

303

418

ATTI

DELLA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCLVII

1960

SERIE OTTAVA

RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

ESTRATTO

dal vol. XXVIII, 1° sem., fasc. 5 - Maggio 1960



ROMA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1960

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Estratto dai *Rendiconti della Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali*

Serie VIII, vol. XXVIII, fasc. 5. — Maggio 1960.

Chimica. — *Alti polimeri lineari del propilene aventi struttura sindiotattica* (*). Nota di GIULIO NATTA, ITALO PASQUON, PAOLO CORRADINI, MARIO PERALDO, MARIO PEGORARO, ADOLFO ZAMBELLI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

È noto che polimerizzando il propilene con il sistema catalitico α -TiCl₃ (modificazione violetta) e trialchili di alluminio o dialchili di berillio si ottiene un polimero costituito prevalentemente da polipropilene isotattico, accompagnato da una percentuale limitata di polipropilene a stereoblocchi e di polipropilene atattico [1].

Il prodotto grezzo ottenuto dalla polimerizzazione e depurato dal catalizzatore, può essere frazionato per estrazione con solventi; ad esempio la frazione amorfa (atattica) è solubile in etere mentre la frazione altamente cristallina (isotattica) è insolubile in n. eptano [2], impiegando tali solventi alla loro temperatura di ebollizione.

Frazioni a grado intermedio di ordine e conseguentemente di cristallinità, possono essere separate per estrazione successiva con una serie di solventi a temperature di ebollizione crescenti, ad esempio n. pentano, n. esano, n. eptano. Le frazioni così ottenute presentano cristallinità e punti di fusione crescenti e sono state definite polimeri a stereoblocchi isotattici.

La più bassa cristallinità e più bassa temperatura di fusione dei polimeri a stereoblocchi sono dovute al fatto che le sequenze a struttura isotattica di ogni macromolecola presentano una lunghezza limitata, per la presenza di qualche unità monomerica avente configurazione sterica opposta a quella di una unità monomerica che la segue nella catena.

In generale però in tali polimeri non vi è una regolarità nella successione delle unità, aventi conformazione sterica opposta, cosicché l'esame coi raggi X rivela soltanto la presenza di un solo tipo di ordine, sia pure parziale, dovuto a struttura isotattica.

Noi avevamo però da tempo osservato che, polimerizzando il propilene in particolari condizioni e con particolari sistemi catalitici le frazioni solubili in n. pentano, n. esano, n. eptano presentavano ai raggi X, oltre alle diffrazioni caratteristiche del polipropilene isotattico, anche diffrazioni, caratteristiche di un nuovo prodotto (per distanze reticolari di 7,2; 5,3; 4,3 Å). Parallelamente nello spettro I. R. si notava una banda a 10,53 μ che scompariva per fusione. Come è stato riferito da uno di noi in una comunicazione preliminare [3] e come viene qui in seguito dimostrato, tali riflessi corrispondono a regioni cristalline distinte dovute alla presenza di macro-

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

(**) Nella seduta del 9 aprile 1960.

molecole aventi struttura sindiotattica [4]. Questo nuovo tipo di polipropilene è stato in particolare da noi osservato in frazioni di polimeri ottenuti con certi catalizzatori ad esempio con certi campioni di α -TiCl₃ o γ -TiCl₃ impiegati con Al(C₂H₅)₂F, o LiC₄H₉, e con TiCl₄ e LiC₄H₉.

Nella maggior parte dei casi la quantità relativa di polimero avente struttura sindiotattica rilevabile dall'esame ai raggi X, riferita al polimero totale, aumenta al diminuire della temperatura di polimerizzazione e risulta per lo più assente in polimeri ottenuti in prove di polimerizzazione condotte a temperature superiori a 70°C.

La frazione esanica, che, nel caso dei sistemi catalitici sopraindicati contenenti α o γ -TiCl₃, rappresenta generalmente solo circa l'1 % del polimero grezzo, è quella più ricca del nuovo prodotto. Con il sistema catalitico TiCl₄-LiC₄H₉ tale frazione può aumentare a diverse unità percento (5-10 %).

