

204  
304

~~255~~

G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO

---

# Polimerizzazioni stereospecifiche di diolefine coniugate

Nota I - Sintesi e struttura di polidiolefine a concatenamento 1,4 trans

---

---

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

ANNO XL - MAGGIO 1958 - Pag. 362

SOC. p. AZ. EDITRICE DI CHIMICA  
MILANO - VIA S. TOMASO, 3

G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO

## Polimerizzazioni stereospecifiche di diolefine coniugate

### Nota I - Sintesi e struttura di polidiolefine a concatenamento 1,4 trans

*Mediante processi di polimerizzazione stereospecifici sono stati ottenuti da diolefine coniugate, aventi almeno un doppio legame vinilico, polimeri lineari altamente cristallini, costituiti essenzialmente da unità 1,4 trans.*

*Catalizzatori particolarmente stereospecifici per la preparazione dei polimeri 1,4 trans possono essere ottenuti per reazione tra un composto metalorganico del 2°, 3° gruppo del sistema periodico ed un cloruro cristallino dei metalli di transizione del 4°, 5°, 6° gruppo.*

*Viene qui in particolare descritta la sintesi dei polimeri 1,4 trans del butadiene, dell'isoprene, del pentadiene mediante catalizzatori ottenuti da alluminio alchili e  $VCl_3$ .*

*Con questi catalizzatori si ottengono polimeri cristallini che allo stato grezzo sono costituiti dal 97-100% di unità 1,4 trans e che contengono quantità trascurabili di prodotti amorfi.*

*Viene riportato l'esame nell'infrarosso dei polimeri 1,4 trans del butadiene, dell'isoprene, del pentadiene e vengono inoltre esaminate alcune proprietà fisiche che permettono di caratterizzare questi polimeri.*

E' stato riferito in alcune comunicazioni preliminari (1) che mediante processi di polimerizzazione stereospecifici è stato possibile ottenere dalla stessa diolefina coniugata polimeri diversi a struttura regolare corrispondenti a diversi tipi di concatenamento ed a struttura sterica diversa. Dal butadiene, per es., sono stati ottenuti quattro polimeri cristallini, corrispondenti ai quattro stereoisomeri regolari teoricamente prevedibili e cioè i polibutadieni a concatenamento rispettivamente 1,4 trans, 1,4 cis, 1,2 isotattico, 1,2 sindiotattico. Stereoisomeri cristallini sono stati ottenuti anche da altre diolefine più comuni, come l'isoprene ed il pentadiene. Sono stati inoltre ottenuti polimeri amorfi, che possiedono una struttura chimicamente regolare, ma stericamente irregolare perchè costituiti da concatenamento non ordinato di unità monomeriche di diversa configurazione sterica, e polimeri a bassa cristallinità, costituiti da macromolecole che presentano solo limitati tratti di catena a struttura regolare.

La preparazione di questi prodotti è stato oggetto di alcuni nostri brevetti (2), ma non di pubblicazioni su riviste chimiche.

Iniziamo con questa nota a descrivere i processi da noi seguiti per la preparazione degli stereoisomeri 1,4 trans, che sono i primi polimeri cristallini delle diolefine da noi ottenuti mediante processi stereospecifici. In note successive saranno pubblicati i metodi di preparazione di altri stereoisomeri che abbiamo caratterizzato.

Prima della scoperta dei catalizzatori stereospecifici era noto solo un polimero cristallino di idrocarburi diolefinici, a concatenamento 1,4 trans: quello dell'isoprene presente nella guttaperca naturale.

Tra i polimeri sintetici erano noti prodotti aventi una elevata percentuale di unità 1,4 trans, in taluni

casi superiore al 90%, ma nessuno di questi prodotti possiede una struttura sufficientemente regolare da mostrare una elevata cristallinità.

Dal butadiene erano stati ottenuti polimeri contenenti al massimo 80% di unità 1,4 trans (3); i più regolari tra questi mostrano, a temperatura ambiente, solo una debole cristallinità, dovuta alla presenza nelle catene di tratti di una certa lunghezza costituiti solo da unità 1,4 trans.

Alcuni dei polimeri dell'isoprene, per esempio quelli ottenuti mediante iniziatori radicalici, possono contenere fino al 90-91% di unità 1,4 trans (4), tuttavia essi risultano completamente amorfi, anche a bassa temperatura, probabilmente per la mancanza di un regolare concatenamento testa-coda delle unità monomeriche.

Solo da particolari diolefine sostituite era stato possibile ottenere polimeri di una certa regolarità di struttura; dal cloroprene, per es., impiegando iniziatori radicalici, sono stati ottenuti polimeri costituiti da circa il 95% di unità 1,4 trans, che mostrano una buona cristallinità a temperatura ambiente (5).

Polimeri aventi questa struttura possono peraltro essere ottenuti solo operando a temperatura molto bassa, a circa  $-40^{\circ}C$ ; a temperatura più elevata, per es. a temperatura ambiente, si ottengono polimeri molto più irregolari.

La scoperta dei catalizzatori stereospecifici ha aperto possibilità molto ampie, poichè ha permesso di ottenere polimeri regolari a struttura 1,4 trans partendo da varie diolefine coniugate aventi almeno un doppio legame vinilico.

I polimeri 1,4 trans ottenuti con i catalizzatori stereospecifici sono caratterizzati in genere da una elevata regolarità di struttura; essi sono costituiti da almeno il 99% di unità 1,4 trans, sono inoltre essenzialmente lineari e nel caso di polimeri degli omologhi del bu-

tadiene mostrano un concatenamento regolare testacoda delle unità monomeriche. I polimeri delle diolefine più semplici, come il butadiene e l'isoprene, mostrano a temperatura ambiente una elevata cristallinità.

La regolarità di struttura di questi polimeri è poco influenzata dalle condizioni di polimerizzazione e sembra intimamente connessa col meccanismo di azione del catalizzatore stesso, il quale è capace di imporre alla unità monomerica, all'atto della polimerizzazione, determinate configurazioni steriche.

Descriveremo in questa nota la preparazione dei polimeri 1,4 trans di alcune diolefine più semplici (butadiene, isoprene, pentadiene), soffermandoci particolarmente sui polimeri del butadiene. Ripoteremo anche l'esame nell'infrarosso di questi polimeri ed esamineremo alcune loro proprietà fisiche che ci permettono di caratterizzarli.

#### Catalizzatori usati per la preparazione dei polimeri 1,4 trans.

I polimeri cristallini 1,4 trans delle diolefine coniugate sono stati da noi preparati impiegando vari sistemi catalitici eterogenei ottenuti per reazione tra composti metallorganici del 2°, 3° gruppo del sistema periodico ed alogenuri dei metalli di transizione del 4°, 5°, 6° gruppo.

I primi catalizzatori impiegati da noi già nel 1954 sono stati ottenuti da alluminio alchili e cloruri di titanio, in particolare  $TiCl_3$  cristallino, preparato per riduzione del  $TiCl_4$  con idrogeno a 800 °C circa.

Successivamente sono stati impiegati catalizzatori preparati, invece che da sali di titanio, da sali di metalli di transizione del 5° e 6° gruppo del sistema periodico, principalmente da tricloruri cristallini insolubili di vanadio o di cromo ( $VCl_3$ ,  $CrCl_3$ ), oppure da cloruri solubili degli stessi metalli ( $VOCl_3$ ,  $VCl_4$ ,  $CrO_2Cl_2$ ). Tra i composti metallorganici sono stati impiegati, oltre ai vari alluminio alchili, metalloalchili del 2° gruppo del sistema periodico, principalmente zinco dialchili. Non si sono invece ottenuti catalizzatori stereospecifici per la preparazione di polimeri 1,4 trans da composti metallorganici del 1° gruppo, come litio alchili od arili; con catalizzatori preparati per reazione tra questi ultimi ed i cloruri dei metalli di transizione del 4°, 5°, 6° gruppo sono stati infatti ottenuti, nelle condizioni da noi sperimentate, polimeri amorfi o prevalentemente amorfi all'esame con i raggi X.

