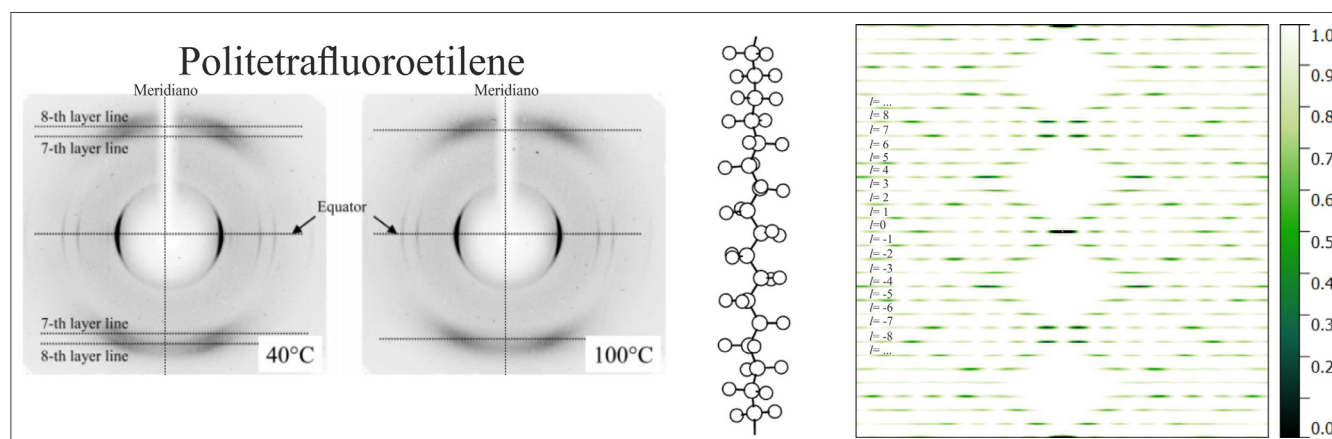




CLAUDIO DE ROSA, FINIZIA AURIEMMA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
UNIVERSITÀ DI NAPOLI "FEDERICO II"
CLAUDIO.DEROSA@UNINA.IT

LA DIFFRAZIONE DEI RAGGI X PER L'ANALISI STRUTTURALE DEI MATERIALI POLIMERICI E OLTRE

Lo studio della struttura cristallina dei polimeri utilizzando la diffrazione dei raggi X consente di approdare alla comprensione delle loro proprietà su basi molecolari. Ciò rende possibile la progettazione di nuovi materiali con specifiche proprietà direttamente nello stadio di reazione.



La diffrazione dei raggi X di polimeri

Lo sviluppo della cristallografia a raggi X per lo studio dell'organizzazione strutturale degli atomi nella materia ha contribuito notevolmente al progresso scientifico e tecnologico in numerosi campi, che vanno dalla fisica, alla chimica, dalla scienza dei materiali alla geologia, dalla biologia alla medicina. La cristallografia rappresenta, infatti, una scienza interdisciplinare che ha consentito di comprendere in maniera sostanziale la natura dei legami chimici sia intra- sia inter-molecolare. Dal momento che le proprietà della materia dipendono dalla natura degli atomi che la costituiscono e da come questi sono organizzati tra loro nello spazio a tre dimensioni, le conoscenze acquisite attraverso studi cristallografici hanno consentito e consentono di ottenere materiali con nuove proprietà e prestazioni e/o di migliorare le proprietà di materiali

già noti attraverso modifiche mirate della struttura. La scienza dei materiali polimerici è una scienza "giovane", che deve larga parte del suo successo allo sviluppo quasi-contemporaneo della cristallografia, in tutti i suoi aspetti, sia teorici sia pratici, grazie anche all'evoluzione della strumentazione e dei metodi di analisi strutturale, nonché alla disponibilità di strumenti sempre più potenti e di facile utilizzo.

In questo articolo si illustrano le caratteristiche principali inerenti la natura della cristallinità nei polimeri in relazione a esperimenti di diffrazione e, successivamente, si delineano i metodi di analisi di tali materiali mediante la diffrazione dei raggi X. In tale rassegna saranno riportati alcuni esempi significativi che illustrano come l'interpretazione strutturale delle proprietà dei materiali polimerici, conseguibile utilizzando i principi e le leggi della cristallografia e metodi non convenzionali sviluppati *ad hoc*, abbia