In alcuni casi, in particolare nel caso di un sistema catalitico γ -TiCl₃-Al(C₂H₅)₂F, impiegato a temperatura ambiente nella polimerizzazione del propilene, la frazione esanica presenta cristallinità soltanto per la nuova forma cristallina del polipropilene.

In altri casi accanto a questa nuova forma è anche presente nella frazione esanica o nella frazione eptanica, una percentuale più o meno rilevante di polipropilene a stereoblocchi isotattici.

SEPARAZIONE DI POLIMERI AVENTI STRUTTURA SINDIOTATTICA DA QUELLI ISOTATTICI CONTENUTI IN FRAZIONI AVENTI LA STESSA SOLUBILITÀ.

Le frazioni ottenute direttamente per frazionamento con solventi, qualora contengano macromolecole di diversi tipi, aventi rispettivamente struttura isotattica e sindiotattica, non separabili tra di loro per frazionamento con solventi, possono essere ulteriormente frazionate ricorrendo ad un metodo di frazionamento cromatografico di elevata selettività, da noi elaborato. Esso consiste nell'usare, come supporto adsorbente, un polipropilene isotattico ad alto peso molecolare ed elevata cristallinità, insolubile in un solvente che sciolga la miscela di polipropileni da frazionare. Un metodo analogo era stato già applicato in questo Istituto al frazionamento di polimeri a stereoblocchi isotattici di diverso grado di regolarità [5] aventi eguale solubilità.

Si è usato anche ora, come supporto, polipropilene isotattico altamente cristallino, residuo all'estrazione ottanica e, come solvente, a seconda della solubilità dei prodotti da frazionare, etere isopropilico, n. esano, n. eptano, ciascuno dei quali è stato impiegato a temperature crescenti, ma sempre al disotto della sua temperatura di ebollizione.

Poiché vi è una azione competitiva, per quanto riguarda la solubilità in solventi, tra peso molecolare e cristallinità, si ritrovano di frequente, nelle stesse frazioni, componenti a diverso peso molecolare ed a diversa cristallinità, difficilmente separabili per ulteriore frazionamento con solventi.

L'adsorbimento epitattico delle parti di catene a struttura isotattica, presenti nelle macromolecole a stereoblocchi isotattici, contenute nella soluzione dei polimeri da frazionare, è preferito rispetto a quello delle macromolecole amorfe o sindiotattiche, che hanno una struttura stericamente differente da quella del supporto, e ciò consente un ulteriore frazionamento.

Si è così osservato che le prime frazioni eluite sono costituite da polimero amorfo e che in seguito appaiono frazioni, costituite da polipropilene a struttura sindiotattica, da solo o in miscela con piccole quantità di polimero che presenta struttura isotattica; alla fine vengono eluite frazioni contenenti polipropilene la cui cristallinità è dovuta solo a struttura isotattica.

Con questo metodo ci è stato possibile ottenere delle frazioni intermedie cristalline, che non presentano, all'esame coi raggi X, cristallinità dovuta a struttura isotattica.

La loro temperatura di fusione è compresa tra 110° e 165° e la presenza, rilevabile all'esame con i raggi X, di una parte amorfa, ci fa ritenere che il nuovo prodotto sia costituito prevalentemente da macromolecole a stereoblocchi contenenti i tratti di catene cristallizzabili con struttura sindiotattica.

Ciò fa ritenere che un polipropilene sindiotattico puro dovrebbe avere una temperatura di fusione assai vicina o forse maggiore di quella del polipropilene isotattico.

STRUTTURA DEL POLIPROPILENE SINDIOTATTICO.

La struttura sindiotattica del nuovo prodotto cristallino è stata accertata attraverso l'esame roentgenografico di fibre orientate.