Differenze anche notevoli tra l'attività e la stereospecificità dei catalizzatori ottenuti per reazione tra composti metallorganici e cloruri dei metalli di transizione si osservano sia in dipendenza del particolare composto del metallo di transizione usato, sia in dipendenza della natura del composto metallorganico (alchili semplici o cloroalchili) e del metallo in esso contenuto. Conseguentemente varia la resa nel polimero e la percentuale di prodotto amorfo che è presente nel prodotto grezzo di reazione insieme con gli stereoisomeri 1,4 trans cristallini.

In questa nota ci limiteremo ad esaminare i risultati ottenuti con catalizzatori preparati per reazione tra alluminio alchili e  $VCl_3$ ; questi catalizzatori sono risultati tra i più stereospecifici tra quelli da noi sperimentati.

#### Separazione degli stereoisomeri 1,4 trans dalla miscela di reazione.

La maggior parte dei catalizzatori da noi esaminati fornisce prodotti di polimerizzazione in cui, accanto a macromolecole a concatenamento 1,4 trans che si possono ritenere stericamente pure, sono presenti anche quantità più o meno grandi di polimeri amorfi, costituiti da concatenamenti irregolari di unità 1,4 trans, 1,4 cis ed 1,2.

Solo pochi sistemi catalitici hanno fornito polimeri cristallini a concatenamento 1,4 trans praticamente esenti da parti amorfe non cristallizzabili.

Il metodo seguito per l'isolamento degli stereoisomeri 1,4 trans dal prodotto grezzo di reazione avente concatenamento prevalentemente 1,4 (e perciò esente da stereoisomeri cristallini a concatenamento 1,2) si basa sulla diversa solubilità dei vari stereoisomeri. Quelli cristallini, a concatenamento 1,4 trans, quando hanno un peso molecolare sufficientemente elevato, presentano infatti una solubilità notevolmente inferiore a quella degli stereoisomeri amorfi.

Dei vari metodi che possono essere seguiti per il frazionamento di miscele di polimeri a diversa solubilità, cioè la precipitazione frazionata, la cristallizzazione frazionata e l'estrazione con solventi successivi, quest'ultimo si è dimostrato il metodo più pratico per la separazione degli stereoisomeri 1,4 trans. Il frazionamento del prodotto di reazione è stato di solito effettuato impiegando come solventi la serie acetone, etere dietilico, benzolo.

L'acetone all'ebollizione porta in soluzione i prodotti amorfi, a basso peso molecolare, di consistenza oleosa o semisolida; l'etere scioglie invece tutti i polimeri amorfi, anche se a peso molecolare molto elevato. Quando non interessi la separazione dei prodotti oleosi si può tralasciare l'estrazione con acetone ed estrarre direttamente il prodotto di reazione con etere dietilico.

Il residuo all'estrazione con etere risulta costituito da stereoisomeri 1,4 trans puri.

Nel caso dei polimeri del butadiene l'estrazione con etere dietilico risulta molto selettiva per la separazione degli stereoisomeri amorfi dagli stereoisomeri cristallini; essa è efficace anche quando si abbiano da isolare frazioni molto piccole di stereoisomeri 1,4 trans in miscela con notevoli quantità di polimeri amorfi.

Nel caso dei polimeri dell'isoprene e del pentadiene la separazione non è altrettanto selettiva; l'etere infatti porta in soluzione non solo tutti i polimeri amorfi, ma anche parte notevole dei polimeri cristallini. Per ottenere una separazione completa di questi ultimi è necessario un ulteriore frazionamento dell'estratto etero, per esempio mediante cristallizzazione o precipitazione frazionata.

Il residuo all'estrazione etero è stato di solito frazionato mediante estrazione con benzolo all'ebollizione; ciò permette di isolare una frazione solubile, a più basso peso molecolare, degli stereoisomeri 1,4 trans.

L'estrazione con benzolo dà però risultati scarsamente riproducibili per la notevole tendenza che hanno i polimeri 1,4 trans a formare a temperatura elevata prodotti reticolati insolubili. La formazione di questi prodotti, che ha luogo soprattutto per effetto termico, avviene anche in assenza di aria e non è quindi del tutto impedita dalla presenza di antiossidanti.

TABELLA 1

Polimerizzazione del butadiene a temperatura ambiente con catalizzatori ottenuti da alluminio trietile e  $VCl_3$   
Solvente (*n*-eptano)  $cm^3$  100;  $VCl_3$  g 0,5; butadiene g 50.

R (1)	Condizioni di polimerizzazione		Polimero ottenuto g	Analisi nell'infrarosso			Cristallinità ai raggi X % (2)	Frazionamento		
	temp. °C	durata ore		1,4 trans %	1,4 cis %	1,2 %		estratto etereo % (3)	estratto benzenico % (4)	residuo estrazione % (5)
2	14	30	11,5	99		1	49,5	1,7	24,9	73,4
2	14	45	21	99		1	49	1,5	20	78,5
2	25	10	8,3	96,5	1	2,5	51,5	9,5	30	60,7
2	25	13	13,2	97,5		2,5	51	7,4	24,2	68,4
2	25	15	17	99		1	49,5	4,3	18,25	77,45
2	25	19	26,8	99		1	49	1,8	22,3	75,9
10	25	15	23,7	99		1	50	1,7	10	88,3

(1) Rapporto molare alluminio trietile/ $VCl_3$

(2) Dopo ricottura a 100-110°C per 1 ora la cristallinità sale a 70-75%

(3) Di consistenza oleosa - Analisi nell'infrarosso

1,4 trans	60-70%
1,4 cis	3-8%
1,2	22-37%

(4) Analisi nell'infrarosso

1,4 trans	> 99%
1,2	< 1%

[ $\eta$ ] in toluolo a 30°C 2,5 ÷ 3  $cm^3/g$

(5) Analisi nell'infrarosso

1,4 trans	> 99%
1,2	< 1%

#### Polimerizzazione del butadiene con catalizzatori ottenuti per reazione tra alluminio trietile e $VCl_3$ .

Il tricloruro di vanadio cristallino è insolubile nei solventi idrocarburici di solito usati come solventi per la polimerizzazione. A temperatura ambiente od a temperature di poco superiori (40-50°C), esso non reagisce apparentemente con gli alluminio trietile, qualunque sia l'eccesso di questi ultimi impiegato.

In realtà la reazione avviene alla superficie del cristallo, sulla quale l'alluminio etile viene chemiadsorbito. Sotto questo aspetto il  $VCl_3$  ha un comportamento simile a quello della modificazione violetta del  $TiCl_3$ , che pure, come è già stato scritto (6), non reagisce o reagisce in modo limitatissimo, a temperatura ambiente, con gli alluminio etile. Il  $VCl_3$  e la modificazione violetta del  $TiCl_3$  possiedono lo stesso reticolo cristallino a strati; ciascuno strato è costituito da un piano di atomi di vanadio, disposto a sandwich tra due piani di atomi di cloro strettamente coordinati ai soli atomi di vanadio contenuti nel piano considerato.

Nella tabella 1 sono riportati i risultati di alcune prove tipiche di polimerizzazione del butadiene effettuate con catalizzatori ottenuti da  $Al(C_2H_5)_3$  e  $VCl_3$ ; insieme sono riportati i risultati del frazionamento.

Come si osserva dall'esame dei risultati, nella polimerizzazione a temperatura ambiente si ottengono prodotti che sono costituiti da almeno il 95% di unità 1,4 trans e che contengono quantità non rilevanti di parte amorfa. La percentuale di quest'ultima nei prodotti ottenuti in prove di lunga durata, cioè ad alta conversione, risulta inferiore al 5%, mentre nei prodotti ottenuti in prove brevi risulta sensibilmente superiore. Ciò fa pensare che i polimeri amorfi che costituiscono l'estratto etereo si formino solo all'inizio della reazione di polimerizzazione, forse per effetto di impurezze contenute alla superficie del  $VCl_3$ .

