

216  
220

G. NATTA

---

# Polimeri isotattici



Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA,"

ANNO XXXVII - OTTOBRE 1955 - Pag. 888

SOC. AN. EDITRICE DI CHIMICA  
MILANO - VIA S. PAOLO 10

**G. NATTA**

---

# **Polimeri isotattici**



**Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA,"**

**ANNO XXXVII - OTTOBRE 1955 - Pag. 888**

**SOC. AN. EDITRICE DI CHIMICA  
MILANO - VIA S. PAOLO 10**

G. NATTA

## Polimeri isotattici (\*)

Vengono riferiti i lavori svolti nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano sulla sintesi di una nuova classe di polimeri lineari cristallizzabili di  $\alpha$ -olefine e dello stirolo, dall'A. denominati polimeri isotattici, che posseggono una struttura molto regolare dovuta al fatto che tutti gli atomi di carbonio terziari, appartenenti a lunghi tratti di catene principali, presentano la stessa configurazione sterica. Tali polimeri presentano elevata temperatura di fusione ed allo stato orientato elevate caratteristiche di resistenza meccanica.

Allo stato cristallino le catene assumono una forma spiraliforme. La cella elementare, indipendentemente dalla simmetria dei cristalli, possiede in generale un periodo di identità lungo l'asse della catena di 6,4-6,6 Å, corrispondente a 3 unità monomeriche.

Vengono espone delle ipotesi sul meccanismo ionico di formazione di polimeri isotattici in processi di catalisi eterogenea a cui si attribuisce la elevata regolarità di struttura dei polimeri.

Con catalizzatori altamente selettivi è stato possibile ottenere delle rese molto alte in polimeri isotattici, evitando quasi completamente la formazione di polimeri amorfi non cristallizzabili.

Le proprietà fisiche dei polimeri isotattici sono molto diverse (più alta temperatura di fusione, minore solubilità) da quelle dei polimeri lineari non isotattici che contengono atomi di carbonio terziari di diversa configurazione sterica irregolarmente distribuiti.

Questi ultimi sono amorfi, presentano temperature di transizione molto basse e, dopo solfoclorurazione e vulcanizzazione con ossidi metallici, presentano proprietà di elastomeri.

Viene confrontata la struttura dei polimeri isotattici con quella dei polimeri dall'A. chiamati sindiotattici pure cristallini recentemente sintetizzati al Politecnico di Milano. Essi pure contengono atomi di carbonio terziari e presentano una elevatissima ma diversa regolarità di struttura dovuta a sequenze di atomi di carbonio asimmetrici alternativamente uno destro ed uno sinistro.

Struttura sindiotattica ed alta cristallinità presenta il polibutadiene a concatenamento 1-2, che possiede una catena quasi planare con un periodo di identità, lungo l'asse della catena, di 5,14 Å.

### Descrizione dei polimeri isotattici.

In una comunicazione presentata dall'A. l'11 dicembre 1954 all'Accademia Nazionale dei Lincei ed in successive pubblicazioni (1) erano stati descritti alcuni polimeri cristallini delle alfa-olefine. Le molecole di questi polimeri hanno una elevata regolarità di struttura con concatenamento rigorosamente testa-coda delle unità monomeriche e contengono, almeno per lunghi tratti della catena principale, delle serie di atomi di carbonio aventi la stessa configurazione sterica. Tali polimeri risultano in genere facilmente cristallizzabili e posseggono elevata temperatura di fusione; allo stato cristallino le loro molecole assumono una struttura spiraliforme caratterizzata da un periodo di identità lungo l'asse della catena di 6,5-6,6 Å, corrispondenti a tre unità monomeriche. L'A. ha presentato alla Commissione di Chimica Macromolecolare dell'IU PAC la proposta di denominare *isotattici* i polimeri aventi una tale regolarità di struttura.

La struttura dei polimeri isotattici è stata determinata mediante lo studio delle interferenze con raggi X e con raggi di elettroni (2).

Le proiezioni della catena di un polimero isotattico (poli- $\alpha$ -butene) su di un piano normale e su di uno parallelo all'asse della catena sono raffigurate in fig. 1.

Tale catena presenta una delle tante configurazioni previste da BUNN (3) per le catene paraffiniche tenuto conto degli angoli di valenza e degli impedimenti sterici alla libera rotazione del legame C—C.

La catena principale nei polimeri cristallini è formata da tratti successivi costituiti ciascuno da 4 atomi di carbonio contenuti in un piano secondo un concatenamento trans. I legami degli atomi di carbonio terminali di ogni gruppo con l'atomo di carbonio precedente o successivo risultano ruotati rispettivamente di +120° e di -120° rispetto alla posizione che avrebbero se tutta la catena fosse planare. BUNN aveva attribuito a tale catena una simmetria ternaria ed un periodo di identità (6,2 Å) leggermente minore di quello da noi sperimentalmente trovato.

(\*) Conferenza tenuta il 28 luglio 1955 al Simposio di Chimica Macromolecolare di Zurigo.

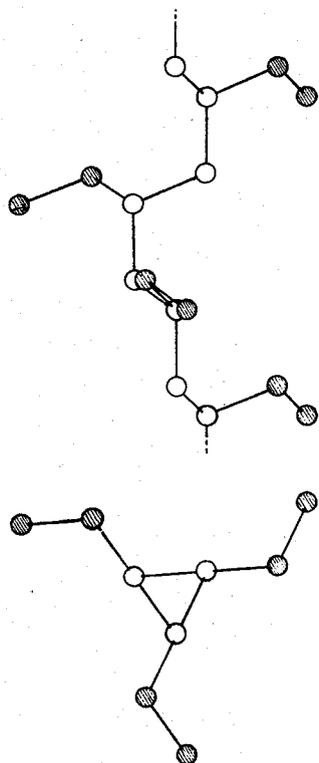


Fig. 1 - Proiezione della catena di poli- $\alpha$ -butilene isotattico cristallino su di un piano parallelo e su di un piano normale all'asse della catena. Gli atomi della catena laterale sono indicati tratteggiati.

Tale configurazione della catena non risulta stabile nelle catene paraffiniche di idrocarburi lineari non ramificati, sebbene noi abbiamo potuto rilevare la presenza di linee attribuibili ad un concatenamento «obliquo» in fotogrammi di polimetilene e polietilene di altissimo peso molecolare (oltre 200.000) sottoposti a molte ed intense deformazioni meccaniche a freddo (4).

La presenza di atomi di carbonio asimmetrici aventi la stessa configurazione sterica legati a sostituenti di dimensioni notevoli ( $CH_3$ ,  $C_2H_5$  ecc.) stabilizza tale struttura allo stato solido. Infatti solo con tale struttura gli accostamenti minimi tra gli atomi di carbonio dei gruppi  $R$  della stessa molecola non scendono al di sotto di circa 4 Å senza ricorrere a deformazioni dei legami o degli angoli di valenza. Una struttura planare della catena, del tipo di quella del polietilene, porterebbe ad accostamenti eccessivi, non ammissibili per i gruppi  $R$  oppure a deformazioni eccessive degli angoli di valenza.

Abbiamo potuto determinare più accuratamente la struttura della catena del polistirolo (5). La proiezione della cella elementare sul piano normale all'asse  $c$ , è rappresentata in fig. 2. E' da tener presente che sono possibili due tipi di eliche, una destrogira e l'altra levogira in posizioni adiacenti nel reticolo cristallino.

La struttura determinata ai raggi X per il polistirolo e il polibutilene corrisponde a una cella esagonale (gruppo spaziale  $R\bar{3}c$  o  $R\bar{3}c$ ) avente rispettivamente  $a = 21,9$  Å per il polistirolo e 17,3 Å per il polibutilene. La cella contiene 6 tronchi di catena conte-

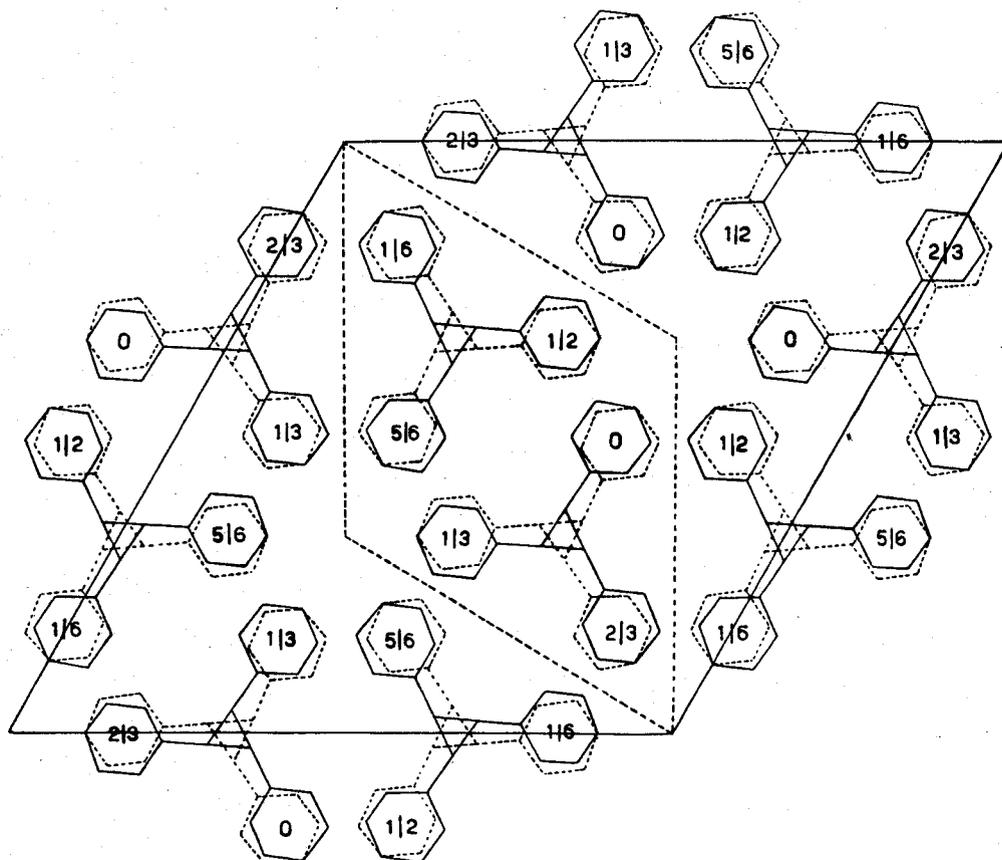


Fig. 2 - Proiezione della cella elementare del polistirolo isotattico, considerando le due possibili inclinazioni del piano del nucleo benzenico sull'asse dell'elica.

nenti ciascuna 3 unità monomeriche. Noi non abbiamo ancora dei dati sufficienti per stabilire la cella elementare esatta del polipropilene. La densità ai raggi X per questo polimero è stata calcolata interpretando le riflessioni equatoriali ai raggi X sulla base di una cella obliqua con  $a = 6,56 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,46 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 106^\circ 30'$  e periodo di identità lungo l'asse della fibra  $c = 6,5 \text{ \AA}$ .