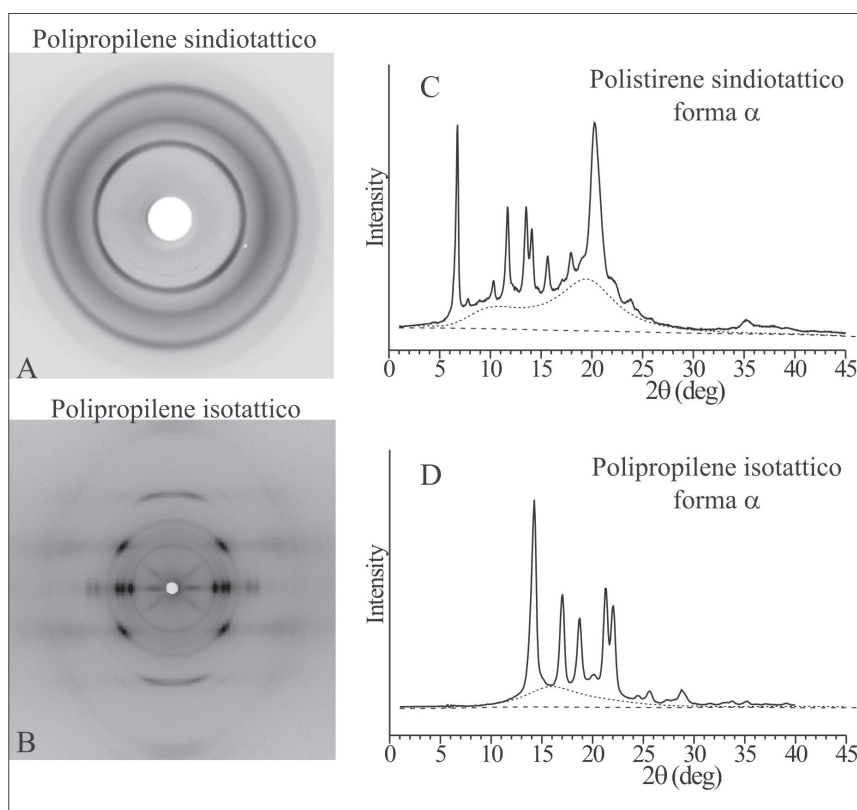


Fig. 1 - Immagini di diffrazione bidimensionali dei raggi X (A,B) e profili di diffrazione dei raggi X di campioni in polvere (C,D) relativi a campioni di polipropilene sindiotattico (A), polipropilene isotattico (B,D) e polistirene sindiotattico (C). La fibra in A è scarsamente orientata, in B è ben orientata tramite applicazione di sforzi tensili. In A i riflessi appaiono diffusi per effetto dello stiro che a basse deformazioni induce la frammentazione delle lamelle. In B sono presenti riflessi stretti su precise linee di strato, un alone dovuto alla fase amorfa, e intensità diffusa localizzata ad alti valori dell'angolo di diffrazione 2θ , dovuta a disordine strutturale nei cristalli. Le immagini in A e in B non sono in scala tra loro. In C e D il contributo della fase amorfa è indicato dalla linea punteggiata al di sopra del contributo della radiazione di fondo delineato con tratteggio

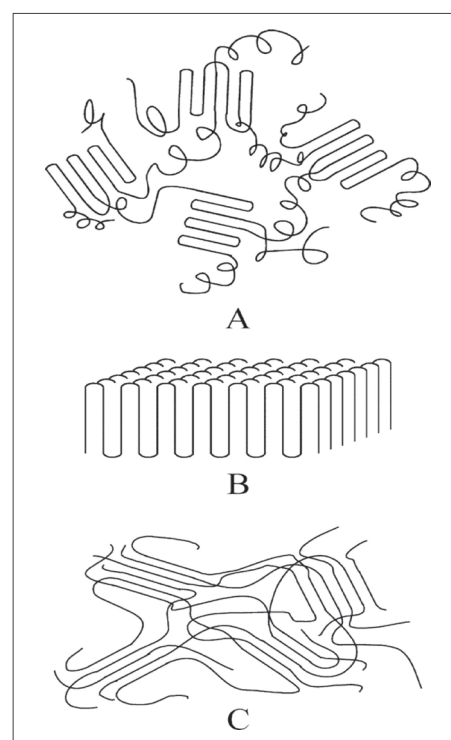


Fig. 2 - Modelli della microstruttura di polimeri cristallini: a) lamelle a catene ripiegate, sono connesse tra loro da spezzoni di catena a formare un network; b) modello limite di cristallo lamellare di un polimero, caratterizzato dal rientro adiacente delle catene nel cristallo; c) modello limite di cristalli lamellari delimitati da catene che fuoriescono a frangia, esenti da rientri delle catene nello stesso cristallo. I modelli A e C rappresentano il possibile assetto cristallino in polimeri a catena flessibile e rigida, rispettivamente

consentito di andare *oltre*, e cioè di chiarire aspetti fondamentali di questi sistemi, aprire nuove linee di ricerca e di produzione di nuovi polimeri, introdurre nuovi concetti, identificare nuove applicazioni e da qui stabilire le regole per la progettazione di nuovi materiali polimerici con proprietà mirate.

La diffrazione dei raggi X da parte della materia dà luogo ad aloni diffusi nel caso di gas, liquidi e materiali amorfi, a picchi stretti puntuali (riflessi) o sparpagliati lungo archi o circonferenze nel caso di materiali cristallini [1]. L'analisi di posizione, intensità, larghezza e forma dell'intensità diffratta consente di dedurre, attraverso differenti gradi di sofisticazione, numerose informazioni. Nel caso dei polimeri, è possibile ottenere informazioni che riguardano l'identità del materiale, il grado di cristallinità, la disposizione relativa degli atomi nei cristalli, il grado e il tipo di disordine, eventuali correlazioni nella distribuzione del disordine strutturale, l'arrangiamento relativo dei cristalliti, i meccanismi fondamentali coinvolti nei

processi di lavorazione e deformazione dei polimeri ecc. [2]. Queste informazioni consentono spesso di interpretare il complesso comportamento meccanico dei materiali polimerici [2].

Le immagini di diffrazione dei raggi X dei polimeri cristallini solitamente contengono sia aloni tipici dei materiali amorfi, sia riflessi caratteristici tipici di materiali cristallini e, molto spesso, una grande quantità di intensità diffusa (Fig. 1). Tali caratteristiche derivano dalla natura intrinseca dei materiali polimerici che non sono mai cristallini al 100%, ma sono semicristallini. Il grado di cristallinità ponderale può essere facilmente valutato misurando il rapporto tra l'intensità sottesa ai picchi di diffrazione I_c e l'intensità totale I_{tot} diffratta dal campione semicristallino, I_c/I_{tot} . Inoltre, la larghezza dei picchi di diffrazione è generalmente maggiore di quella dei composti cristallini a bassa massa molecolare. Ciò è dovuto al fatto che i polimeri (semi)cristallini sono costituiti da cristalli di piccole dimensioni e sono caratterizza-

ti dalla presenza di un'enorme quantità di disordine strutturale nei cristalli [2, 3]. La misura del grado di cristallinità mediante diffrazione dei raggi X è la base per la comprensione delle proprietà meccaniche di polimeri semicristallini.