A 60°C si ottengono polimeri, che, esaminati allo stato grezzo, mostrano un contenuto in unità 1,4 trans inferiore al 90%, mentre risulta sensibile il contenuto in vinili (tabella 2). La solubilità di questi polimeri in

TABELLA 2

Polimerizzazione del butadiene a 60°C  
(Catalizzatore  $Al(C_2H_5)_3 \cdot VCl_3$ ; solvente *n*-eptano)

R (1)	Monomero g	$VCl_3$ g	Solvente $cm^3$	Temp. °C	Durata prova ore	Polimero ottenuto g	Analisi nell'infrarosso			Cristallinità ai raggi X %	Frazionamento		
							1,4 trans %	1,4 cis %	1,2 %		estr. etereo %	estr. benzenico %	residuo %
3	80	0,7	100	60	8	38	85,7	1,3	13	62	1,3	3	95,7
2	50	0,5	100	60	5	20	88,6	—	11,4	65	4,2	2,6	93,2

(1) Rapporto molare  $Al(C_2H_5)_3/VCl_3$

benzolo risulta inferiore a quella dei polimeri ottenuti a 15 o 25°C. Ciò è dovuto al fatto che ad alta temperatura si formano legami a ponte tra le catene, con formazione di prodotti reticolati. La cristallinità dei polimeri ottenuti a 60°C, almeno in prove di breve durata, risulta tuttavia notevole, il che sta ad indicare che la quantità dei legami a ponte formati non è tale da influire sensibilmente sulla cristallinità.

La formazione di prodotti reticolati, insolubili, può avvenire anche a temperature medie inferiori a 60°C; ciò accade in particolare quando si lavora con quantità notevoli di monomero, perchè in questi casi, a causa della forte esotermicità della reazione di polimerizzazione, la temperatura può raggiungere, localmente, valori elevati.

La velocità di polimerizzazione dipende sensibilmente dalla finezza del  $VCl_3$  impiegato; le prove i cui risultati sono riportati in tabella 1 sono state effettuate con  $VCl_3$  macinato a lungo in mulino a palle, in ambiente di gas inerte. Conversioni notevolmente più basse si ottengono con  $VCl_3$  non macinato.

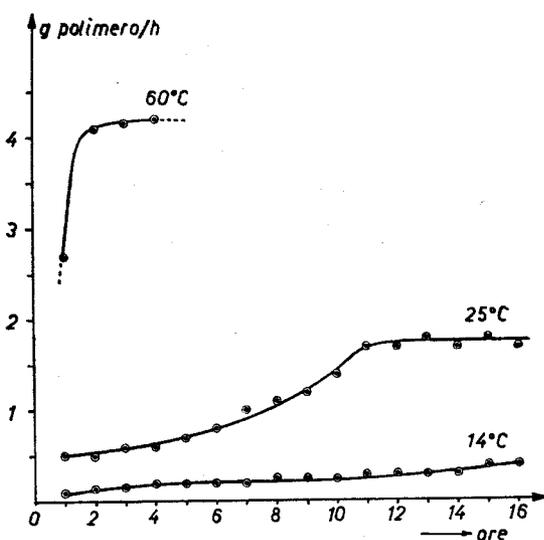


Fig. 1 - Velocità di polimerizzazione del butadiene a varie temperature.

Condizioni iniziali di polimerizzazione:  
 Butadiene g 50  $VCl_3$  g 0,5  
 n-Eptano  $cm^3$  100  $Al(C_2H_5)_3$   $cm^3$  0,9

L'effetto della temperatura sulla velocità di polimerizzazione appare evidente dalla fig. 1, in cui sono riportate le curve cinetiche di polimerizzazione relative a tre differenti temperature.

Le prove sono state effettuate impiegando una quantità fissa di catalizzatore, di monomero e di solvente e misurando la quantità di polimero ottenuto a diversi tempi di reazione. Un'interpretazione cinetica dei risultati, che dovrebbe tener conto del fatto che la concentrazione del monomero nell'autoclave varia durante la polimerizzazione, viene complicata anche dalla variazione iniziale dell'attività del catalizzatore col tempo.

Si nota infatti che la velocità di polimerizzazione, relativamente lenta all'inizio, aumenta gradualmente fino ad assumere un valore costante dopo un tempo variabile a seconda della temperatura.

Ciò indica l'esistenza di un periodo di induzione che è tanto più breve quanto più alta è la velocità di polimerizzazione; a 60°C, per es., con il  $VCl_3$  da noi im-

piegato, il periodo di induzione è di circa 1 ora, mentre a 25°C è di 11 ore circa.

Un fenomeno simile è stato osservato anche nella polimerizzazione delle alfa-olefine con catalizzatori ottenuti da alluminio trialchile e  $TiCl_3$  ed è stato ampiamente discusso in uno studio di carattere cinetico recentemente pubblicato (7). I risultati di questo studio hanno portato alla conclusione che tale periodo di induzione, che è stato chiamato periodo di assestamento del catalizzatore, che si osserva nella polimerizzazione con catalizzatori ottenuti da composti cristallini insolubili con reticolo a strati, come  $TiCl_3$ ,  $VCl_3$ , è da attribuire ad un fenomeno di natura prevalentemente fisica, cioè all'aumento di superficie per la sfaldatura delle lamine cristalline dei cloruri al progredire della polimerizzazione. Essa sarebbe provocata dalla stessa formazione del polimero sui bordi delle lamelle.

Il rapporto molare alluminio alchile/ $VCl_3$  non ha influenza sensibile sul prodotto di reazione, almeno per rapporti fino a 10 circa. A rapporti elevati si ha, rispetto ai bassi rapporti, una maggiore velocità di reazione e quindi una maggiore conversione, a parità di altre condizioni. Ciò potrebbe essere interpretato ammettendo che con l'aumento del rapporto aumenti la quantità di alluminio alchile chemiadsorbita sulla superficie cristallina del  $VCl_3$  e quindi, in proporzione, il numero dei centri attivi per la polimerizzazione del butadiene.

Il catalizzatore ottenuto da alluminio alchile e  $VCl_3$ , superato il periodo di assestamento, mantiene costante l'attività col tempo e quindi potrebbe produrre, almeno teoricamente, quantità illimitate di polimero. In pratica la sua durata è limitata dalla presenza nel monomero di impurezze che finiscono per avvelenare gradualmente il catalizzatore; la sua efficacia è inoltre limitata da ragioni di carattere meccanico, soprattutto dall'accumularsi di polimero nel reattore, che rallenta la velocità di diffusione del monomero e quindi la velocità di polimerizzazione.

#### Polimerizzazione dell'isoprene e del pentadiene con catalizzatori ottenuti da $VCl_3$ .

La polimerizzazione dell'isoprene e del pentadiene mediante catalizzatori ottenuti da alluminio alchili e  $VCl_3$  richiede monomeri di elevata purezza. Anche con monomeri purissimi, quali possono essere ottenuti per decomposizione dei solfoni cristallizzati, le conversioni in polimero, a parità di altre condizioni, sono più basse di quelle che si hanno nella polimerizzazione del butadiene. Con monomeri non puri accade talvolta di non ottenere affatto polimero, anche impiegando quantità notevoli di catalizzatore. Una influenza così sensibile delle impurezze non è stata notata nella polimerizzazione del butadiene.

Nelle tabelle 3 e 4 sono riportati i risultati di alcune prove di polimerizzazione dell'isoprene e del pentadiene con catalizzatori ottenuti da  $VCl_3$ .

Dall'isoprene, impiegando un monomero sufficientemente puro (a titolo almeno 99%), si sono ottenuti polimeri che risultano costituiti praticamente da sole unità 1,4 trans e che all'esame con i raggi X mostrano lo spettro caratteristico della  $\beta$  e della  $\gamma$  guttaperca.

Dal pentadiene 1,3 sono stati ottenuti polimeri nei quali i doppi legami presenti, secondo l'esame nell'infrarosso, risultano per il 98-99% di tipo trans, mentre sono assenti doppi legami di tipo vinilico.

