

489

Ich weiß aber heute ganz sicher und habe es damals geahnt, daß der Versuch eines Anfangs in Mülheim mit dem Streben nach einem gesetzten Ziel die Quellen meiner schöpferischen Tätigkeit verschüttet hätte. In der Tat: Ein Aufgeben der Beschäftigung mit den metallorganischen Verbindungen zu Gunsten anderer, „handfesterer“ Probleme der Kohlenchemie – viele Kollegen meinten damals, das wäre die selbstverständliche Konsequenz meines Übergangs nach Mülheim – hätte den Faden abgeschnitten, den ich unsichtbar schon in der Hand hielt und der mich sicher zu den dann auch für die Industrie an der Ruhr wichtigen Resultaten geführt hat.

Ich habe mir damals für meinen Übergang nach Mülheim ausbedungen, ich müsse völlige Freiheit der Betätigung im Gesamtgebiet der Chemie der Kohlenstoffverbindungen haben ohne Rücksicht darauf, ob dabei irgendwelche direkten Beziehungen zur Kohle erkennbar wären oder nicht. Daß man hierauf einging, ent-

489

sprach den Prinzipien der damaligen Kaiser-Wilhelm-, heutigen Max-Planck-Gesellschaft, der mein Institut angehört. Auf Seiten des deutschen Kohlenbergbaus, der mein Institut trug, war es ein Akt großer Weitsicht, der die Voraussetzungen geschaffen hat für alles, was sich dann ereignete, und insbesondere auch dafür, daß mein Institut jetzt mit mir so sehr ausgezeichnet worden ist.

Das Institut aber – was ist es in seiner entscheidenden geistigen Substanz anderes als die Gesamtheit der darin tätigen Menschen. Ich habe diesen Vortrag begonnen mit einem Dank an alle die vielen mir wenig oder gar nicht Bekannten in der Welt, die aus unseren Anfängen große Industrien haben werden lassen. Ich will ihn beenden mit meinem sehr herzlichen Dank an die vielen mir sehr wohl bekannten Angehörigen meines Instituts, die mir in all den Jahren treu zur Seite standen und mit Anteil haben an dem Preis, der mich getroffen hat.

Eingegangen am 2. Januar 1964 [A 390]

## Von der stereospezifischen Polymerisation zur asymmetrischen autokatalytischen Synthese von Makromolekülen

Nobel-Vortrag am 12. Dezember 1963 [\*]

VON PROF. DR. GIULIO NATTA

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO, MILANO (ITALIEN)

### I. Einleitung

Die makromolekulare Chemie ist eine relativ junge Wissenschaft. Obwohl natürliche und synthetische makromolekulare Substanzen schon lange bekannt waren, gab erst *Hermann Staudinger* zwischen 1920 und 1930 unserem Wissen über die chemische Struktur verschiedener makromolekularer Substanzen eine wissenschaftliche Basis [1].

Als Folge der Staudingerschen Entdeckungen und Hypothesen hat die makromolekulare Chemie seither erhebliche Fortschritte gemacht. Zahlreiche synthetische makromolekulare Verbindungen wurden durch Polymerisation oder Polykondensation dargestellt. Man fand Methoden zur Bestimmung und Regulierung des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung. Man versuchte, die Beziehungen zwischen Struktur, chemischer Regelmäßigkeit und Molekulargewicht einerseits und den physikalischen und technologischen Eigenschaften andererseits aufzuklären. Sehr viel schwie-

[\*] © 1964 The Nobel Foundation. – Das lebenswürdige Entgegenkommen des Autors und der Nobel-Stiftung, Stockholm, ermöglicht es uns, diesen Nobel-Vortrag, der erst später in den Veröffentlichungen der Nobel-Stiftung erscheinen wird, schon jetzt zu drucken.

[1] *H. Staudinger*: Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Springer, Berlin 1932.

riger war es, Makromoleküle mit sowohl chemisch als auch sterisch regelmäßiger Struktur zu erhalten.

Als erster Erfolg auf diesem Gebiet, der auch ein gewisses Interesse im Zusammenhang mit Elastomeren erweckte, ist die Herstellung eines Polybutadiens mit relativ hohem Gehalt an trans-1,4-Monomereinheiten in Gegenwart heterogener Katalysatoren zu nennen [2].

Eine grundlegende Entwicklung dieses Gebiets wurde durch die kürzliche Entdeckung der stereospezifischen Polymerisationen ermöglicht. Sie führten zur Synthese sterisch regelmäßiger Polymerer wie auch zur Herstellung neuer Klassen kristalliner Polymerer.

