

LA CHIMICA E L'INDUSTRIA

GIORNALE DI CHIMICA INDUSTRIALE ED APPLICATA - L'INDUSTRIA CHIMICA

GIULIO NATTA, GINO DALL'ASTA

Sulle polimerizzazioni stereospecifiche del metacrilonitrile e dei suoi omologhi superiori

Viene descritta la polimerizzazione stereospecifica a polimeri alto-fondenti di una serie omologa di α -alchil acrilonitrili. I catalizzatori più stereospecifici sono risultati alcuni composti metallorganici di Mg, di Be e di Li (indicati in ordine di stereospecificità decrescente). Vengono descritte alcune proprietà fisiche dei polimeri cristallini, che differiscono da corrispondenti polimeri poco stereoregolari (amorfi), separabili per estrazione con solventi.

Vengono fatte alcune considerazioni sul meccanismo anionico coordinato in fase omogenea di queste polimerizzazioni. La coordinazione del monomero al catalizzatore viene dimostrata dalla dissoluzione del catalizzatore da parte del monomero, dalla contemporanea colorazione delle soluzioni che precede la polimerizzazione e dall'influenza esercitata da basi di LEWIS.

Malgrado l'elevata cristallinità dei polimeri degli omologhi superiori della serie non è stato sinora possibile ottenere campioni bene orientati capaci di fornire buoni spettri di fibra, e ciò non ha ancora permesso di determinare il tipo di stereoregolarità dei polimeri.

Introduzione.

Due recenti pubblicazioni di SOBUE e coll. ^(1,2) sulla polimerizzazione stereospecifica dell' α -metilacrilonitrile in presenza di *n*-butil litio come catalizzatore ci hanno indotti a comunicare i risultati, da noi ottenuti alcuni anni or sono dalle polimerizzazioni stereospecifiche del metacrilonitrile e dei suoi omologhi superiori con impiego di catalizzatori agenti normalmente con meccanismo anionico coordinato in fase omogenea. I risultati di queste ricerche non erano stati sinora pubblicati in attesa di avere un quadro più ampio possibile sul meccanismo di queste polimerizzazioni, ma essi costituiscono argomento di brevetti ^(3,4) da noi depositati negli anni 1960-1961.

Negli anni immediatamente successivi alla scoperta delle polimerizzazioni stereospecifiche in fase eterogenea delle α -olefine ⁽⁵⁾ si era stati indotti a ritenere che l'uso dei catalizzatori metallorganici di coordinazione fosse limitato alle polimerizzazioni di idrocarburi insaturi e non potesse essere esteso ai monomeri contenenti gruppi funzionali con doppi o tripli legami tra atomi di carbonio e eteroatomi (per es. $-C\equiv N$; $-C=O$). Infatti, monomeri contenenti gruppi nitrilici, esterei, carbossilici, chetonici, ecc. possono reagire con un composto metallorga-

nico con addizione di quest'ultimo al doppio o triplo legame e successiva riduzione del gruppo funzionale e rottura del legame metallo-carbonio. Ciò può comportare sia la distruzione della specie catalitica sia una modifica della natura chimica di una parte del monomero presente.

Si sa oggi che è possibile polimerizzare in modo stereospecifico con catalizzatori metallorganici molti dei sopraddetti monomeri. Esiste, infatti, una competizione tra le reazioni secondarie sopra citate e quella di polimerizzazione, ed è in molti casi sufficiente scegliere opportunamente il sistema catalitico metallorganico e le condizioni di lavoro per sopprimere le prime a favore della reazione di polimerizzazione.

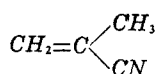
Questi concetti sono stati esposti ed applicati per la prima volta da noi nel 1956 nel caso della polimerizzazione del nitrile acrilico ⁽⁶⁾ in presenza di particolari catalizzatori del tipo ZIEGLER. Avevamo infatti visto che, impiegando in particolare catalizzatori solubili ottenuti da alcolati di vanadio o acetilacetato di cromo e composti zinco organici, era possibile polimerizzare il nitrile acrilico con elevata resa di conversione.

In seguito avevamo scoperto che una polimerizzazione anionica coordinata stereospecifica in fase omogenea era possibile anche in presenza di sem-

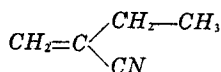
plici composti metallorganici in assenza di un composto di metallo di transizione. Eravamo così riusciti a polimerizzare la 2-vinilpiridina (^{1,2}) a polimeri cristallini aventi struttura isotattica, impiegando composti metallorganici o metallo-ammidici del magnesio e del berillio. Condizione essenziale per una tale polimerizzazione stereospecifica è l'assenza di basi di LEWIS contenenti eteroatomi con doppietti elettronici liberi (per es. azoto amminico o ossigeno etereo e carbonilico) in particolare se la basicità di queste è uguale o superiore a quella del monomero da polimerizzare. Tali basi di LEWIS si complessano infatti con i composti metallorganici usati come catalizzatori, impedendo od ostacolando con ciò la coordinazione del monomero stesso, presupposto per una polimerizzazione anionica coordinata (³).