Le riflessioni osservate possono essere ordinate per una cella elementare avente costanti:

$$a = 14,5 \pm 0,15 \text{ \AA} \quad b = 5,8 \pm 0,1 \text{ \AA} \quad c = 7,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$$

Dalla estinzione sistematica dei riflessi con $h + k = 2n + 1$ il gruppo spaziale deve essere centrato. Lungo il periodo di identità c si debbono ripetere lungo la catena 4 unità monomeriche. In questo modo si calcola una densità di 0,90 g/cm³, poco minore della densità calcolata per il polipropilene isotattico (0,936 g/cm³).

La forma della catena è stata da noi dedotta per induzione attraverso il postulato di equivalenza delle unità monomeriche lungo l'asse e quello di minima energia per la catena isolata, discussi in nostri precedenti lavori, e verificata poi con il calcolo [6].

Dal primo postulato, si deve concludere che la catena di un polimero sindiotattico deve avere conformazione elicoidale, con associati assi binari perpendicolari all'asse della catena. Per il secondo principio, gli angoli di rotazione interna devono essere uguali o assai prossimi a 60°, 180°, 300° ed in più, atomi di carbonio separati da più di 4 legami devono, se possibile,

risultare a distanze non minori di quelle di contatto di van der Waals tra atomi di molecole diverse.