Ehe ich mich den stereospezifischen Polymerisationen und ihren weiteren Entwicklungen zuwende, möchte ich kurz über die besonderen Voraussetzungen berichten, die es mir und meiner Schule ermöglichten, rasch schlüssige Resultate über die Genese und Struktur neuer Klassen von Makromolekülen zu erhalten. Ich möchte ferner die wesentlichsten Stadien bei der Synthese und Charakterisierung der ersten sterisch regelmäßigen Polymeren aus  $\alpha$ -Olefinen beschreiben.

[2] *A. A. Morton, E. E. Magat u. R. L. Letsinger, J. Amer. chem. Soc.* 69, 950 (1947).

Zu diesen Ergebnissen haben bereits die Untersuchungen beigetragen, die ich 1924 als Student unter der Anleitung meines Lehrers, Professor *Bruni*, ausführte. Ich begann damals, die Röntgenstrukturuntersuchung von Kristallen auf die Lösung chemischer und struktureller Probleme anzuwenden [3]. Zunächst waren diese Untersuchungen hauptsächlich auf niedermolekulare anorganische Substanzen und Isomorphie-Phänomene gerichtet. Aber nachdem ich 1932 das Glück hatte, mit Professor *Staudinger* in Freiburg zusammenzutreffen, zog mich das Studium von linearen Hochpolymeren unwiderstehlich an, und ich versuchte, ihre Gitterstruktur zu bestimmen.

Zu diesem Zweck verwendete ich auch die Elektronenbeugungsmethoden, die ich bei Dr. *Seemann* in Freiburg kennenlernte und die besonders für die Untersuchung dünner orientierter Filme geeignet schienen [4].

Röntgen- und Elektronenbeugungsmethoden benützte ich ferner auch zur Strukturuntersuchung der heterogenen Katalysatoren, die für gewisse technische organische Synthesen verwendet werden. Dadurch hatte ich Gelegenheit, im Laboratorium die Syntheseverfahren für Methanol [5] und höhere Alkohole [6] zu studieren und ihre industrielle Entwicklung in Italien und einigen anderen Ländern zu verfolgen.

Wegen der Erfahrungen, die ich auf dem Gebiet der chemischen Industrie gesammelt hatte, betrauten mich italienische Regierungs- und Industriekreise 1938 mit der Aufgabe, Forschungs- und Entwicklungsstudien zur Produktion von synthetischem Kautschuk in Italien einzuleiten. So wurde die erste großtechnische Herstellung von Butadien-Styrol-Copolymeren in Italien in den Ferrara-Werken realisiert. Zur Trennung des Butadiens von 1-Buten wurde dort erstmals der rein physikalische Prozeß der fraktionierten Absorption angewendet [7].

[3] *G. R. Levi* u. *G. Natta*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (6) 2, 1 (1925); *G. Natta*, ibid. (6) 2, 495 (1925); *G. Natta* u. *A. Rejna*, ibid. (6) 4, 48 (1926); *G. Natta*, Nuovo Cimento 3, 114 (1926); *G. Natta* u. *E. Casazza*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (6) 5, 803 (1927); *G. Natta*, ibid. (6) 5, 1003 (1927); Gazz. chim. ital. 58, 344 (1928); *G. Natta* u. *L. Passerini*, ibid. 58, 472 (1928); *G. Natta* u. *M. Strada*, ibid. 58, 419 (1928); *G. Natta*, ibid. 58, 619, 870 (1928); *G. Natta* u. *M. Strada*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (6) 7, 1024 (1928); *G. Natta* u. *L. Passerini*, Gazz. chim. ital. 58, 597 (1928); 59, 280 (1929); Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (6) 9, 557 (1929); Gazz. chim. ital. 59, 129 (1929); *G. Brunì* u. *G. Natta*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 48, 860 (1929); *G. Natta* u. *L. Passerini*, Gazz. chim. ital. 59, 620 (1929); *G. Natta*, Atti Congr. naz. Chim. pura appl., III. Congr., Firenze 347 (1929); *G. Natta* u. *L. Passerini*, ibid. 365 (1929); *G. Natta*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (6) 11, 679 (1930); *G. Natta* u. *A. Nasini*, Nature (London) 125, 457 (1930); *G. Natta*, ibid. 126, 97 (1930); ibid. 127, 129, 235 (1931).

[4] *G. Natta*, *M. Baccaredda* u. *R. Rigamonti*, Gazz. chim. ital. 65, 182 (1935); Mh. Chem. 66, 64 (1935); S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl. Abt. IIb 144, 196 (1935); Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (6) 23, 444 (1936); *G. Natta* u. *R. Rigamonti*, ibid. (6) 24, 381 (1936).

