

~~239~~ 263

SONDERDRUCK

DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE

Band XXI/Heft 3

Seite 240-244

Vorläufige Mitteilung

## Über die Kristallstruktur des isotaktischen Poly- $\alpha$ -butens

Von G. Natta, P. Corradini und I. W. Bassi

*Aus dem Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano*

Eingegangen am 2. Oktober 1956

In einer „Vorläufigen Mitteilung“ dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> hatten wir einige Daten zur Struktur des kristallinen isotaktischen Polystyrols mitgeteilt und auf die Ähnlichkeit der Kristallstruktur dieses Polymeren mit der des kristallinen Poly- $\alpha$ -butens hingewiesen.

Das isotaktische Poly- $\alpha$ -buten, das durch Polymerisation des Buten-1 mit  $\text{TiCl}_3$  und Aluminiumtriäthyl hergestellt wurde, kann in verschiedenen Formen, denen verschiedene Wendelsymmetrien der Kette entsprechen<sup>2)</sup>, kristallisieren. Wir haben nun die stabilste dieser Formen, die wir als Form I bezeichnet hatten, röntgenographisch und mittels Elektronenbeugungsaufnahmen untersucht<sup>3)</sup>.

Aus dem Faserspektrum ergibt sich, daß die Elementarzelle rhomboedrisch ist und die Konstanten  $a = 17,7 \text{ \AA}$  und  $c = 6,50 \text{ \AA}$  besitzt. Das systematische Fehlen der Reflexe mit  $h+k+l \neq 3n$  und  $h0l$  mit  $l \neq 2n$  deutet auf  $R\bar{3}c$  oder  $R3c$  als wahrscheinliche Raumgruppen hin. Analoge Ergebnisse waren für das Polystyrol gefunden worden.

In Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Dichte enthält die Elementarzelle 18 Monomereinheiten. Auf Grund der rhomboedrischen Symmetrie der Kristalle müssen diese 18 Monomereinheiten in Dreiergruppen um die sechs von beiden der möglichen Raumgruppen vorgesehenen Wendelachsen angeordnet werden. Jedes Kettenmolekül, das eine bestimmte Konfiguration (z. B. die einer Rechtswendel) besitzt, muß von drei Molekülen mit der entgegengesetzten Konfiguration (z. B. die einer Linkswendel) umgeben sein.

<sup>1)</sup> C. Natta u. P. Corradini, Makromolekulare Chem. **16** (1955) 77.

<sup>2)</sup> G. Natta, P. Corradini u. I. W. Bassi, Rendiconti Acc. Naz. Lincei, serie 8, **19**, fasc. 6 (1955) 404; P. Corradini u. I. Pasquon, Rendiconti Acc. Naz. Lincei, serie 8, **19**, fasc. 6 (1955) 453.

<sup>3)</sup> G. Natta, P. Pino, P. Corradini u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 1708; G. Natta, I. W. Bassi u. P. Corradini, Makromolekulare Chem. **18-19** (1956) 455.

Eine Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Intensitäten erhält man nur, wenn man die Raumgruppe  $R\bar{3}c$  betrachtet. Da diese Raumgruppe 36 allgemeine Lagen besitzt, während in der Zelle nur 18 Monomereinheiten enthalten sind, schließen wir, daß sich die letzteren statistisch derart verteilen müssen, daß sie das Auftreten eines halben Atoms pro möglicher Raumlage erscheinen lassen. Dies bedeutet, daß es möglich ist, um eine Achse mit Rechtsdrehung (bzw. Linksdrehung) eine isotaktische Rechtswendel (bzw. Linkswendel) anzuordnen, deren CH-Äthyl-Bindungen nach Belieben (und daher statistisch in Beziehung mit den anderen vorhandenen Ketten) alle nach unten oder alle nach oben bezüglich einer vorgegebenen Richtung der Achse gelagert sind.

Die entsprechenden Van-der-Waals-Abstände zu den umgebenden Molekülen sind in den verschiedenen, oben betrachteten Fällen analog.

Die Raumgruppe  $R3c$ , die eine polare Orientierung aller Methylgruppen sämtlicher Ketten, alle nach oben oder alle nach unten, verlangt, ist auf Grund der möglichen vorsehbaren Kristallisationsmechanismen weniger wahrscheinlich.