TABELLA 3

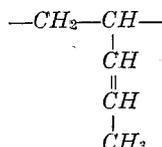
Polimerizzazione dell'isoprene con catalizzatore  $Al(C_2H_5)_3 \cdot VCl_3$ 

R (1)	Monomero cm <sup>3</sup>	VCl <sub>3</sub> g	Solvente (n-eptano) cm <sup>3</sup>	Tempe- ratura °C	Durata prova ore	Polimero ottenuto g	Analisi nell'infrarosso	Frazionamento	
								estratto etereo (3) %	residuo (4) %
3,5	40 (2a)	1,4	85	25	65	17	99-100 % 1,4 trans	30	70
2	70 (2a)	1,5	100	25	21	6,5	» » » »	27	73
3	50 (2b)	1,5	100	25	20	12	» » » »	32	68

(1) Rapporto molare  $Al(C_2H_5)_3/VCl_3$   
 (2a) Isoprene Phillips « pure grade »  
 (2b) Isoprene da solfone

(3)  $[\eta]$  in toluolo a 30 °C  $\sim 1$  cm<sup>3</sup>/g  
 (4)  $[\eta]$  in toluolo a 30 °C  $\sim 1.7$  cm<sup>3</sup>/g  
 Analisi nell'infrarosso: 100 % 1,4 trans.

L'esame all'infrarosso del polimero tal quale non permette di affermare che in esso sono presenti unità monomeriche a concatenamento 1,4 trans; infatti anche nel caso che la polimerizzazione avvenisse con formazione di unità monomeriche 1,2.



all'esame nell'infrarosso risulterebbero presenti i doppi legami non terminali, che potrebbero risultare tutti del tipo trans, delle catene laterali. Dall'esame ai raggi X, come sarà in seguito chiarito, risulta tuttavia evidente che il polipentadiene ottenuto con il catalizzatore  $Al(C_2H_5)_3 \cdot VCl_3$  è costituito da unità monomeriche di tipo 1,4 trans.

Le impurezze presenti nel monomero influenzano notevolmente la stereospecificità del processo; con monomeri non sufficientemente puri si ottengono infatti, sia nella polimerizzazione dell'isoprene che in quella del pentadiene, prodotti che possono contenere quantità notevoli di polimeri amorfi, a struttura irregolare. Le impurezze agiscono inoltre abbassando le conversioni e i pesi molecolari.

#### Esame nell'infrarosso.

Nella figura 2 sono riportati gli spettri nell'infrarosso dei polimeri 1,4 trans del butadiene, dell'isoprene, del pentadiene, preparati con catalizzatori ottenuti da  $Al(C_2H_5)_3$  e  $VCl_3$ .

**Polibutadiene** — Lo spettro del polimero in soluzione presenta una forte banda a 10,35  $\mu$ , caratteristica del concatenamento 1,4 trans e una di molto minore intensità, caratteristica dei gruppi vinilici, a 11  $\mu$ ; la banda a 10,05  $\mu$ , anch'essa caratteristica dei gruppi vinilici, è appena percettibile. E' assente la banda caratteristica del concatenamento 1,4 cis che nei polibutadieni cade intorno a 13,60  $\mu$ . Lo spettro del polimero allo stato solido presenta, oltre alle bande che sono presenti nello spettro del polimero disciolto, altre bande caratteristiche della cristallinità 1,4 trans; tre molto intense a 12,93  $\mu$ , 9,49  $\mu$ , 8,10  $\mu$ , e due meno intense a 8,92  $\mu$  e 7,49  $\mu$ .

**Poliisoprene** — Lo spettro risulta sostanzialmente eguale a quello della guttaperca naturale. Nello spettro del polimero disciolto è presente una banda discretamente intensa a 8,68-8,70  $\mu$ , mentre è assente la banda a 8,88  $\mu$ , che è presente nello spettro della gomma naturale e che è caratteristica del concatenamento 1,4 cis. La banda a 11,80-11,90 è ritenuta caratteristica del concatenamento 1,4.

Lo spettro del poliisoprene solido è ricco di una serie di bande che sono caratteristiche dello stato cristallino; negli spettri riportati nella fig. 2 sono presenti le bande a 13,30  $\mu$ , 12,54  $\mu$ , 11,40  $\mu$ , che sono tipiche della forma  $\beta$  della guttaperca e le bande a 12,45  $\mu$ , 11,60  $\mu$  e 11,32  $\mu$  che sono tipiche della forma  $\gamma$ . La banda a 7,23  $\mu$ , che compare nello spettro del poliisoprene solido ed in soluzione, ed è invece assente nello spettro del polibutadiene, è da attribuirsi al gruppo metilico.

TABELLA 4

Polimerizzazione del pentadiene con catalizzatore  $Al(C_2H_5)_3 \cdot VCl_3$ 

R (1)	Monomero g	VCl <sub>3</sub> g	Solvente cm <sup>3</sup>	Temperatura °C	Durata prova ore	Polimero ottenuto g	Frazionamento	
							estratto etereo %	residuo estrazione % (2)
2	50	1,5	100	25	50	10	55	45
2,8	154	4	250	70	10	18	75	25

(1) Rapporto molare  $Al(C_2H_5)_3/VCl_3$

(2) Analisi nell'infrarosso: 100% 1,4 trans;  $[\eta]$  in toluolo a 30 °C  $\sim 1.7$  cm<sup>3</sup>/g

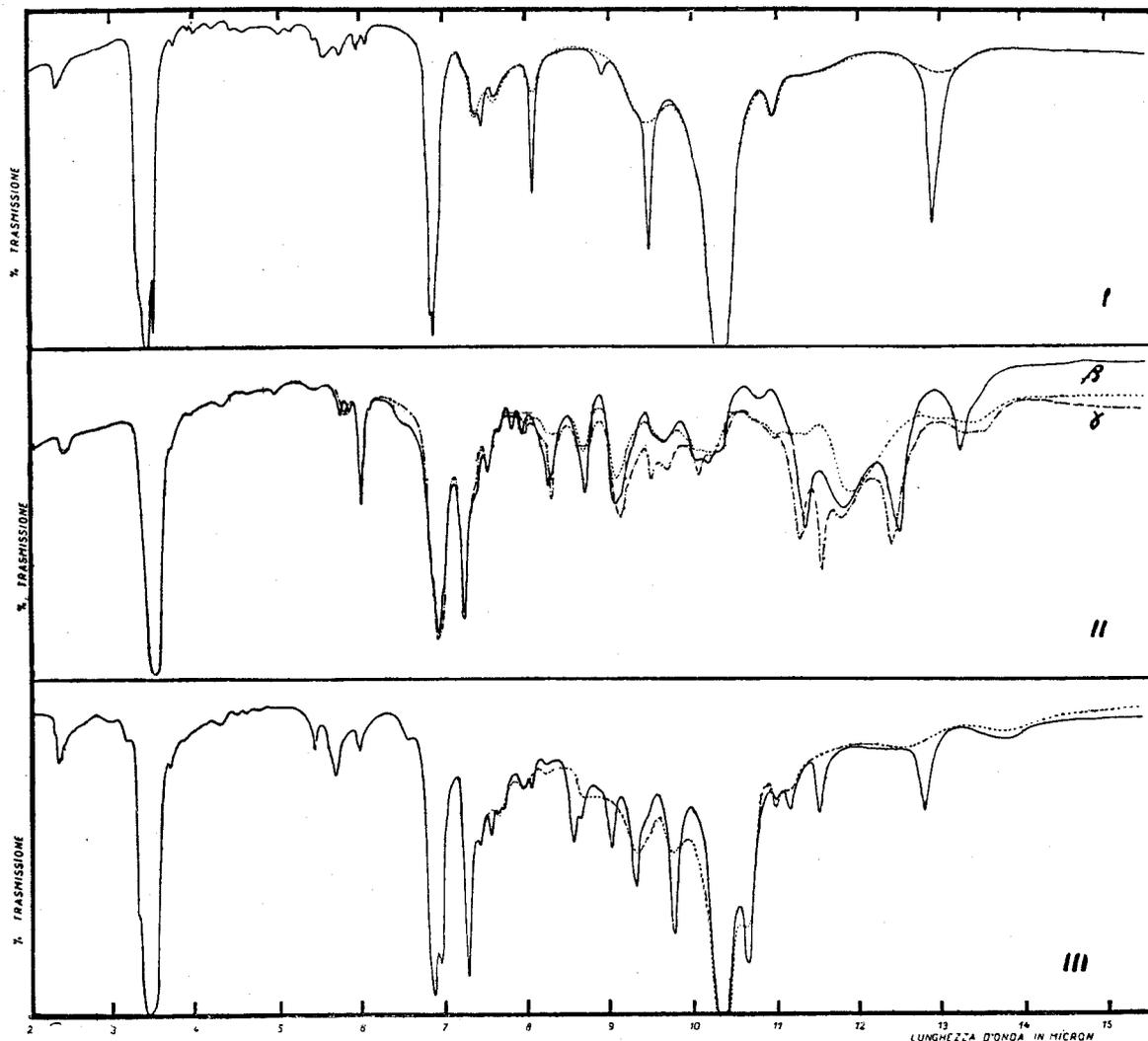


Fig. 2 - Spettri nell'infrarosso dei polimeri 1,4 trans ottenuti con catalizzatore  $Al(C_2H_5)_3-VCl_3$