Il più semplice modello strutturale che emerge dai dati di diffrazione dei raggi X di polimeri è un modello a due fasi, la fase cristallina e la fase amorfa. I cristalli (cristalliti) presentano forma lamellare, con una dimensione parallela (o circa parallela) all'asse di catena di 2-10 nm molto più piccola delle dimensioni laterali >100 nm. Le lamelle cristalline sono immerse nella fase amorfa e sono estremamente interconnesse (Fig. 2). Ciascuna catena si ripiega su se stessa rientrando nuovamente nella medesima lamella cristallina, oppure entra in una nuova lamella creando un tratto d'unione (*tie-molecules*) tra una lamella e l'altra [2, 4]. I terminali di catena, la presenza di dislocazioni nei cristalli e di catene ripiegate impediscono di raggiungere gradi di cristallinità del 100%. Persino i cristalli singoli (Fig. 2B) contengono regioni disordinate in corrispondenza delle superfici basali delle lamelle ove risiedono i ripiegamenti delle catene. La ragione per cui le catene che fuoriescono dalle superfici basali dei cristalli lamellari dei polimeri tendono a rientrare nella medesima lamella, è ascrivibile alla necessità di alleviare il sovrappollamento delle catene che si crea all'interfaccia tra fase cristallina a più alta densità e fase amorfa a densità più bassa [5].

In generale, la condizione di ripetizione regolare e periodica all'infinito di una unità strutturale nelle tre dimensioni dello spazio associata al concetto di cristallo ideale, può realizzarsi, nel caso dei polimeri, solo se si verificano simultaneamente quattro condizioni:

1) catena di lunghezza infinita;
 2) costituzione regolare;

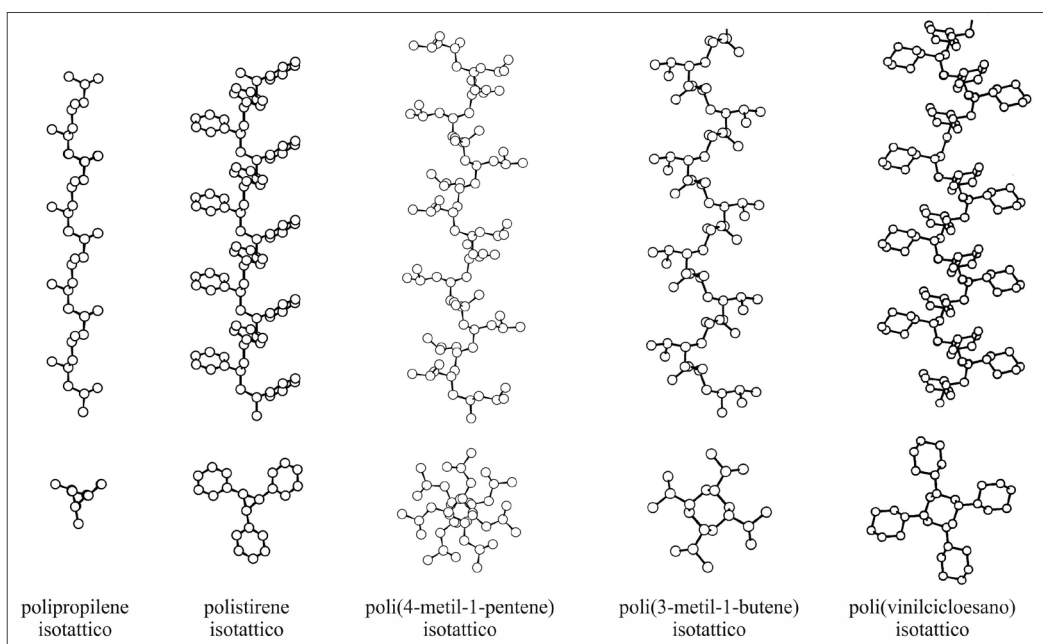


Fig. 3 - Modelli delle conformazioni regolari e periodiche di macromolecole di polimeri isotattici assunte nello stato cristallino, corrispondenti alle eliche 3/1 per il polipropilene isotattico e il polistirene isotattico, 7/2 per il poli(4-metil-1-pentene) isotattico, e 4/1 per il poli(3-metil-1-butene) isotattico e il poli(vinilcicloesano) isotattico

3) configurazione regolare;

4) conformazione regolare (Fig. 3 e 4).

Ciò implica che per polimeri aventi costituzione e configurazione regolare, ad esempio isotattica (Fig. 3) o sindiotattica (Fig. 4), è possibile definire un'unità costituzionale del polimero, spesso coincidente con l'unità monomerica, che si ripete in maniera regolare e periodica lungo l'asse di catena, spesso coincidente con uno degli

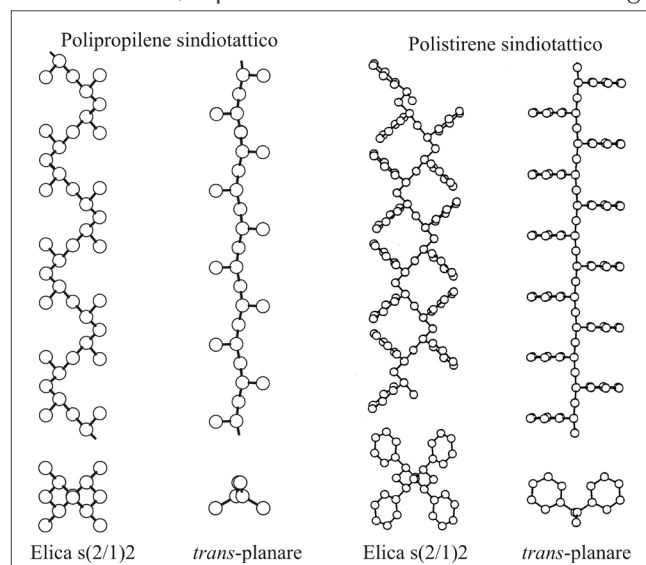


Fig. 4 - Modelli delle conformazioni regolari di macromolecole di polimeri sindiotattici assunte nello stato cristallino, corrispondenti all'elica a simmetria s(2/1)2 e alla conformazione trans-planare del polipropilene sindiotattico e del polistirene sindiotattico



assi della cella elementare del reticolo cristallino. Tuttavia, nessuna di queste condizioni può essere completamente soddisfatta nei cristalli di un polimero reale. La presenza dei terminali di catena, la polidispersione delle masse molecolari, come pure la presenza dei ripiegamenti di catena che si collocano sulle superfici basali delle lamelle implica che non è possibile verificare la ripetizione periodica all'infinito degli atomi lungo l'asse di catena (Fig. 2).