Vogliamo illustrare nella presente pubblicazione come l'insegnamento tratto dalle polimerizzazioni stereospecifiche della 2-vinilpiridina sia stato applicato ai seguenti omologhi del nitrile acrilico:

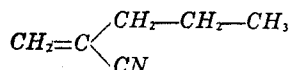
metacrilonitrile
(MAN)



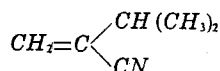
α -etilacrilonitrile
(EAN)



α -*n*-propilacrilonitrile
(NPAN)



α -isopropilacrilonitrile
(IPAN)



Polimeri atattici del MAN erano già noti in letteratura da molto tempo. Si conoscono sia polimeri ottenuti per via radicalica (⁴) sia altri ottenuti per via anionica. Questi ultimi sono stati preparati in presenza di composti di GRIGNARD (⁵), di trifenilmetil sodio (⁶), di sodio o potassio in ammoniaca liquida (^{11,12}) o di litio metallico (¹³). Tutti questi polimeri precedentemente noti sono amorfi, facilmente solubili nella maggior parte dei comuni sol-

venti e presentano temperatura di rammollimento non molto alta (~100 °C). Polimeri parzialmente stereoregolari del MAN risultano invece sinora descritti solo da SOBUE e coll. (^{1,2}).

Polimeri degli omologhi superiori non risultano invece descritti in letteratura né di struttura atattica amorfi, né stereoregolari cristallizzabili. Viene, anzi, affermato in letteratura (¹⁴) che «l'introduzione di un gruppo più grosso del metile nella posizione alfa del nitrile acrilico riduce la tendenza alla polimerizzazione o impedisce interamente la formazione di alti polimeri». Più recentemente MARVEL (¹⁵) ha preparato l' α -etilacrilonitrile e l' α -*n*-pentilacrilonitrile, arrivando alla conclusione che essi non sono polimerizzabili né con catalizzatori radicalici né con quelli di tipo ionico.

Nonostante i risultati negativi avuti da altri Autori, abbiamo intrapreso lo studio di queste polimerizzazioni e siamo riusciti ad ottenere con ottime rese alti polimeri cristallini aventi struttura stereoregolare di tutti e quattro i monomeri sopra elencati. Le osservazioni fatte in queste polimerizzazioni ci hanno anche permesso di trarre utili indicazioni sul meccanismo di polimerizzazione e sulle ragioni che possono aver portato a risultati negativi altri ricercatori che hanno lavorato in questo campo prima di noi.

Risultati.

METACRILONITRILE.

La polimerizzazione anionica coordinata del MAN è stata da noi studiata in presenza di composti metallorganici del litio, del berillio, del magnesio, dello zinco, del cadmio, dell'alluminio e del piombo. In base ai risultati ottenuti, detti catalizzatori possono essere suddivisi in due classi (tabella 1).

1) Composti metallorganici del magnesio e del berillio presentano una notevole stereospecificità nella polimerizzazione del MAN. Essi forniscono polimeri cristallini all'esame con i raggi X (fig. 1, curva 1), ed insolubili in tutti i solventi esaminati.

TABELLA 1

Polimerizzazione del metacrilonitrile in presenza di composti metallorganici di metalli dei gruppi IA, II, IIIA e IVA del sistema periodico.

Temperatura di polimerizzazione 70 °C; durata delle prove 6 ore; $[\eta]$ determinata a 30 °C in dimetilformammide; solvente toluene.

Composto metallorganico usato come catalizzatore (*)	Resa in poli-metacrilonitrile %	Esame ai raggi X	Solubilità nei comuni solventi organici	$[\eta]$ dl/g
Li <i>n</i> -C ₄ H ₉	31	debolmente cristall.	solubile in dimetilformammide	0,96
Be (C ₂ H ₅) ₂	76	} cristallino	} insolubile in tutti i comuni solventi	}
Mg (C ₂ H ₅) ₂	95			
Mg [C (CH ₃) ₃] ₂	19			
Mg (C ₆ H ₅) ₂	28			
Mg C ₆ H ₅ Br	5			
Zn (<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂	9,5	} non cristallizzabile	} solubile in dimetilformammide	} 1,53
Cd (C ₂ H ₅) ₂	75			
Al (C ₂ H ₅) ₃	9			
Pb (C ₂ H ₅) ₄	0			

(*) La quantità usata di composto metallorganico corrisponde all'incirca al 5% in peso del monomero.

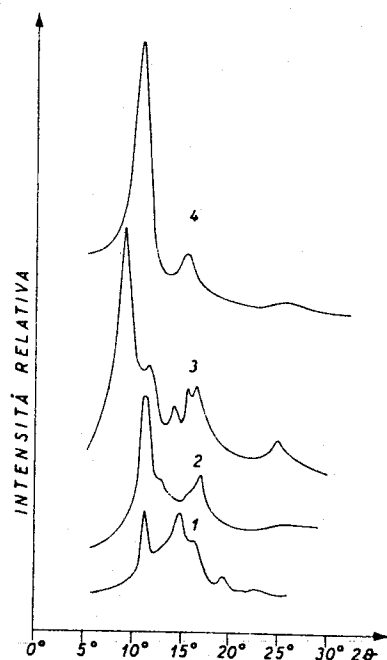


Fig. 1 - Spettri di diffrazione ai raggi X (registrazione G. M., radiazione CuK_{α}) di poli- α -alcilacrilonitrili cristallini, preparati con catalizzatori magnesio organici. Frazione insolubile in dimetilformammide bollente, ricotta a secco a $170^{\circ}C$. 1) poli- α -metilacrilonitrile; 2) poli- α -etilacrilonitrile; 3) poli- α -n-propilacrilonitrile; 4) poli- α -isopropilacrilonitrile.