I. Polibutadiene	{ ————— allo stato solido ..... in soluzione
II. Poliisoprene	
	{ ————— allo stato solido, forma $\beta$ - - - - - allo stato solido, forma $\gamma$ ..... in soluzione
III. Polipentadiene	

**Polipentadiene** — Nello spettro del polimero sia solido che in soluzione è presente la banda a  $10,35 \mu$ , di notevole intensità, caratteristica dei doppi legami di tipo trans; sono completamente assenti le bande a  $13,6 \mu$  e  $11 \mu$ , che si sarebbero dovute attendere dalla presenza di concatenamenti 1,4 cis o dalla presenza di vinili. Lo spettro del polimero allo stato solido è arricchito, rispetto a quello del polimero in soluzione, di alcune bande che sono caratteristiche dello stato fisico del polimero; le più intense sono quelle a  $12,80 \mu$ ,  $11,54 \mu$ ,  $10,65 \mu$ ,  $9,75 \mu$ . La banda a  $7,29 \mu$ , presente nello spettro del polimero allo stato solido e del polimero in soluzione, è attribuibile al gruppo metilico.

Per le determinazioni analitiche quantitative dei polibutadieni sono state utilizzate le bande a  $10,35 \mu$  e  $11 \mu$ , assumendo per i coefficienti di estinzione i valori  $10 \cdot 10^4 \text{ moli}^{-1} \text{ cm}^2$  e  $12 \cdot 10^4 \text{ moli}^{-1} \text{ cm}^2$  rispettivamente.

La percentuale delle unità 1,4 cis è stata calcolata per differenza.

Per l'analisi dei poliisopreni è stato seguito il metodo recentemente proposto da J. L. BINDER<sup>(8)</sup>.

#### Proprietà fisiche dei polimeri.

**CRISTALLINITA'.** — Sui polimeri grezzi ottenuti con i catalizzatori a base di  $VCl_3$  e sulle frazioni isolate mediante estrazione con solventi sono state eseguite determinazioni di cristallinità.

**Polibutadiene** — Il metodo di determinazione seguito per la misura della cristallinità dei polibutadieni si basa sul confronto delle intensità difratte ai raggi X rispettivamente dalla parte amorfa e dalla parte cristallina del polimero, misurate con un contatore di Geiger nell'intervallo angolare (per la radiazione

$CuK\alpha$ ) tra  $2\theta = 10^\circ$  e  $2\theta = 30^\circ$ . La formula con cui la cristallinità è stata calcolata è  $C = \frac{A_c}{A_c + KA_a}$  dove  $A_c$  è l'area del picco dovuto alla parte cristallina,  $A_a$  è l'area integrata della banda diffratta dalla parte amorfa, e  $K$  un fattore eguale a 0,7, tenuto conto della posizione angolare dei massimi di diffrazione dovuti rispettivamente alla parte amorfa ( $2\theta = 19,5^\circ$ ) ed alla parte cristallina ( $2\theta = 22,6^\circ$ ) del polimero, in ana-

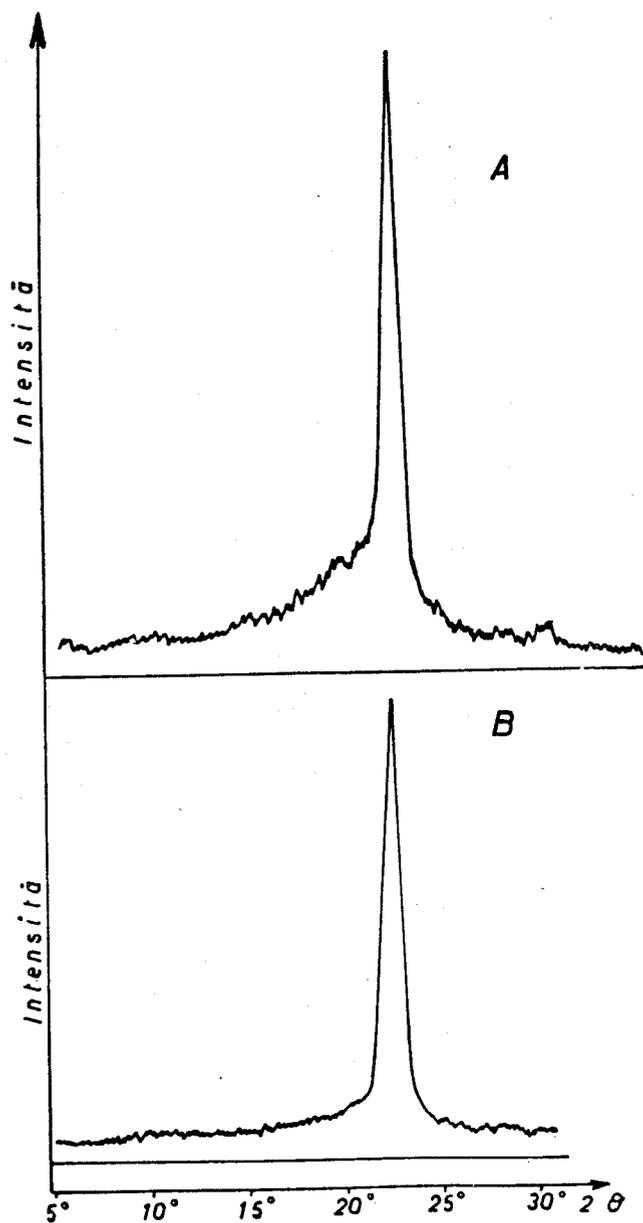


Fig. 3 - Registrazione con contatore Geiger dello spettro ai raggi X ( $CuK\alpha$ ) di un polibutadiene 1,4 trans ottenuto con catalizzatore  $Al(C_2H_5)_3-VCl_3$ , a  $25^\circ C$ . A, prima della ricottura; B, dopo ricottura di un'ora a  $110^\circ C$ .

logia col metodo messo a punto da BRYANT e coll. per il polietilene<sup>(9)</sup>. Tale polimero presenta caratteristiche dello spettro di diffrazione molto simili a quelle del polibutadiene 1,4 trans.

I polibutadieni ottenuti con catalizzatori a base di tricloruro di vanadio, preparati alla temperatura di  $15 \div 25^\circ C$  ed esaminati dopo che il prodotto grezzo di reazione è stato coagulato e purificato secondo il me-

todo da noi normalmente seguito e che è descritto nella parte sperimentale, presentano una cristallinità intorno al 50%; valori dello stesso ordine di grandezza presentano gli estratti benzenici ed i residui all'estrazione benzenica. Mediante ricottura di  $1 \div 2$  ore a temperatura di  $100 \div 110^\circ C$  la cristallinità di questi polimeri aumenta sensibilmente, fino a raggiungere valori del 70-75%.

Nella fig. 3 è riportata la registrazione, mediante contatore Geiger, delle intensità di diffrazione dei polimeri 1,4 trans ottenuti con catalizzatori a base di  $VCl_3$ , esaminati allo stato grezzo prima e dopo ricottura.