Solche durch die Raumgruppe  $R\bar{3}c$  geforderten räumlichen statistischen Erscheinungen sind bei zahlreichen Polymeren (z. B. Kautschuk und insbesondere bei den isotaktischen Verbindungen) allgemein beobachtet worden und wurden von uns bereits beim Polystyrol und Polypropylen festgestellt.

Die Struktur der Hauptkette des Poly- $\alpha$ -butens ist analog jener von uns für das Polypropylen und das Polystyrol gefundenen und entspricht dem Bunnischen Typ  $(AB)_3^4$ . Die Lagen der Kohlenstoffatome, die die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten liefern (Tab. 1) sind folgende:

CH	x = 0,289	y = 0,289	z = 0,250	} Kette
CH <sub>2</sub>	x = 0,289	y = 0,289	z = 0,015	
CH <sub>2</sub>	x = 0,242	y = 0,198	z = 0,348	} Äthylgruppe
CH <sub>3</sub>	x = 0,152	y = 0,152	z = 0,250	

Ebenso wie die Atome der Hauptkette gehorchen auch die der seitenständigen Äthylgruppe dem Bunnischen Prinzip der maximalen Entfernung der Einfachbindungen. Eine tiefergehende Diskussion der Ergebnisse sowie die Beschreibung der anderen beobachteten Strukturformen der Kette des Poly- $\alpha$ -butens, die eine verschiedene Symmetrie besitzen, werden wir in weiteren Veröffentlichungen durchführen.

<sup>4</sup>) C. W. Bunn, Proc. Roy. Soc. (London) 180 (1942) 67.

Tabelle 1. Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten (normale Korrekturfaktoren eingesetzt;  $B = 8 \text{ \AA}^2$ )

Indices	Int. beob.	Int. ber. *)	Indices	Int. beob.	Int. ber. *)	Indices	Int. beob.	Int. ber. *)	Indices	Int. beob.	Int. ber. *)
110	s.s.	2250	211	s.s.	4400	10 $\bar{2}$	s.s.	> 1000	113	s.	> 500
300	s.s.	1400	31 $\bar{1}$	m.	88	202	m.schw.	156	223	—	37
220	s.s.	1600	321	m.schw.	11	21 $\bar{2}$	m.s.	330	413	s.	299
410	—	—	42 $\bar{1}$	schw.	20	312	s.schw.	30	333	—	15
330	s.schw.	11	511	s.	270	40 $\bar{2}$	—	—	523	—	—
600	m.	190	431	—	17	32 $\bar{2}$	s.schw.	22	443	—	20
520	schw.	61	61 $\bar{1}$	—	—	502	—	64	713	—	—
440	—	—	53 $\bar{1}$	—	20	422	s.schw.	64	633	m.	52
710	m.schw.	50	621	m.	106	51 $\bar{2}$	s.schw.	57	553	—	—
630	—	—	541	—	—	432	—	—	823	schw.	42
550	s.schw.	35	72 $\bar{1}$	—	—	612	schw.	108	743	—	—
900	—	—	811	m.schw.	82	70 $\bar{2}$	s.schw.	56	—	—	—
820	—	—	64 $\bar{1}$	—	—	53 $\bar{2}$	—	—	—	—	—
740	s.schw.	22	731	—	—	622	—	—	—	—	—
660	s.s.schw.	—	651 } 911 }	schw.	40	54 $\bar{2}$	—	—	—	—	—
1010	—	—	—	—	—	802	s.schw.	17	—	—	—
930	schw.	23	—	—	—	722	—	—	—	—	—
850	—	—	—	—	—	81 $\bar{2}$	—	—	—	—	—
1200	—	—	—	—	—	642	—	—	—	—	—
1120 } 770 }	m.schw.	43	—	—	—	73 $\bar{2}$	—	—	—	—	—
1040 } 960 }	s.schw.	—	—	—	—	65 $\bar{2}$	—	—	—	—	—
	—	10	—	—	—	912 }	—	—	—	—	—

