

321  
G. NATTA, P. CORRADINI E I. W. BASSI

---

Caratterizzazione roentgenografica di alcuni  
nuovi polimeri isotattici

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, VOL. 89

R O M A 1 9 5 9

**41. Giulio NATTA, Paolo CORRADINI e Ivano Walter BASSI. — Caratterizzazione roentgenografica di alcuni nuovi polimeri isotattici. (\*)**

**Riassunto.** — Vengono riportati in questa nota i risultati della caratterizzazione roentgenografica di alcuni nuovi polimeri isotattici, sintetizzati per la prima volta nel Laboratorio di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

Essi comprendono alcuni nuovi polimeri fluorurati capaci di dar fibre, come il parafluorostirolo, l'ortofluorostirolo, l'ortometilparafluorostirolo, il polimero della alfa-vinilnaftalina ed il polimero dell'alliltrimetilsilano,

La forma delle loro catene, ad elica con simmetria ternaria o quaternaria, a seconda dell'ingombro e del modo di impacchettamento dei sostituenti nel reticolo cristallino, conferma la loro isotatticità e la stereoselettività del loro processo di sintesi.

---

Dopo la sintesi, effettuata per la prima volta nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano, di numerosi nuovi polimeri stereounitari di olefine e di diolefine, le tecniche roentgenografiche nella caratterizzazione strutturale delle sostanze macromolecolari hanno assunto una sempre maggiore importanza. Ne forniremo un esempio in questo lavoro, riferendo sugli studi da noi effettuati per stabilire la struttura di alcuni nuovi polimeri di arilvinile o di olefine contenenti silicio, sintetizzati di recente per la prima volta nel nostro Istituto (1).

Confineremo la nostra attenzione su quei dati, ricavabili da spettri di fibra, che ci consentiranno di dedurre la conformazione attualmente assunta dalle catene polimeriche allo stato cristallino. Vedremo come sia sufficiente per questo la conoscenza del periodo di ripetizione lungo l'asse della catena e dell'andamento generale delle intensità lungo lo spettro di fibra, che può essere messo direttamente in relazione con la trasformata di Fourier di una catena isolata (2).

(\*) Comunicazione all'VIII Congresso Nazionale di Chimica tenuto congiuntamente con la Society of Chemical Industry di Londra (Torino - 27 maggio-2 giugno 1958).

(1) D. SIANESI, G. NATTA e F. DANUSSO, questo Volume, pag. 775; G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI e F. BERNARDINI (Comunicazione al Congresso di Chimica, Torino - Maggio (1958), *Chimica Industria*, 40, 813 (1958).

(2) W. COCHRAN, F. H. C. CRICK e V. VAND, *Acta Cryst.*, 5, 581 (1952).

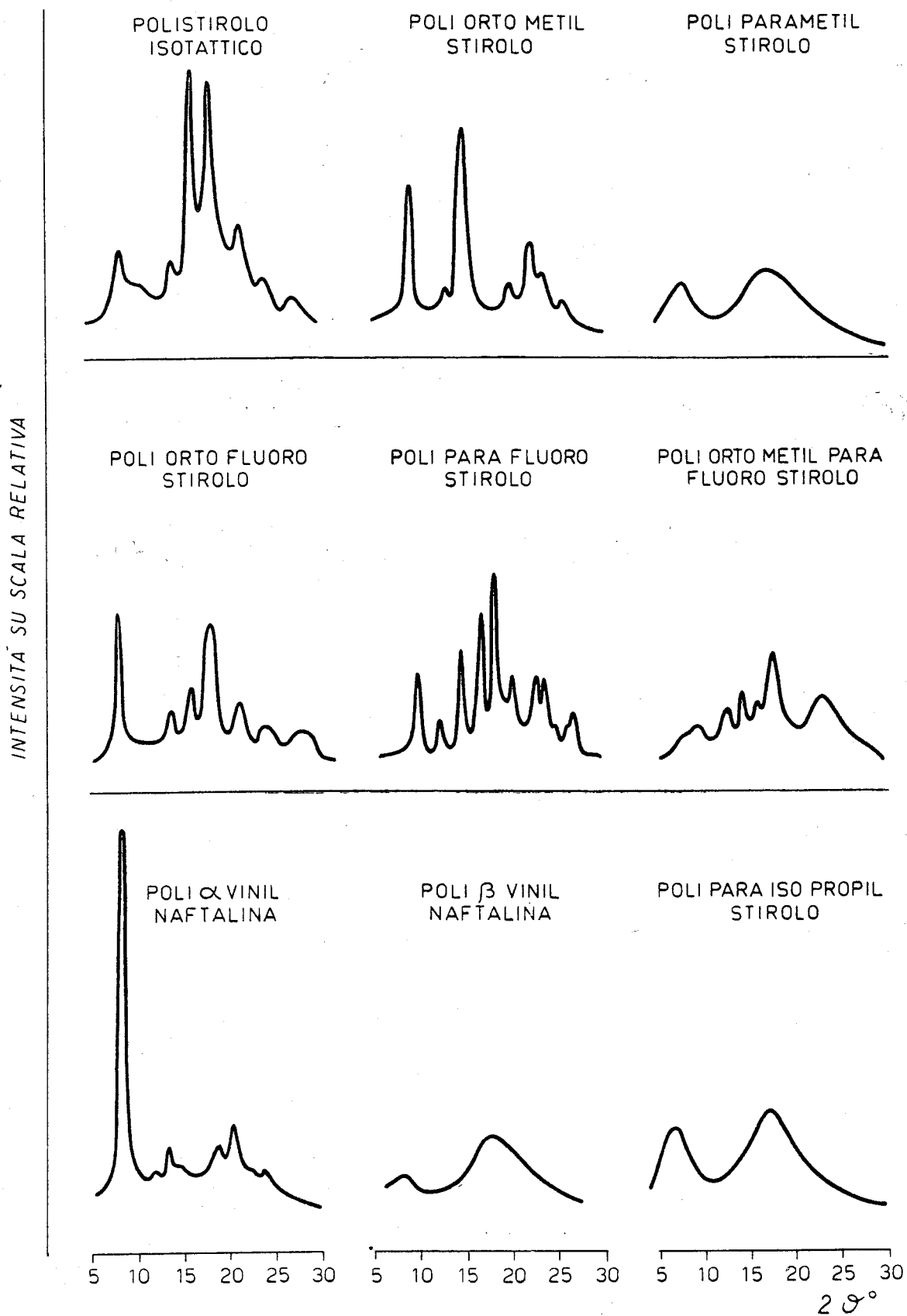


Fig. 1. - Spettri di polveri registrati con contatore di Geiger ( $\text{CuK}\alpha$ ) di alcuni polimeri di derivati dallo stirolo.