La più bassa cristallinità che presentano questi polimeri prima della ricottura, nonostante la loro notevole regolarità di struttura, è attribuibile al loro peso molecolare molto alto; quando infatti la lunghezza delle catene d'un polimero regolare supera di molto la lunghezza d'un singolo cristallo, che lungo l'asse  $c$

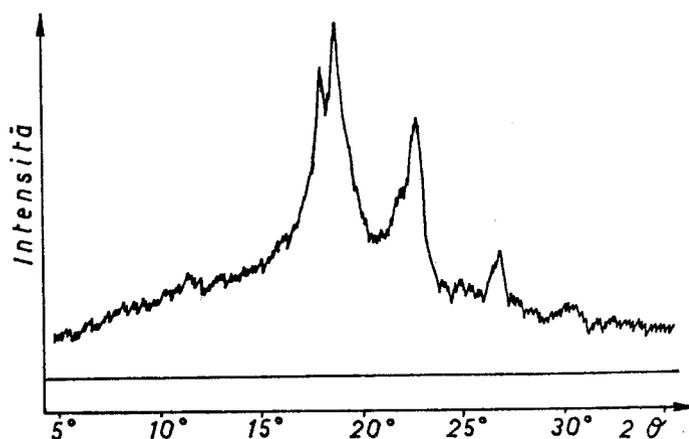


Fig. 4 - Registrazione con contatore Geiger dello spettro ai raggi X ( $CuK\alpha$ ) di un poliisoprene 1,4 trans ottenuto con catalizzatore  $Al(C_2H_5)_3-VCl_3$ , a  $25^\circ C$ .

è dell'ordine di qualche centinaio di Å, ogni macromolecola deve necessariamente entrare a far parte di più cristalli, ed il processo di cristallizzazione, a temperatura ambiente, diventa un fenomeno cineticamente lento a causa anche della altissima viscosità delle macromolecole ad elevato peso molecolare allo stato amorfo. Un fenomeno simile si verifica per i polietilene completamente lineari.

**Polisoprene** — Il polisoprene 1,4 trans sintetico presenta una cristallinità comparabile con quella del prodotto naturale, che è stato già da tempo studiato<sup>(10)</sup>. Lo spettro ai raggi X, registrato con contatore Geiger, del polisoprene 1,4 trans sintetico è riportato in fig. 4.

**Polipentadiene** — Nella fig. 5 è riportato lo spettro ai raggi X, registrato con contatore Geiger, dell'estratto benzenico (ricotto a  $60^\circ C$  per 1 ora) di un polipentadiene 1,4 trans ottenuto con catalizzatore  $Al(C_2H_5)_3-VCl_3$ . Lo spettro presenta un picco piuttosto allargato per una distanza di Bragg di 4,55 Å. Lo spettro di fibra (fig. 6) presenta lo stesso picco nettamente polarizzato sul piano equatoriale. Gli strati superiori, nettamente definibili, sono tuttavia caratterizzati soltanto da una intensità diffusa.

Questo fatto permette di definire che:

- 1) le molecole sono capaci di allinearsi parallelamente tra loro e sono quindi lineari
- 2) gli assi delle catene occupano posizioni definite tra loro, come risulta dalla nettezza dei riflessi equatoriali
- 3) la periodicità di ripetizione lungo l'asse della fibra, di 4,82 Å, è in accordo soltanto con un concatenamento regolare testa-coda 1,4 trans

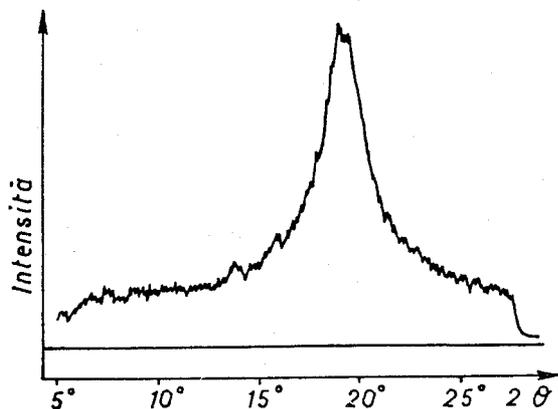


Fig. 5 - Registrazione con contatore Geiger dello spettro ai raggi X ( $CuK\alpha$ ) di un polipentadiene 1,4 trans (residuo all'estrazione eterea) ottenuto con catalizzatore  $Al(C_2H_5)_3-VCl_3$ , a 25°C.

- 4) il fatto che non vi siano diffrazioni da piani reticolari definiti sugli strati superiori non permette di considerare il prodotto come cristallino nel senso di una ripetizione completamente regolare in tre dimensioni. Lo spettro ai raggi X si presenta come se vi fosse libertà di rotazione delle catene attorno ai loro assi e non permette pertanto di definire la posizione dei metili, lasciando indecisa la questione se vi sia o no ordine nella successione degli atomi di carbonio asimmetrici.

**TEMPERATURA DI FUSIONE.** — Nella tabella 5 sono riportate, insieme con altre proprietà fisiche, le temperature di fusione dei polimeri 1,4 trans del butadiene,

TABELLA 5

Alcune proprietà fisiche dei polimeri 1,4 trans

Polimero	Densità		Periodo di identità Å	Punto di fusione °C
	sper.	calc.		
Polibutadiene	0,97	1,02	4,9	145 (1)
Poliisoprene	0,95	1,04	8,75 $\alpha$ 4,77 $\beta$ 9,2 $\gamma$	64
Polipentadiene	0,92	0,98	4,82	~ 92

(1) Una transizione di 1° ordine, con cambiamento di fase cristallina è stata notata roentgenograficamente a circa 65°C. Il periodo di identità della nuova fase è di 4,7 Å, mentre la densità calcolata, a 80°C, è 0,93.

dell'isoprene e del pentadiene. Esse si riferiscono a polimeri preparati con catalizzatori a base di  $VCl_3$  estratti a lungo con etere per allontanare ogni traccia di polimero amorfo.

Vedremo in successivi lavori che con catalizzatori diversi da quelli descritti in questa nota si possono ottenere polibutadieni che presentano la cristallinità tipica dei polimeri 1,4 trans, ma una temperatura di fusione inferiore a quella qui indicata. Questi polimeri non sono costituiti da sole unità 1,4 trans, ma contengono anche unità monomeriche 1,2 ed 1,4 cis; essi possono essere considerati copolimeri tra le unità 1,4 trans e le unità stereoisomeriche 1,4 cis ed 1,2. Il loro punto di fusione dipende dalla lunghezza dei tratti di catena costituiti da sole unità 1,4 trans oltre che dalla percentuale di unità estranee 1,2 e 1,4 cis.

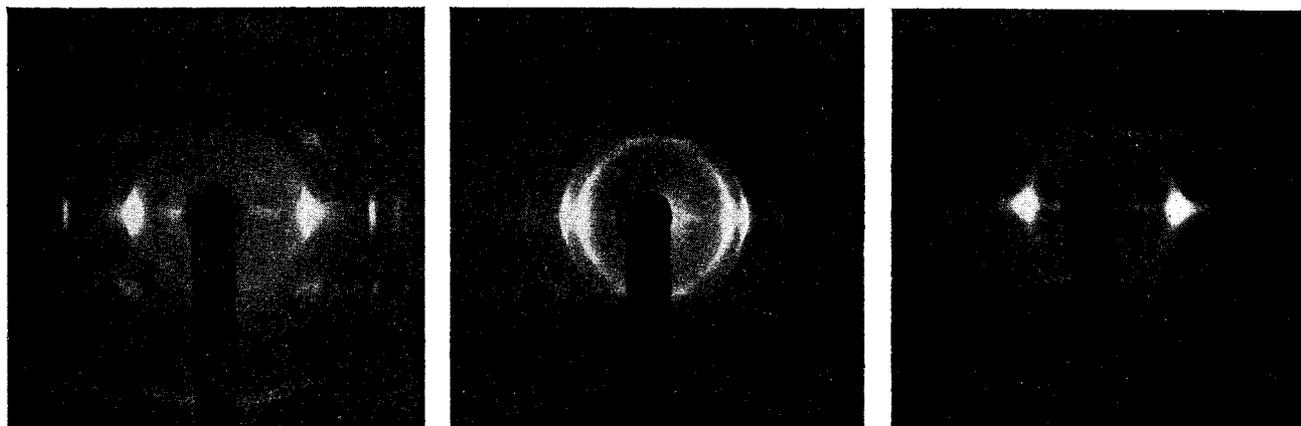
La temperatura di fusione del poliisoprene 1,4 trans sintetico corrisponde a quella del prodotto naturale.