Oltre

Lo studio della cristallinità di polimeri mediante le tecniche della diffrazione dei raggi X permette di accedere ad informazioni molto dettagliate relative al tipo di disordine strutturale e spiegare come mai in presenza di elevate concentrazioni di difetti (costituzionali e/o configurazionali) i polimeri sono ancora in grado di cristallizzare con ovvie conseguenze nello sviluppo di proprietà a volte inattese. Difetti costituzionali sono, ad esempio, le ramificazioni laterali nel caso del polietilene, o unità costituzionali isomorfe ben tollerate nel reticolo cristallino ospite. Polimeri che pur essendo atattici sono in grado di cristallizzare sono, ad esempio, il poliacrilonitrile [6] e il polivinilalcol [7].

Il caso dei copolimeri sindiotattici propene-butene [8-11] illustra molto bene il ruolo dell'isomorfismo costituzionale sulla cristallizzazione dei polimeri. I dati di diffrazione indicano che questi copolimeri sono cristallini nell'intero intervallo di composizione (Fig. 5), grazie al fatto che le unità di butene e di propene sono ben tollerate, rispettivamente, nei reticoli cristallini del polipropilene e del polibutene sindiotattici [8-11]. All'aumentare del contenuto di butene si verifica una graduale diminuzione

della temperatura di fusione e in contemporanea un graduale aumento dei valori dei parametri della cella elementare (Fig. 5).

Come esempio di irregolarità configurazionale, si cita il ruolo che hanno i difetti sterici sulla cristallizzazione della forma γ del polipropilene isotattico (iPP) (Fig. 6A) [12-15].

La forma γ dell'iPP rappresenta uno dei rari esempi tra i polimeri cristallini, in cui le catene sono disposte nella cella elementare ad assi non paralleli, ma circa perpendicolari tra loro come illustrato nel modello strutturale di Fig. 6C [16]. Campioni di iPP stereo-irregolari con una distribuzione casuale dei difetti lungo la catena, cristallizzano più facilmente nella forma γ piuttosto che nella normale forma α del iPP (Figura 6B) [12-15, 17]. Ciò è stato messo in relazione con l'effetto interruzione da parte dei difetti sterici, la cui presenza accorcia la lunghezza dei tratti di catena a configurazione isotattica. Sequenze isotattiche lunghe e regolari cristallizzano nella forma α dell'iPP, formando lamelle a catene ripiegate. Sequenze isotattiche più corte tendono invece a cristallizzare nella forma γ . Dal momento che l'arrangiamento quasi perpendicolare delle catene nei cristalli di forma γ non comporta sovrapposizione

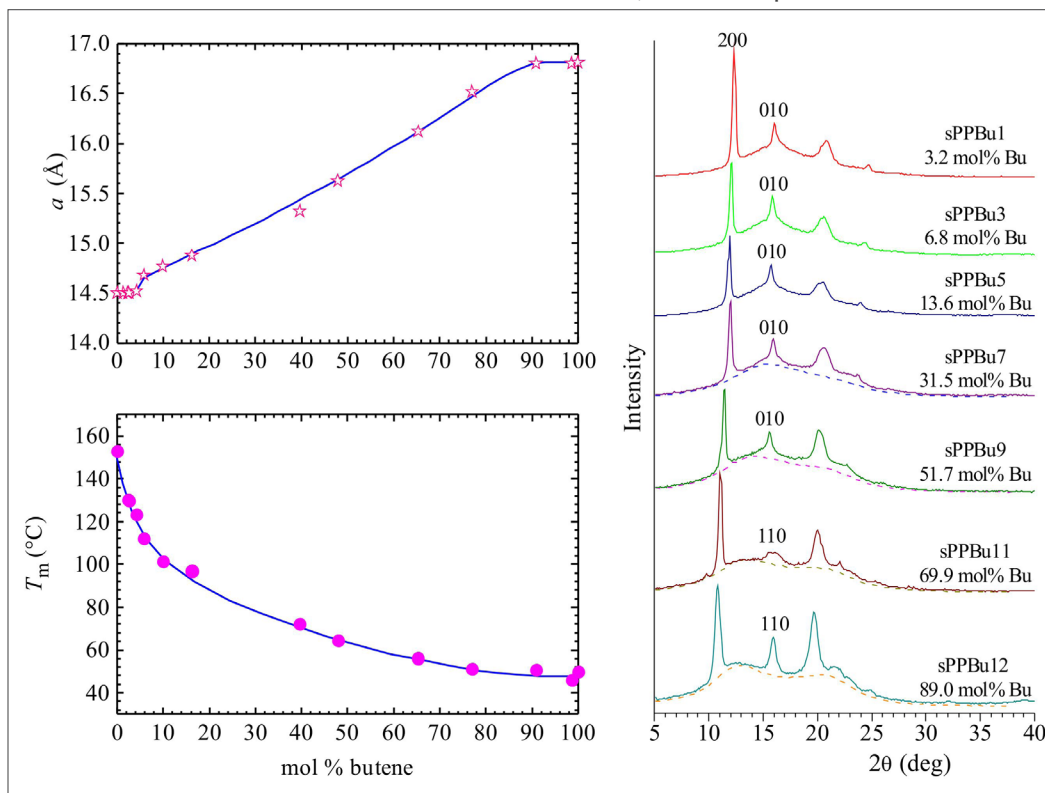


Fig. 5 - Valori del parametro a della cella elementare e della temperatura di fusione e profili di diffrazione dei raggi X dei copolimeri sindiotattici propene/butene, che risultano cristallini in tutto l'intervallo di composizione