## PARTE SPERIMENTALE

Gli spettri di fibra dei vari polimeri esaminati sono stati ottenuti sfruttando la diffrazione dei raggi X ed in qualche caso [poli(allilsilano) e poli-5(trimetilsilil)pentene-1] la diffrazione di un fascio di elettroni. La tecnica di preparazione dei campioni atti a dare uno spettro di fibra nel caso dei polimeri esaminati ai raggi X consiste nella estrusione allo stato fuso del polimero, in qualche caso (poli-alliltrimetilsilano) misto a plastificante, in modo da ottenere un cilindretto che, stirato unidirezionalmente a caldo, viene quindi sottoposto a ricottura sotto tensione a temperature e per tempi diversi a seconda della natura del polimero. Nel caso invece dei campioni esaminati per trasparenza alla camera di diffrazione elettronica, si è fatta spandere una goccia di soluzione benzenica (ca. 1%) del polimero su di una superficie tersa di acqua distillata e la lamina sottilissima (ca.  $10^{-5}$  cm) ottenuta per evaporazione del solvente è stata stirata unidirezionalmente e quindi raccolta su di una reticella di rame a maglie molto piccole.

Nelle tabelle I e II riportiamo i dati relativi al periodo di ripetizione lungo l'asse della catena dei vari polimeri esaminati, mentre in fig. 1 riportiamo gli spettri di polveri registrati con contatore di Geiger ( $\text{Cu K}\alpha$ ), di alcuni polimeri di derivati dello stirolo.

## CONFORMAZIONE DELLE CATENE DEI POLIMERI ESAMINATI

Qualora sia noto il periodo di identità lungo l'asse delle catene e il numero di unità monomeriche che si succedono nel tratto corrispondente a tale periodo, è possibile con facilità risalire alla conformazione della catena allo stato cristallino (fig. 2). Occorre per questo innanzitutto esaminare l'andamento della diffrazione nelle zone del reticolo reciproco ( $\xi, \varphi, l$ ), in cui è  $\xi \approx 0$ .

L'esplorazione di tale regione del reticolo reciproco può essere effettuata coi raggi X, mantenendo la fibra normale all'asse della camera in modo da portare le riflessioni aventi  $\xi \approx 0$  sull'equatore del film. Questo non è necessario nel caso della diffrazione degli elettroni perchè lo spettro di fibra fornisce direttamente una rappresentazione indistorta del reticolo reciproco <sup>(3)</sup>.

Per i polimeri esaminati, aventi periodo di identità nell'intorno di 6.5 Å, l'intensità diffratta nelle regioni con  $\xi \approx 0$  è particolarmente forte per lo strato 3, come risulta dalla fig. 3, in cui è riportato lo spettro fornito dalla diffrazione degli elettroni di una pellicola stirata di

<sup>(3)</sup> Z. G. PINSKER, *Electron Diffraction*, Butterworths Scientific Publications, London (1953); P. CORRADINI e I. W. BASSI, *Ricerca Sci.*, 28, 1435 (1958).

poli(allilsilano). La catena deve quindi contenere 3 unità monomeriche nel periodo di identità. Per confronto, nella stessa figura, a destra, è mostrato uno spettro fornito dal polibutene-1-isotattico, da noi già stu-

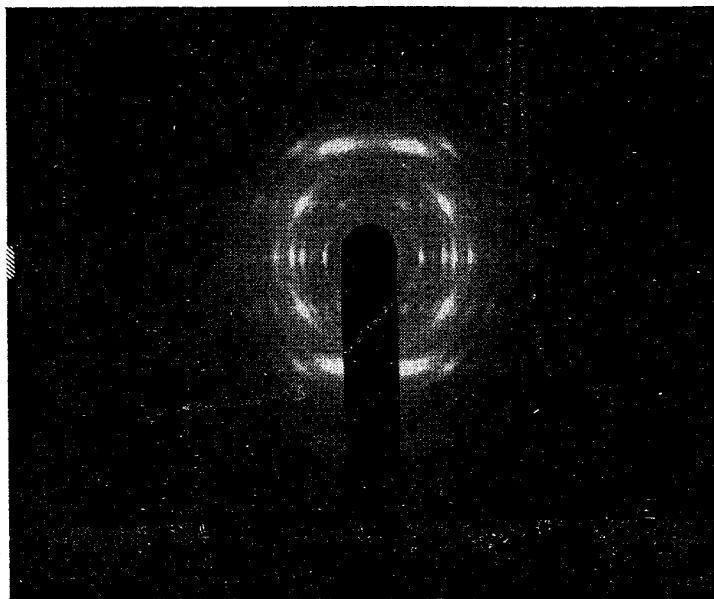


FIG. 2. - Spettro di fibra del poli-p-fluorostirolo ottenuto per diffrazione di raggi X.

diato, che ha un andamento delle intensità sullo spettro completamente analogo (4). L'analogia degli spettri è un fattore assai probativo per l'attribuzione di una analoga struttura della catena, come è stato da noi