## PARTE SPERIMENTALE

### I - Preparazione dei polimeri.

#### a) REATTIVI IMPIEGATI.

**Butadiene** — Prodotto Phillips « rubber grade » (98%); il monomero veniva distillato prima di ogni prova per ottenerlo esente da stabilizzanti e da eventuali dimeri.



I

II

III

Fig. 6 - Spettri di fibra dei polimeri 1,4 trans del butadiene (I), dell'isoprene (II) e del pentadiene (III).

*Isoprene* — Prodotto Phillips « pure grade » (99%); il monomero veniva distillato prima dell'uso con una colonna di 30 cm di altezza ripiena di anelli di vetro. In qualche prova è stato impiegato isoprene ottenuto per decomposizione del solfone seguendo il metodo descritto nella letteratura <sup>(11)</sup>.

*Pentadiene* — Preparato per pirolisi del 2,4 pentadiolo diacetato <sup>(12)</sup>; è stato usato un prodotto a punto di ebollizione 42-42,5°,  $n_D^{20}$  1.4310, che veniva ridistillato prima di ogni prova.

*Solvente di polimerizzazione* — E' stato impiegato n-eptano Esso « pure grade »; il prodotto veniva disidratato per ebollizione su sodio, e conservato poi su sodio, in atmosfera di azoto puro.

*Alluminio trietile* — Preparato per reazione tra alluminio-triisobutile ed etilene in presenza di nichel colloidale, secondo il metodo recentemente descritto da K. ZIEGLER <sup>(13)</sup>. L'alluminio trietile veniva distillato sotto vuoto e raccolta la frazione a punto di ebollizione 65-68 °C/2 mm, di cui veniva determinato il titolo mediante titolazione potenziometrica con una soluzione benzenica di isochinolina, secondo modifiche, apportate in questo Istituto <sup>(14)</sup>, al metodo di E. BONITZ <sup>(15)</sup>. L'alluminio trietile adoperato aveva una composizione variabile entro i seguenti limiti:

$Al(C_2H_5)_3$	92-97 %
$Al(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$	3-8 %
$Al(C_2H_5)_2H$	assente

*Vanadio triclorigerato* — Preparato per decomposizione del  $VCl_4$  all'ebollizione. Il prodotto veniva lavato a fondo con eptano od etere di petrolio anidro, fino a che nel liquido di lavaggio non erano più presenti cloruri, quindi macinato in mulino a palle, in atmosfera di azoto. Il prodotto macinato veniva conservato sotto n-eptano anidro, in atmosfera di azoto. Il prelevamento del prodotto veniva effettuato prelevando con una siringa graduata un determinato volume della sospensione eptanica omogeneizzata mediante agitazione.

#### b) APPARECCHIATURA E MODO DI EFFETTUARE LA POLIMERIZZAZIONE.

La maggior parte delle polimerizzazioni sono state effettuate in un autoclave oscillante della capacità di  $cm^3$  500 (diametro cm 3,6, lunghezza cm 50), termostattizzata mediante circolazione esterna di liquido. La frequenza delle oscillazioni era 40 per minuto primo.

Riportiamo a titolo di esempio la descrizione di una prova di polimerizzazione effettuata con un catalizzatore ottenuto da  $VCl_4$ .

Nell'autoclave, da cui è stata allontanata l'aria mediante ripetuti lavaggi con azoto, viene fatto il vuoto. Si introduce quindi per aspirazione una sospensione contenente g 0,5 di  $VCl_4$  macinato in  $cm^3$  50 di n-eptano e, subito dopo, una soluzione contenente  $cm^3$  0,9 di  $Al(C_2H_5)_3$  in  $cm^3$  50 di n-eptano. Si agita per qualche minuto, mentre la temperatura dell'autoclave viene portata a 25 °C; dopodichè si introducono da una bombola g 50 di butadiene. Si inizia l'agitazione, mentre la temperatura viene mantenuta a 25 °C. Dopo 19 ore la reazione di polimerizzazione viene arrestata introducendo nell'autoclave  $cm^3$  30 di metanolo.

Si degasa a pressione ambiente e si scarica il prodotto ottenuto, asportandolo completamente dall'autoclave con metanolo, in un pallone da cui è stata allontanata l'aria con azoto. Il polimero si presenta sotto forma di polvere bianca facilmente decantabile. Alla sospensione del polimero in metanolo, contenuta nel pallone che è stato munito di agitatore e che si trova sempre in atmosfera di azoto, vengono aggiunti  $cm^3$  30 di  $HCl$  acquoso per solubilizzare la parte minerale; dopo agitazione si lascia decantare e si sifona il liquido sovrastante il polimero. Si lava ripetutamente, per decantazione, con metanolo fino a che questo, dopo 2-3 ore di permanenza a contatto col polimero, rimane incolore. Il prodotto lavato viene filtrato (sotto azoto) ed essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente. Si ottengono g 26,8 di polimero secco, che si presenta sotto forma di polvere bianca molto fine. Il polimero ottenuto a temperatura più elevata, per es. a 60 °C, non si presenta pulverulento, ma sotto forma di una massa dura compatta.

Sul polimero preparato di fresco vengono eseguite le analisi nell'infrarosso e ai raggi X ed il frazionamento.

#### II - Frazionamento dei polimeri.

Le estrazioni con solvente sono state effettuate in estrattori a caldo, che permettono di mantenere il prodotto da estrarre alla temperatura di ebollizione del solvente. Gli estrattori erano dimensionati per la estrazione di 10-15 g di polimero.

Prima di ogni estrazione si aveva cura di allontanare l'aria dall'estrattore mediante una corrente di  $N_2$  oppure  $CO_2$ , dopodichè lo si collegava ad un piccolo gasometro contenente  $N_2$ , per tutta la durata dell'estrazione.

L'estrazione con ciascun solvente veniva continuata finchè il liquido sifonato dal ditale non conteneva più polimero estratto; il tempo necessario per ogni estrazione variava, a seconda della quantità della frazione estraibile, da 10 a 30-40 ore.

Terminata ogni estrazione il ditale veniva essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente, fino a costanza di peso, mentre il solvente veniva completamente evaporato sotto vuoto a bassa temperatura, oppure concentrato a piccolo volume e poi trattato con metanolo per coagulare il polimero estratto; questo veniva poi essiccato sotto vuoto.

La quantità di polimero estratto veniva valutata dalla variazione di peso del polimero posto nel ditale. Terminata l'estrazione con un solvente, veniva subito dopo iniziata l'estrazione con il solvente successivo.

Durante tutte le operazioni tra una estrazione e l'altra si aveva cura di mantenere il polimero il più possibile in ambiente di gas inerte.