I polimetacrilonitrili cristallini così ottenuti sono spesso accompagnati da una piccola frazione di polimero amorfo, solubile in dimetilformammide.

2) Composti metallorganici dello zinco, del cadmio e dell'alluminio presentano probabilmente una debole stereospecificità. Essi forniscono polimeri del MAN che risultano amorfi all'esame con i raggi X. Per quanto la loro stereospecificità sia insufficiente a permettere la formazione di polimeri cristallizzabili, essa è però sufficiente per renderli insolubili in quasi tutti i comuni solventi, la dimetilformammide e pochi altri esclusi.

I composti metallorganici del litio presentano una stereospecificità nella polimerizzazione del MAN intermedia tra le due classi sopra citate di catalizzatori. La stereospecificità non è sufficiente per fornire polimeri insolubili in dimetilformammide (tabella 1) ma è sufficiente per fare cristallizzare una parte delle catene del polimero. Si potrebbero perciò includere i composti metallorganici del litio nella prima classe dei catalizzatori più stereospecifici, in base anche ai risultati che essi forniscono con gli omologhi superiori della serie.

Se esaminiamo il comportamento dei catalizzatori più stereospecifici (composti metallorganici del magnesio e del berillio) in funzione della temperatura, notiamo (tabella 2):

- ogni qualvolta si ottiene del polimetacrilonitrile con questi catalizzatori esso è cristallizzabile;
- l'attività catalitica aumenta fortemente con l'aumentare della temperatura di polimerizzazione;
- i gruppi legati nel composto metallorganico non influenzano sensibilmente la stereospecificità, ma in misura notevole l'attività catalitica; la presenza di gruppi alifatici lineari eleva maggiormente l'attività catalitica di quanto non lo

facciano quelli aromatici, mentre la loro sostituzione parziale con alogeno riduce fortemente l'attività.

TABELLA 2

Influenza della temperatura nella polimerizzazione anionica stereospecifica del metacrilonitrile (*). Durata delle prove 6 ore; solvente toluene.

Composto metallorganico usato come catalizzatore	Temp. °C	Resa in poli-metacrilonitrile %	Esame ai raggi X
Be (C_2H_5) ₂	25	46	cristallino
Be (C_2H_5) ₂	70	76	cristallino
Mg (C_2H_5) ₂	15	34	cristallino
Mg (C_2H_5) ₂	40	45	cristallino
Mg (C_2H_5) ₂	70	95	cristallino
Mg (C_6H_5) ₂	20	2,5	cristallino
Mg (C_2H_5) ₂	70	28	cristallino
Mg (C_2H_5) ₂	100	45	cristallino
MgC ₂ H ₅ Br	— 78	0	cristallino
MgC ₂ H ₅ Br	70	5	—
MgC ₂ H ₅ Br	100	6,5	cristallino

(*) La quantità di composto metallorganico corrisponde all'incirca al 5% in peso del monomero.

Vedremo in seguito che queste constatazioni non sempre valgono per gli omologhi superiori della serie.

α -ETILACRILONITRILE.

L'EAN ha, nella polimerizzazione anionica in presenza di composti metallorganici del magnesio, un comportamento intermedio tra quello del MAN e quello degli omologhi superiori, fornendo polimeri cristallizzabili (tabella 3). Come nel caso del MAN, i polimeri grezzi dell'EAN sono costituiti da una frazione di polimero cristallino, insolubile in tutti i solventi esaminati ma fusibile, e da una frazione minore di polimero amorfo, solubile solo in alcuni solventi (vedi parte sperimentale). Il grado di cristallinità della prima frazione (fig. 1, curva 2) è tuttavia molto più elevato di quello del polimetacrilonitrile cristallino e si avvicina a quello dei più cristallini polimeri degli omologhi superiori.

A differenza di quanto si riscontra per il MAN, l'attività catalitica nella polimerizzazione dell'EAN non risente molto della diversità dei gruppi legati

TABELLA 3

Polimerizzazione anionica stereospecifica dell' α -etilacrilonitrile in presenza di composti magnesio organici. Moli monomero/moli composto magnesio organico \approx 20; durata delle prove 6 ore; solvente toluene.

Composto metallorganico usato come catalizzatore	Temp. °C	Resa in polimero %	Esame ai raggi X	Frazione insolubile in acetofenone a $100^{\circ}C$, % del polimero totale (*)
Mg (C_2H_5) ₂	15	79	cristallino	97
Mg (C_2H_5) ₂	45	77	cristallino	30
Mg (C_2H_5) ₂	75	68	cristallino	48
Mg (C_6H_5) ₂	45	79	cristallino	86

(*) La frazione insolubile in acetofenone a $100^{\circ}C$ costituisce la parte ad alto grado di cristallinità del polimero.