[5] *G. Natta*, Giorn. Chim. ind. appl. 12, 13 (1930); Österr. Chemiker-Ztg. 40, 162 (1937); *G. Natta*, *P. Pino*, *G. Mazzanti* u. *I. Pasquon*, Chim. e Ind. (Milano) 35, 705 (1953).

[6] *G. Natta* u. *M. Strada*, Giorn. Chim. ind. appl. 12, 169 (1930); 13, 317 (1931); *G. Natta* u. *R. Rigamonti*, ibid. 14, 217 (1932).

[7] *G. Natta*, Chim. e Ind. (Milano) 24, 43 (1942); *G. Natta* u. *G. F. Mattei*, ibid. 24, 271 (1942); *G. Natta* u. *G. Negri*, Dechema Monogr. 21, 258 (1952).

Zu dieser Zeit begann ich mich auch für die Möglichkeiten einer chemischen Anwendung von Petroleum-Derivaten und besonders für die Verwendung von Olefinen und Diolefinen als Ausgangsmaterialien für chemische Synthesen wie die Oxosynthese [8] und Polymerisationen [9] zu interessieren.

Meine Kenntnisse auf dem Gebiet der Olefin-Polymerisation versetzten mich in die Lage, die Einzigartigkeit der Methoden zur Dimerisierung von  $\alpha$ -Olefinen richtig zu würdigen, die Professor *Karl Ziegler* 1952 in einem Vortrag in Frankfurt beschrieb [10]. Ich war beeindruckt von der Tatsache, daß es in Gegenwart metallorganischer Katalysatoren möglich war, von jedem einzelnen  $\alpha$ -Olefin nur ein Dimeres zu erhalten, während ich wußte, daß die bisher benützten kationischen Katalysatoren komplexe Gemische von Isomeren unterschiedlicher Struktur ergaben.

Zu dieser Zeit wurde ich auch mit *Ziegler's* Ergebnissen über die Herstellung streng linearer Äthylen-Oligomere in Gegenwart homogener Katalysatoren bekannt.

Um den Reaktionsmechanismus [11] besser zu verstehen, über den damals nur sehr wenig bekannt war, begann ich die kinetische Untersuchung solcher Polymerisationen. Inzwischen entdeckte *Ziegler* das Verfahren der Niederdruckpolymerisation des Äthylens [12]. Daraufhin beschloß ich, meine Aufmerksamkeit auf die Polymerisation anderer Monomere als Äthylen zu konzentrieren. Insbesondere studierte ich die  $\alpha$ -Olefine, die in der Petroleum-Industrie in großer Menge zu niedrigem Preis anfallen.

Anfang 1954 gelang uns die Polymerisation von Propylen, anderen  $\alpha$ -Olefinen und Styrol. Wir erhielten Polymere, deren Eigenschaften völlig anders waren als die der bisher bekannten Polymerisate dieser Monomere [13]. Ich beobachtete bald, daß die ersten Rohpolymerisate von  $\alpha$ -Olefinen und Styrol, die zunächst in Gegenwart gewisser *Ziegler*-Katalysatoren ( $\text{TiCl}_4$  + Aluminiumalkyle) erhalten wurden, nicht homogen waren, sondern aus einem Gemisch verschiedener Produkte bestanden, von denen einige amorph und nicht kristallisierbar, andere mehr oder weniger kristallin oder kristallisierbar waren. Ich untersuchte daher die Trennung der verschiedenen Polymertypen durch Lösungsmittelextraktion und die Struktur der einzelnen abgetrennten Produkte.

Zwar waren die leichter löslichen Polymeren amorph und hatten ein kleineres Molekulargewicht als die kristallinen, aber sehr viel weniger löslichen Polymerfraktionen aus dem gleichen Rohprodukt, doch beobachtete ich, daß einige wenig lösliche, kristalline Fraktionen ein nur wenig höheres Molekulargewicht als andere amorphe Fraktionen hatten. Von der Gültigkeit

[8] *G. Natta*, *P. Pino* u. *R. Ercoli*, J. Amer. chem. Soc. 74, 4496 (1952).

[9] *G. Natta* u. *E. Mantica*, Gazz. chim. ital. 81, 164 (1951).

[10] *K. Ziegler*, Angew. Chem. 64, 323 (1952).

[11] *G. Natta*, *P. Pino* u. *M. Farina*, Ricerca sci., Suppl. 25, 120 (1955).

[12] *K. Ziegler*, *E. Holzkamp*, *H. Breil* u. *H. Martin*, Angew. Chem. 67, 541 (1955).

