovo Cimento », 15, 9 (1960).
- [6] S. LIFSON, « J. Chem. Phys. », 29, 80 (1958).
- [7] M. V. VOLKENSTEIN, « J. Polym. Sci. », 29, 441 (1958).
- [8] G. ALLEGRA, P. GANIS, P. CORRADINI, « Makrm. Chemie » (in corso di stampa).
- [9] T. M. BIRSHEIN, O. B. PTITSYN, « Polymer Sci », U.S.S.R. 2, (4), 396 (1961).