TABELLA 4

Polimerizzazione anionica stereospecifica dell' α -n-propilacrilonitrile in presenza di composti metallorganici.

Moli monomero/moli composto metallorganico ≈ 30 ; durata delle prove 6 ore; aggiunta del monomero alla soluzione del catalizzatore durante le prime 2 ore; solvente toluene.

Composto metallorganico usato come catalizzatore	Temp. °C	Resa in polimero %	Esame ai raggi X
Li n -C ₃ H ₇	40	49	crystallo
Be (C ₂ H ₅) ₂	8	89	crystallo
Be (C ₂ H ₅) ₂	40	90	crystallo
Be (C ₂ H ₅) ₂	80	48	crystallo
Mg (C ₂ H ₅) ₂	40	86	crystallo
Mg (C ₂ H ₅) ₂	40	68	crystallo
MgC ₂ H ₅ Br	40	48	crystallo
Al (C ₂ H ₅) ₃	40	0	—

al magnesio. La frazione in peso del polimero cristallino aumenta però sensibilmente con il diminuire della temperatura di polimerizzazione.

α -n-PROPILACRILONITRILE ED α -i-PROPILACRILONITRILE.

Questi due monomeri hanno un comportamento nella polimerizzazione anionica coordinata che li distingue alquanto dagli omologhi inferiori, ed in particolare dal MAN. Infatti, esclusivamente composti metallorganici del tipo 1 (come sopra definito) cioè quelli del magnesio, del berillio e del litio polimerizzano questi due monomeri ad alti polimeri stereoregolari e cristallizzabili. Composti di altri metalli (per es. zinco dialchili, cadmio dialchili o alluminio trialchili) non sono in grado di polimerizzarli (tabelle 4 e 5).

Un'altra differenza rispetto ai due omologhi inferiori è quella che le polimerizzazioni del NPAN e dell'IPAN procedono con stereospecificità molto elevata. Infatti, in questi due casi non è possibile estrarre dai polimeri grezzi frazioni amorfe, ma tutto il polimero è cristallino, insolubile ma fusibile. Inoltre, i polimeri grezzi dei due monomeri, dopo adatta ricottura, presentano un grado di cristallinità molto elevato (fig. 1, curve 3 e 4). L'attività catalitica e la stereospecificità per questi due

TABELLA 5

Polimerizzazione anionica stereospecifica dell' α -i-propilacrilonitrile in presenza di vari composti metallorganici.

Moli monomero/moli composto metallorganico ≈ 30 ; temp. di polimerizzazione 45 °C; durata delle prove 6 ore; aggiunta del monomero alla soluzione del catalizzatore durante la prima ora; solvente toluene.

Composto metallorganico usato come catalizzatore	Resa in polimero %	Esame ai raggi X
Li n -C ₃ H ₇	42	crystallo
Be (C ₂ H ₅) ₂	41	crystallo
Mg (C ₂ H ₅) ₂	54	crystallo
Mg (C ₂ H ₅) ₂	56	crystallo
MgC ₂ H ₅ Br	74	crystallo
Zn (n-C ₃ H ₇) ₂	0	—
Cd (C ₂ H ₅) ₂	0	—

TABELLA 6

Influenza della temperatura nella polimerizzazione anionica stereospecifica dell' α -i-propilacrilonitrile in presenza di composti magnesio-organici.

Moli monomero/moli composto magnesio organico ≈ 30 ; durata della prova 6 ore; aggiunta del monomero alla soluzione del catalizzatore durante la prima ora; solvente toluene.

Composto metallorganico usato come catalizzatore	Temp. °C	Resa in polimero %	Esame ai raggi X
Mg (C ₂ H ₅) ₂	0	72	crystallo
Mg (C ₂ H ₅) ₂	45	56	crystallo
Mg (C ₂ H ₅) ₂	75	0	—
MgC ₂ H ₅ Br	-78	0	—
MgC ₂ H ₅ Br	0	84	crystallo
MgC ₂ H ₅ Br	15	90	crystallo
MgC ₂ H ₅ Br	45	74	crystallo
MgC ₂ H ₅ Br	75	0	—

monomeri non dipendono sensibilmente dai gruppi legati al magnesio. Per quanto riguarda il massimo di attività catalitica in funzione della temperatura si ha per l'IPAN un abbassamento rispetto al MAN: mentre per quest'ultimo il massimo di attività catalitica si trova a temperature piuttosto alte (100 °C o superiore), l'IPAN mostra anche un massimo, ma a temperatura notevolmente inferiore, e precisamente a 0-15 °C. A 75 °C, viceversa, l'attività catalitica per quest'ultimo monomero è praticamente del tutto scomparsa (tabella 6).

TEMPERATURA DI FUSIONE E DENSITÀ.

Le temperature di fusione dei polimeri cristallini della serie degli α -alchilacrilonitrili sono confrontate nella tabella 7 con quelle delle corrispondenti poli- α -olefine isotattiche.

Si nota un andamento analogo nelle due serie di polimeri, ma le temperature di fusione dei polimeri nitrilici sono di circa 70-120 °C superiori. La temperatura di fusione più alta del poli-NPAN, rispetto a quella del poli-EAN può essere almeno parzialmente attribuita al più elevato grado di cristallinità del primo rispetto al secondo.