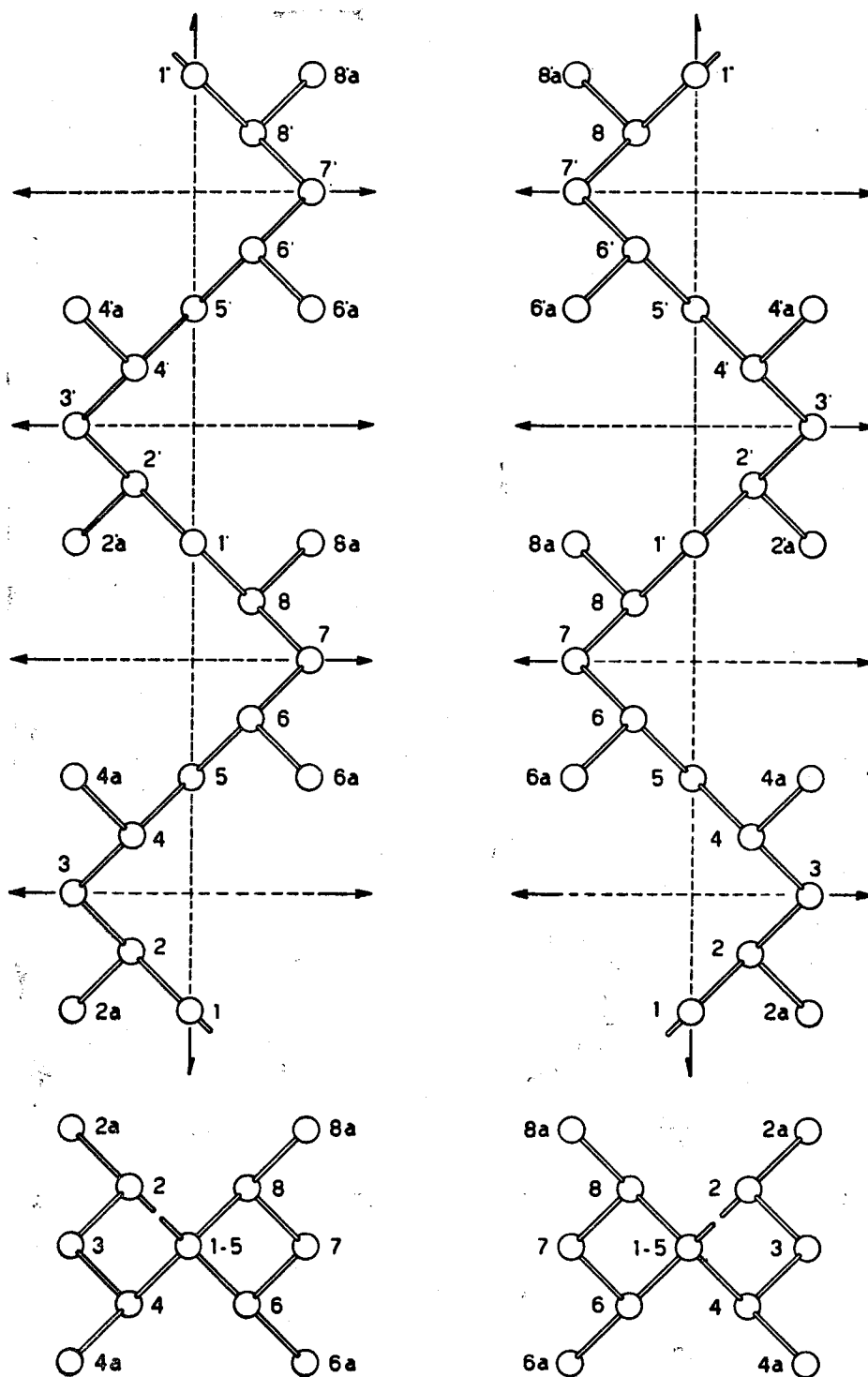


Fig. 1.

Ammessi validi i due postulati, la catena del polipropilene sindiotattico dovrebbe avere la conformazione di una elica binaria, con assi binari di simmetria perpendicolari all'asse dell'elica stessa e passanti per i gruppi CH_2 .

È possibile costruire una tale catena sotto il vincolo che il periodo sia eguale a 7,4 Å. Se si assume, come nel caso del polipropilene isotattico, un angolo di valenza $\Phi = 114^\circ$ tra i legami C—C lungo la catena, si ottiene, in ottimo accordo con il secondo postulato, una successione di angoli di rotazione interna $\dots \sigma_1 \sigma_1 \sigma_2 \sigma_2 \sigma_1 \sigma_1 \sigma_2 \sigma_2 \dots$ con $\sigma_1 = 180^\circ$, $\sigma_2 = 60^\circ$ (catena destra) oppure $\sigma_1 = 180^\circ$, $\sigma_2 = 300^\circ$ (catena sinistra). Tutti i gruppi metilici della stessa catena risultano in tal modo a distanze maggiori o uguali a quelle di contatto di van der Waals tra molecole diverse. La simmetria della catena, mostrata