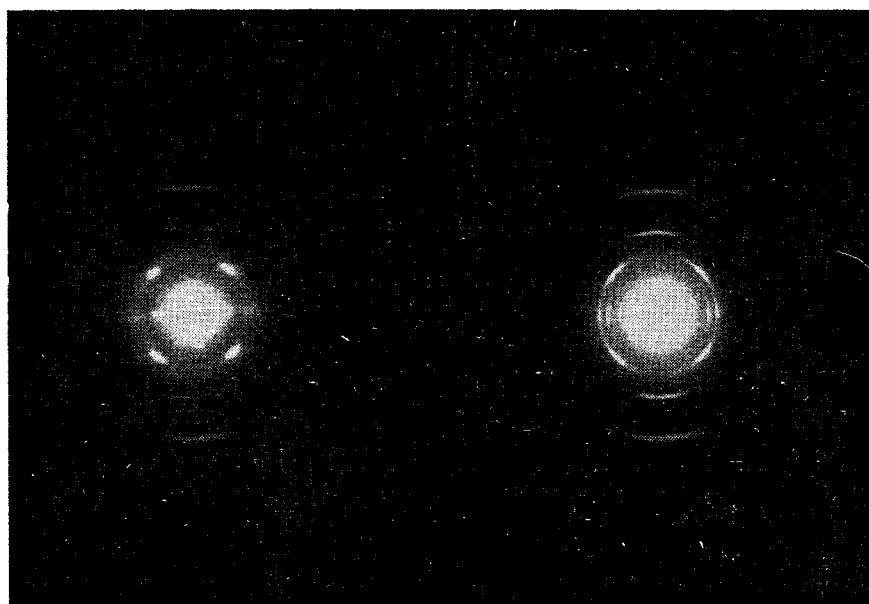


FIG. 3. - Spettri di fibra del poli(allilsilano) e del poli-1-butene isotattico (a destra) ottenuti per diffrazione di un fascio di elettroni.

(4) G. NATTA, P. CORRADINI e I. W. BASSI, *Makrom. Chemie*, 21, 240 (1956).

TABELLA I.

PERIODO DI RIPETIZIONE LUNGO L'ASSE DELLA CATENA DI ALCUNI POLIMERI  
ISOTATTICI DI DERIVATI DELLO STIROLO

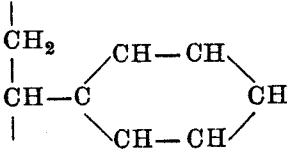
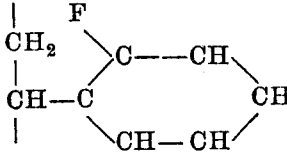
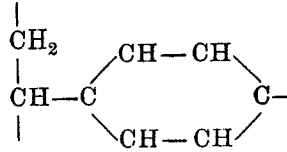
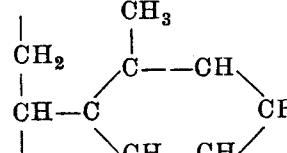
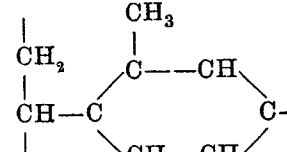
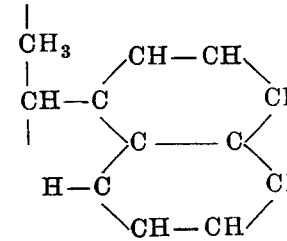
Polistirolo isotattico		6.65 Å
Poli (-o-fluorostirolo)		6.63 Å
Poli (-p-fluorostirolo)		8.30 Å
Poli (-o-metilstirolo)		8.10 Å
Poli (-o-metil-p-fluorostir.)		8.05 Å
Poli (alfa-vinilnaftalina)		8.20 Å

TABELLA II.

PERIODO DI RIPETIZIONE LUNGO L'ASSE DELLA CATENA DI ALCUNI POLIMERI ISOTATTICI DI MONOMERI VINILICI CONTENENTI SILICIO

$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\   \end{array}$	6.50 Å	Poli (alliltrimetilsilano)
$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3 \\   \end{array}$	6.45 Å	Poli (allilsilano)
$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\   \end{array}$	6.55 Å	Poli 5(trimetilsilil) pentene-1

dimostrato nel caso del polivinilisobutilettere per confronto con il polimero isotattico del 5-metilesene-1<sup>(5)</sup>. Discuteremo perciò più a fondo il caso dei polimeri di derivati dello stirolo, aventi periodo di identità nell'intorno degli 8,1 Å. Per tali polimeri, la diffrazione è assai forte per  $\xi \cong 0$  solo sullo strato 4, e questo indica che per tali polimeri il numero di unità monomeriche che si succedono lungo il periodo di identità è appunto 4.

Per stabilire la conformazione della catena che, come vedremo, per i polimeri isotattici deve essere necessariamente elicoidale, occorre ancora definire qual'è il numero di passi di elica necessari per la ripetizione.

Ma evidentemente tale numero non può essere che 1 o 3, perchè il numero dei passi e il numero di unità monomeriche contenute nel periodo di identità devono essere primi tra loro. La scelta di 1 o 3 porta a eliche quaternarie enantiomorfe (tipo  $4_1$  o  $4_3$ ).

La forma della catena risultante, ricavabile in base a semplici considerazioni geometriche, è mostrata nella fig 4, iv. Essa non era stata mai precedentemente descritta. Per confronto, nella stessa figura, sono riportate le altre tre possibili forme di catena già da noi trovate per altri polimeri isotattici<sup>(6)</sup>. In particolare quella a simmetria ternaria,

<sup>(5)</sup> G. NATTA, P. CORRADINI e I. W. BASSI, *Makrom. Chemie*, 18-19, 455 (1955).

<sup>(6)</sup> G. NATTA, P. CORRADINI e I. W. BASSI, *Rend. Accad. Lincei*, [8], 19, 404 (1955); P. CORRADINI e I. PASQUON, *Rend. Accad. Lincei*, [8], 19, 453 (1955).

caratteristica ad es. del polipropilene e del polistirolo (7), corrisponde a quella da noi trovata per i polimeri contenenti silicio descritti in questo lavoro e per il poli-(o-fluorostirolo) (8).