La densità dei polimeri non segue, invece, un andamento analogo a quello delle poli- α -olefine isotattiche, poichè essa viene influenzata essenzialmente dalla composizione chimica delle unità monomeriche:

$$\text{Polimetacrilonitrile: } d_4^{25} = 1,134$$

$$\text{Poli-}\alpha\text{-etilacrilonitrile: } d_4^{25} = 1,070$$

$$\text{Poli-}\alpha\text{-n-propilacrilonitrile: } d_4^{25} = 1,021$$

$$\text{Poli-}\alpha\text{-isopropilacrilonitrile: } d_4^{25} = 1,020$$

Natura coordinata della reazione di polimerizzazione.

In base agli spettri di diffrazione ai raggi X (fig. 1) risulta che i polimeri stereoregolari e cristallizzabili della serie omologa dei monomeri nitrilici da noi ottenuti con catalizzatori Mg-organici presentano, a parità di trattamento termico (in

TABELLA 7

Temperature di fusione dei poli- α -alchilacrilonitrili cristallini e delle corrispondenti poli- α -olefine isotattiche.

Polimero nitrilico	Temp. massima di fusione (*) °C	Poli- α -olefina isotattica	Temp. di fusione °C
$\left(\text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{CN}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{---} \right)_n$	~ 250	$\left(\text{---CH}_2\text{---CH---} \right)_n$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	174
$\left(\text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{CN}}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}\text{---} \right)_n$	~ 200	$\left(\text{---CH}_2\text{---CH---} \right)_n$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5$	128
$\left(\text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{CN}}{\underset{\text{C}_3\text{H}_7}{\text{C}}}\text{---} \right)_n$	~ 210	$\left(\text{---CH}_2\text{---CH---} \right)_n$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}_3\text{H}_7$	80
$\left(\text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{CN}}{\underset{\text{CH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{---}} \right)_n$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	~ 310	$\left(\text{---CH}_2\text{---CH---} \right)_n$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}$ $\quad \quad \quad / \quad \backslash$ $\quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$	245

(*) Determinata con microscopio polarizzatore.

solventi rigonfianti), un notevole grado di cristallinità, che aumenta con l'aumentare della grandezza del gruppo laterale, anche se esso è lineare. Fa eccezione il primo termine della serie, il nitrile acrilico, i cui polimeri ottenibili con gli stessi catalizzatori con basse conversioni risultano amorfi o molto poco cristallini.

Un aumento del grado di cristallinità passando da polimeri con sostituenti lineare ad omologhi aventi sostituenti ramificati è già stato osservato per altre serie omologhe di polimeri, come per es. per le poli- α -olefine isotattiche (⁶) ed i poli-acrilati (⁷). L'aumentare del grado di cristallinità con l'aumentare della lunghezza di un sostituito lineare sembra invece sinora peculiare di questi polimeri nitrilici.

L'importanza dell'ingombro nella coordinazione tra monomero e catalizzatore è dimostrata anche dalla natura dei metalli, i cui composti possono promuovere la polimerizzazione stereospecifica dei monomeri nitrilici. Notiamo infatti, che solo composti metallorganici del magnesio, del berillio e del litio sono in grado di promuovere detta polimerizzazione, vale a dire metalli mono- o bivalenti molto elettropositivi aventi un piccolo raggio ionico (< 0,66 Å nella scala di PAULING). Ricordiamo a questo proposito che anche nella polimerizzazione stereospecifica anionica in fase omogenea della 2-vinilpiridina (^{7,8}) si ha stereospecificità solo in presenza di composti metallorganici del magnesio o del berillio.

La cristallinità nei polimeri qui descritti degli α -alchil acrilonitrili è accompagnata da insolubilità in tutti i comuni solventi esaminati. Invece i polimetacrilonitrili ottenuti per via radicalica (⁹) ri-

sultano atattici e solubili in quasi tutti i comuni solventi. L'insolubilità dei polimeri qui descritti è quindi dovuta più alla loro stereoregolarità, che ne causa la cristallinità, che non alla loro natura chimica. La sostanziale insolubilità dei polimeri commerciali del nitrile acrilico, alla quale corrisponde un grado di cristallinità molto basso, è apparentemente in contrasto con questa constatazione. Essa viene generalmente spiegata con l'esistenza di forze di associazione tra i gruppi nitrilici di catene rese parallele. In base ai risultati della presente ricerca riteniamo, tuttavia, che la sostanziale insolubilità del poli-acrilonitrile sia da ricercarsi, per lo meno in buona parte, in un notevole grado di stereoregolarità delle sue catene polimeriche, anche se esso non dà luogo ad una buona cristallinità osservabile ai raggi X, che richiede una notevole lunghezza dei tratti stereoregolari.