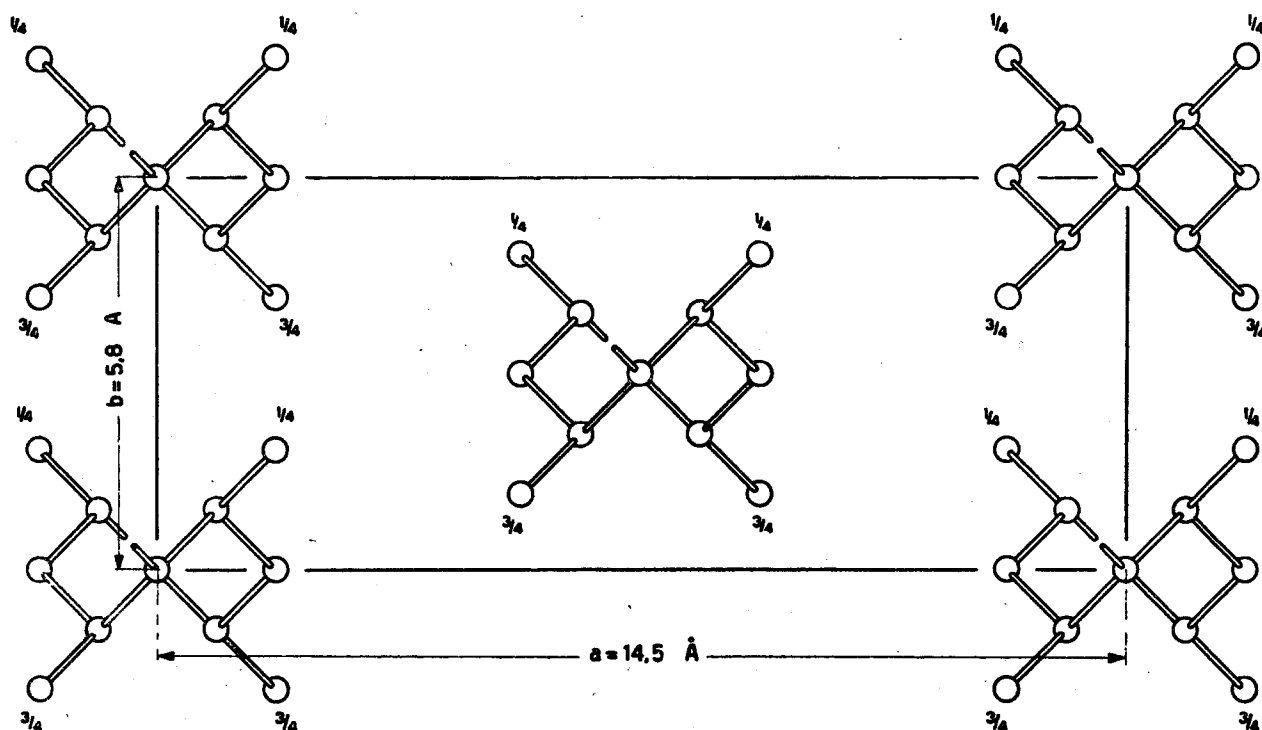


Fig. 2.

in fig. 1, è $2_1 2_2$. È stato pertanto eseguito un calcolo dei fattori di struttura per il gruppo spaziale $C 2_1 2_2$, che è l'unico compatibile con tale simmetria e con le estinzioni osservate. Esso ha dato un buon accordo con le osservazioni sperimentali per il modello mostrato in fig. 2, nel quale tutti i contatti C—C tra atomi di macromolecole diverse sono uguali o maggiori di 4,0 Å.

Su tale calcolo verrà riferito più dettagliatamente in altra sede.

Risulta così confermata la struttura sindiotattica del polimero.

Lo spettro infrarosso è caratterizzato dalla presenza di una banda dicroica a $11,53 \mu$ e dall'assenza delle bande caratteristiche delle eliche isotattiche ternarie [7].

Sono pure bande dicroiche caratteristiche del prodotto quelle a $7,62 \mu$; $7,90 \mu$; $9,94 \mu$; $12,30 \mu$ assai vicine a quelle a $7,66 \mu$; $7,96 \mu$; $10,03 \mu$; $12,36 \mu$, difficilmente osservabili quindi in campioni contenenti prodotti a cristallinità di origine isotattica.

I campioni contenenti il nuovo prodotto cristallino contengono anche una parte amorfa con bande intense a $8,12\ \mu$ ed a $10,38\ \mu$, presenti in grado minore e variabile negli spettri I. R. delle frazioni atattiche, che accompagnano il polipropilene isotattico nei polimeri grezzi, tali bande non si osservano negli spettri del polimero isotattico fuso. Riteniamo l'intensità di tali bande associata con la frequenza di inversioni di configurazione degli atomi di carbonio terziario, lungo le catene polimeriche contenenti sequenze molto corte di tipo isotattico. Ne consegue che possono sussistere diversi tipi di polimeri lineari amorfi del polipropilene, che differiscono da un polimero atattico ideale (distribuzione a caso delle unità monomeriche aventi configurazione opposta) per una distribuzione che favorisce, in alcuni, le corte sequenze di unità aventi la stessa configurazione sterica, mentre in altri favorisce le corte sequenze di unità monomeriche alternantesi con configurazioni opposte.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. NATTA, *Conferenza inaugurale del XVI Congresso di Chimica pura e applicata*, « *Experientia* », Suppl. 7, 21 (1957); G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, « *Gazz. Chim. It.* », 87, 570 (1957).
- [2] G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRÈSPI, G. MORAGLIO, « *Chimica e Industria* », 39, 275 (1953).
- [3] G. NATTA, Lavoro presentato al Simposio Internazionale di Chimica Macromolecolare (I.U.P.A.C.), Wiesbaden, ottobre 1959; « *Makromol. Chemie* », 35, 93 (1960).
- [4] G. NATTA, P. CORRADINI, I. PASQUON, M. PEGORARO, M. PERALDO, dom. brev. N. 9491/59.
- [5] G. NATTA, M. PEGORARO, M. PERALDO, « *La Ricerca Sci.* », 28, 1473 (1958).
- [6] G. NATTA, P. CORRADINI, « *Nuovo Cimento* », Suppl., 15, 9 (1960).
- [7] M. PERALDO, « *Gazz. Chim. It.* », 89, 798 (1959); G. NATTA, M. PERALDO, P. CORRADINI, « *Rend. Acc. Naz. Lincei* » (8), 26, 14 (1959).