Per tutti i polimeri isotattici esaminati il periodo di identità lungo l'asse della fibra è di  $6,4-6,6 \text{ \AA}$  in tutti i casi, indipendentemente dalla simmetria dei cristalli.

Paragonando i dati ai raggi X e quelli di densità, si deduce per tutti i polimeri esaminati che ogni tratto di catena principale, corrispondente al periodo d'identità  $c$  della cella elementare, contiene 3 unità monomeriche ( $-CH_2-CHR-$ ), e che perciò si deve escludere una successione regolare avente alternativamente degli atomi asimmetrici di diversa configurazione sterica ( $l$  e  $d$ ). Fra tutte le possibili successioni regolari degli atomi di carbonio asimmetrici  $d$  e  $l$  che possono condurre a un polimero cristallino, la sola che possa giustificare i dati ai raggi X, per tutti i polimeri cristallini delle  $\alpha$ -olefine studiati, è la successione nella quale tutti gli atomi di carbonio asimmetrici hanno la stessa configurazione sterica.

Se la catena principale venisse stesa su di un piano, i sostituenti  $R$  legati agli atomi di carbonio terziari si troverebbero tutti da una parte, ad es. al di sopra (e gli atomi di idrogeno rispettivamente al disotto) di questo piano.

Nel nostro caso è impossibile l'esistenza di una configurazione stabile di una catena paraffinica completamente stesa su di un piano, a causa dell'impedimento sterico dei gruppi sostituenti  $R$ . Allo stato cristallino la catena principale deve perciò assumere una configurazione non planare.

Una tale struttura conferisce ai polimeri delle proprietà sconosciute prima per i poli-idrocarburi (6). Infatti questi prodotti con alto peso molecolare sono, a temperatura ordinaria, dei solidi cristallini duri e presentano perciò proprietà molto differenti da quelle dei polimeri ottenuti dall'isobutilene con i metodi noti. A temperatura ordinaria questi ultimi non sono cristallizzabili che sotto stiro ed in tale stato la catena lineare assume forma di spirale, ma con un periodo di identità ben diverso ( $18,6 \text{ \AA}$ ).

Una alta cristallinità è stata osservata anche nei polimeri isotattici a basso peso molecolare. Per esempio sono stati ottenuti dei polipropileni aventi un peso molecolare di circa 2.500 e dei polistiroli di peso molecolare di circa 1.200, che presentano la stessa struttura cristallina dei polimeri aventi pesi molecolari di diverse centinaia di migliaia.

Nella tabella 1 sono indicati i periodi di identità, misurati da noi, delle celle elementari lungo l'asse delle fibre di differenti polimeri di  $\alpha$ -olefine.

E' da tener presente che la struttura spiraleforme sopra descritta è caratteristica dello stato solido cristallino. Le molecole allo stato liquido possono presentare numerose altre configurazioni. Sebbene esse, anche allo stato fuso, presentino una struttura diversa da quella delle molecole non isotattiche, era prevedibile che la differenza tra le proprietà fisiche risultino molto più piccole allo stato liquido che allo stato solido, e ciò è stato confermato sperimentalmente.

In una comunicazione presentata al Congresso di Chimica organica di Zurigo (7) sono state discusse alcune caratteristiche dei polimeri isotattici che possono interessare soprattutto il chimico organico, la natura dei fenomeni di stereoisomeria, la loro influenza sulle proprietà ottiche, le proprietà chimiche, la ossidabilità, la depolimerizzabilità ed il comportamento ai reattivi che agiscono con meccanismo ionico o radicalico.

Mi limito perciò a riassumere qui alcuni dei risultati più salienti.

I polimeri isotattici sono risultati molto resistenti alle isomerizzazioni che modificano la configurazione dei singoli atomi di carbonio terziari, anche in presenza di catalizzatori che agiscono con meccanismo ionico. Il riscaldamento prolungato a  $300-350^\circ\text{C}$  in assenza di catalizzatori, oppure a temperature inferiori con reattivi diversi, che agiscono con meccanismo a radicali liberi, possono provocare una depolimerizzazione anche assai spinta delle macromolecole. I bassi polimeri (aventi peso molecolare dell'ordine di grandezza del migliaio o delle decine di migliaia) così ottenuti per depolimerizzazione di polimeri isotattici sono ancora isotattici e cristallizzabili.

TABELLA 1.

Polimero isotattico	Periodo di identità $\text{\AA}$	Temperatura di fusione $^\circ\text{C}$	Densità sperimentale
Polipropilene	$6,50 \pm 0,05$	158-170	0,92
Poli-1-butene	$6,42 \pm 0,05$	125-130	0,91
Poli-1-pentene	$6,60 \pm 0,15$	75-80	0,87
Polistirolo	$6,65 \pm 0,05$	230	1,08

#### Metodi di sintesi dei polimeri isotattici.

L'identificazione dei polimeri isotattici era stata da noi effettuata per la prima volta frazionando delle miscele di polimeri eterogenei del propilene che erano costituiti da una parte (circa 40-60%) cristallina insolubile e da una parte amorfa solubile in idrocarburi alifatici. La prima volta avevamo preparato tali polimeri per polimerizzazione del propilene con dei catalizzatori del tipo di quelli scoperti ed applicati da ZIEGLER nel suo brillante processo di polimerizzazione dell'etilene a bassa pressione (8). Tali catalizzatori forniscono, nel caso dell'etilene, dei polimeri lineari (4) che differiscono notevolmente, come proprietà fisiche, dai polimeri più o meno ramificati ottenuti con i vecchi processi di polimerizzazione agenti attraverso un meccanismo di radicali liberi.

In seguito abbiamo perfezionato tali catalizzatori ottenendone alcuni altamente selettivi, che ci hanno consentito di ottenere delle rese superiori al 90% in polimeri isotattici (cristallini) di alfa-olefine. Successivamente abbiamo preparato polimeri isotattici con altri monomeri e con catalizzatori di tipo diverso.

Abbiamo potuto dimostrare che anche i polimeri cristallini di vinileteri preparati da SCHILDNECHT e già studiati da MARK (9), presentano struttura isotattica. Ciò risulta dall'esame da noi effettuato coi raggi di elettroni di lamine sottili di polivinilisobutilettere cristallino, preparato nel nostro Istituto usando come catalizzatore trifluoruro di boro e inoltre dal con-

fronto di tali spettri con quelli del polimero isotattico del 5-metilesene.

Sebbene il vinilisobutillere presenti una più bassa simmetria (probabilmente rombica pseudoesagonale) mentre il poli 5-metilesene-1 presenta simmetria esagonale, cionondimeno le posizioni e le intensità delle principali diffrazioni sono molto simili, e ciò è dovuto al fatto che le catene presentano la stessa configurazione (determinata con la trasformata di Fourier) ed identico periodo di identità 6,5-6,6 Å lungo l'asse *c* della catena (10).

Polimeri isotattici di  $\alpha$ -olefina sono stati in seguito da noi preparati usando catalizzatori di tipo diverso di quelli ZIEGLER. Abbiamo isolato piccole quantità di polimeri isotattici ad alto peso molecolare frazionando dei polimeri del propilene preparati, sen-

alluminio-trietile (12). In esso, limitatamente ai bassi polimeri dell'etilene, avevamo approfondito la natura dei processi di accrescimento e quelli di rottura delle catene polietileniche e avevamo trovato che la rottura delle catene può avvenire contemporaneamente, ma in grado diverso a seconda della temperatura e della pressione, per dissociazione del composto metallorganico e per trasferimento di catena con il monomero, processi entrambi che portano ad una rigenerazione dell'iniziatore.

Se confrontiamo questo meccanismo di polimerizzazione con i tipi più noti di catalisi cationica, si deve ammettere innanzitutto che le forze che legano le catene in accrescimento all'iniziatore sono molto più blande nel caso della catalisi cationica, che, per otte-

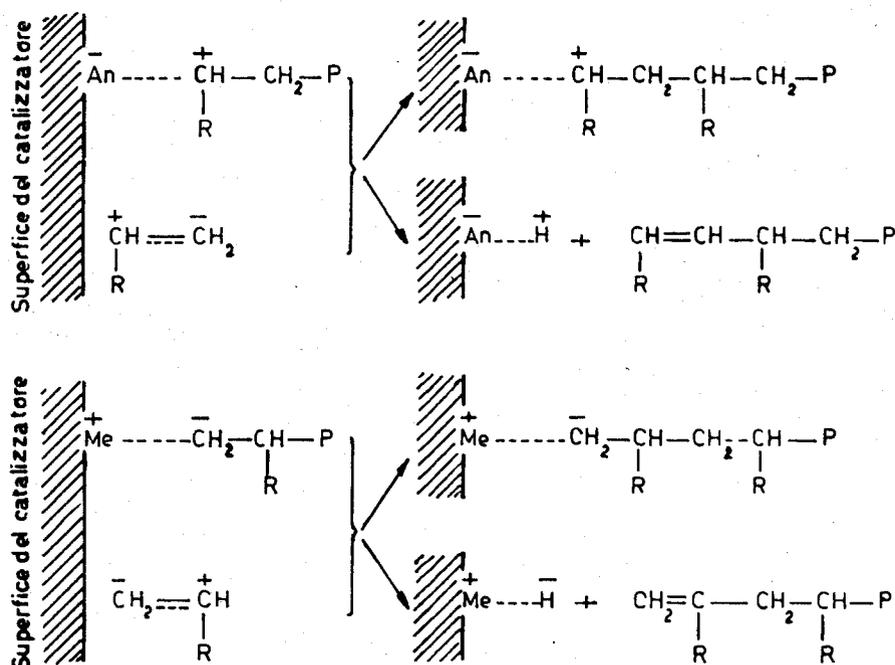


Fig. 3 - Rappresentazione schematica della polimerizzazione di monomeri vinilici con formazione di polimeri isotattici.

za impiego di reattivi metallorganici, usando certi catalizzatori costituiti da ossidi metallici polivalenti.