Come avevamo già osservato nel caso della 2-vinilpiridina, anche nelle polimerizzazioni dei monomeri nitrilici in presenza di composti metallorganici (in particolare del magnesio) la coordinazione tra monomero e catalizzatore è chiaramente indicata dall'apparire di una intensa colorazione e dalla contemporanea dissoluzione del composto metallorganico. Quando si aggiunge il monomero alla sospensione di un composto magnesio organico (generalmente insolubile) in toluene, il liquido assume presto un intenso colore (rosso o verde a seconda del particolare composto magnesio organico e del monomero). Man mano che il composto metallorganico va in soluzione per complessazione con il monomero, l'intensità di colorazione aumenta. Contemporaneamente inizia la formazione del polimero. Se non si ha colorazione non si osserva nemmeno la formazione del polimero. Una colorazione intensa rossa è generalmente indizio di elevata conversione in polimero e di alta stereospecificità, mentre una intensa colorazione verde indica generalmente o conversione bassa oppure minore stereospecificità.

Se si aggiunge durante la polimerizzazione una piccola quantità di metanolo, la colorazione scompare immediatamente e la polimerizzazione si arresta. Complessazione, rilevabile dalla colorazione, e polimerizzazione sono quindi intimamente collegate.

Queste osservazioni sono un valido sostegno per l'ipotesi che la polimerizzazione stereospecifica dei monomeri nitrilici si inizi in fase omogenea e che essa sia del tipo a coordinazione, cioè preceduta da una complessazione del catalizzatore contenente un metallo elettrofilo con il gruppo funzionale nitrilico nucleofilo del monomero attraverso un legame dativo. Ricordiamo a questo riguardo che recentemente è stato isolato (¹⁰) un complesso 1:1 cristallino tra piridina e zinco dimetile.

Nel caso del nitrile acrilico, il quale fornisce con composti magnesio organici in analoghe condizioni solo polimeri amorfi con bassa conversione, si osserva solo una debole colorazione gialla.

Intense colorazioni in complessi sono state frequentemente riportate in letteratura; esse vengono generalmente associate alla formazione di composti di coordinazione e spiegate con la forte deformazione della nuvola elettronica nei gruppi coordinati (¹¹).

Un'ulteriore conferma del carattere coordinato di

queste polimerizzazioni è data dall'influenza esercitata da piccole quantità di basi di LEWIS, la cui tendenza a complessarsi è nota. Se si effettuano per es. le prove di polimerizzazione del MAN in presenza di bromuro di fenil magnesio, usando etere anidro come solvente, non si ha alcuna colorazione all'aggiunta del monomero e quest'ultimo non polimerizza. Se si opera in toluene anidro con un catalizzatore composto da una mole di bromuro di fenil magnesio e da due moli di etere etilico, si ha solo un debole accenno di colorazione verde quando si aggiunge il monomero ma non si ottiene alcun polimero. Operando invece in completa assenza di etere si ha coordinazione del monomero e polimerizzazione.

Analoghe osservazioni erano già state da noi fatte (^{7,8}) nella polimerizzazione anionica coordinata in fase omogenea della 2-vinilpiridina in presenza di composti magnesio organici e da altri Autori in quella del *terz*-butilacrilato (²⁰).

Il fatto che nel caso dei monomeri nitrilici già l'aggiunta di quantità stechiometriche di una debole base di LEWIS, come l'etere, impedisce completamente la coordinazione del monomero al catalizzatore e fa scomparire praticamente ogni attività catalitica è una conseguenza della basicità molto bassa dell'azoto dei monomeri nitrilici. I monomeri nitrilici risultano pertanto ancora più sensibili della vinilpiridina e degli acrilati alla presenza di basi di LEWIS; e ciò può anche spiegare perchè altri Autori non siano riusciti a polimerizzare gli omologhi superiori del nitrile acrilico.

Quando si effettuano le polimerizzazioni dei monomeri nitrilici con catalizzatori complessati con etere, il catalizzatore viene già completamente disciolto nel toluene usato come mezzo diluente, prima che si aggiunga il monomero. Se la polimerizzazione non ha luogo in questo caso, ciò è dovuto al fatto che, per avere polimerizzazione, non è sufficiente che il catalizzatore possa agire in fase omogenea ma che è necessario che sia in grado di coordinarsi con il monomero.

Viceversa, anche nel caso che si operi in *n*-eptano come solvente e in assenza di un complessante, non si ha polimerizzazione perchè un eventuale complesso tra monomero e bromuro di fenil magnesio, che dovrebbe formarsi, non sarebbe solubile in *n*-eptano a causa della sua struttura ionica. In questo caso manca l'altro presupposto della polimerizzazione, cioè l'omogeneità della fase in cui si inizia la reazione.

Non ci è stato sinora possibile determinare il tipo di stereoregolarità che caratterizza i polimeri cristallini del metacrilonitrile e dei suoi omologhi superiori a causa dell'insolubilità nei solventi e delle alte temperature di fusione di questi polimeri, che impediscono la preparazione di fibre ben orientate, adatte per un esame ai raggi X. Stiamo esaminando il problema con diversi metodi e ci ripromettiamo di comunicare i risultati prossimamente.

Sarebbe molto interessante poter stabilire se essa sia del tipo sindiotattico, come il poli(acrilonitrile) convenzionale (^{21,22}), od isotattico (^{22,23}), oppure se il loro ordine strutturale sia di un tipo più complesso, come viene postulato da SOBUE e coll. (^{1,2}) per il caso dei polimeri cristallini del MAN ottenuti con litio alchile come catalizzatore.