RENDICONTI - Maggio 1960

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 14 maggio 1960

INDICE

NOTE DI SOCI

SEVERI F., Sopra una relazione fondamentale fra taluni importanti caratteri di una varietà algebrica	Pag. 527
NØRLUND N. E., Sur la convergence de certaines séries de facultés	» 532
NATTA G., PASQUON I., CORRADINI P., PERALDO M., PEGORARO M. e ZAMBELLI A., Alti polimeri lineari del propilene aventi struttura sindiotattica (pres. dal Socio G. Natta)	» 539
AJELLO T., PIOZZI F., QUILICO A. e SPRIO V., Attrattilina e attrattiligenina (pres. dal Socio A. Quilico)	» 545
NATTA G., SIANESI D., MORERO D., BASSI I. W. e CAPORICCIO G., Polimeri isotattici del vinilciclopropano (pres. dal Socio G. Natta)	» 551
ROSSI-FANELLI A., OLIVO F., FASELLA P. e RIVA F., Determinazione della Tri- fosfotiamina e degli altri esteri fosforici della tiamina nel fegato (pres. dal Corrisp. A. Rossi-Fanelli)	» 559
PANICHI U., Armonicità orbitali e di coordinazione	» 564
CAPPELLETTI C., Ricerche sulla germinazione scalare dei semi di <i>Xanthium itali- cum</i> Moretti	» 572
MARGARIA R., ROSSI L. e MARCHI S., La curva di dissociazione del sangue per l'O ₂ . Determinazione delle costanti di equilibrio delle reazioni di com- binazione dell'Hb con l'O ₂ (pres. dal Socio R. Margaria)	» 581
COLOSI G., Il valore filogenetico della selezione naturale	» 587
SERGI S., Saggio radiografico di caratteristiche morfologiche del cranio neander- taliano Circeo I. - Nota preliminare	» 594

NOTE PRESENTATE DA SOCI

AMERIO L., Sull'integrazione delle funzioni quasi-periodiche a valori in uno spa- zio hilbertiano (pres. dal Socio M. Picone)	» 600
ROSATI F., Sui momenti, rispetto alle funzioni peso e^{-x} ed e^{-x^2} , di una fun- zione limitata (pres. dal Socio M. Picone)	» 604
GHERARDELLI F., Un teorema di Lefschetz sulle intersezioni complete (pres. dal Socio B. Segre).	» 610
PICCARDI G., Test chimico D ed attività solare (pres. dal Corrisp. G. Righini).	» 615
PANNARIA F., Principio di scambio nel cronotopo (pres. dal Socio F. Severi).	» 618
DE SOCIO M., Ancora sul fronte di un'onda elettromagnetica in un gas ionizzato soggetto ad un campo magnetico (pres. dal Corrisp. D. Graffi).	» 622
COSTA G. e DE ALTI G., Spettro infrarosso dell'argento metile deuterato (pres. dal Socio V. Caglioti)	» 627

Segue in quarta pagina.

CORRADINI P., Gruppi di ripetizione a catena dei polimeri lineari cristallini (pres. dal Socio <i>G. Natta</i>)	Pag. 632
PIOZZI F. e CECERE M., Ossidazione di indoli 2-sostituiti con tetrossido d'osmio (pres. dal Socio <i>A. Quilico</i>)	» 639
BACCHETTI T. e ALEMAGNA A., Un nuovo tipo di eterociclo solforato (pres. dal Socio <i>L. Cambi</i>)	» 646
TRAVE R. e BIANCHETTI G., Sintesi dell'1-Aminobenzotriazolo (pres. dal Socio <i>L. Cambi</i>)	» 652
GRÜNANGER P. e LANDONE A., Sui β -clorovinilalchilcarbinoli (pres. dal Socio <i>A. Quilico</i>)	» 664
POMESANO CHERCHI A., Sui porfiroidi nel Gotlandiano del Gerrei (Sardegna) (pres. dal Corrisp. <i>S. Vardabasso</i>)	» 670
TACOLI LUCCHI M. L., Alcuni aspetti della fauna triassica a Foraminiferi degli strati di S. Cassiano, Alpi Orientali. Nota preliminare (pres. dal Corrisp. <i>L. Trevisan</i>)	» 674
TREZZI F., VACCARI E. e FIORETTI A., Ricerche sulla fisiologia della crescita della radice. - IV. Dimostrazione dell'esistenza, nella radice, di auxine e di sostanze che, combinandosi con le auxine, ne inibiscono l'azione (pres. dal Socio <i>S. Tonzig</i>)	» 677
GRAZIADEI P., Osservazioni sulla struttura delle cellule nervose nel ganglio stellato di <i>Sepia officinalis</i> (pres. dal Socio <i>A. Pensa</i>)	» 686
SABBADIN A., Sviluppo e differenziamento delle gonadi in girini di Rana dalmatina ipofisectomizzati (pres. dal Corrisp. <i>U. D'Ancona</i>)	» 691
CORRENTI V., Il nuovo modello del « Malachistometro » (pres. dal Socio <i>S. Sergi</i>).	» 696
AGNOLI G. C. e COTTI E., Forma e parametri degli elettrogrammi registrati dalla parete ventricolare del cuore di Coniglio (pres. dal Socio <i>G. C. Pupilli</i>)	» 700
POMPEIANO O., Risposte posturali localizzate alla stimolazione stereotassica del nucleo di Deiters (pres. dal Socio <i>G. C. Pupilli</i>)	» 705
CARFAGNAM., SOLIMA A., CIOFFI E. e VIRZO A., Osservazioni sul comportamento di alcuni dominanti letali in popolazioni artificiali di <i>Drosophila melanogaster</i> . - II. Variazioni dell'eterosi a seconda della costituzione genetica (pres. dal Corrisp. <i>G. Montalenti</i>).	» 707
ADINOLFI M., BERNINI L., CARCASSI U., LATTE B., MOTULSKY A. G. e SINISCALCO M., Indagini genetiche sulla predisposizione al favismo. - I. Il problema ed i metodi. Fluttuazioni stagionali dei livelli di glucoso-6-fosfato-deidrogenasi in Sardegna. Interazione con la talassemia al livello fisiologico (pres. dal Corrisp. <i>G. Montalenti</i>)	» 716
CAPANNA E., Alcune osservazioni sulla morfogenesi cerebellare nel Ratto (pres. dal Corrisp. <i>A. Stefanelli</i>)	727

COMMEMORAZIONI

CHISINI O., Commemorazione del Corrispondente Luigi Brusotti	» 731
Personale accademico	» 737
Comunicazioni varie	» 738
Presentazione di libri	» 738
Presentazione di Note e Memorie	» 740
Opere pervenute in dono all'Accademia presentate nella seduta del 14 maggio 1960	» 742

R. Morghen, *Cancelliere dell'Accademia, Direttore responsabile.*