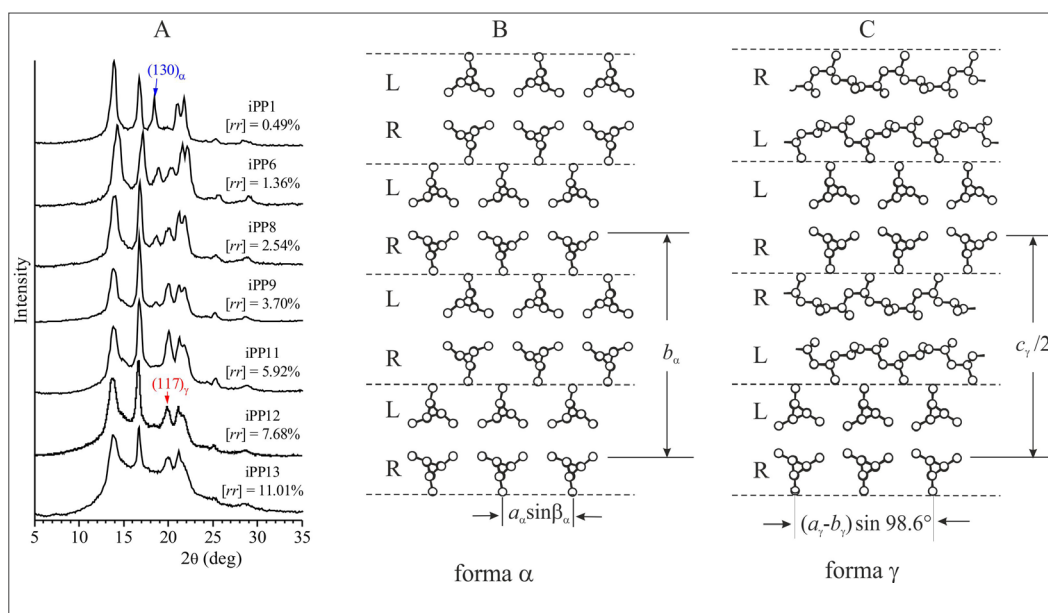


Fig. 6 - Profili di diffrazione dei raggi X di campioni stereo-irregolari di polipropilene isotattico (A) e modelli strutturali delle forme α (B) e γ (C) dell'iPP. In A sono indicati gli indici di Miller dei riflessi caratteristici delle forme α (130)_α e γ (117)_γ. L'ammontare relativo di cristalli di forma γ aumenta all'aumentare del contenuto di difetti di stereoregolarità, rappresentati dalle triadi steriche rr.

in uscita, le catene non hanno alcuna necessità di rientrare nella lamella attraverso ripiegamenti [12-15, 17, 18]. Per campioni di iPP stereoirregolari, con una distribuzione casuale di difetti, anche una piccola concentrazione di difetti, induce un accorciamento dei tratti isotattici, e, quindi, essi cristallizzano più facilmente in forma γ (Fig. 6A) [12-15, 17]. Ulteriori studi hanno messo in evidenza che i difetti sterici dei campioni di Fig. 6A sono ben tollerati e parzialmente inclusi nella forma γ [2, 14, 18, 19]. La cristallizzazione della forma γ , anche in presenza di alte concentrazioni di difetti sterici, induce lo sviluppo di proprietà elastiche inattese [12, 14, 19].

Gli esempi riportati illustrano come la presenza di difetti non preclude affatto la cristallizzazione dei polimeri, ma talvolta ne influenza il polimorfismo, la conformazione locale delle catene nei cristalli, la forma dei cristalli e la morfologia. È interessante notare che ciò si riflette sulle proprietà fisiche, termiche e meccaniche e implica che attraverso l'introduzione mirata di difetti lungo la catena, è possibile controllare le proprietà ultime, allo scopo di progettare materiali per specifiche applicazioni.

Metodi di analisi strutturale

I metodi di analisi strutturale dei materiali polimerici hanno seguito un'evoluzione a sé stante rispetto ai materiali cristallini a bassa massa molecolare [2, 3]. La ragione di ciò risiede nella presenza costante di una fase amorfa, nel piccolo numero di riflessi pre-

senti nelle immagini di diffrazione dei raggi X dei polimeri, nella scarsa risoluzione dei riflessi che spesso si presentano sotto forma di picchi slargati, nella presenza di un'enorme quantità di disordine strutturale che genera scattering diffuso. Proprio per queste caratteristiche, spesso risulta difficile estrarre informazioni strutturali quantitative e significative utilizzando i metodi classici di analisi strutturale.

In generale, nel caso di campioni non orientati, è possibile raccogliere con un diffrattometro l'intensità diffusa dal campione in funzione dell'angolo di diffrazione 2θ definito come l'angolo tra la direzione del fascio incidente e la direzione del fascio diffratto. Si ottengono così profili di diffrazione come quelli delle Fig. 1C,D, 5 e 6. Nel caso di campioni uniaxialmente orientati (fibre), è possibile raccogliere l'intensità diffusa dal campione utilizzando sistemi di rivelazione bidimensionali digitali, come ad esempio lastre digitalizzabili a fosfori fotostimolabili (imaging plates), o dispositivi ad accoppiamento di carica (CCD) sensibili alla radiazione X. Si ottengono immagini bidimensionali del tipo mostrato in Fig. 1A,B.