PARTE SPERIMENTALE

Materiali impiegati.

METACRILONITRILE.

Il prodotto della ditta «Fluka» viene seccato su cloruro di calcio e rettificato in una colonna TODD; p.eb. 56 °C; n_D^{20} 1,4001 - 1,4002.

α -ETILACRILONITRILE.

Preparato secondo il metodo di MARVEL e coll. (^{24,25}) attraverso gli stadi dell' α -etilacroleina e dell' α -etilacroleinossima. P.eb. 40 °C/62 torr; n_D^{20} 1,4114.

α -*n*-PROPILACRILONITRILE.

Non risulta descritto nella letteratura; è stato preparato analogamente all' α -etilacrilonitrile.

In un pallone vengono scaldati per 24 ore a 70 °C con buona agitazione 1142 g *n*-valeroaldeide, 1300 g cloridrato di dimetilammina e 1200 g formalina al 40%. Si separa il prodotto di reazione per distillazione in corrente di vapore. Si separa l'acqua, si secca con solfato di magnesio e si rettifica in colonna. Resa 720 g (56%) di α -*n*-propilacroleina (p.eb. 117 °C/750 torr; n_D^{20} 1,4285).

In pallone munito di refrigerante a ricadere, imbuto gocciolatore e agitatore si pongono l' α -*n*-propilacroleina ed una soluzione acquosa concentrata contenente 563 g di cloridrato di idrossilammina. Attraverso l'imbuto gocciolatore si aggiunge rapidamente alla soluzione bene agitata una soluzione concentrata acquosa di 429 g di Na_2CO_3 . Si attende il doppio del tempo necessario perchè la miscela si sia scaldata a 35 °C. L'ossima formata viene separata e lavata con acqua. Si aggiunge poco idrochinone e si distilla a pressione ridotta. Si ottengono 546 g (resa 66%) di ossima; p.eb. 44 °C/0,4 torr; p.f. 15 °C; n_D^{20} 1,4790.

L' α -*n*-propilacroleinossima viene scaldata con 521 cm³ di anidride acetica e poco *p*-fenilfenolo. Si neutralizza quindi con una soluzione acquosa di 700 g di Na_2CO_3 .

Si distilla in corrente di vapore, si separa la fase organica e si distilla a pressione ridotta in presenza di poco K_2CO_3 . La frazione bollente a 66 °C/70 torr viene distillata una seconda volta su K_2CO_3 .

Resa 190 g (41,5%) α -*n*-propilacrilonitrile; p.eb. 135 °C; n_D^{20} 1,4185; d_4^{20} 0,782; *N* trov. 14,97%; *N* calc. 14,72%.

α -*i*-PROPILACRILONITRILE.

Preparato da *isovaleroaldeide* secondo il metodo descritto da MARVEL (^{24,25}) attraverso l' α -*isopropilacroleina* e la sua ossima. P.eb. 110-111 °C; n_D^{20} 1,4266.

BROMURO DI FENIL MAGNESIO.

Ottenuto da soluzione eterea di C_6H_5MgBr per rimozione dell'etere a 150 °C/0,1 torr (12-15 ore).

MAGNESIO DIETILE, MAGNESIO DIFENILE E MAGNESIO DI-*t*-BUTILE.

Ottenuti dai corrispondenti composti di GRIGNARD per trattamento con diossano (²⁶).

BERILLIO DIETILE.

Per reazione del composto di GRIGNARD con bicloruro di berillio (²⁷).

LITIO BUTILE.

In soluzione pentanica da cloruro di butile (²⁸).

Prove di polimerizzazione.

Le prove sono state effettuate sotto azoto secco in palloncini muniti di agitatore, imbuto gocciolatore e refrigerante a ricadere. Alla sospensione agitata del

composto metallorganico in toluene alla temperatura di polimerizzazione è stato aggiunto (generalmente in 15^a circa) attraverso l'imbutto separatore il monomero. Ogni prova: 10 g monomero e 100 cm³ toluene.

Si interrompe dopo 6 ore per aggiunta di metanolo contenente una piccola quantità di HCl concentrato. Il polimero precipitato con eccesso di metanolo, filtrato e lavato prima con metanolo caldo contenente HCl e poi con metanolo puro, è stato seccato sotto vuoto su bagno maria.

I polimeri grezzi non trattati con HCl oppure quelli purificati ma scaldati a temperatura > 120°C hanno generalmente colorazione gialla o arancione, che può essere facilmente eliminata sospendendo il polimero in metanolo, acido per HCl.

Frazionamento dei polimeri e solubilità delle frazioni.

POLIMETACRILONITRILE.

A seconda del catalizzatore usato, si sono ottenuti due tipi di polimetacrilonitrili. Il tipo 1, ottenuto in particolare in presenza di composti magnesio organici, è cristallino all'esame con i raggi X (fig. 1).