[13] *G. Natta*, *P. Pino* u. *G. Mazzanti*, Brit. Pat. 810023; US.-Pat. 3 112 300; 3 112 301 (Ital. Priorität, 8. Juni 1954).

des bekannten lateinischen Ausdrucks „natura non facit saltus“ überzeugt, brachte ich Kristallinität nicht mit einem höheren Molekulargewicht, sondern mit einer verschiedenartigen sterischen Struktur der in den verschiedenen Fraktionen vorhandenen Makromoleküle in Zusammenhang [14].

Man kann sich vorstellen, daß alle Vinylpolymeren aus monomeren Einheiten aufgebaut sind, die ein tertiäres Kohlenstoffatom enthalten. In einem Polymermolekül von endlicher Länge läßt sich ein solches Kohlenstoffatom somit als asymmetrisch auffassen, und infolgedessen können zwei Typen monomerer Einheiten existieren, die enantiomorph sind [13, 15].

Da alle früher bekannten Polymeren von Vinyl-Kohlenwasserstoffen, auch die als kopf-schwanz-verknüpft erkannten Polymeren wie Polystyrol, amorph waren, prüften wir die Möglichkeit, ob die von uns beobachtete Kristallinität auf einer chemisch regelmäßigen (Kopf-Schwanz-)Struktur, verbunden mit einer regelmäßigen Folge der sterischen Konfigurationen der Monomereinheiten, beruhe. In der Tat gelang es uns, durch Röntgenstrukturanalyse die Gitterkonstanten von kristallinem Polypropylen [16] und Polystyrol [17] zu bestimmen. Die Identitätsperiode in Richtung der Kettenachse ergab sich in Faserdiagrammen zu etwa 6,5 Å und ließ sich einem drei Monomereinheiten enthaltenden Kettensegment zuschreiben [18]. Dies veranlaßte uns, die Vorstellung auszuschließen, daß die Kristallinität auf ein regelmäßiges Alternieren von Monomereinheiten mit entgegengesetzter sterischer Konfiguration zurückzuführen sei. Vielmehr konnten wir voraussagen und später durch genauere Berechnungen der Struktur faktoren auch beweisen, daß in den Polymerketten eine regelmäßige Aufeinanderfolge von Monomereinheiten mit gleicher sterischer Struktur besteht [14].

Bei der anschließenden Untersuchung der Butadien-Polymeren, die wir in Gegenwart von metallorganischen (z. B. Chrom enthaltenden [19]) Katalysatoren hergestellt hatten, und die eine 1.2-Verknüpfung aufwiesen, isolierten wir zwei Typen kristallinen Polymers. Durch Röntgen- und Elektronenbeugungsanalysen dieser Produkte vermochten wir zu zeigen, daß die Struktur des einen Polymeren analog der Struktur der Poly- $\alpha$ -olefine war [20], d. h. charakterisiert durch die Wiederholung von Monomereinheiten gleicher Konfiguration. Wir zeigten ferner, daß das andere kristalline Produkt durch eine Aufeinanderfolge von Monomereinheiten charak-

[14] G. Natta, Atti Accad. naz. Lincei, Mem., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) 4, 61 (1955); J. Polymer Sci. 16, 143 (1955). G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti u. G. Moraglio, J. Amer. chem. Soc. 77, 1708 (1955); G. Natta, P. Pino u. G. Mazzanti, Chim. e Ind. 37, 927 (1955).

[15] G. Natta, P. Pino u. G. Mazzanti, Gazz. chim. ital. 87, 528 (1957).

[16] G. Natta u. P. Corradini, Atti Accad. naz. Lincei, Mem., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) 4, 73 (1955).

[17] G. Natta u. P. Corradini, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) 18, 19 (1955).

[18] G. Natta u. R. Rigamonti, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (6) 24, 381 (1936).

[19] G. Natta, L. Porri, G. Zanini u. L. Fiore, Chim. e Ind. 41, 526 (1959).

[20] G. Natta, L. Porri, P. Corradini u. D. Morero, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) 20, 560 (1956).

terisiert ist, die chemisch zwar äquivalent sind, aber alternierend die beiden entgegengesetzten Konfigurationen enthalten [21], wie sich durch eine eingehende Röntgenstrukturanalyse ergab.

Zur Unterscheidung dieser verschiedenen Strukturen schlug ich die aus der griechischen Sprache abgeleiteten Termini vor, die heute allgemein benützt werden [22], nämlich isotaktisch [14] und syndiotaktisch [21]. Abbildung 1 zeigt die Darstellungsweise, derer wir uns zunächst zur leichten Kennzeichnung der verschiedenen Stereoisomerietypen bei Vinylpolymeren bedienen. Dabei ist willkürlich angenommen, daß die Hauptketten gestreckt in einer Ebene liegen.