Dalle immagini di diffrazione dei raggi X di Fig. 1 è possibile ottenere numerose informazioni, tra cui:

- i) i valori dei parametri della cella elementare attraverso la determinazione della posizione 2θ dei riflessi e l'utilizzo della legge di Bragg $2d \sin \theta = n\lambda$;
- ii) la grandezza dei cristalli attraverso la misura della larghezza dei riflessi e l'utilizzo della formula di Scherrer: $L_{hkl} = K\lambda/\beta \cos \theta$, dove L_{hkl} è la dimensione dei cristalli nella direzione perpendicolare ai piani reticolari hkl , β è l'ampiezza a metà altezza, misurata in radianti, del picco di diffrazione del riflesso hkl che presenta il massimo all'angolo di diffrazione 2θ e K è una costante compresa tra 0,89 e 0,94;
- iii) il grado e il tipo di orientazione dei cristalli attra-



verso l'analisi della forma dei picchi estratta dalle immagini bidimensionali di Fig. 1A,B;

iv) la conformazione delle catene e il modello di impacchettamento delle catene tramite l'analisi dettagliata dell'intensità dei riflessi e il calcolo dei fattori di struttura.

Ad esempio, nel caso di campioni orientati, è possibile ottenere immagini bidimensionali di diffrazione dei raggi X in cui i riflessi risultano organizzati lungo ben precise linee di stato, come mostrato in Fig. 1B e nello schema di Fig. 7, se il supporto digitale è avvolto in una camera cilindrica. Il periodo d'identità lungo l'asse della catena, coincidente convenzionalmente con l'asse c della cella elementare, è deducibile misurando la separazione y_1 tra le linee di stato l (Fig. 7) [2, 3] mediante l'equazione:

$$c = l\lambda / \sin[\tan^{-1}(y_1/R)] \quad (1)$$

dove λ è la lunghezza d'onda dei raggi X utilizzati e R è il raggio della camera cilindrica attorno alle pareti della quale è avvolto il supporto digitale per la registrazione dell'immagine.

I rimanenti parametri della cella elementare sono determinati successivamente fino a indicizzare tutti i riflessi osservati attraverso una procedura a tentativi [2]. Si determina quindi il numero di unità monomeriche per cella elementare, confrontando la densità calcolata con quella sperimentale. Dall'analisi degli indici di Miller dei riflessi osservati, si stabilisce il

possibile o i possibili gruppi spaziali di simmetria [1, 2]. Come già detto, per la risoluzione strutturale dei polimeri non è possibile applicare le procedure automatiche che si utilizzano come routine nel caso delle sostanze cristalline di bassa massa molecolare. È necessario, infatti, associare alla diffrazione dei raggi X informazioni che si possono ottenere da un'analisi geometrica delle conformazioni possibili

assunte dalle macromolecole nello stato cristallino e da calcoli di energia conformazionale e di impacchettamento.

Questa procedura prevede la costruzione di modelli delle possibili conformazioni di massima simmetria della catena, compatibili con la costituzione, la configurazione e con il periodo di identità e che rispondono al requisito di minima energia [2, 3]. Ad esempio la conformazione ad elica 3/1 del polipropilene isotattico (Fig. 3) è compatibile con il periodo di identità c pari a 6,5 Å, deducibile da immagini di diffrazione bidimensionali come quella di Fig. 1B, la configurazione isotattica delle catene, e risponde al requisito di minima energia [20]. Tale conformazione, identificata col simbolo 3/1, corrisponde alla ripetizione identica di tre unità monomeriche per ciascun giro di elica e ad una successione di angoli di torsione interna lungo la catena di tipo TG+TG+TG+... per l'elica sinistra e TG-TG-TG-... per l'elica destra, ove i simboli T, G+ e G- indicano valori degli angoli di torsione interna $\approx 180^\circ$, $\approx +60^\circ$ e $\approx -60^\circ$, rispettivamente [20].

Lo stadio finale di questa procedura prevede la costruzione di possibili modelli di impacchettamento delle catene nella cella elementare, il calcolo dei fattori di struttura, e il confronto di questi con le intensità di diffrazione osservate [2]. Attraverso tentativi successivi si procede nell'analisi strutturale, fino ad ottenere un buon accordo dei dati sperimentali con quelli calcolati, utilizzando opportune figure di merito.

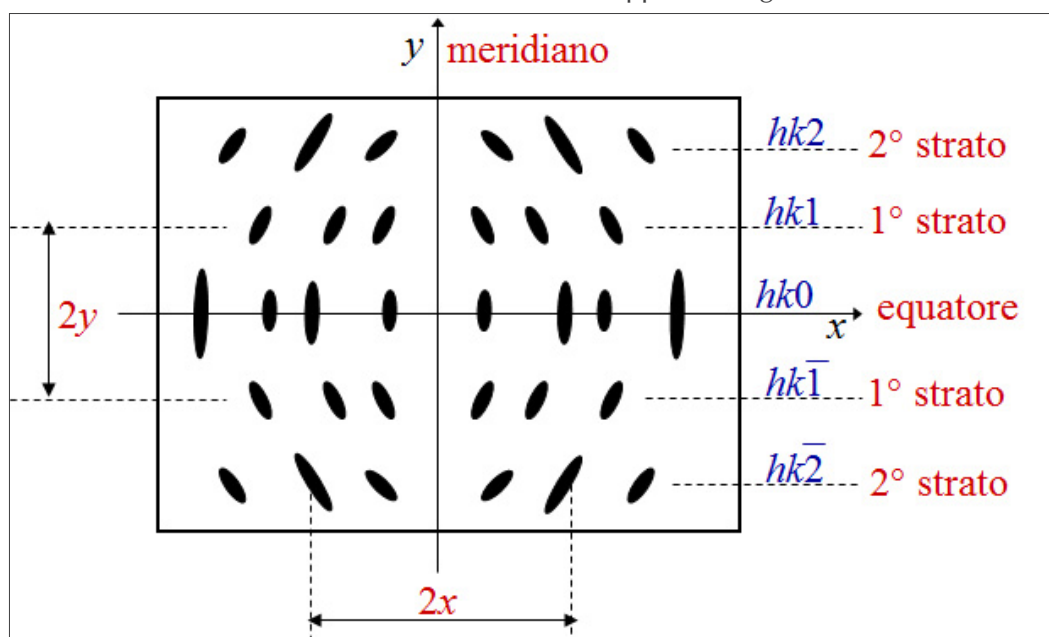


Fig. 7 - Schema di una immagine di diffrazione dei raggi X di una fibra di un polimero registrata con una camera cilindrica. Vengono mostrati i riflessi hkl organizzati in linee di stato, l'equatore e il meridiano dell'immagine e il metodo per la misura delle coordinate x e y dei riflessi in un sistema cartesiano xy