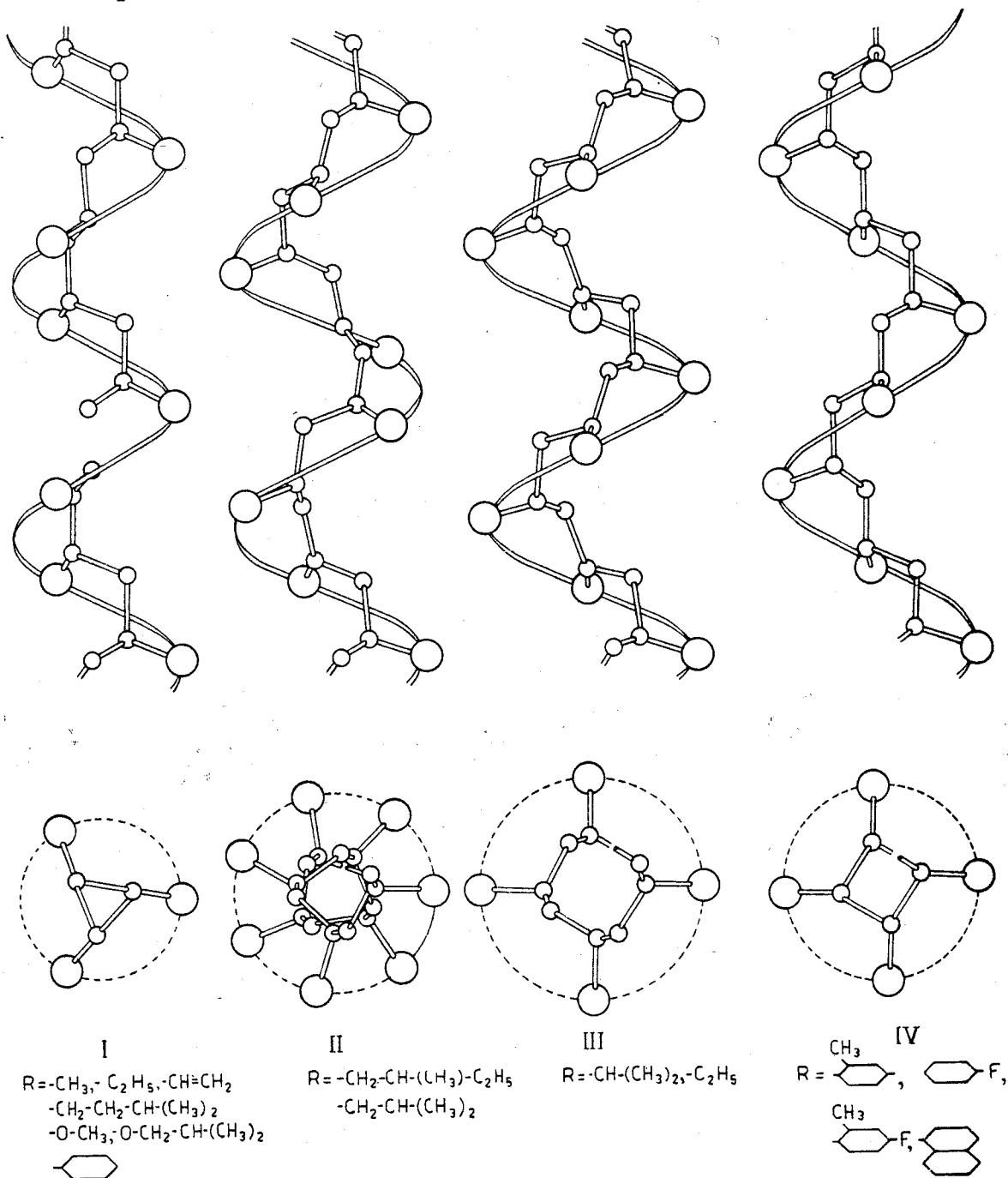


FIG. 4. - Modelli dei possibili tipi di catene, di polimeri isotattici cristallini finora studiati.

(7) G. NATTA e P. CORRADINI, Atti Accad. Lincei, Memorie [8], 4, 73 (1955); G. NATTA e P. CORRADINI, Rend. Atti Accad. Lincei, [8], 18, 19 (1955); G. NATTA e P. CORRADINI, Makrom. Chemie, 16, 77 (1955); G. NATTA, P. CORRADINI e M. CESARI, Rend. Accad. Lincei, [8], 21, 365 (1956).

(8) G. NATTA, P. CORRADINI e I. W. BASSI, lavoro in corso di pubblicazione su « Il nuovo Cimento ».



Riteniamo opportuno discutere brevemente le ragioni per cui le catene di polimeri isotattici diversi possono assumere diverse conformazioni elicoidali. Quando si immagina di distendere su di un piano la catena di un polimero vinilico testa-coda, la successione isotattica corrisponde co-