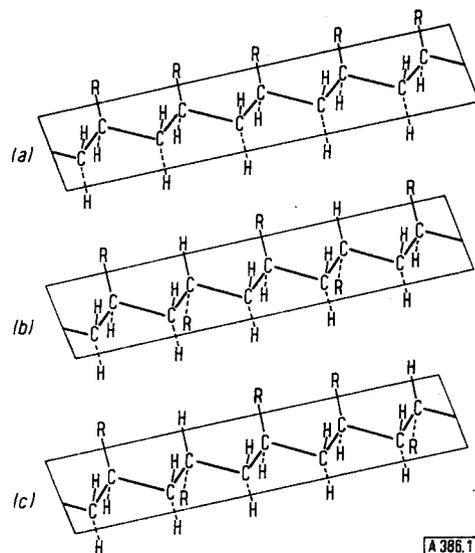


Abb. 1. Modelle der Ketten kopf-schwanz-verknüpfter Vinylpolymerer, unter der willkürlichen Annahme eben-gestreckter Ketten: (a) isotaktische, (b) syndiotaktische, (c) ataktische Folge der Monomereinheiten.

Durch eine genaue Prüfung der Struktur isotaktischer Polymerer an Faserdiagrammen konnten wir zeigen, daß alle kristallinen isotaktischen Polymeren eine Helix-Struktur besitzen, wie sie analog von Pauling und Corey [23] für  $\alpha$ -Keratin gefunden worden war (Abb. 2). Tatsächlich erlaubt nur die Helix eine regelmäßige Wiederholung von Monomereinheiten mit gleich konfigurierten asymmetrischen Kohlenstoffatomen, wie bereits Bunn [24] vorausgesagt hatte.

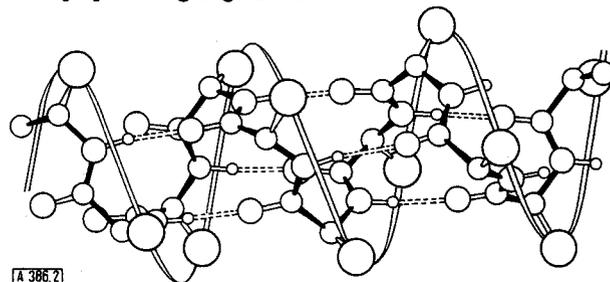


Abb. 2. Modell der  $\alpha$ -Keratin-Kette, nach Pauling und Corey [23]. (Die großen Kreise bedeuten Reste R).

[21] G. Natta u. P. Corradini, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) 19, 229 (1955); J. Polymer Sci. 20, 251 (1956); G. Natta u. L. Porri, Belg. Pat. 549 544.

[22] M. L. Huggins, G. Natta, V. Desreux u. H. Mark, J. Polymer Sci. 56, 153 (1962).

[23] L. Pauling u. R. B. Corey, Proc. nat. Acad. Sci. USA 37, 205-282 (1951).

[24] C. W. Bunn, Proc. Roy. Soc. (London) A 180, 67 (1942).

Schon bald nachdem die ersten  $\alpha$ -Olefin-Polymerisationen gelungen waren, erkannten wir die Bedeutung und die Weite des für die Forschung erschlossenen Gebietes, und zwar sowohl vom theoretischen wie auch vom praktischen Standpunkt. Wir konzentrierten daraufhin unsere Bemühungen auf die drei folgenden Themen:

1. Untersuchung der Struktur der neuen Polymeren zwecks Festlegung der Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und Konformation der Makromoleküle im kristallinen Zustand.
2. Auffinden der Bedingungen, welche die Synthese von Polymeren olefinischer Kohlenwasserstoffe mit bestimmtem sterischem Strukturtyp in hoher Ausbeute und mit einem hohen Grad an sterischer Regelmäßigkeit erlauben [25,26] sowie Untersuchung des Reaktionsmechanismus und der Regulierung des Molekulargewichts.
3. Versuche – eventuell in Gegenwart nicht-metallorganischer Katalysatoren – zur Synthese sterisch regelmäßiger Polymerer, welche sich von anderen Monomerklassen mit einer von  $\alpha$ -Olefinen verschiedenen chemischen Natur herleiten.