\*) Falls keine Werte angegeben, sind die berechneten Intensitäten  $< 10$

Über die Kristallstruktur des isotaktischen Poly- $\alpha$ -butens

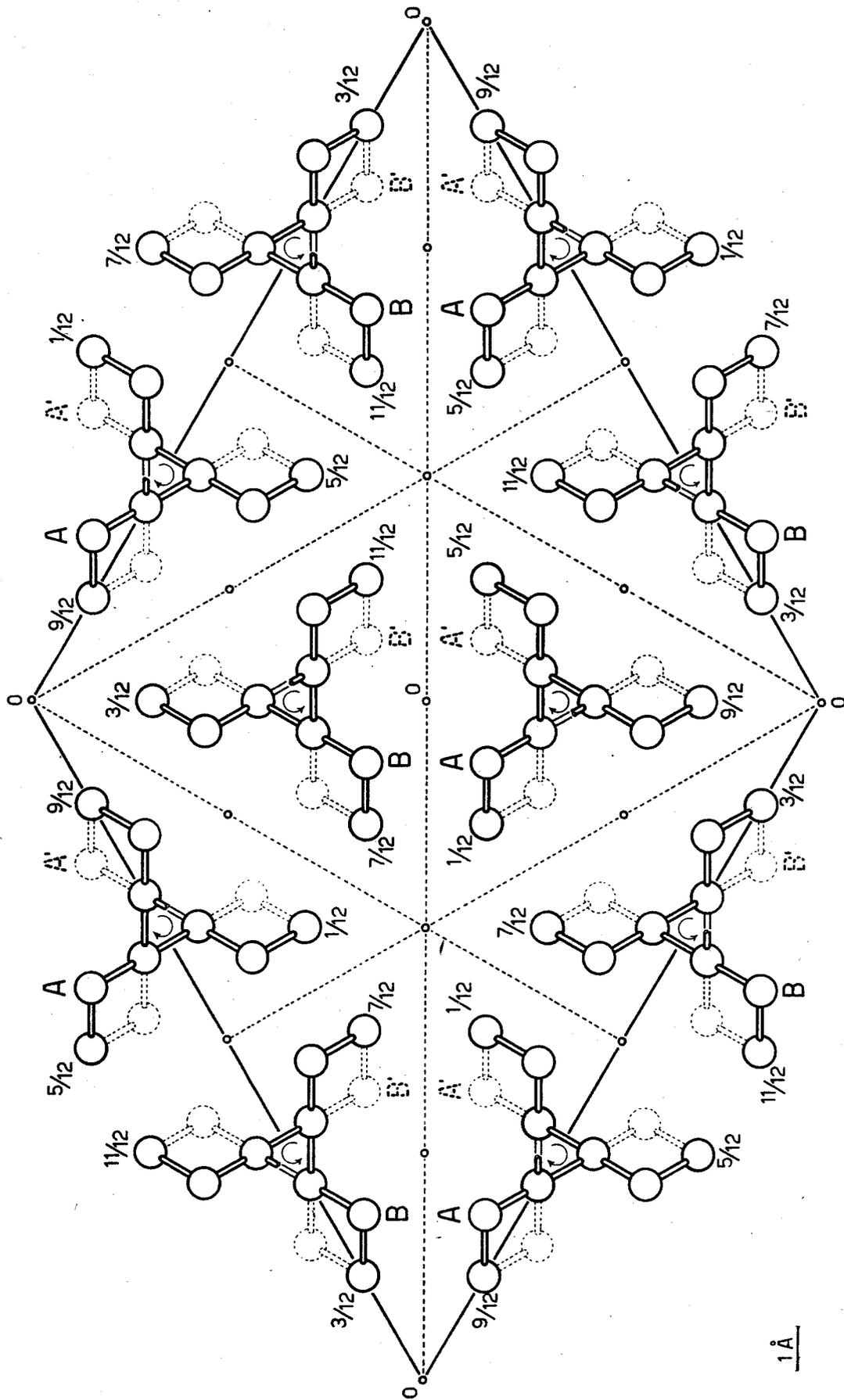


Fig. 1. Projektion des Inhalts der Elementarzelle auf die Ebene a-b. Um jede Wendelachse kann nach Belieben ein Molekül mit nach oben (ausgezeichnete Linien) oder nach unten (gestrichelte Linien) gerichteten CH-Äthyl-Bindungen liegen