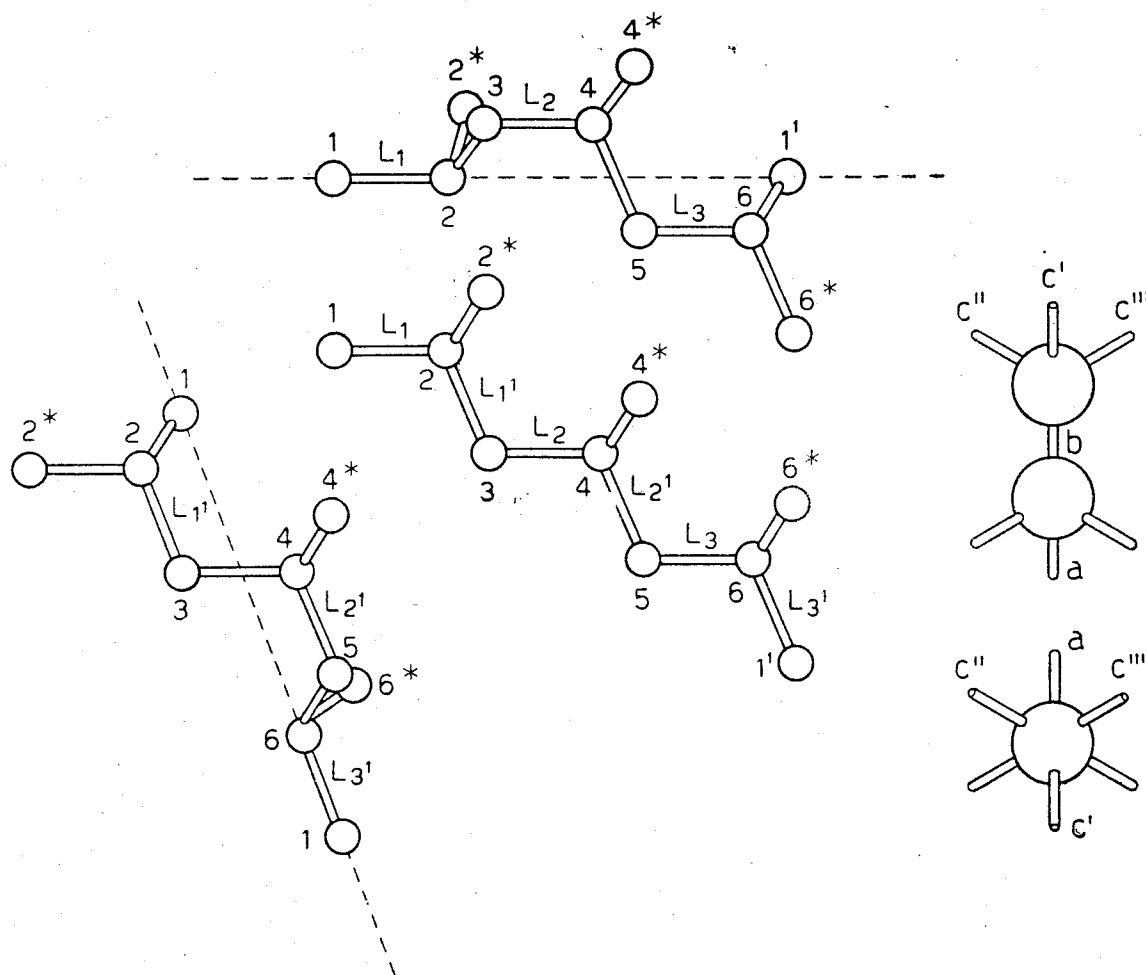


FIG. 5. - Schema illustrativo della derivazione della struttura delle catene polimeriche in base al principio del massimo allontanamento dei legami semplici «staggered bonds».

me è noto al modello in cui tutti i gruppi laterali escono dalla stessa parte del piano.

Tuttavia, per i polimeri isotattici, le grosse dimensioni dei gruppi laterali non permettono che la catena abbia una conformazione planare, come avviene per le paraffine lineari. Tanto per fare un es., l'energia che occorrerebbe fornire ad una catena di polipropilene per mantenerla nella conformazione planare, anzichè nella conformazione di elica ternaria in cui si trova allo stato cristallino, è stata da noi calcolata in almeno 10 Kcal/u.m. <sup>(9)</sup>.

<sup>(9)</sup> G. NATTA, G. MAZZANTI e P. CORRADINI, Rend. Accad. Lincei, 25, 3 (1958); P. CORRADINI, Rend. Accad. Lincei, 25, 517 (1958).