Per quanto riguarda il meccanismo di formazione dei polimeri isotattici ritengo che la loro formazione non sia necessariamente condizionata ad un unico tipo di meccanismo chimico di polimerizzazione. Infatti nel caso della sintesi sopradescritta dei poliviniliteri isotattici ci si trova davanti ad un caso tipico di catalizzatori a cui viene normalmente attribuito un meccanismo cationico di polimerizzazione. Nel caso della sintesi di polimeri delle alfa-olefine, con l'impiego di catalizzatori del tipo di quelli scoperti da ZIEGLER, riteniamo che si presenti, a seconda dei casi, un meccanismo di accrescimento a stadi (*stepwise addition*) tipico di certe sintesi metallorganiche, oppure un tipo di polimerizzazione a cui si può attribuire un meccanismo analogo a quello che si osserva nella polimerizzazione dell'etilene con il processo ZIEGLER (8, 11).

Nel Simposio di Chimica macromolecolare di Torino e Milano nel 1954 avevamo comunicato un nostro studio cinetico sulla polimerizzazione dell'etilene con

nere polimeri molto alti, richiede temperature più basse.

Se attribuiamo al legame carbonio-metallo di certi composti metallorganici di metalli molto più elettronegativi dell'idrogeno una polarizzazione con spostamento della carica negativa sul carbonio e di quella positiva sul metallo e consideriamo la capacità di certi composti metallorganici a dissociarsi in idruro ed olefina, possiamo trovare delle correlazioni tra i processi di polimerizzazione con i catalizzatori ZIEGLER e la catalisi ionica ed attribuiamo perciò ad essi un meccanismo di tipo anionico.

E' da tener presente che nel caso di catalisi eterogenea non è necessaria l'esistenza di composti definiti (ad es. di composti metallorganici), ma può bastare che si formino legami metallo-alchile nei processi di chemioadsorzione.

Nel caso della sintesi di polimeri isotattici si osserva che, mentre con i catalizzatori di tipo ZIEGLER essa può avvenire a temperature superiori alla temperatura ordinaria, nel caso invece della polimerizzazione cationica (poliviniliteri) occorre operare a temperatu-

re molto basse, perchè altrimenti la facile dissociabilità del composto tra iniziatore e catena in accrescimento provoca isomerizzazioni e trasferimenti di catena che non consentono la formazione di alti polimeri a struttura regolare.

Una notevole importanza si può attribuire al diametro dello ione perchè, nel caso della catalisi cationica, solo quando sono impegnati ioni di relativamente piccolo diametro, si è osservata la formazione di polimeri a struttura molto regolare.

SCHILDNECHT rileva che la produzione di polimeri cristallini si ha soltanto quando il catalizzatore non è disciolto ed il polimero cresce sull'interfaccia catalizzatore e soluzione del monomero. Nel nostro caso sembra presentare un'importanza determinante la presenza di un catalizzatore solido, che rende eterogeneo il processo catalitico.

Abbiamo visto che con catalizzatori contenenti gli stessi componenti chimici si possono ottenere, a seconda delle condizioni in cui si opera, polimeri cristallini o polimeri amorfi. Nostre ricerche recenti, nelle quali si sono potute ottenere quantità di polime-

stesso segno e non molto diverso dal calore di polimerizzazione, ne conseguirebbe che il fenomeno di accrescimento della catena comprenderebbe due stadi quasi contemporanei: uno endotermico di desorbimento del monomero dalla superficie su cui era chemioadsorbito ed un altro esotermico di addizione all'unità polimerica. La scarsa termicità complessiva di tali due stadi presi nel loro insieme potrebbe favorire la regolarità dell'accrescimento, evitando fenomeni di isomerizzazione durante l'accrescimento della catena.

La reazione elementare di accrescimento rende vacante la superficie, su cui era chemioadsorbita la molecola del monomero che ha reagito, ed è verosimile che, nel caso che tale superficie presenti una particolare configurazione geometrica, ogni nuova molecola di monomero che venga chemioadsorbita si disponga in posizione obbligata, rispetto al centro attivo, ed identica a quella occupata dalla molecola precedente.

Il fenomeno di accrescimento della catena può essere paragonato a quello di una pianta che germo-

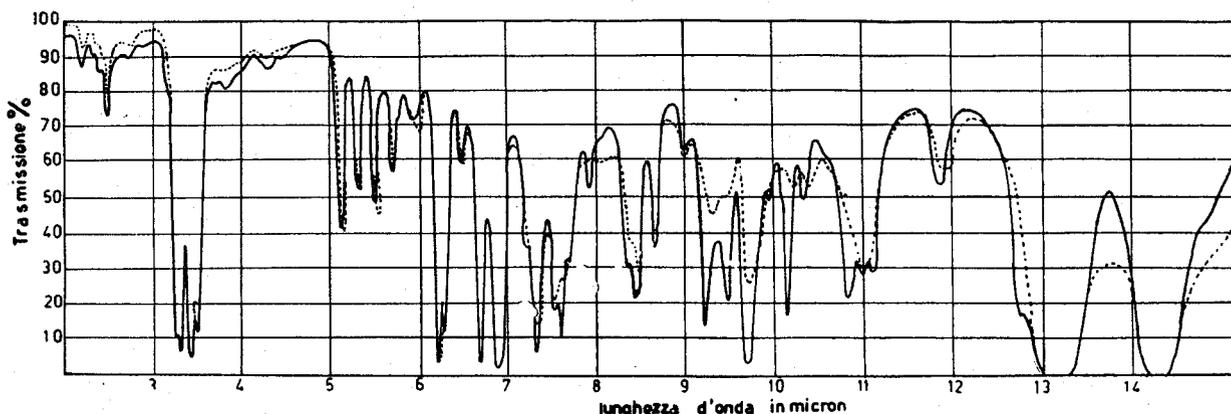


Fig. 4 - Spettro infrarosso del polistirolo isotattico allo stato solido cristallino (linea piena) ed allo stato fuso (linea tratteggiata).

ri isotattici corrispondenti in peso a migliaia di volte il peso dell'iniziatore, hanno confermato la natura eterogenea della catalisi che porta alla formazione di polimeri isotattici.

La formazione di polimeri isotattici richiede non soltanto un rigoroso concatenamento testa-coda, ma anche un particolare meccanismo di propagazione della catena. Quando si introduce una nuova unità monomericamente con rottura del doppio legame e formazione di un atomo di carbonio asimmetrico, questo deve assumere la stessa configurazione sterica degli atomi di carbonio asimmetrici già presenti in vicinanza dell'estremità in accrescimento della catena. Ciò si verifica preferibilmente con catalizzatori eterogenei la cui composizione presenta delle particolarità tali che inducono a ritenere che ogni centro attivo (a cui è legata una catena in accrescimento) faccia parte di una superficie che contiene degli atomi disposti secondo particolari configurazioni geometriche rispetto al centro attivo. Ritengo che tali configurazioni impingano alle molecole del monomero allo stato chemioadsorbito un orientamento obbligato del gruppo  $-CHR$  rispetto al centro attivo ed alla catena in accrescimento (fig. 3).

Supponendo che il fenomeno di chemioadsorbimento sia connesso con un calore di assorbimento dello

glia su di un terreno costituito dalla superficie del catalizzatore e che riceve il suo nutrimento dalla radice costituita dal legame tra la catena e gli atomi della superficie del catalizzatore solido. La reazione di accrescimento della catena è composta di addizioni successive e la produzione di polimeri di alto peso molecolare è possibile se i processi di dissociazione e di trasferimento di catena sono molto più lenti.

La grande regolarità di struttura della catena è da attribuirsi all'impossibilità (per ragioni steriche) che avvengano dei fenomeni di trasferimento di catena, diversi da quelli che hanno luogo per azione del monomero e di rottura di catena, dovuti all'interazione di catene diverse o di radicali liberi.

La natura fisica dei catalizzatori più selettivi per la sintesi di polimeri isotattici sembra confermare tale ipotesi, che ci ripromettiamo di approfondire, mediante un accurato studio cinetico e, malgrado le enormi difficoltà sperimentali, mediante uno studio dei catalizzatori con i raggi di elettroni (\*).

(\*) Gli spettri infrarossi di polipropilene a medio peso molecolare, ottenuti frazionando dei polimeri greggi del propilene, parzialmente isotattici, ottenuti con catalizzatori contenenti composti metalloalchilici, hanno dimostrato che la massima parte dei doppi legami è di tipo vinilidenico, confermando l'ipotesi di un meccanismo anionico della catalisi.

### Caratterizzazione e proprietà dei polimeri isotattici.

I metodi di polimerizzazione per la produzione di polimeri isotattici che avevamo impiegato inizialmente (primo semestre del 1954) non erano ancora completamente selettivi, e perciò fornivano miscele di polimeri isotattici e non isotattici. Solo successivamente sono stati trovati catalizzatori completamente selettivi per la sintesi rapida e con alte rese di polimeri grezzi (per oltre il 90% isotattici). Sono stati trovati anche dei catalizzatori selettivi per la sintesi

i metodi di polimerizzazione già conosciuti, iniziati da radicali liberi.

Riportiamo in fig. 5 alcune registrazioni, ottenute con il contatore di Geiger, di spettri ai raggi X (anticatodo di rame) di un polipropilene greggio, dei diversi estratti con i solventi etere ed eptano e del residuo (2).

L'estratto etereo amorfo del prodotto indicato in figura ha un peso molecolare di circa 20.000 e presenta una banda molto intensa corrispondente a circa 5,3 Å.