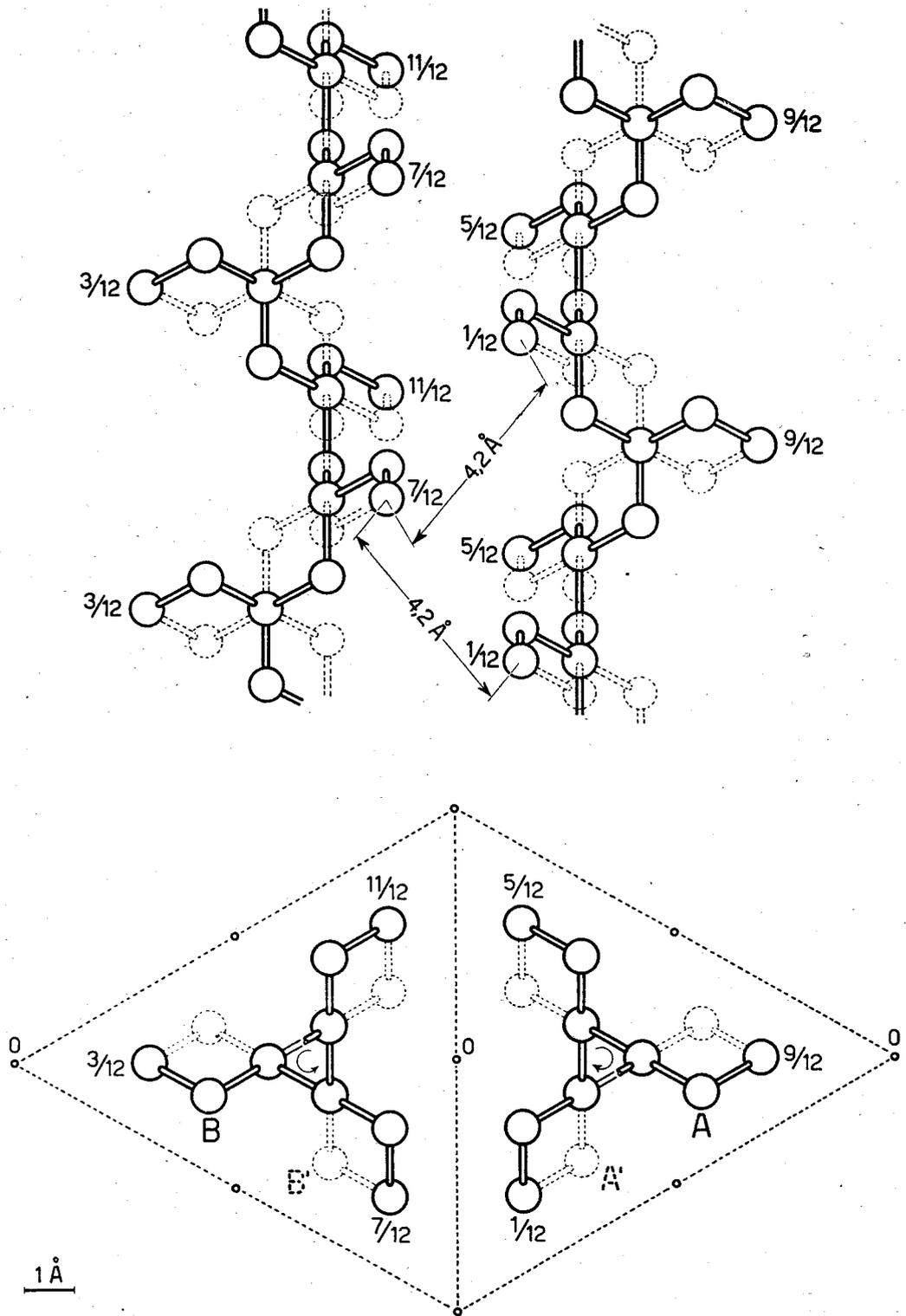


Fig. 2. Orthogonale Projektion zweier sich im Kristallgitter gegenüberstehender Moleküle auf die Ebene (100)