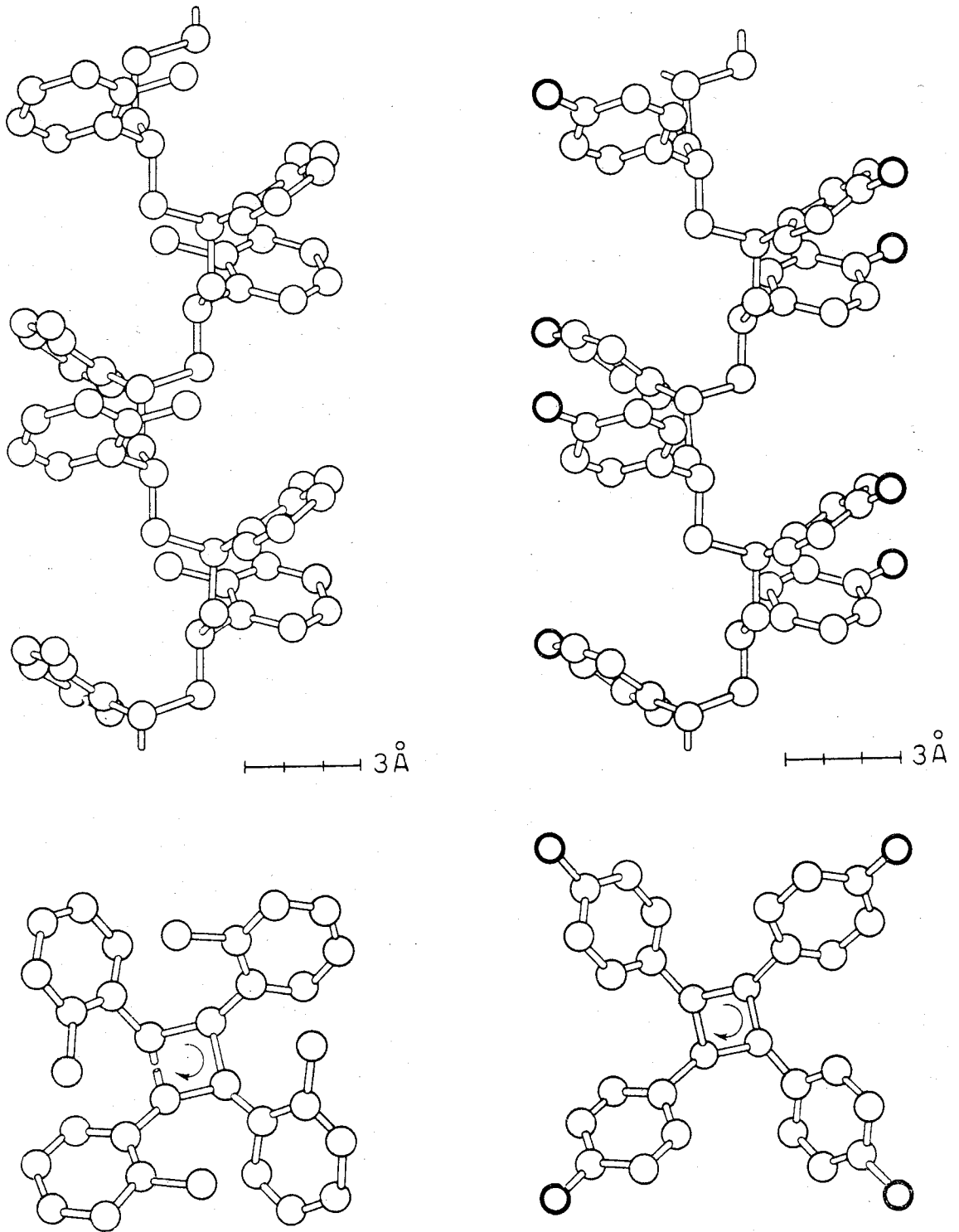


FIG. 6. (Parte I) - Modelli di catene polimeriche di tipo  $(AB')_4$ :  
 poli-o-metilstirolo (a sinistra),  
 poli-p-fluorostirolo (a destra).

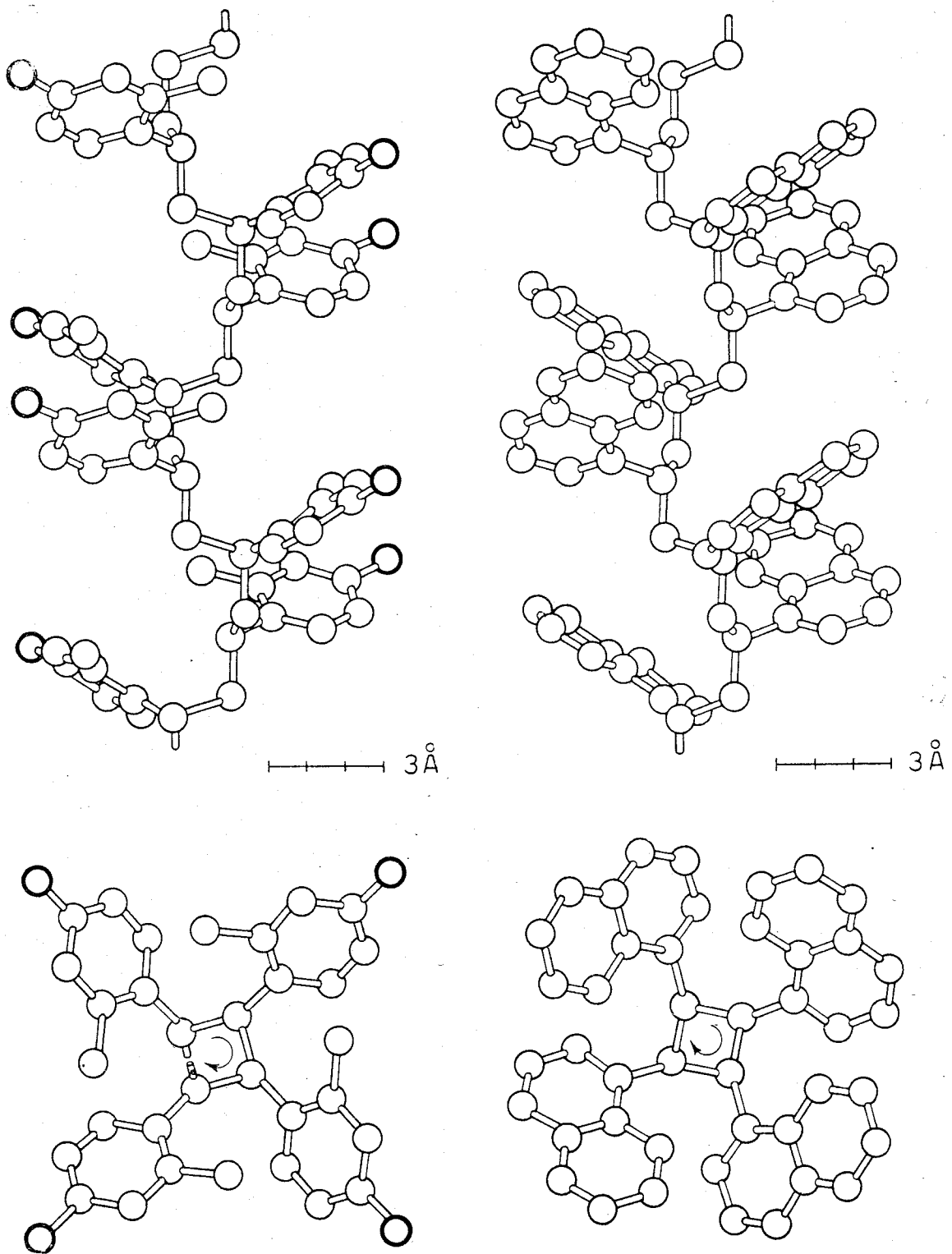


FIG. 6. (Parte II) - Modelli di catene polimeriche di tipo  $(AB')_4$ :  
 poli-o-metil-p-fluorostirolo (a sinistra),  
 poli-alfa-vinilnaftalina (a destra).

L'accomodamento dei gruppi laterali, in modo che gli atomi appartenenti a tali gruppi si sistemino a distanze relative dell'ordine o superiori a quelle di Van der Waals (ca. 4 Å) può essere ottenuto in realtà, per un polimero isotattico, soltanto con una conformazione ad elica (quando si imponga la condizione, necessaria perchè il polimero sia capace di cristallizzare, che tutte le unità monomeriche occupino posizioni equivalenti nei riguardi dell'asse della catena).

Nel caso del polipropilene e del polistirolo, tale accomodamento si realizza soddisfacendo anche al principio del massimo allontanamento dei legami semplici (« staggered bonds »).