## II. Zur kristallinen Struktur von Hochpolymeren

### 1. Homopolymere

Die Synthese neuer Klassen kristalliner Makromoleküle und die Röntgenanalyse ihrer Struktur führte zur Formulierung einiger allgemeiner Regeln, welche die Struktur linearer Makromoleküle bestimmen [27,28]. Tabelle 1 enthält einige Daten über die Struktur isotaktischer Polymerer. Sie zeigen, daß Helices von vierfacher

Tabelle 1. Röntgenographische Daten für einige typische isotaktische Polymere mit verschiedenen Kettenkonformationen.

Polymeres	Helix-Typ [*]	Kettenachse [Å]	Elementarzelle [Å]	Raumgruppe
Polypropylen	3 <sub>1</sub>	6,50	monokl., a = 6,65 b = 20,96, $\beta = 99^\circ 20'$	C2/c
Poly-1-buten [**]	3 <sub>1</sub>	6,50	rhomboedr., a = 17,70	R3c oder R $\bar{3}c$
Polystyrol	3 <sub>1</sub>	6,63	rhomboedr., a = 21,90	R3c oder R $\bar{3}c$
Poly-5-methyl-1-hexen	3 <sub>1</sub>	6,50		
Poly-5-methyl-1-hepten	3 <sub>1</sub>	6,40		
Poly-3-phenyl-1-propen	3 <sub>1</sub>	~6,40		
Poly-4-phenyl-1-buten	3 <sub>1</sub>	6,55		
Poly-o-methylstyrol	4 <sub>1</sub>	8,10	tetrag., a = 19,01	I4 <sub>1</sub> cd
Poly- $\alpha$ -vinylnaphthalin	4 <sub>1</sub>	8,10	tetrag., a = 21,20	I4 <sub>1</sub> cd
Polyvinylcyclohexan	4 <sub>1</sub>	6,50	tetrag., a = 21,76	I4 <sub>1</sub> a
Poly-3-methyl-1-buten	4 <sub>1</sub>	6,84		
Poly-4-methyl-1-penten	7 <sub>2</sub>	13,85	tetrag., a = 18,60	P4
Poly-4-methyl-1-hexen	7 <sub>2</sub>	14,00	tetrag., a = 19,64	
Poly-m-methylstyrol	11 <sub>3</sub>	21,74	tetrag., a = 19,81	

[\*] Es versteht sich, daß neben der rechtsgewendelten  $X_n$ -Helix auch die linksgewendelte  $X_{X-n}$ -Helix existiert.

[\*\*] Modifikation I

[25] G. Natta, P. Pino u. G. Mazzanti, Ital. Pat. 526101; Brit. Pat. 828791.

[26] G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi u. L. Porri, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) 24, 121 (1958).

[27] G. Natta u. P. Corradini, Nuovo Cimento, Suppl. (10) 15, 9 (1960).

[28] P. Corradini, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) 28, 632 (1960).

oder höherer Ordnung neben den bereits erwähnten dreizähligen existieren.

Die Konformation, welche die einzelnen Makromoleküle im Gitter annehmen, entspricht stets der Konformation (oder einer der Konformationen) des isolierten freien Moleküls, welche unter Berücksichtigung der intramolekularen Van-der-Waals-Kräfte die niedrigste innere Energie aufweist.

Die Packung der Polymerketten im Kristallgitter ist wie im Falle von Moleküllkristallen niedermolekularer Substanzen derart, daß der verfügbare Platz möglichst gut ausgefüllt wird.

Wenn die Polymerkette im kristallinen Zustand eine schraubenförmige Konformation annimmt und wenn sie keine asymmetrischen Kohlenstoffatome enthält, kann man erwarten, daß entweder nur gleichsinnige Helices oder aber gleichviele Helices von entgegengesetztem Drehsinn im Gitter vorhanden sind. Wie im Falle nicht-enantiomorpher, niedermolekularer kristalliner Substanzen, so sind auch in Polymeren, welche keine echt asymmetrischen Kohlenstoffatome enthalten, rechts- und linksgewendelte Helices gewöhnlich in gleicher Menge im Gitter vorhanden.

Andererseits enthält die Raumgruppe im Falle von isotaktischen Polymeren mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen keine Symmetrieelemente, die eine Inversion zur Folge haben, wie Symmetriezentren oder Spiegel- oder Gleitebenen. Eine Ausnahme stellt ein racemisches Gemisch von Antipoden-Makromolekülen dar. Weiter ist der Hinweis von Interesse, daß die Ketten-symmetrie häufig auch in der Raumgruppe wieder auftritt, zu welcher die Elementarzelle des Polymeren gehört.

Für enantiomorphe Raumgruppen findet man typische Beispiele bei einigen Poly-1-alkylbutadienen, in deren Kristallgitter für jeden Kristall entweder ausschließlich rechts- oder ausschließlich linksgewendelte Makromoleküle existieren [29] (Abb. 3). Auch im Falle des isotaktischen Poly-tert.butylacrylats zeigen die Helices im Gitter offenbar alle den gleichen Drehsinn [30].