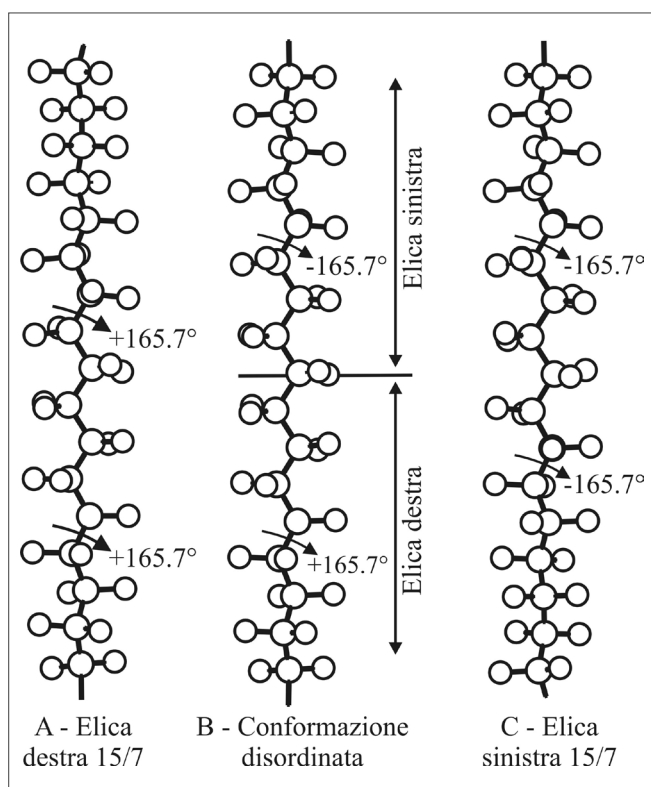


Fig. 8 - Modelli di catene di politetrafluoroetilene nella conformazione a elica 15/7 destro-giro (A) e levo-giro (C), corrispondenti a sequenze di angoli di torsione interna lungo la catena principale pari a ...+165,7°;+165,7°;+165,7°;... e ...-165,7°;-165,7°;-165,7°;... rispettivamente, e modello di una catena di politetrafluoroetilene in conformazione disordinata che include un'inversione nella spiralizzazione dell'elica (B), corrispondente a sequenze di angoli di torsione del tipo ...+165,7°;+165,7°;+165,7°(T'; 180°;T'')-165,7°;-165,7°;-165,7°... dove T' e T'' sono valori dell'angolo di torsione interna leggermente diversi da 180° in modo da mantenere le porzioni di catena adiacenti al giunto in asse

Dalle immagini bidimensionali di diffrazione dei raggi X di fibre, del tipo dello schema di Fig. 7, è possibile, dalla lettura della distribuzione dell'intensità dei riflessi sulle varie linee di strato, determinare, nel caso di polimeri aventi catene in conformazione ad elica complessa M/N , i parametri dell'elica (cioè il numero M di unità monomeriche e numero N di giri dell'elica per periodo di identità). Si prenda, ad esempio, in considerazione l'elica complessa 15/7 del politetrafluoroetilene (PTFE) nella forma I che si ottiene a 30 °C, in cui 15 unità $-CF_2-$ sono incluse in 7 giri dell'elica per ciascun periodo di identità di 19,5 Å. La forma I del PTFE è caratterizzata dall'impacchettamento pseudo-esagonale delle catene, e un elevato grado di disordine strutturale [21-23]. Immagini di diffrazione dei raggi X bidimensionali di tale forma cristallina, collezionate a due diverse temperature, sono mostrate nella figura in apertura. La forma I è caratterizzata da riflessi netti solo sull'equatore, mentre in corrispondenza del 7° e 8° strato si osserva intensità diffusa [2,

24-26]. All'aumentare della temperatura, l'intensità diffusa sul 7° e 8° strato si sposta gradualmente in una posizione intermedia, fino ad avere coalescenza dell'intensità sui due strati in unico alone slargato per temperature maggiori di 100 °C [21-25]. Applicando lo schema teorico derivato per la prima volta da Cochran, Crick e Vand [27] è possibile prevedere la distribuzione dell'intensità sulle varie linee di strato per una generica elica M/N caratterizzata dall'inclusione di M unità che si avvolgono in N giri per ciascun periodo di identità, attraverso la regola di selezione:

$$l = mM + nN \quad (2)$$

ove l è l'indice di Miller dello strato, m è un numero intero compreso tra $-\infty$ a $+\infty$ e n l'ordine della funzione di Bessel, dal cui quadrato dipende l'intensità diffratta. Si verifica che l'intensità diffratta sulle linee di strato è tanto più elevata quanto più piccolo è l'ordine n della funzione di Bessel, e che valori piccoli di n corrispondono a massimi di intensità nella regione dell'immagine bidimensionale dei raggi X vicina al centro della lastra, corrispondente al meridiano [27, 28]. Nella parte destra della figura in apertura è riportata la distribuzione di intensità calcolata nel caso di un'elica 15/7. Si nota, che al di fuori dell'equatore, che dipende dall'impacchettamento delle catene, la distribuzione dell'intensità calcolata per l'elica isolata riflette bene la distribuzione di intensità della forma I del PTFE. La ragione per cui nel caso sperimentale sulle linee di strato diverse dall'equatore e dalle linee con $l = 7$ e 8, si osserva solo intensità diffusa, è dovuto a disordine traslazionale delle catene nella direzione parallela al loro asse e rotazionale delle catene intorno al loro asse [23, 25]. La coalescenza dell'intensità sulla 7° e 8° linea di strato in un unico largo alone centrato in una posizione intermedia nel caso della forma I ad alta temperatura [23-26], è stata spiegata sulla base di disordine conformazionale, in cui porzioni di catene a elica di opposta chiralità sono giunte tra loro lungo la stessa catena a basso costo di energia interna (Fig. 8B) [24-26]. All'aumentare della temperatura, la concentrazione di inversioni di spiralizzazione lungo la catena aumenta, l'energia interna non varia in maniera significativa, mentre si verifica un netto aumento dell'entropia.