Vedremo come ciò porti alla presenza nella catena di un asse ternario elicogiro.

Il principio del massimo allontanamento dei legami semplici afferma che le posizioni di minimo di energia di tre legami semplici successivi a, b, c sono quelle in cui tali legami giacciono nello stesso piano (conformazione trans (a b c') o A), oppure in cui l'angolo tra i piani a b e b c è di  $\pm 60^\circ$  (conformazione gauche, indicata con B quando l'angolo tra i piani è  $+ 60^\circ$  (a b c''), con C quando l'angolo tra i piani è  $- 60^\circ$  (a b c''')).

Infatti, partendo dal modello planare schematizzato nella fig. 5, si può ottenere la conformazione stabile della catena del polipropilene effettuando delle rotazioni di  $120^\circ$  attorno ai legami  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_3$  o intorno ai legami  $L_1'$ ,  $L_2'$  e  $L_3'$  rispettivamente nel senso orario o antiorario, generando così un'elica levo o destrogira, in cui la separazione dei metili è dell'ordine delle normali distanze di Van der Waals.

L'elica del polipropilene può essere simbolicamente indicata dalla successione dei suoi legami con  $(AB)_3$  o  $(AC)_3$ , l'indice 3 stando ad indicare che in un passo dell'elica sono contenute 3 unità monomeriche<sup>(10)</sup>.

Fermo restando il principio che le catene dei polimeri isotattici devono assumere allo stato cristallino una conformazione elicoidale, possono essere attese per un polimero isotattico delle deviazioni da tale conformazione per due motivi: quando, per la rigidità dei gruppi laterali la catena risultante non sia di facile impacchettamento con la catena adiacente per formare il cristallo, oppure quando l'ingombro dei gruppi laterali è tale che un loro accomodamento nei riguardi della catena in modo che siano rispettate le distanze di van der Waals e il principio del massimo allontanamento dei legami semplici non sia più possibile.

E' stato trovato, per esempio, che nelle eliche di poliolefine, sostituite in 3, non si realizza più un'elica ternaria ma quaternaria, con deviazioni leggere delle successioni di legami dalle conformazioni A e B (C)

(10) C. W. BUNN, Proc. Roy. Soc. (London), 180, 67 (1942).

previste dal principio del massimo allontanamento dei legami semplici (<sup>6</sup>). Questo tipo di elica è stato da noi schematicamente indicato col simbolo  $(A' B')_4$ . Nelle poli-olefine sostituite in 4 la forma dell'elica risulta invece del tipo  $(A' B')_{3.5}$  e la ripetizione si ha ogni 7 unità monomeriche distribuite in due passi. Tali eliche sono state da noi denominate « isodistorte » in quanto gli scostamenti angolari dai valori propri per i legami di tipo A e B sono eguali.

Si può pensare che la ragione del fenomeno della isodistorsione risiede nel fatto che in tali polimeri lo sforzo di deformazione si esercita soprattutto sui legami di tipo A, a causa dell'ingombro dei gruppi laterali, inducendo un'analoga deformazione anche sui legami di tipo B.

Nel caso invece di numerosi polistiroli sostituiti, trattati in questo lavoro, la conformazione della catena, con periodo di identità dell'ordine degli 8.1 Å contro i 7.0 Å della catena isodistorta  $(A' B')_4$  corrisponde ad un modello in cui la deformazione avviene soprattutto sui legami di tipo B. Schematicamente si può indicare tale tipo di elica col simbolo  $(A B')_4$  (fig. 6).

Dato che il poli-(o-fluorostirolo) cristallizza ancora sotto forma di elica ternaria (fig. 7), mentre il poli-(p-fluorostirolo) sotto forma di elica  $(A B')_4$ , le ragioni di ingombro dei gruppi laterali non possono essere

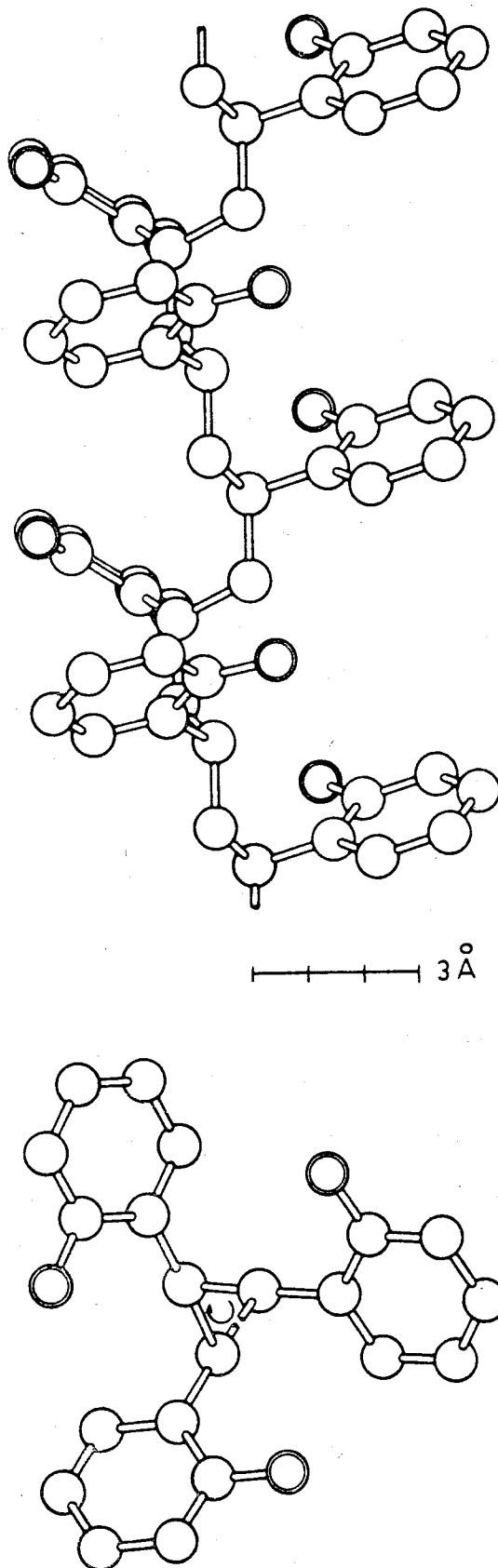


FIG. 7. - Modello della catena polimerica del poli-o-fluorostirolo isotattico cristallino.