Wenn die Symmetrie der Kette auch im Kristallgitter wieder auftritt, wird die Möglichkeit des Auftretens verschiedener Raumgruppen erheblich eingeschränkt.

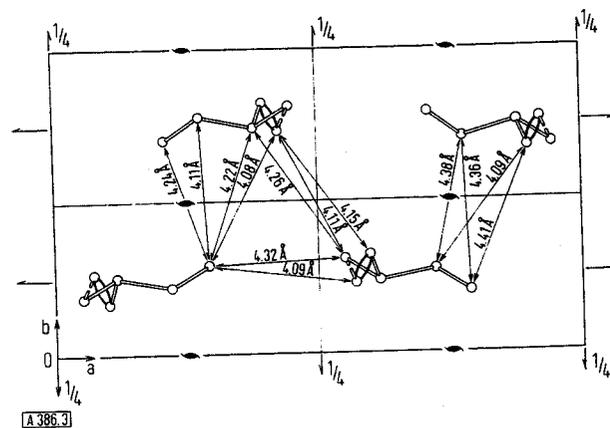


Abb. 3. Packungsmodell von kristallinem isotaktischem trans-1,4-Poly-1-äthylbutadien; Projektion auf die (001)-Ebene, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ .

[29] G. Perego u. I. W. Bassi, Makromolekulare Chem. 61, 198 (1963).

[30] I. W. Bassi, persönliche Mitteilung.

Wenn gleiche Mengen enantiomorpher Makromoleküle im Gitter vorhanden sind, müssen wir hinsichtlich der relativen Orientierung benachbarter Seitengruppen enantiomorpher Makromoleküle zwei Fälle unterscheiden: Sie kann isoklin oder antiklin sein.

Im ersten Fall sind die möglichen Symmetrieeoperatoren für die Deckung benachbarter Makromoleküle entweder eine Spiegelebene oder eine Gleitspiegelebene parallel zur Kettenachse. Es ist jedoch bekannt, daß eine dichte Packung gewöhnlich leichter durch eine Gleitebene als durch eine Spiegelebene erreicht wird, besonders wenn es sich um Körper handelt, die periodische Vertiefungen und Erhebungen aufweisen, wie im Falle schraubenförmiger Polymerketten.

Im Falle einer dreizähligen Helix ist jede rechtsgewendelte Helix wegen des Vorhandenseins der Gleitspiegelebene von drei isoklinen linksgewendelten Helices umgeben und umgekehrt. Als Raumgruppe ergibt sich  $R3c$  (Abb. 4). Dieses Gitter besitzen z. B. isotaktisches Polystyrol [31], Polybuten [32], 1,2-Polybutadien [33] und

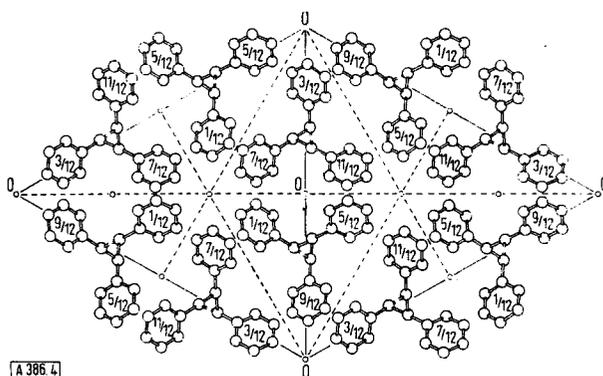


Abb. 4. Packungsmodell von kristallinem isotaktischem Polystyrol; Projektion auf die (001)-Ebene, Raumgruppe  $R3c$ .

Poly-o-fluorstyrol [34]. Andererseits besitzt isotaktisches Polypropylen kein solches Gitter, denn es würde zu einem zu wenig kompakten Gitter führen, wenn die van der Waals-Abstände zwischen Kohlenstoffatomen benachbarter Ketten bei etwa 4,2 Å liegen müssen [3].

Im zweiten der vorhin betrachteten Fälle, bei welchem die relative Orientierung der einander gegenüberstehenden Seitengruppen enantiomorpher Makromoleküle antiklin ist, gibt es als einzigen Symmetrieeoperator für eine Beziehung zwischen benachbarten Makromolekülen das Symmetriezentrum. Liegt wieder eine dreizählige Helix vor, so ist jede rechtsgewendelte Helix wegen des Vorhandenseins von drei um  $120^\circ$  versetzten Symmetriezentren von drei linksgewendelten Helices umgeben und umgekehrt. Die Makromoleküle sind so angeordnet, daß die zur dreizähligen Achse senkrechten Kanten der Elementarzelle bei bestmöglichen van der Waals-Abständen möglichst kurz werden: Die Raumgruppe

[31] G. Natta, P. Corradini u. I. W. Bassi, Nuovo Cimento, Suppl. (10) 15, 68 (1960).