#### III - Analisi e misure fisiche.

a) ESAME NELL'INFRAROSSO. — Gli spettrogrammi riportati sono stati ottenuti usando un apparecchio Perkin-Elmer mod. 21 a doppio raggio, fornito di ottica in  $NaCl$ . I polimeri sono stati esaminati: a) allo stato solido sotto forma di pellicole a spessore non noto ottenute per evaporazione di soluzioni su dischi di  $NaCl$ , oppure, per i polimeri insolubili, sotto forma

di lamine sottili ottenute per rapido stampaggio tra piastre di metallo riscaldate alla temperatura di fusione del polimero; b) allo stato disciolto, in soluzione di  $CS_2$ , compensando l'assorbimento del solvente con una cella a spessore variabile inserita sul raggio di riferimento.

b) ESAME AI RAGGI X. — I diagrammi riportati sono stati ottenuti con diffrattometro Norelco munito di contatore Geiger utilizzando la radiazione  $K\alpha$  di un tubo con anticatodo di rame fatto lavorare a 15 mA e 35 kV. Fenditura  $1/4^\circ$ , costante di tempo 4 sec, fondo scala 400 cont./sec. I fotogrammi di fibra sono stati eseguiti in una camera Weissenberg, col metodo del cristallo rotante. Tutte le fibre esaminate sono state ottenute da lamine stampate, sottoposte a stiro a freddo e ristirate a caldo in bagno di glicerina, a temperature di circa  $30^\circ C$  inferiori al punto di fusione.

c) TEMPERATURA DI FUSIONE. — Sono state determinate: a) roentgenograficamente, osservando il decremento dell'intensità diffratta dalla parte cristallina fino alla sua scomparsa in funzione della temperatura in un apparato già descritto altrove <sup>(16)</sup>; b) al microscopio polarizzatore Leitz, usando per la preparazione dei provini e per la determinazione della temperatura la tecnica già descritta in altro lavoro <sup>(17)</sup>.

d) VISCOSITA' INTRINSECA. — Le viscosità intrinseche sono state determinate in toluolo, a  $30^\circ C$ , con viscosimetro di Desreux-Bischoff <sup>(18)</sup>.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, marzo 1958.

**G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO**

## BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, *Makromol. Chem.* 16, 213 (1955)  
*La Chimica e l'Industria* 37, 888 (1955)  
*Angew. Chemie* 68, 393 (1956)  
*La Chimica e l'Industria* 38, 751 (1956)  
*La Chimica e l'Industria* 39, 653 (1957)  
Conferenza inaugurale al XVI° Congresso Internazionale di Chimica Pura ed Applicata - Parigi, luglio 1957, *Experientia*, suppl. VII, 1957.  
G. NATTA, P. CORRADINI, L. PORRI, *Rend. Accad. Lincei* (8), 20, 6, 728 (1956).
- (2) G. NATTA, L. PORRI, G. MAZZANTI, *Brev. ital.* 536.631, 12 marzo 1955  
G. NATTA, L. PORRI, *Brev. ital.* 538.453, 15 luglio 1955  
G. NATTA, L. PORRI, *Brev. ital.* 553.904, 22 dicembre 1955  
G. NATTA, L. PORRI, A. PALVARINI, *Brev. ital.* 563.507, 14 aprile 1956  
G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, *Brev. ital.* 566.940, 31 luglio 1956.
- (3) J. L. BINDER, *Ind. Eng. Chem.* 46, 1727 (1954).  
K. E. BEU e coll., *J. Polymer Sci.* 3, 465 (1948).
- (4) W. S. RICHARDSON, A. SACHER, *J. Polymer Sci.* 10, 353 (1953).
- (5) J. T. MAYNARD, W. E. MOCHEL, *J. Polymer Sci.* 13, 235 (1954); *ibid.* 251.
- (6) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Gazz. Chim. Ital.* 87, 570 (1957).
- (7) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *La Chimica e l'Industria* 39, 993 (1957); *ibid.* 1002.
- (8) J. L. BINDER, *Anal. Chem.* 29, 503 (1957).
- (9) W. M. D. BRYANT e coll., Comunicazione al 118° Congresso Naz. dell'American Chemical Society, settembre 1950.
- (10) J. M. GOPPEL, J. J. ARLMANN, *Rubber Chem. Tech.* 23, 310 (1950).
- (11) R. L. FRANK e coll., *Ind. Eng. Chem.* 39, 887 (1947).
- (12) R. L. FRANK e coll., *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2313 (1947).
- (13) K. ZIEGLER, *Brev. ital.* 538.461 (priorità germ. 4 agosto 1954)  
K. ZIEGLER e coll., *Angew. Chemie* 67, 424 (1955).
- (14) M. FARINA, M. DONATI, M. RAGAZZINI, Lavoro in corso di pubblicazione su *Annali di Chimica*.
- (15) E. BONITZ, *Ber.* 88, 742 (1955).
- (16) G. NATTA, P. CORRADINI, Comunicazione al Simposio Internazionale di Chimica Macromolecolare, Torino, settembre 1954.
- (17) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO, *La Chimica e l'Industria* 39, 275 (1957).
- (18) V. DESREUX, J. BISCHOFF, *Bull. Soc. Chim. Belgique* 59, 93 (1950).

## Polymerisations stéréospécifiques de dioléfines conjuguées

### Note I - Synthèse et structure de polydioléfines à enchainement 1,4 trans

Les procédés de polymérisation stéréospécifiques ont permis d'obtenir à partir de dioléfines conjuguées, ayant au moins une double liaison vinylique, des polymères linéaires cristallins à enchainement 1,4 trans.

Des catalyseurs très stéréospécifiques pour la préparation des polydioléfines 1,4 trans ont été obtenus par réaction entre un composé organo-métallique du 2<sup>ème</sup> et du 3<sup>ème</sup>, groupe du système périodique et un chlorure cristallin d'un métal du 4<sup>ème</sup>, 5<sup>ème</sup> ou 6<sup>ème</sup> groupe. On expose en particulier les résultats obtenus dans la polymérisation du butadiène, de l'isoprène et du pentadiène avec les catalyseurs à base d'aluminium-alcoyles et de  $VCl_3$ , qui ont permis d'obtenir des polymères bruts contenant 97-100% d'unités 1,4 trans et pratiquement exempts de produits amorphes.

On rapporte l'analyse à l'infrarouge de ces polymères et on examine quelques-unes de leur propriétés physiques.

G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO

## Stereospecific Polymerizations of Conjugated Diolefins

### I - Synthesis and Structure of 1,4 trans Polydiolefins

Stereospecific polymerization processes have made it possible to obtain linear, crystalline 1,4 trans polymers, from conjugated diolefins having at least one vinyl group.

Highly stereospecific catalysts for the preparation of 1,4 trans polydiolefins are obtained by reacting an organo-metallic compound of the 2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup> group of the periodic table with a crystalline chloride of a transition metal of the 4<sup>th</sup>, 5<sup>th</sup>, 6<sup>th</sup> group. The results obtained in the polymerization of butadiene, isoprene, pentadiene with aluminumtrialkyls- $VCl_3$  catalysts are given in detail; the crude polymers produced with these catalysts contain 97-100% 1,4 trans monomeric units and are practically free of amorphous products.

I. R. spectra and some physical properties of these polymers are examined.

G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO

## Stereospezifische Polymerisationen von konjugierten Diolefinen

### I. Mitteilung - Synthese und Struktur von Polydiolefinen mit 1,4 trans Verkettung

Mit Hilfe von stereospezifischen Polymerisationsprozessen wurden aus konjugierten Diolefinen mit mindestens einer Vinyl-Doppelbindung, hochgradig kristalline, lineare Polymere, die im wesentlichen aus 1,4 trans-Einheiten aufgebaut sind, erhalten.

Katalysatoren, die für die Herstellung der 1,4 trans Polymere besonders stereospezifisch sind, können durch Reaktion zwischen einer Metallorganischen Verbindung der 2. oder 3. Gruppe des Periodensystems und einem kristallinen Chlorid der Zwischenschalenelemente des 4., 5. oder 6. Gruppe erhalten werden.

Es wird sodam eingehend die Synthese der 1,4-trans-Polymere des Butadiens, Isoprens und Pentadiens mittels aus Alkylaluminium und  $VCl_3$  gewonnenen Katalysatoren beschrieben.

Mit diesen Katalysatoren erhält man kristalline Polymere, die im Rohzustand aus 97-100% 1,4 trans-Einheiten aufgebaut sind und vernachlässigbare Mengen an amorphen Produkten enthalten.

Die Infrarot-Messungen der 1,4 trans-Polymeren des Butadiens, Isoprens und Pentadiens werden angegeben und ausserdem einige physikalische Eigenschaften untersucht, die es erlauben diese Polymeren zu charakterisieren.

G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO