

125

~~124~~

Dai « Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei »  
(Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali)  
serie VIII, vol. XIX, fasc. 6 - Dicembre 1955

---

229

**Chimica.** — *Sintesi e proprietà di alti polimeri cristallini di alcune  $\alpha$ -olefine a catena ramificata*<sup>(\*)</sup>. Nota di GIULIO NATTA, PIERO PINO, GIORGIO MAZZANTI, PAOLO CORRADINI, UMBERTO GIANNINI, presentata<sup>(\*\*)</sup> dal Socio G. NATTA.

In precedenti lavori<sup>(1)</sup> erano stati per la prima volta descritti polimeri cristallini del propilene e di  $\alpha$ -olefine superiori a catena lineare. Lo studio delle loro proprietà fisiche aveva permesso di stabilire la eccezionalmente elevata regolarità di struttura delle loro catene principali e la configurazione delle macromolecole allo stato cristallino.

Le ricerche sono state ora estese ad alcune  $\alpha$ -olefine ramificate a 5-7 atomi di carbonio, dalle quali sono stati ottenuti polimeri altamente cristallini aventi un punto di transizione di primo ordine sorprendentemente elevato e, in alcuni casi, strutture allo stato solido che differiscono da quelle precedentemente trovate per i polimeri isotattici delle  $\alpha$ -olefine lineari.

(\*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano con il contributo della Società Montecatini.

(\*\*) Nella seduta del 10 dicembre 1955.

(1) G. NATTA, « Atti Acc. Naz. Lincei », Memorie, serie VIII, 4, Sez. II, fasc. 4, p. 61 (1955); « J. Polymer Science », 76, 143 (1955); G. NATTA, P. CORRADINI, « Atti Acc. Naz. Lincei », Memorie, ser. VIII, 4, Sez. II, fasc. 5, p. 73 (1955); G. NATTA, P. CORRADINI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. XVIII, fasc. 1, p. 19 (1955); G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI, G. MORAGLIO, « J. Am. Chem. Soc. », 77, 1708 (1955).

## I. - PARTE SPERIMENTALE.

Le  $\alpha$ -olefine ramificate impiegate come monomero sono state da noi preparate, ad eccezione del 3-metilbutene-1<sup>(2)</sup>. Dopo accurata rettifica presentavano le seguenti caratteristiche:

4-metilpentene-1<sup>(3)</sup>: p. eb. 55°,  $n_D^{20}$  1,3830;

4-metilesene-1 otticamente inattivo<sup>(3)</sup>: p. eb. 87°,  $n_D^{20}$  1,3995;

5-metilesene-1<sup>(3)</sup>: p. eb. 84°,  $n_D^{20}$  1,3962.

La polimerizzazione venne eseguita a temperature comprese tra 50° e 100° in presenza di catalizzatori ottenuti per reazione di alogenuri di titanio con alluminio trietile. I prodotti ottenuti vennero purificati per trattamenti successivi con soluzioni eteree di acido cloridrico e con metanolo. I polimeri così ottenuti sono costituiti da una parte cristallina accompagnata da quantità variabili, a seconda delle condizioni di polimerizzazione, di parte amorfa. La parte cristallina venne isolata per estrazione con solventi dalla parte amorfa secondo quanto descritto in precedenti lavori<sup>(1)</sup>.

Le misure di densità vennero eseguite su lastre stampate di polimero cristallino secondo quanto descritto da Hunter e Oakes<sup>(4)</sup>.

Le determinazioni della viscosità intrinseca, espressa in 100 cm<sup>3</sup>/g, vennero effettuate con viscosimetri a diluizione di Desreux-Bischoff su soluzioni del polimero cristallino in tetralina, esente da perossidi, aventi concentrazioni fra 0,1 e 0,3 g/100 cm<sup>3</sup><sup>(5)</sup>.

In base all'esame röntgenografico di fotogrammi di fibre forniti da campioni estrusi a caldo e successivamente orientati per stiro, sul quale verrà riferito dettagliatamente in un lavoro successivo<sup>(6)</sup>, sono stati determinati i periodi di identità per le diverse poli- $\alpha$ -olefine cristalline.

Come temperatura di fusione vennero indicate le temperature a cui scompaiono completamente le linee di diffrazione röntgenografica caratteristiche della struttura cristallina delle sostanze esaminate. Tali temperature risultano alquanto inferiori a quelle che si osservano con i metodi dilatometrici.

## 2. - DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

Nella tabella I sono riportati per i polimeri cristallini delle  $\alpha$ -olefine ramificate esaminati, i periodi d'identità lungo l'asse della catena principale le densità e il comportamento rispetto ad una serie di solventi alla loro temperatura di ebollizione. Le viscosità intrinseche dei polimeri cristallini ottenuti variano a seconda delle condizioni di preparazione e sono risultate in genere superiori ad 1 per polimerizzazioni effettuate ad 80° C.

(2) Prodotto Phillips « pure grade ».

(3) P. MULLIKEN, R. L. WAKEMAN, H. T. GERRY, « J. Am. Chem. Soc. », 57, 1605 (1935).

(4) E. HUNTER, W. G. OAKES, « Trans. Faraday Soc. », 41, 49 (1945).

(5) Ringraziamo il dott. G. Moraglio che ha curato l'esecuzione delle misure di viscosità intrinseca.

(6) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, « Atti Acc. Naz. Lincei », in corso di pubblicazione.

TABELLA I.

*Proprietà fisiche dei polimeri cristallini di alcune  $\alpha$ -olefine ramificate.*

POLIMERO	Periodo d'identità Å	Densità (1) sperimentale	Solubilità in solventi (2)		
			etere	n. eptano	benzolo
poli-3-metilbutene-1	6,8	0,90	i.	i.	p. s.
poli-4-metilpentene-1	13,8	0,83	p. s.	s.	m. s.
poli-4-metilesene-1	14,0	0,86	p. s.	s.	m. s.
poli-5-metilesene-1	6,5	0,85	p. s.	s.	m. s.

(1) alla temperatura ambiente;

(2) alla temperatura di ebollizione dei solventi: *i*=insolubile; *s*=solubile; *p. s.*=poco solubile; *m. s.*=molto solubile.A) *Temperatura di fusione.*

La caratteristica più sorprendente di questi nuovi polimeri è indubbiamente rappresentata dalla loro elevata temperatura di fusione, come risulta dalla tabella II.

Table I  
TABELLA II.

*Confronto fra le temperature di fusione dei polimeri cristallini di alcune  $\alpha$ -olefine lineari e ramificate.*

Monomero lineare	Temp. fusione del polimero (a)	Monomero ramificato	Temp. fusione del polimero
CH <sub>3</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	106°	CH <sub>3</sub> -CH-CH=CH <sub>2</sub>	~ 200
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	128°	CH <sub>3</sub> -CH-CH=CH <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	> 240° (a)
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	80°	CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	205° (a)
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	n. d. (*)	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	188° (a)
		CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	130° (a)

(\*) I campioni di poli n-esene-1 preparati e purificati con lo stesso procedimento usato per le altre poli- $\alpha$ -olefine isotattiche risultano amorfi a temperatura ambiente.

a) determinata con i raggi X.

I polimeri delle  $\alpha$ -olefine ramificate presentano infatti temperature di fusione, che sono di oltre  $100^\circ$  superiori a quelle dei polimeri delle  $\alpha$ -olefine lineari aventi egual peso molecolare oppure eguale lunghezza delle catene principali. Nel caso dei polimeri delle  $\alpha$ -olefine aventi una catena principale di 6 atomi di carbonio (eseni) manca un dato numerico per il confronto: il poli-n-esene-I non è stato infatti finora da noi ottenuto allo stato cristallino, mentre sia il poli-4-metilesene-I che il poli-5-metilesene-I forniscono polimeri cristallini che presentano temperature di fusione superiori a  $120^\circ$ .

Dai dati ottenuti risulta evidente la dipendenza della temperatura di fusione del polimero cristallino dalla struttura del monomero; infatti tale temperatura risulta tanto più elevata quanto più la ramificazione è vicina al doppio legame (7). Inoltre, come nel caso dei polimeri delle  $\alpha$ -olefine lineari la temperatura di fusione decresce con l'aumentare del numero di atomi di carbonio del monomero, così nel caso dei polimeri delle  $\alpha$ -olefine ramificate essa decresce, a parità di distanza della ramificazione dal doppio legame, col crescere del numero di atomi di carbonio della catena principale del monomero. Rimarchevole appare l'elevata temperatura di fusione del poli-3-metilbutene-I che è la più alta finora osservata per i polimeri delle  $\alpha$ -olefine alifatiche ed è anche superiore a quella del polistirolo cristallino.

### B) Solubilità.

All'elevata temperatura di fusione delle poli- $\alpha$ -olefine ramificate nei confronti delle poli  $\alpha$ -olefine lineari, aventi uguale lunghezza della catena principale, corrisponde una minore solubilità nei solventi, come risulta dalla tabella III.

TABELLA III.

*Solubilità di alcuni polimeri di  $\alpha$ -olefine lineari e ramificate in alcuni solventi alla temperatura di ebollizione.*

R =	Polimeri di $\alpha$ -olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$			
	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$
solubilità in etere . .	i.	i.	p. s.	p. s.
solubilità in n. eptano .	s.	i.	m. s.	s.
solubilità in benzolo .	m. s.	p. s.	m. s.	m. s.

(7) Il caso del poliisobutilene che non ha atomi di carbonio asimmetrici nella catena principale non rientra evidentemente nella serie di poliolefine considerate.

I dati di solubilità sono riportati solo in modo qualitativo, poiché trattandosi di polimeri non frazionati i valori delle solubilità sono una complessa funzione della distribuzione dei pesi molecolari.

### C) *Densità.*

La densità delle poli  $\alpha$ -olefine cristalline dipende in grado notevole dalla struttura delle catene laterali. A partire dal polietilene lineare, che presenta una densità röntgenografica di 1 (sperimentale di 0,97), la densità delle poli-olefine cristalline, derivanti dalla polimerizzazione di  $\alpha$ -olefine lineari, si abbassa progressivamente con l'aumentare della lunghezza delle catene laterali. Inoltre se tali catene laterali presentano a loro volta ramificazioni, si osserva, rispetto ai polimeri delle  $\alpha$ -olefine lineari, una diminuzione di densità del polimero a parità di lunghezza della catena laterale, ed invece un aumento di densità a parità del numero complessivo di atomi di carbonio della catena laterale.

TABELLA IV.

*Densità, a temperatura ambiente, di alcuni polimeri cristallini di  $\alpha$ -olefine lineari e ramificate.*

Monomero	Densità del polimero	Monomero	Densità del polimero
$\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$	0,92		
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	0,91	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{—CH—CH=CH}_2 \end{array}$	0,900
$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_2\text{—CH=CH}_2$	0,87	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH=CH}_2 \end{array}$	0,831

### D) *Cristallinità e struttura molecolare.*

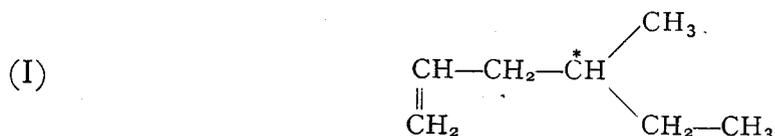
Come è già stato ampiamente discusso in precedenti lavori<sup>(8)</sup>, la cristallinità dei polimeri contenenti nella catena principale atomi di carbonio asimmetrici è dovuta alla loro eccezionale regolarità di struttura. Essa richiede non solo che le catene principali dei polimeri siano lineari con concatenamento regolare delle unità monomeriche, ma anche che esista una regolarità nella distribuzione, lungo le catene, delle due configurazioni steriche possibili degli atomi di carbonio asimmetrici che fanno parte delle catene principali.

Tale regolarità di struttura deve essere evidentemente condizione necessaria anche per la cristallinità dei polimeri delle  $\alpha$ -olefine a catena

(8) G. NATTA, «Chimica e Industria», 37, 888 (1955); G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, «Chimica e Industria», 37, 927 (1955).

ramificata, ma potrebbe in alcuni casi non essere condizione sufficiente. Infatti nel caso delle poli  $\alpha$ -olefine ramificate possono essere presenti atomi di carbonio asimmetrici, oltre che nella catena principale, anche nelle catene laterali; la presenza di una distribuzione statistica delle configurazioni *d* e *l* degli atomi di carbonio asimmetrici delle catene laterali rappresenta una nuova causa di irregolarità di struttura che potrebbe impedire la cristallizzazione del polimero.

Nell'unico caso di questo genere finora da noi esaminato, il polimero del 4-metil-esene-1 (I), contenente un atomo di



carbonio asimmetrico nella catena laterale di ciascuna unità monomerica, è stato isolato, partendo dal monomero inattivo, un polimero cristallino.

La possibilità di esistenza di tale polimero cristallino può essere interpretata in due modi:

1° Le irregolarità di carattere sterico che vengono a crearsi per la presenza di una probabile distribuzione statistica delle configurazioni *d* e *l* degli atomi di carbonio asimmetrici delle catene laterali non sono sufficienti ad alterare sostanzialmente lo scheletro fondamentale del reticolo cristallino determinato dalla configurazione delle catene principali.

2° Il processo di polimerizzazione è tanto selettivo che per la formazione di ogni singola catena vengono utilizzate soltanto molecole di monomero aventi una certa configurazione sterica, e perciò il prodotto di polimerizzazione risulta costituito da una miscela di macromolecole derivate ciascuna da monomeri tutti *d* o tutti *l*.

Delle due interpretazioni la prima appare, allo stato attuale delle ricerche, la più verosimile, sebbene, la eccezionale selettività del processo di polimerizzazione impiegato possa far apparire ammissibile anche la seconda.

#### E) *Struttura delle catene principali.*

Il valore del periodo d'identità del poli-5-metilesene-1 corrisponde a quello del polipropilene, del polibutene-1 (forma cristallina I) e del polistirolo per i quali è stata dimostrata una struttura isotattica<sup>(9)</sup>.

Pertanto, tenuto conto delle strette analogie nel processo di polimerizzazione, e di altre evidenze risultanti dallo studio più dettagliato della struttura cristallina, appare giustificato attribuire anche al polimero di tale  $\alpha$ -olefina ramificata una struttura isotattica.

Il poli 3-metilbutene-1 ha invece un periodo d'identità superiore a quello del poli 5-metilpentene-1 ed è praticamente identico a quello della forma cristallina II instabile del poli *n*-butene-1 isotattico che si trasforma

(9) G. NATTA, «Makrom. Chemie», 16, 213 (1955).

facilmente in modo irreversibile nella modificazione cristallina I, che possiede lo stesso periodo di identità del poli-propilene isotattico.

TABELLA V.

*Periodi di identità di alcuni polimeri di  $\alpha$ -olefine lineari e ramificate.*

Polimeri di $\alpha$ -olefine lineari	Periodi di identità Å	Polimeri di $\alpha$ -olefine ramificate	Periodo di identità Å
Polipropilene . . . . .	6,5		
Polibutene-1 (I) . . . . .	6,45		
Polipentene-1 . . . . .	6,60	Poli 5-metilpentene-1 . .	6,5
Polistirolo . . . . .	6,65		
Polibutene-1 (II) . . . . .	6,85	Poli 3-metilbutene-1 . . .	6,84

La stretta analogia fra i periodi d'identità e la forma cristallina della forma II del poli-*n*-butene-1, con il poli-3-metilbutene-1 ci induce a ritenere che anche quest'ultimo possieda una struttura isotattica delle catene principali.

Il fatto, constatato per il poli-*n*-butene, che una stessa catena isotattica può presentarsi allo stato cristallino con due diversi periodi di identità ai quali corrispondono due diverse configurazioni geometriche delle catene principali, e il fatto che le proprietà fisiche dei polimeri cristallini esaminati variano gradualmente al variare della forma e delle dimensioni delle ramificazioni, ci induce a ritenere che anche i polimeri del 4-metilpentene-1 e del 4-metilesene-1, preparati con lo stesso procedimento di polimerizzazione dei precedenti, siano anch'essi isotattici, pur avendo un periodo di identità assai diverso.

Come verrà più diffusamente descritto in una Nota successiva<sup>(6)</sup>, le differenze fra i periodi di identità dei polimeri cristallini a catena principale spiraliforme possono essere interpretate ammettendo una distorsione delle catene principali per opera dei gruppi laterali, con variazioni del passo e del diametro delle spirali.

Risulterebbe perciò che la sostituzione di atomi di idrogeno nella catena zig-zag planare di un polietilene lineare con gruppi laterali, in modo da ottenere poli  $\alpha$ -olefine cristalline isotattiche, provoca un riassetamento delle catene in spirali, con passo e diametro dipendenti dalle dimensioni e dalla forma dei gruppi laterali.

Un fenomeno analogo, sebbene assai più complesso, a causa della presenza di legami idrogeno, si osserva nelle catene polipeptidiche che allo stato cristallino, in assenza di gruppi laterali ingombranti, possono assumere una forma planare, mentre, in presenza di gruppi laterali di dimensioni sensibili, tendono a contrarsi assumendo in alcuni casi strutture spiraliformi.