[32] G. Natta, P. Corradini u. I. W. Bassi, Nuovo Cimento, Suppl. (10) 15, 52 (1960).

[33] G. Natta, P. Corradini u. I. W. Bassi, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) 23, 363 (1957).

[34] G. Natta, P. Corradini u. I. W. Bassi, Nuovo Cimento, Suppl. (10) 15, 83 (1960).

ist  $R\bar{3}$  (Abb. 5), wie sie beispielsweise wahrscheinlich Polyvinylmethyläther [35] und Poly-n-butyl-vinyläther [36] besitzen.

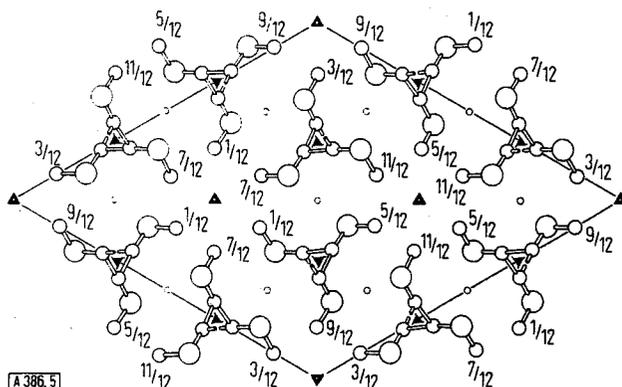


Abb. 5. Packungsmodell von kristallinem isotaktischem Polyvinylmethyläther; Projektion auf die (001)-Ebene, Raumgruppe  $R\bar{3}$ .

## 2. Copolymere

Die statistisch ungeordnete Einführung fremder Monomereinheiten in ein kristallines Polymeres durch Copolymerisation verursacht gewöhnlich eine Abnahme des Kristallinitätsgrades und des Schmelzpunktes, wenn ihr Anteil kleiner als 20 bis 25 % ist. Bei höheren Gehalten ist das Copolymere im allgemeinen amorph.

Wie wir im Kapitel über sterisch regelmäßige Polymere aus Kohlenwasserstoff-Monomeren mit interner Doppelbindung noch sehen werden, gelingt es manchmal, chemisch und sterisch regelmäßige, alternierende Copolymere aus diesen Monomeren und Äthylen zu erhalten, die gleichfalls kristallin sind. Dies ist z. B. bei den alternierenden Äthylen-cis-2-Buten- [37], Äthylen-Cyclopenten- [38] und Äthylen-Cyclohepten-Copolymeren [39] der Fall.

Bei den Reaktionsbedingungen für die Copolymerisation ist das eine Monomere zur Homopolymerisation nicht in der Lage, kann aber zu alternierenden Polymeren polymerisieren, wenn es in großem Überschuß vorliegt. Im Falle anderer monomerer Nicht-Kohlenwasserstoffe wurden alternierende Copolymere aus zwei verschiedenen Monomeren erhalten [40], die beide in Gegenwart stereospezifischer Katalysatoren sehr reaktionsfähig sind (z. B. bei der Copolymerisation von Dimethylketen mit höheren Aldehyden [41]), wenn die relativen Geschwindigkeiten der Copolymerisation sehr

[35] I. W. Bassi, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) 29, 193 (1960).

[36] G. Dall'Asta u. I. W. Bassi, Chim. e Ind. 43, 999 (1961).

[37] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Valvassori u. A. Zambelli, J. Amer. chem. Soc. 83, 3343 (1961); G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti u. F. Ciampelli, Kolloid-Z. 182, 50 (1962); P. Corradini u. P. Ganis, Makromolekulare Chem. 62, 97 (1963).

[38] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Valvassori u. A. Zambelli, Makromolekulare Chem. 54, 95 (1962).

[39] G. Natta, G. Dall'Asta u. G. Mazzanti, Chim. e Ind. 44, 1212 (1962).

[40] G. Natta, G. Mazzanti, G. F. Pregaglia u. M. Binaghi, J. Amer. chem. Soc. 82, 5511 (1960).

[41] G. Natta, G. Mazzanti, G. F. Pregaglia u. G. Pozzi, J. Polymer Sci. 58, 1201 (1962).