Ancora oltre...

La determinazione della struttura cristallina di un polimero rappresenta per sé un ambizioso traguardo dell'analisi strutturale. Tuttavia esso rappresenta an-



che un punto di partenza in studi fondamentali e applicativi. Per esempio lo studio strutturale delle varie forme cristalline del polipropilene sindiotattico, ha consentito di individuare una nuova classe di materiali con proprietà elastiche, gli elastomeri cristallini, in cui il comportamento elastico è associato ad una transizione di fase cristallo-cristallo ed è di natura entalpica [2, 14, 29].

Un altro esempio significativo è rappresentato dallo studio strutturale e dei fenomeni di disordine che si verificano nel caso di campioni stereoirregolari del iPP e dei copolimeri isotattici del propene con altre olefine ottenuti da catalizzatori single-site metallorganici [2, 13, 14, 30]. Ciò ha consentito di identificare una nuova categoria di materiali, con proprietà completamente differenti da quelli ottenuti industrialmente con catalizzatori Ziegler-Natta eterogenei, in cui, variando il contenuto e tipo di difetti, è possibile controllare indipendentemente densità, temperatura di fusione, duttilità, modulo tensile, e resistenza meccanica.

Lo studio della struttura cristallina dei materiali polimerici e materiali in generale, effettuato con i metodi e il linguaggio rigoroso della cristallografia, apre nuove opportunità, consente di approdare a nuovi concetti e di identificare nuove applicazioni, stimolando l'identificazione di nuovi metodi di sintesi e di lavorazione dei materiali per l'ottenimento dei manufatti finiti.

BIBLIOGRAFIA

- [1] W. Clegg *et al.*, *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*, Oxford University Press, Oxford, 2002.
- [2] C. De Rosa, F. Auriemma, *Crystals and Crystallinity in Polymers: Diffraction Analysis of Ordered and Disordered Crystals*, J. Wiley, Hoboken, 2014.
- [3] P. Corradini, in *The Stereochemistry of Macromolecules*, A.D. Ketley (Ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1968, Vol. 3, pag. 1.
- [4] P. Corradini, F. Auriemma, C. De Rosa, *Acc. Chem. Res.*, 2006, **39**, 314.
- [5] A. Keller, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1979, **68**, 145.
- [6] P. Rizzo *et al.*, *Macromolecules*, 1996, **29**, 8852.
- [7] C.W. Bunn, *Nature*, 1948, **161**, 929.
- [8] C. De Rosa *et al.*, *Macromolecules*, 2008, **41**, 5301.
- [9] C. De Rosa *et al.*, *Macromolecules*, 2008, **41**, 8712.
- [10] C. De Rosa *et al.*, *Macromol. Mater. Eng.*, 2008, **293**, 810.
- [11] C. De Rosa *et al.*, *Macromolecules*, 2009, **42**, 4728.
- [12] C. De Rosa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 17040.
- [13] C. De Rosa, F. Auriemma, *Lect. Not. Phys.*, 2007, **714**, 345.
- [14] C. De Rosa, F. Auriemma, *Polym. Chem.*, 2011, **2**, 2155.
- [15] C. De Rosa, F. Auriemma, *Macromolecules*, 2002, **35**, 9057.
- [16] S. Brückner, S.V. Meille, *Nature (London)*, 1989, **340**, 455.
- [17] C. De Rosa *et al.*, *Macromolecules*, 2002, **35**, 3622.
- [18] F. Auriemma *et al.*, *Macromolecules*, 2001, **34**, 4815.
- [19] C. De Rosa *et al.*, *Macromolecules*, 2004, **37**, 6843.
- [20] G. Natta, P. Corradini, *Nuovo Cimento, Suppl.* 1960, **15**, 40.
- [21] C.A. Sperati, H.W. Starkweather Jr., *Adv. Polym. Sci.*, 1961, **2**, 465.
- [22] C.W. Bunn, E.R. Howells, *Nature*, 1954, **174**, 549.
- [23] E.S. Clark, L.T. Muus, *Z. Kristallogr.*, 1962, **117**, 119.
- [24] P. Corradini *et al.*, *Macromolecules*, 1987, **20**, 3043.
- [25] C. De Rosa *et al.*, *Macromolecules*, 1988, **21**, 1174.
- [26] M. D'Amore *et al.*, *Macromolecules*, 2004, **37**, 9473.
- [27] W. Cochran, F.H.C. Crick, V. Vand, *Acta Crystallogr.*, 1952, **5**, 581.
- [28] F. Auriemma, C. De Rosa, *Macromolecules*, 2009, **42**, 5179.
- [29] C. De Rosa, F. Auriemma, *Prog. Polym. Sci.*, 2006, **31**, 145.
- [30] C. De Rosa, F. Auriemma, O. Ruiz de Ballesteros, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 3523.

The X-Ray Diffraction for the Structural Analysis of Polymeric Materials and Beyond

Understanding material properties at molecular level is still a challenge. The study of the structure of polymers with the use of diffraction techniques paves the way toward this objective, with the aim of discovering the laws for the design of material properties directly in the reactor plants.