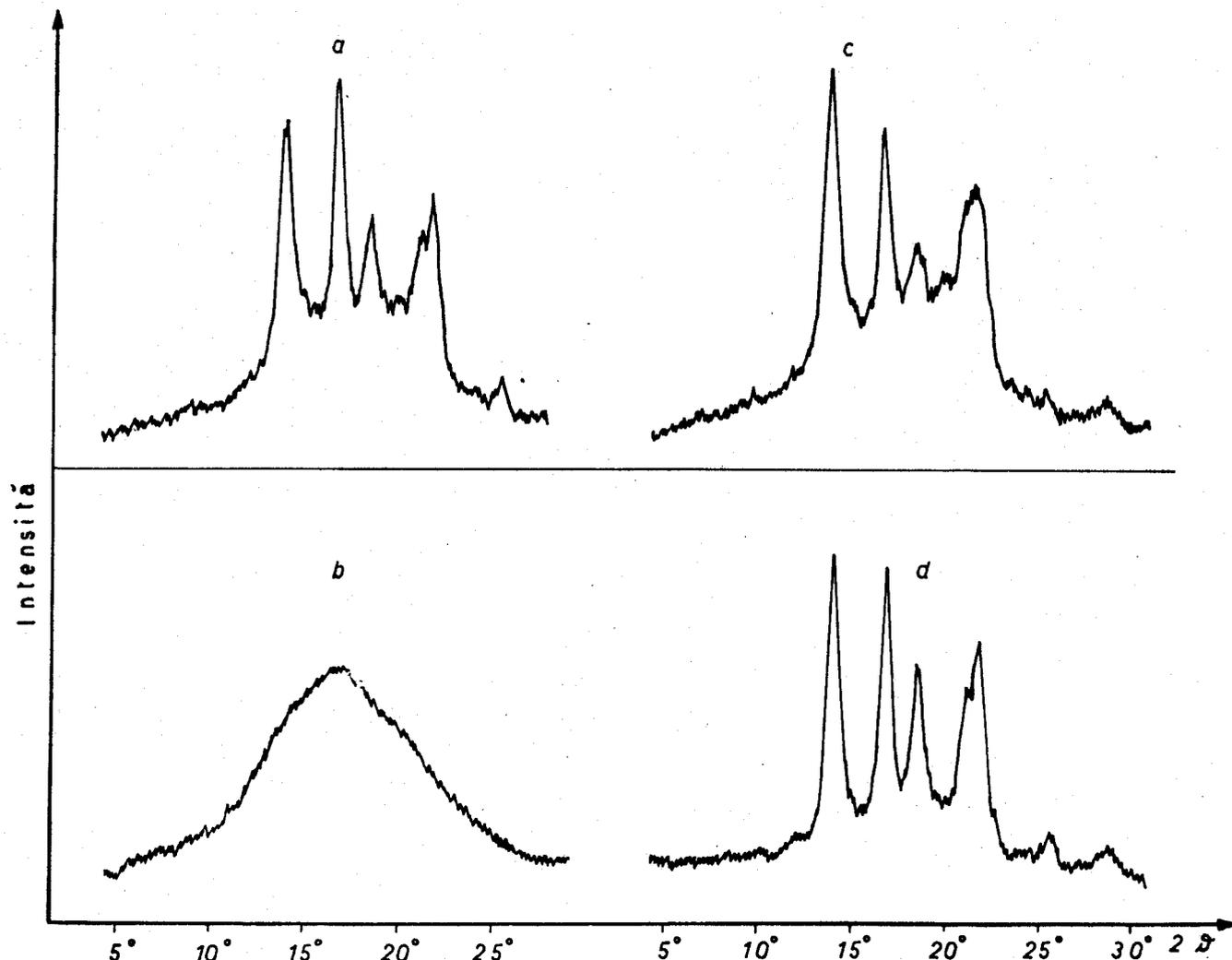


Fig. 5 - Registrazione con il contatore di Geiger di spettri X.

- a) Polipropilene greggio (miscela di polimero isotattico e non isotattico).
- b) Estratto del polipropilene greggio con etere (polimero amorfo non isotattico).
- c) Estratto con l'eptano (prodotto contenente polimero isotattico).
- d) Residuo dell'estrazione (polimero isotattico).

di alti polimeri a concatenazione testa-coda, ma non isotattici, degli stessi monomeri (13).

Nei primi polimeri misti la separazione con solventi ci ha consentito di separare i polimeri isotattici da quelli non isotattici. Tale separazione veniva seguita con l'esame coi raggi X e all'infrarosso.

Nella fig. 4 è rappresentato lo spettro infrarosso (determinato in collaborazione con E. MANTICA e M. PERALDO) di un polistirolo isotattico, e lo spettro dello stesso polistirolo allo stato fuso. Quest'ultimo è molto simile allo spettro del polistirolo prodotto con

Dopo vulcanizzazione, effettuata introducendo circa 1% di zolfo per solfochlorurazione, tale prodotto presenta le caratteristiche di un elastomero e, se viene stirato ed esaminato ai raggi X normalmente alla direzione di stiro, fornisce fotogrammi che presentano la banda del prodotto amorfo (5,3 Å) più intensa sull'equatore del fotogramma. Tale riflessione dipende perciò dalla distanza della catena e dimostra un ordinamento della stessa parallelamente alla direzione di allungamento per stiro.

Confrontando polimeri a struttura lineare di monomeri diversi, si osserva che i fotogrammi dei compo-

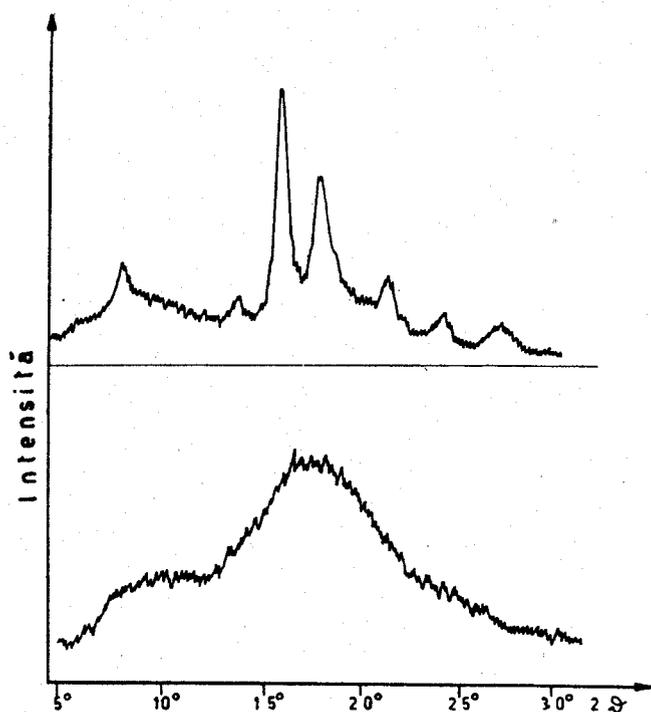


Fig. 6 - Registrazione con il contatore di Geiger degli spettri del polistirolo isotattico cristallino e dello stesso prodotto fuso e temprato rapidamente (amorfo).

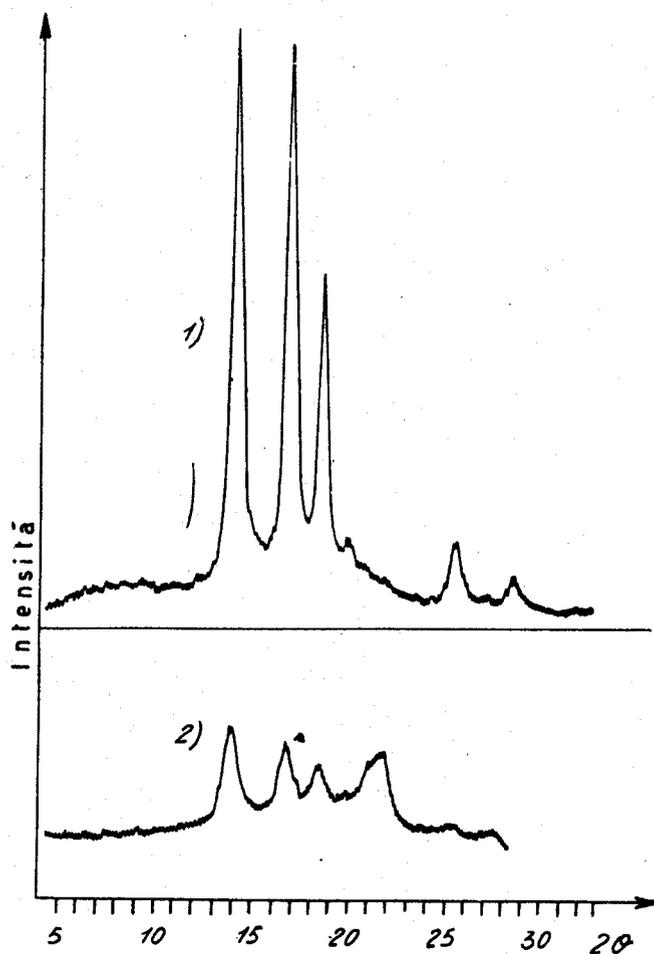


Fig. 7 - Registrazione con il contatore di Geiger dello spettro ai raggi X di una lamina di polipropilene isotattico avente una orientazione a feltro 1), paragonato con lo spettro di una lamina non orientata 2).

sti amorfi presentano dei massimi in corrispondenza a delle distanze che aumentano con il numero e la grandezza delle catene laterali.

Polimeri amorfi	Massimo dell'amorfo negli spettri a raggi X attribuito alla distanza fra le catene
Polietilene e polimetilene lineari	4,5 Å
Poliisoprene	4,9 Å
Polipropilene	5,3 Å
Poliisobutilene	6,3 Å

I residui all'estrazione con idrocarburi bassobollenti di polimeri grezzi delle alfa-olefine sono molto cristallini.

Sono stati ottenuti con una grande facilità e con alti rendimenti polimeri cristallini aventi peso mole-

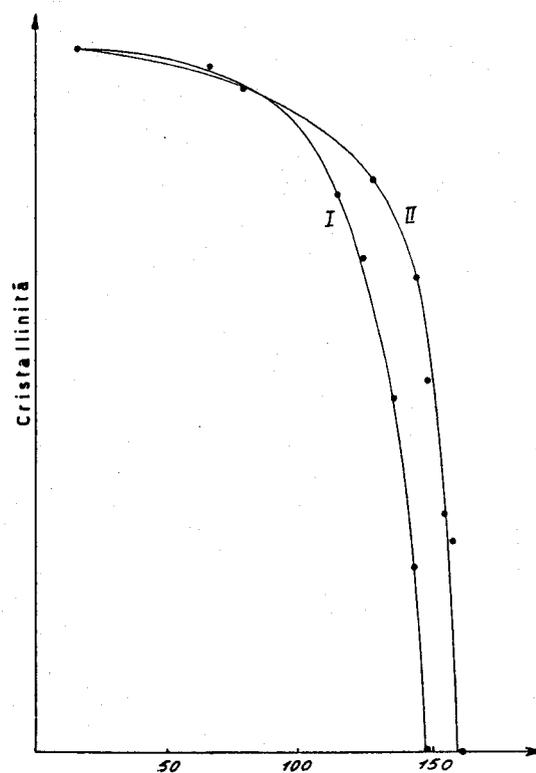


Fig. 8 - Variazione della cristallinità con la temperatura, di due campioni di polipropilene di differente peso molecolare.  
I) PM = 2.500; II) PM = 100.000.

colare medio che può variare, secondo le condizioni, da qualche migliaio a molte centinaia di migliaia (poli-alfa-olefine) e milioni (polistirolo).

Una perfetta cristallinità si è osservata in polimeri a basso peso molecolare (qualche migliaio) che non hanno però le caratteristiche di resistenza meccanica dei prodotti ad alto peso molecolare. In tutti i polimeri a peso molecolare molto alto, superiore a 100.000, una piccola quantità di parte amorfa è sempre presente ed è rilevabile da un rialzamento del fondo nella regione degli spettri corrispondente a quella del massimo sopraindicato (ad es. a 5,3 Å per il propilene). Essa non è necessariamente dovuta ad una eterogeneità di costituzione dei polimeri, ed infatti nei polimeri cristallizzabili di sostanze ad altissimo pe-

so molecolare le lunghe molecole fanno parte in generale di più cristalli diversi, in cui si dispongono attraverso zone di materia disordinata. Tale fenomeno che si verifica quando i cristalli hanno dimensioni molto più piccole della lunghezza delle molecole è stato da noi particolarmente studiato nel caso dei polimetilene e dei polietilene lineari (4).

Certi polimeri isotattici, che allo stato cristallino presentano altissime temperature di fusione (ad es.

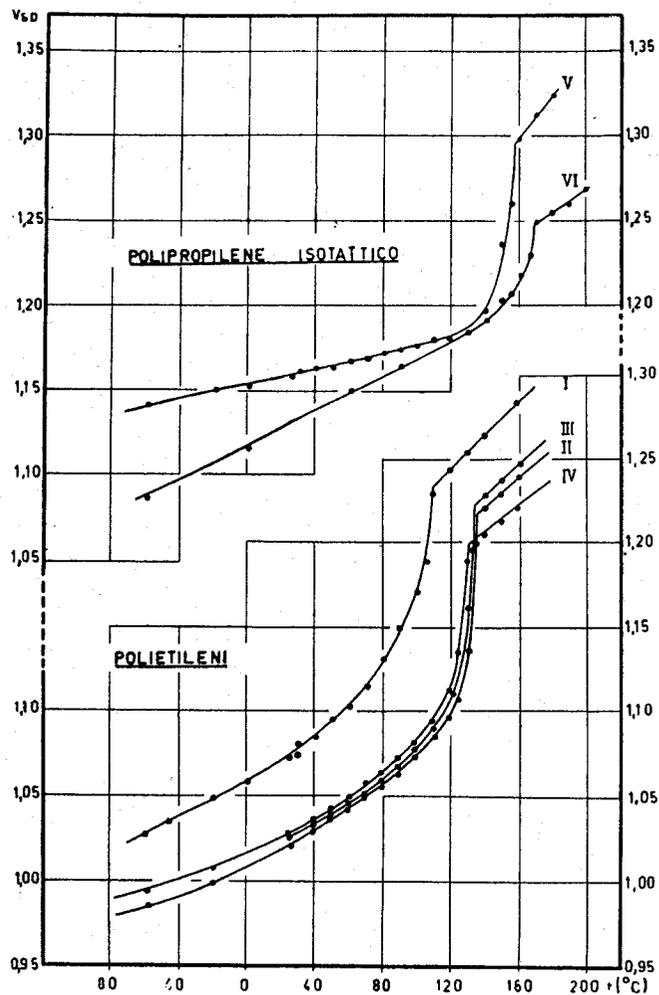


Fig. 9 - Curve dilatometriche di diverse poliolefine cristalline.  
 I - Polietilene ramificato di media cristallinità (Fertene Montecatini grado 0,1)  
 II - Polimetilene (PM = 1.000.000)  
 III - IV - Polietilene lineari di alta cristallinità ed alto peso molecolare (preparati con il processo ZIEGLER)  
 V - Polipropilene isotattico (PM circa 2.500)  
 VI - Polipropilene isotattico (PM = 16.000)

il polistirolo cristallino che fonde a 230°C) se vengono riscaldati ad una temperatura un po' superiore a quella di fusione e poi rapidamente temprati, forniscono fotogrammi ai raggi X che denotano una struttura completamente amorfa (fig. 6). Essi presentano dei massimi che hanno la stessa posizione di quelli dei polimeri amorfi non isotattici, ma differiscono da questi ultimi perchè diventano cristallini per ricottura a temperatura inferiore a quella di fusione del polimero cristallino.

I polimeri stampati a temperature leggermente inferiori a quelle di completa fusione forniscono orientamenti a feltro, con l'asse *c* dei cristalli che

si dispongono parallelamente al piano della lamina (fig. 7).

I polimeri isotattici ad alto peso molecolare fondono in un intervallo di temperatura assai limitato (fig. 8) e la loro fusione è stata controllata per via roentgenografica e per via dilatometrica (6) (fig. 9).

I polimeri isotattici a peso molecolare inferiore a 10.000 presentano temperature di fusione leggermente più basse, ma per pesi molecolari superiori a qualche decina di migliaia la temperatura di fusione non varia ulteriormente. E' interessante paragonare le proprietà dei polimeri lineari isotattici di alfa-olefine e dei polimeri lineari non isotattici. Nella fig. 10 la curva dilatometrica di un polistirolo non isotattico (che presenta una temperatura di tran-

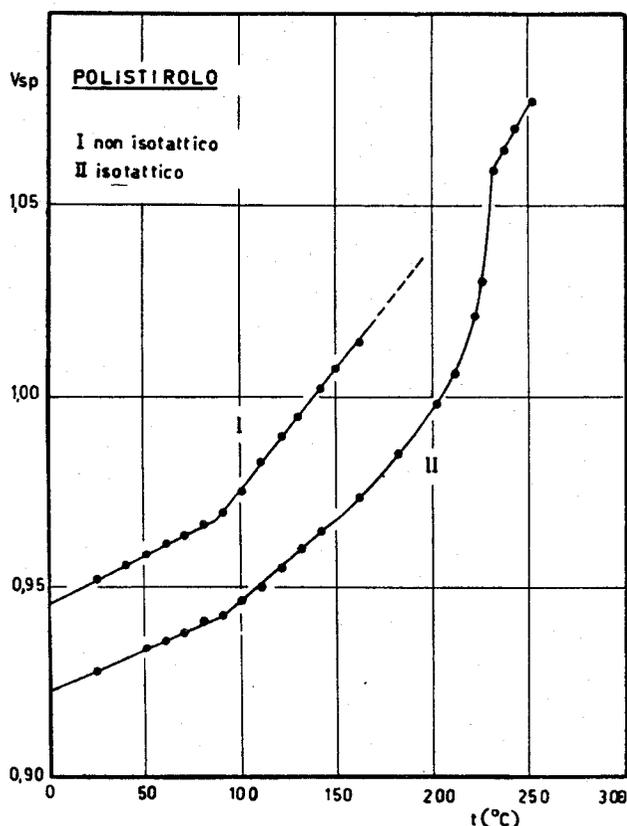


Fig. 10 - Curve dilatometriche del polistirolo isotattico e del polistirolo non isotattico.

sizione di II ordine di circa 85°) è confrontata con quella di un polistirolo isotattico che presenta una temperatura di transizione di I ordine (fusione) di 230°C.

Notevoli sono le differenze di solubilità tra i polimeri isotattici e non isotattici (tabella 2).

Nella tabella 3 sono paragonate alcune proprietà dei polipropilene isotattici con quelle dei propilene non isotattici.

Il comportamento da elastomero del polipropilene « amorfo » è mostrato chiaramente dalle curve di ritorno carico-deformazione (fig. 11) di un campione che aveva già subito un ciclo di stiro precedente fino ad una tensione di 0,8 kg/mm<sup>2</sup>. Ci si riferisce ad un polimero a peso molecolare 10.000, vulcanizzato, dopo solfoclorurazione, sino ad un tenore di 1,5% di S.

Nella fig. 12 è mostrato il comportamento mec-

TABELLA 2

Confronto tra le solubilità di polimeri lineari a concatenamento testa-coda isotattici e non isotattici.

Polimero	P. M.	Struttura	Solubilità
Polistirolo	1.000.000	crystallino	insolubile nel metiletilchetone
Polistirolo	1.000.000	amorfo non cristallizzabile	solubile nel metiletilchetone
Polistirolo	10.000	crystallino	insolubile nell'acetone
Polistirolo	10.000	amorfo non cristallizzabile	solubile nell'acetone
Polipropilene	30.000	crystallino	insolubile nell'eptano
Polipropilene	30.000	amorfo non cristallizzabile	solubile nello eptano
Polipropilene	10.000	crystallino	insolubile nell'etere
Polipropilene	10.000	amorfo	solubile nell'etere

canico di un polipropilene greggio, prevalentemente isotattico, ad elevato peso molecolare.

La caratterizzazione dei polimeri amorfi a struttura testa-coda, che si ottengono con certi catalizzatori, presenta grandi difficoltà. Le proprietà di tali polimeri amorfi erano state attribuite alla presenza di una distribuzione statistica degli atomi di carbonio asimmetrici aventi le due configurazioni steriche *l* e *d*. Se questo fosse vero, le proprietà dovrebbero essere le stesse per tutti i polimeri lineari con il concatenamento testa-coda aventi lo stesso peso molecolare medio, a meno che fossero differenti le curve di distribuzione dei pesi molecolari. Le difficoltà che abbiamo incontrato per ottenere dei dati riproducibili di viscosità e di temperatura di transizione del II ordine, ci fanno pensare che le catene dei polimeri amorfi prodotti da noi, accanto ai polimeri isotattici, siano formate da successioni di sequenze di tronchi di catene  $r(CH_2-CHR-d)$   $s(CH_2-CHR-l)$ , contenenti ciascuna di esse atomi di carbonio asimmetrici tutti destro o tutti levo, dove *r* e *s* sono dei numeri interi qualunque compresi tra l'unità e qualche decina.

Il calcolo del peso molecolare dei polimeri isotattici è stato fatto impiegando i metodi viscosimetrici. Per quello che riguarda il comportamento in soluzione, le nostre ricerche hanno dimostrato che il comportamento delle macromolecole isotattiche in soluzione è praticamente lo stesso, nel caso di campioni frazionati di polistirolo, di quello dei polistiroli non isotattici (fig. 13).

TABELLA 3

Polipropilene lineari testa-coda	P.M. medio	Viscosità a 28° dei prodotti amorfi dine.sec/cm <sup>2</sup>	Temperatura di transizione « dilatometrica » °C
« isotattico » (crystallino)	3.500	—	+ 159 (I ordine)
« non isotattico » (amorfo)	8.000-20.000	3-5.10 <sup>10</sup>	- 45 (II ordine)
« isotattico » (crystallino)	15.000-400.000	—	+ 165-170 (I ordine)

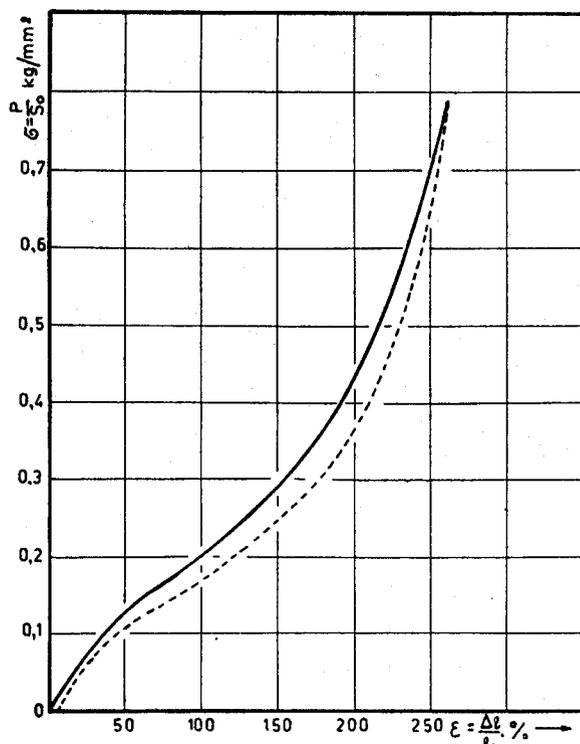


Fig. 11 - Diagramma sforzo-allungamento di un campione di polipropilene amorfo vulcanizzato dopo solfoclorurazione.

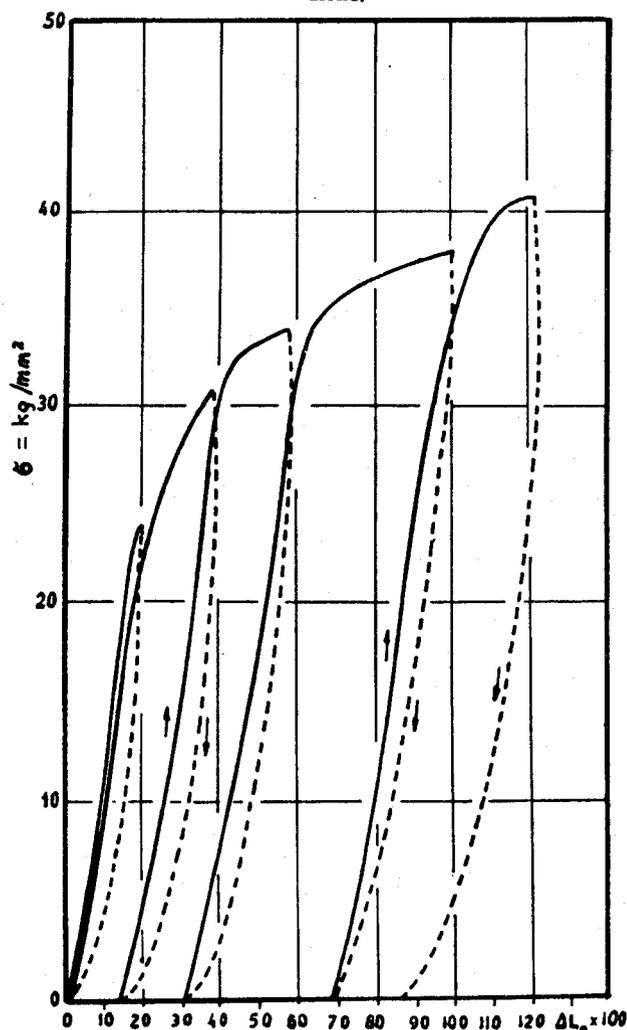


Fig. 12 - Diagramma sforzo-allungamento in cicli successivi a carico crescente di una fibra di polipropilene ottenuta da un polimero prevalentemente isotattico di peso molecolare superiore a 200.000, orientata per precedente stiro parziale.

### Polimeri sindiotattici.

Può essere ora interessante confrontare i polimeri isotattici, che contengono delle lunghe sequenze di atomi terziari con le stesse configurazioni steriche, con un altro tipo di polimeri cristallini che abbiamo scoperto ultimamente (14). Sono i polimeri che noi pensiamo di chiamare *sindiotattici*, che sono anch'essi cristallini, che possiedono anch'essi degli atomi di carbonio terziari nella catena principale, ma che contengono di tali atomi asimmetrici disposti in

(1-4) cis e (1-2). Si conosce il concatenamento (1-4) trans nella guttaperca, l'(1-4) cis nel caucciù naturale, ma fino ad ora non si conoscevano polimeri che contenessero esclusivamente il concatenamento (1-2).

I polimeri sintetici del butadiene, precedentemente conosciuti, contengono delle unità monomeriche con tutti e tre i possibili tipi di concatenamento.

Ci è stato possibile polimerizzare il butadiene ottenendo dei polimeri, che contengono quasi esclusivamente il concatenamento (1-2), con dei catalizzato-

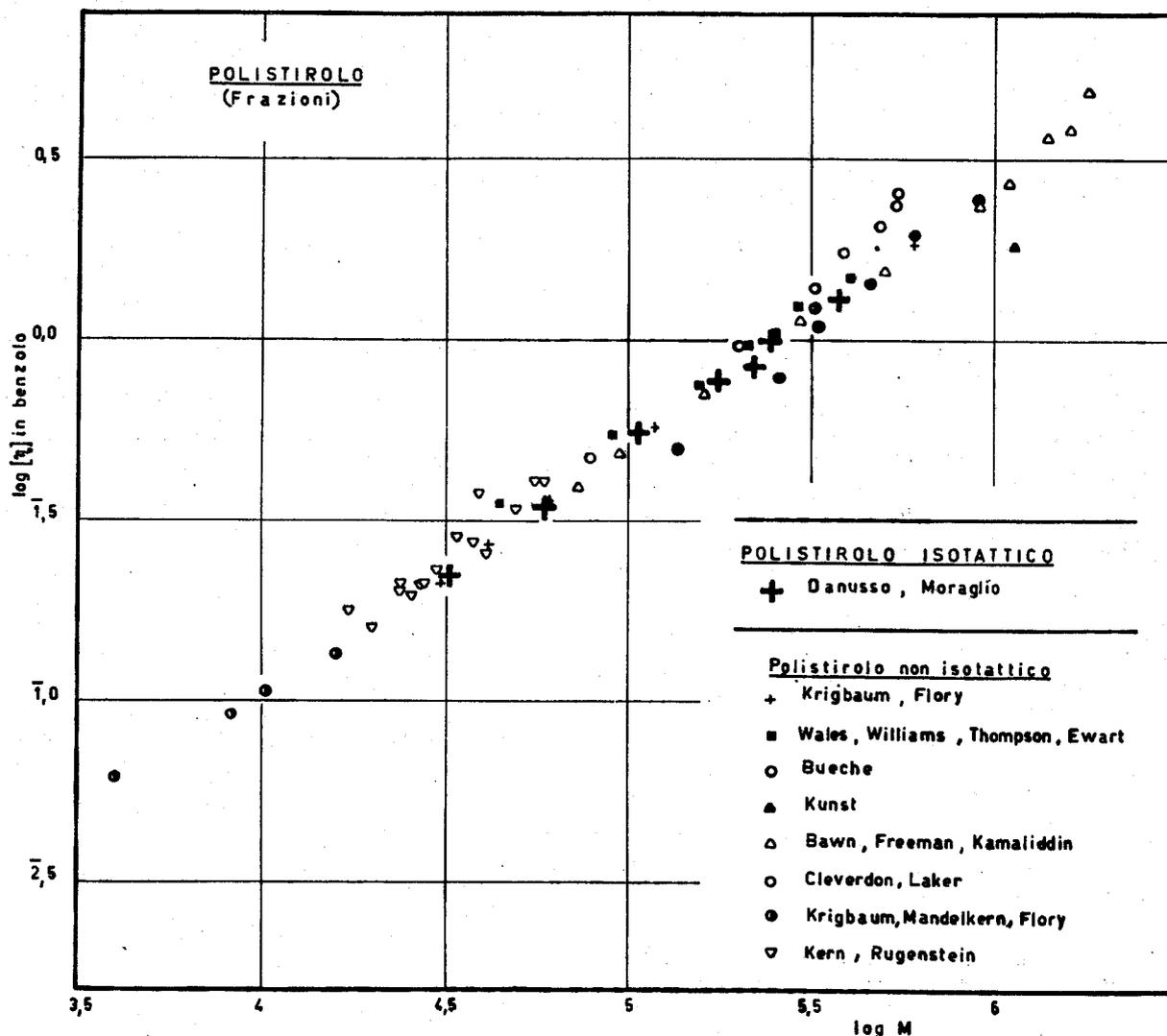


Fig. 13 - Confronto delle proprietà di soluzioni di polistirolo isotattico e di polistiroli non isotattici.

sequenze regolari costituite da atomi alternativamente l'uno destro e l'altro levo (15).

Abbiamo incontrato grandi difficoltà per sintetizzare dei polimeri vinilici aventi tale struttura che siano ben cristallini. Vi siamo giunti finora solamente con una polimerizzazione controllata del butadiene che porta alla formazione di polimeri aventi un concatenamento 1-2.

E' noto che il butadiene può polimerizzare in diversi modi, dando, secondo i casi, delle catene lineari, delle catene ramificate e anche, sotto certe condizioni, dei legami a ponte.

Nelle catene lineari dei polimeri delle diolefine si possono avere tre tipi di concatenamento: (1-4) trans,

ri selettivi che agiscono con un particolare meccanismo anionico. Abbiamo potuto anche ottenere, usando dei catalizzatori eterogenei, dei polimeri cristallini del butadiene con concatenamento (1-4) trans. La preparazione del polibutadiene con un concatenamento prevalentemente (1-4) cis ha presentato per noi delle difficoltà maggiori. Sulla preparazione di tali polimeri riferiremo più dettagliatamente in altra sede.

Gli spettri all'infrarosso (determinati in collaborazione con E. MANTICA e D. MORERO) di due tipi di polibutadiene molto ricchi in (1-2), sono riportati in figura. L'uno (fig. 14) contiene molto poco (1-4) trans, l'altro (fig. 15) molto poco (1-4) cis. Tutti e

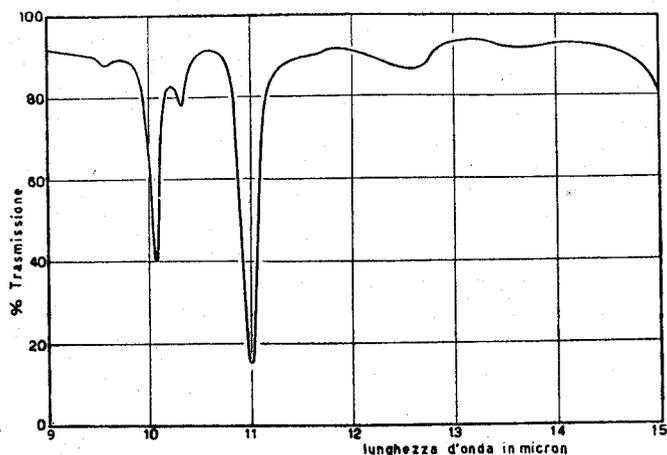


Fig. 14 - Spettro infrarosso di polibutadiene contenente il 90% di concatenamento (1-2) e meno del 10% di concatenamento (1-4) trans.

due danno degli ottimi spettrogrammi ai raggi X, con le stesse riflessioni che si devono perciò attribuire al concatenamento (1-2). Le piccole quantità di

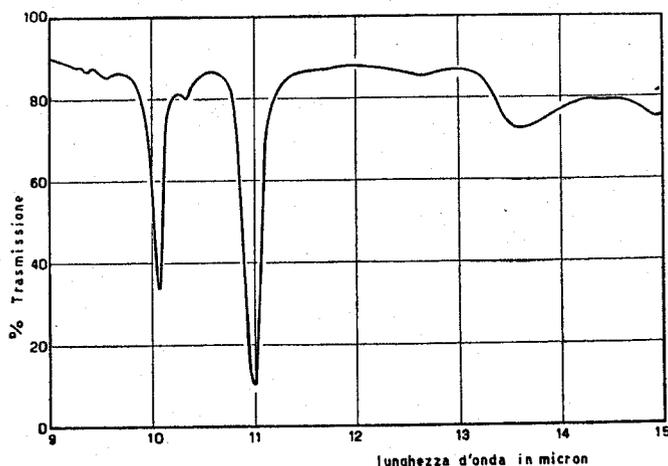


Fig. 15 - Spettro infrarosso di polibutadiene contenente il 90% di concatenamento (1-2) e meno del 10% di concatenamento (1-4) cis e trans.

unità monomeriche (1-4) si trovano nelle parti amorfie. Nella fig. 16 è rappresentato lo spettro infrarosso di un polibutadiene (1-4) trans. La struttura cristal-

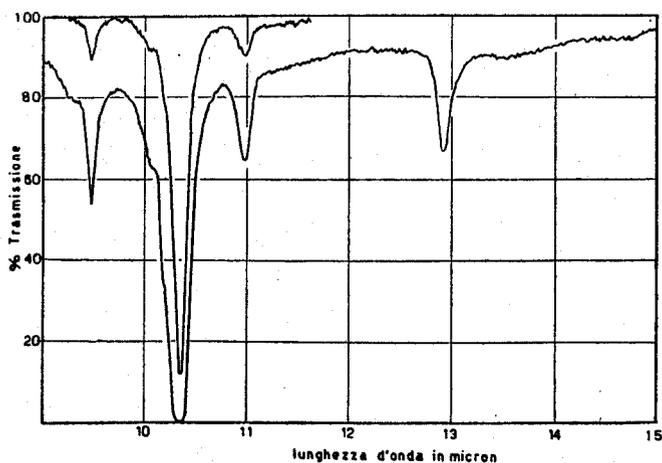


Fig. 16 - Spettro infrarosso di polibutadiene quasi interamente (1-4) trans.

lina di questo polimero, che è dimorfo come la gut taperca e presenta una temperatura di fusione di circa  $+130^{\circ}\text{C}$ , sarà discusso in una prossima pubblicazione.

Le proprietà del (1-2) polibutadiene sono molto differenti da quelle dei polimeri noti del butadiene. Il polibutadiene (1-2) fonde a circa  $155^{\circ}\text{C}$  e dà delle fibre orientate con proprietà fisiche simili a quelle dei polimeri isotattici.

Contrariamente ai polimeri isotattici, il polibutadiene (1-2) presenta una catena principale quasi planare con un periodo di identità di 5,14 Å, corrispondente a due unità monomeriche.

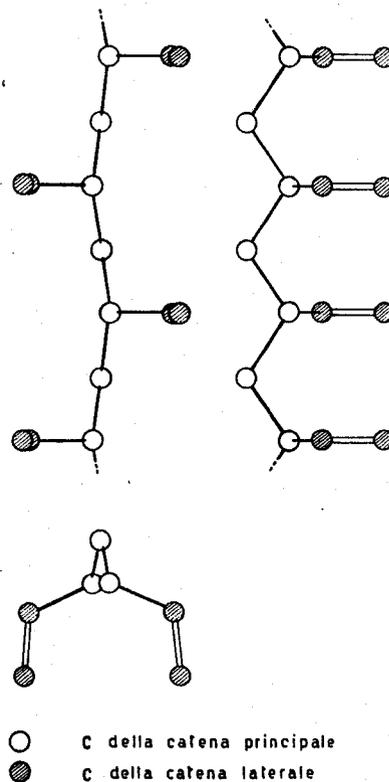


Fig. 17 - Proiezione della catena del polibutadiene (1-2) cristallino su 3 piani perpendicolari (paralleli o normali al suo asse).

Nella tabella 4 sono riportati alcuni dati, ottenuti con l'esame degli spettri di diffrazione di raggi X e di elettroni, di polimeri sindiotattici. Nella fig. 17 è riportata la proiezione (su tre piani perpendicolari) della catena del polibutadiene (1-2) allo stato cristallino. La fig. 18 rappresenta la proiezione della struttura della cella elementare.

I polimeri di alcuni monomeri vinilici (per esempio del cloruro di vinile) che sono generalmente amorfi, ottenuti per meccanismo a radicali liberi, mostrano talvolta, allo stato orientato, alcune bande di diffrazione di raggi X, che possono essere attribuite ad una struttura simile (tabella 4).

Ritengo che la scoperta di questi nuovi metodi di polimerizzazione apra un nuovo capitolo della stereoisomeria, che presenta un notevole interesse non solo teorico ma anche pratico. I fenomeni di stereoisomeria vengono ad assumere una grande importanza nel campo delle macromolecole e determinano differenze nelle proprietà fisiche di certi tipi di stereoisomeri, che

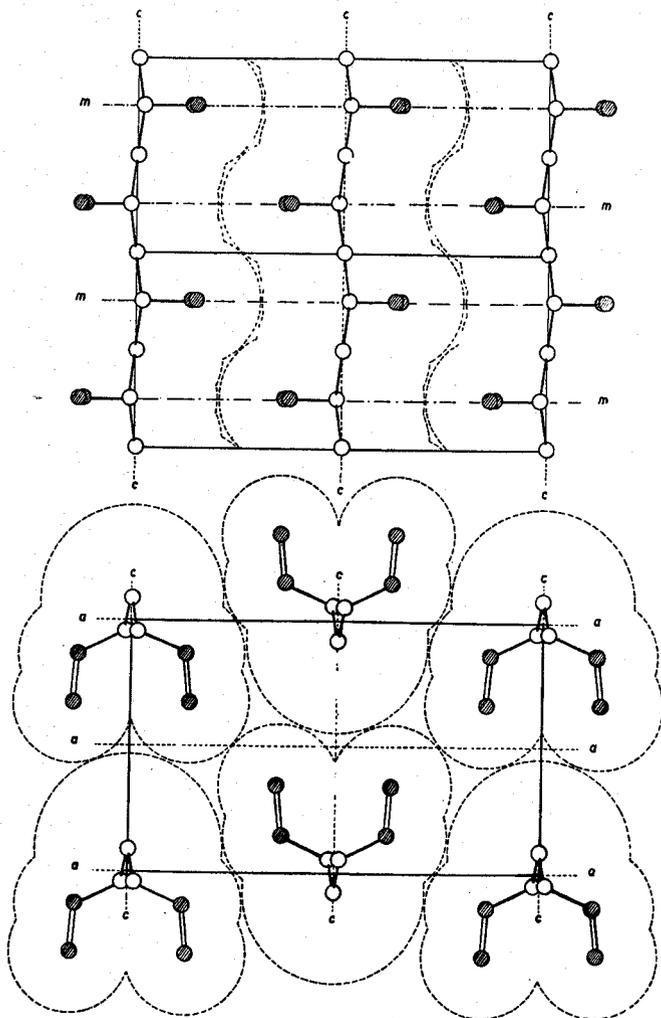


Fig. 18 - Proiezioni sui piani (001) e (010) della struttura del polibutadiene (1-2).

sono grandemente esaltate in confronto a quello che ha luogo normalmente per i composti a basso peso molecolare.

Si apre ai chimici un campo molto vasto di ricerche, nel quale noi non siamo attualmente che all'inizio. I nostri lavori sui polimeri a blocchi, sui polimeri aggraffati, sui copolimeri lasciano prevedere degli importanti sviluppi. L'interesse che presentano

TABELLA 4

Polimeri a struttura sindiotattica	Polibutadiene cristallino (concatenamento 1-2)	Movil (Polivinilcloruro in fili stirati)
Costanti reticolari:		
a	10,98 Å	10,65 Å ± 0,1
b	6,60	5,32 ± 0,1
c	5,14	5,1
Densità calcolata	0,96	1,44
Densità sperimentale	0,92	1,40
Avvicinamenti minimi tra gli atomi di molecole vicine:		
CH <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub>	4,0 Å	—
CH, CH	4,0	—
Cl, Cl	—	4,4 Å
Cl, CH <sub>2</sub>	—	3,9

i nuovi polimeri isotattici e sindiotattici non è solo teorico. Il polipropilene allo stato orientato ha una resistenza alla rottura per trazione molto elevata (fig. 19), dello stesso ordine di grandezza dell'acciaio, ma un peso specifico che non è che un ottavo di quello del ferro. L'energia di deformazione, assorbibile elasticamente per trazione, è, a parità di peso, qualche diecina di volte più grande per il polipropilene orientato che per l'acciaio.

Le fibre tessili ottenute con certi polimeri isotattici hanno la stessa resistenza alla trazione del Nylon, ma sono più elastici.

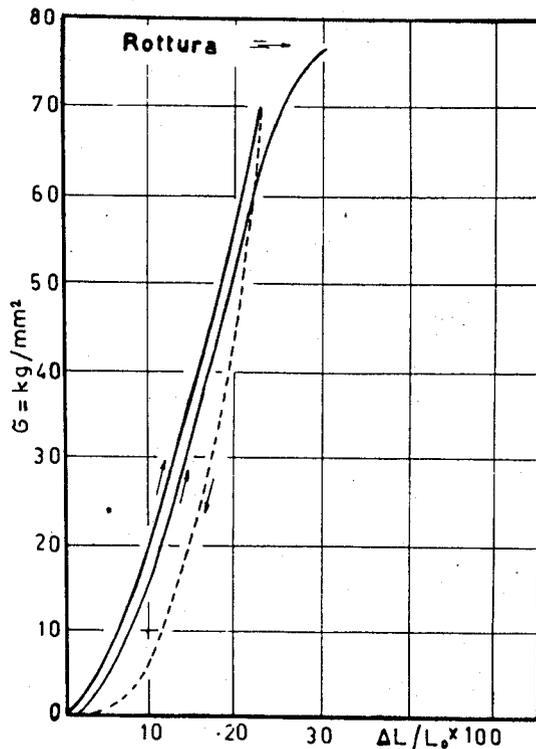


Fig. 19 - Diagramma sforzo-allungamento di una fibra, stirata al massimo, di polipropilene prevalentemente isotattico a peso molecolare molto alto.

La grande disponibilità ed il prezzo molto basso delle materie prime per la produzione di certi polimeri isotattici, le rese molto elevate ottenute nella polimerizzazione, che possiamo effettuare anche a pressione ordinaria, e le eccellenti proprietà meccaniche dei polimeri rappresentano un insieme di fattori favorevoli ad un rapido sviluppo di una produzione industriale di questi nuovi polimeri.

A mio parere, la scoperta dei polimeri isotattici può rappresentare una fase importante nel progresso dell'industria delle materie plastiche, dei tessuti sintetici e dei materiali da costruzione.

Giulio NATTA

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, *Atti Acc. Naz. Lincei - Memorie - Serie VIII*, 4, Sez. II, fasc. 4, pag. 61 (1955); *J. Polymer Science* 16, 143 (1955). G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI, G. MORAGLIO, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1708 (1955).
- (2) G. NATTA, P. CORRADINI, *Atti Acc. Naz. Lincei - Memorie - Serie VIII*, 4, Sez. II, fasc. 5, pag. 73 (1955). G. NATTA, P. CORRADINI, *Rend. Acc. Naz. Lincei - Sez. VIII*, 18, Fasc. 1, pag. 19; *Makrom. Chem.* 16, 77 (1955).

- (3) C. W. BUNN, *Proc. Royal Soc., London*, A 980, 40 (1942).
- (4) G. NATTA, P. CORRADINI - Lavoro in corso di stampa nella rivista « *La Ricerca Scientifica* », presentato al Simposio Internazionale di Chimica Macromolecolare di Milano-Torino del 1954.
- (5) G. NATTA, P. CORRADINI, *Macromol. Chem.* 16, 77 (1955).
- (6) G. NATTA - Lavoro presentato al IV Congresso Mondiale del Petrolio, Roma (1955), Sez. IV/C, preprint 13.
- (7) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI: « Synthesis and Structure of Some Crystalline Polyhydrocarbons Containing Asymmetric Carbon Atoms in The Principal Chain » - Comunicazione presentata al Congresso Internazionale di Chimica di Zurigo, Sez. III (22 luglio 1955).
- (8) K. ZIEGLER - Comunicazione presentata al Congresso di Chimica di Zurigo (1955); K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL e H. MARTIN, in corso di pubblicazione sul numero di agosto di « *Angewandte Chemie* » e su questo numero de « *La Chimica e l'Industria* », pag. 881.
- (9) C. E. SCHILDKNECHT: « Vinyl and Related Polymers », John Wiley and Sons Inc., New York, p. 142 (1952); C. E. SCHILDKNECHT, S. T. GROSS, H. R. DAVIDSON, I. M. LAUBENT et A. O. ZOSS, *Ind. Eng. Chem.* 40, 2104 (1948); M. S. MUTHANA e H. MARK, *J. Pol. Sc.* 4, 531 (1949).
- (10) G. NATTA, P. CORRADINI e I. BASSI - in corso di pubblicazione su *Makromolekulare Chemie*.
- (11) K. ZIEGLER, *Brennstoff Chemie*, 33, 193 (1952); *Ann.* 567, 200 (1952).
- (12) G. NATTA, P. PINO, M. FARINA - Lavoro in corso di stampa nella rivista « *Ricerca Scientifica* », presentato al Simposio Internazionale di Chimica Macromolecolare di Milano-Torino (1954).
- (13) I numerosi brevetti, a nome G. NATTA e collaboratori (rispettivamente P. PINO, G. MAZZANTI, L. PORRI, etc.) richiesti su questo argomento saranno pubblicati alla fine del 1955 e nel 1956.
- (14) G. NATTA, L. PORRI - Domanda di brevetto italiano non ancora pubblicato.
- (15) G. NATTA, P. CORRADINI - Lavoro in corso di pubblicazione su « *Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei* ».

#### G. NATTA: Polymères isotactiques.

On expose les résultats des recherches effectuées à l'« Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano » sur la synthèse d'une nouvelle classe de polymères linéaires cristallisables des alpha-oléfines et du styrène. Ces polymères (que l'A. nomme isotactiques) possèdent un enchaînement tête-queue avec une structure très régulière due à des séquences d'atomes de carbone tertiaires dans la chaîne principale ayant tous la même configuration stérique. Ces polymères présentent une température de fusion élevée et, à l'état orienté, de hautes caractéristiques de résistance mécanique.

A l'état cristallin les chaînes sont spiraliformes et, indépendamment de la symétrie des cristaux, la maille élémentaire présente en général une période d'identité, le long de l'axe de la chaîne de 6,4 — 6,6 Å, correspondant à trois unités monomères.

On expose des hypothèses sur le mécanisme ionique de formation des polymères isotactiques. La catalyse est supposée hétérogène et on attribue à ce fait la haute régularité de structure des polymères.

Avec des catalyseurs particulièrement sélectifs il a été possible d'obtenir des rendements très élevés en polymères isotactiques, en évitant presque complètement la formation de polymères amorphes non cristallisables.

Les propriétés physiques des polymères isotactiques sont très différentes (température de fusion plus élevée, solubilité inférieure) de celles des polymères linéaires non isotactiques, qui possèdent des atomes de carbone tertiaire ayant une configuration stérique diverse et distribués irrégulièrement.

Ces derniers sont amorphes, ils présentent une température de transition très basse, et, après sulfochloruration et vulcanisation avec des oxydes métalliques, ils présentent les propriétés des élastomères.

La structure des polymères isotactiques est comparée à celle d'autres polymères, eux-aussi cristallins, que l'A. nomme syndiotactiques, et qui ont été récemment synthétisés à l'École Polytechnique de Milan.

Les polymères syndiotactiques contiennent eux-aussi des atomes de carbone tertiaires. Ils présentent une régularité de structure très élevée, bien que diverse de celle des polymères isotactiques, due à des séquences d'atomes de carbone alternativement l'un droit et l'autre gauche.

La structure syndiotactique ayant une cristallinité très élevée, est présentée par le polybutadiène à enchaînement 1-2, lequel a une chaîne presque plane ayant une période d'identité, le long de l'axe de la chaîne, de 5,14 Å.

#### G. NATTA: Isotactical Polymers.

In this paper the Author gives a summary of the work done at the Institute of Industrial Chemistry of the Politechnic of Milan on the synthesis of a new class of polymers. These polymers are linear crystallisable polymers of alpha-olefins and of styrene, and have a very regular structure due to the fact that all the tertiary carbon atoms present on long stretches of the principal chains have the same steric configuration. These polymers have been called by the A. « isotactical ».

When crystalline, the chains are spiral shaped. The elementary cell, independently of the symmetry of the crystals, generally has an identity period along the axis of the chain of 6,4-6,6 Å, which corresponds to three monomeric units.

Some hypothesis are given for an ionic mechanism of formation of the isotactical polymers in heterogeneous catalysis processes to which is attributed the very regular structure of the polymers.

The physical properties of the isotactical polymers are very different (higher melting temperature, lower solubility) from those of the not isotactical polymers which contain tertiary carbon atoms irregularly distributed along the chains and with different sterical configurations. The latter are amorphous, have very low transition temperature and after sulphurchlorination and vulcanization with metallic oxides have the properties of elastomers.

The A. compares also the structure of the isotactical polymers with that of the polymers recently synthesised at the Politechnic of Milan, which he has called « syndiotactical ».

The latter polymers also contain tertiary carbon atoms and have a highly regular structure, although different from that of the isotactical polymers, as this is due to sequences of asymmetric, alternatively dextro and laevo carbon atoms.

Polybutadiene with 1-2 bridges shows a syndiotactical structure and high cristallinity. It has an almost planar chain with an identity period of 5,14 Å along the axis of the chain.

#### G. NATTA: Isotaktische Polymeren.

Es wird ueber die am Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano durchgeführten Arbeiten ueber die Synthese linearer kristallisierbarer Polymeren von alpha-Olefinen und des Styrols, die vom Autor « isotaktische Polymeren » genannt werden, berichtet. Diese besitzen eine sehr reguläre Struktur bedingt durch die Tatsache dass alle tertiären Kohlenstoffatome langer Abschnitte der Hauptketten die gleiche sterische Konfiguration aufweisen. Diese Polymeren haben hohe Schmelztemperaturen und weisen in orientierten Zustand gute Charakteristika mechanischer Widerstandefähigkeit auf.

Im kristallisierten Zustand nehmen die Polymerketten eine Spiralstruktur an. Die Elementarzelle besitzt im allgemeinen, unabhängig von der Symmetrie der Kristalle, eine Identitätsperiode längs der Kettenachse von 6,4-6,6 Å, entsprechend drei Monomereinheiten.

Es werden Hypothesen ueber den ionischen Mechanismus der Bildung isotaktischer Polymeren durch heterogene Katalyse entwickelt, der die hohe Regelmässigkeit in der Struktur der Polymeren zugeschrieben wird.

Mit hochgradig selektiven Katalysatoren ist es möglich gewesen sehr hohe Ausbeuten an isotaktischen Polymeren zu erhalten und dabei die Bildung amorpher, nicht kristallisierbarer Polymeren fast vollständig auszuschliessen.

Die physikalischen Eigenschaften isotaktischer Polymeren sind von denen linearer, nicht isotaktischer Produkte die tertiäre Kohlenstoffatome verschiedener sterischer Konfiguration in unregelmässiger Verteilung enthalten sehr verschieden (höhere Schmelztemperatur, geringere Löslichkeit).

Letztere sind amorph, weisen sehr niedrige Uebergangstemperaturen auf, und haben, nach Sulfochlorierung und Vulkanisation mit Metalloxyden, die Eigenschaften von Elastomeren.

Es wird die Struktur der isotaktischen Polymeren mit der anderer kristalliner Polymeren verglichen, die der Autor « syndiotaktisch » genannt hat und die kürzlich am Politecnico di Milano, synthetisiert worden sind. Auch letztere enthalten tertiäre Kohlenstoffatome und besitzen eine sehr hohe, wenn auch anders geartete Regularität in der Struktur, infolge des Vorliegens langer Folgen asymmetrischer Kohlenstoffatome mit abwechselnd rechts- und links-Konfiguration.

Eine syndiotaktische Struktur und hohe Kristallinität zeigt das Polybutadien mit 1-2-Verknüpfung, welches eine fast vollständig planare Kette mit einer Identitätsperiode längs der Kettenachse von 5,2 Å besitzt.