invocate per quest'ultimo a giustificare la deviazione della forma della sua catena dal principio del massimo allontanamento dei legami semplici. Le ragioni vanno invece ricercate nella rigidità e nella lunghezza del gruppo laterale. Qualora si volesse realizzare infatti un impacchettamento di catene di macromolecole di poli(-p-fluorostirolo) supposti a forma di elica ternaria in un reticolo analogo a quello del poli(-o-fluorostirolo) (fig. 8) e con analoghe distanze di Van der Waals tra atomi di catene diverse, la densità risulterebbe del 10% più bassa. Per il poli-p-

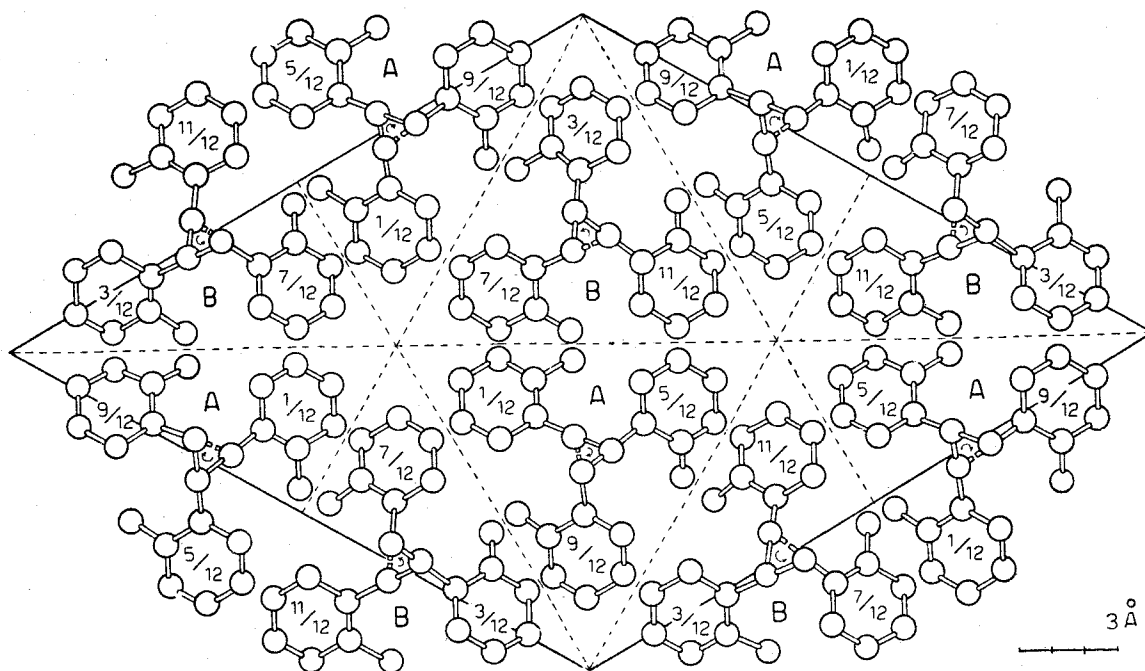


FIG. 8. - Proiezione sul piano (0001) del contenuto della cella elementare del poli(-o-fluorostirolo).

metilstirolo la densità sarebbe addirittura del 30% più bassa rispetto a quella del polistirolo, e questo può essere messo in relazione col fatto che ogni tentativo di far cristallizzare tale polimero è risultato vano. (Facciamo notare che, analogamente, anche la poli(vinil-beta-naftalina) ed il poli(vinil-p-isopropilstirolo) non cristallizzano).

Le ragioni della deviazione della forma della catena del poli(-p-fluoro)stirolo dalla classica  $(AB)_3$  risiedono quindi, piuttosto che nell'ingombro dei gruppi laterali, nella loro lunghezza e rigidità che ne impediscono per quella conformazione un facile impacchettamento. I gruppi laterali sono, nella struttura ad elica  $(AB')_4$ , distribuiti in modo assai più compatto che nell'elica  $(AB)_3$ , pur conservando un'analogia periodicità per unità monomerica. Avendosi la ripetizione però ogni 8 Å, è possibile a gruppi laterali di catene adiacenti, nel cristallo, di avvicinarsi a distanze di van der Waals tra loro con distanze tra gli assi delle catene molto più piccole che nel caso di eliche ternarie, consentendo così una

maggiore densità per tali polimeri allo stato cristallino. Una distorsione del legame B è probabilmente necessaria per i polimeri di derivati dello stirolo sostituiti con ingombranti gruppi laterali in orto (poliortometilstirolo, polialfavinilnaftalina) anche a causa dell'ingombro (nei confronti della catena cui appartengono) di tali gruppi laterali.

Una isodistorsione non risulta possibile in questo caso probabilmente per ragioni di impacchettamento tra catene diverse. Infatti a una distorsione del legame A è sempre associata una contrazione della periodicità per unità monomerica, contraria alle ragioni (dovute a necessità di impacchettamento tra catene diverse) sopra postulate per il poliparafluorostirolo. Per i polimeri di olefine isotattici isodistorti lo sforzo si esercitava viceversa soprattutto su A, e la distorsione contemporanea di B risultava necessaria per non avere una contrazione eccessiva del periodo di identità lungo l'elica.

Per quanto riguarda infine i polimeri descritti in questo lavoro contenenti silicio, non occorrono particolari commenti, in quanto la forma della loro catena non si scosta da quella teoricamente attendibile prescindendo da ragioni di impacchettamento e di ingombro dei gruppi laterali.

Milano. — Istituto di Chimica industriale del Politecnico.

---