Un tipico campione purificato presenta: *N* trov. 20,3% (*N* calc. 20,88%); ceneri: 0,07%. Esso è insolubile in tutti i comuni solventi esaminati, anche alla loro temperatura di ebollizione (per es. *n*-ottano, cicloesano, toluene, cloruro di metilene, *o*-diclorobenzene, *n*-butanolo, glicol etilenico, metiletilchetone, metil-*n*-esilchetone, diisopropilietere, tetraidrofurano, diossano, anisolo, etilenglicol dimetiletere, acetato di etile, dibutilftalato, solfuro di carbonio, chinolina, metacrilonitrile). Alcuni altri solventi rigonfiano ma non disciolgono (anche a 150°C) il polimero (per es. acetofenone, benzonitrile, dimetilformammide, succinodinitrile, nitrobenzene). Le piccole quantità (~10%) di polimero amorfo contenuto nel polimero grezzo vengono disciolte da questi ultimi solventi (vedi sopra).

Il tipo 2 di polimetacrilonitrile, viene ottenuto come unico prodotto di polimerizzazione con alcuni altri composti metallorganici (per es. dello zinco e dell'alluminio); esso accompagna anche come piccola frazione i polimetacrilonitrili cristallini di tipo 1, dai quali è separabile per estrazione con dimetilformammide. Il polimetacrilonitrile di tipo 2 risulta amorfo all'esame con i raggi X. Si distingue però nettamente dai corrispondenti polimeri della letteratura⁽¹⁰⁾ per una minore solubilità nei solventi e per una molto più elevata temperatura di rammollimento, dovute con ogni probabilità ad una parziale stereoregolarità.

Infatti, i polimetacrilonitrili della letteratura sono solubili in quasi tutti i comuni solventi (per es. cloruro di metilene, benzonitrile, acetone, cicloesano, toluene, metiletilchetone). I polimetacrilonitrili amorfi di tipo 2 sono invece completamente insolubili in detti solventi ed in numerosi altri. Essi si sciolgono però in dimetilformammide. La loro temperatura di rammollimento è di 180-200°C di fronte ad un valore di 100-130°C per i suddetti polimeri della letteratura.

POLI- α -ETILACRILONITRILE.

I poli- α -etilacrilonitrili ottenuti con composti Mg organici sono separabili con acetofenone a 100°C in due frazioni. Quella insolubile (frazione maggiore) risulta cristallina ai raggi X (fig. 1). Essa è insolubile in tutti i comuni solventi da noi esaminati, anche alla loro temperatura di ebollizione (per es. *n*-ottano, cicloesano, toluene, tetracloruro di carbonio, *n*-butanolo, metiletilchetone, etere diisopropilico, diossano, tetraidrofurano, acetato d'etile, solfuro di carbonio, metacrilonitrile, etilenglicol dimetiletere).

Nei seguenti solventi si ha un rigonfiamento senza che il polimero si scioglia: cloruro di metilene, *o*-dicloro-

benzene, benzonitrile, nitrobenzene, dimetilformammide, succinodinitrile, piridina, acetofenone.

Analisi elementare di un tipico campione: *N* trov. 17,0%; *N* calc. 17,28%; ceneri 0,05%.

La frazione di polimero solubile in acetofenone risulta amorfa ai raggi X. Essa è anche solubile in tutti i solventi sopra citati come rigonfiamenti del polimero cristallino.

POLI- α -*n*-PROFILACRILONITRILE E POLI- α -*i*-PROFILACRILONITRILE.

Da questi due polimeri non è stato possibile separare una frazione amorfa. Tutto il polimero è completamente insolubile nei comuni solventi sopra citati, anche a 150°C. Tutti e due i polimeri grezzi sono altamente cristallini ai raggi X (fig. 1).

Poli- α -*n*-profilacrilonitrile: *N* trov. 14,5% (*N* calc. 14,74%), ceneri 0,04%; poli- α -*i*-profilacrilonitrile: *N* trov. 14,4%, ceneri 0,10%.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Centro Chimica delle Macromolecole del C.N.R. Sez. I; Istituto ricerche di base «G. Donegani» della Soc. Montecatini, Milano.

Giulio NATTA, Gino DALL'ASTA

BIBLIOGRAFIA

- (1) H. SOBUE, T. URYU, K. MATSUZAKI, Y. TABATA, *J. Polymer Sci. - Letters B1*, 409 (1963).
- (2) H. SOBUE, T. URYU, K. MATSUZAKI, Y. TABATA, *J. Polymer Sci. A2*, 3333 (1964).
- (3) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. DALL'ASTA, *Brev. Ital.* n. 643.282 (Soc. Montecatini), dep. il 14.XII.1960.
- (4) G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, *Brev. Ital.* n. 648.564 (Soc. Montecatini), dep. il 7.III.1961.
- (5) G. NATTA, *Accad. Naz. Lincei, Memorie* [8] 4, 61 (1955).
- (6) G. NATTA, G. DALL'ASTA, *Brev. Ital.* n. 570.434 (Soc. Montecatini), dep. il 4.X.1956.
- (7) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. DALL'ASTA, P. LONGI, *Makromol. Chem.* 37, 160 (1960).
- (8) G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, G. DALL'ASTA, F. BERNARDINI, *J. Polymer Sci.* 51, 487 (1961).
- (9) G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, S. CECICA, *Angew. Chem.* 71, 205 (1959).
- (10) W. KERN, H. FERNOW, *J. prakt. Chemie* 160, 281 (1942).
- (11) R. G. BEAMAN, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3115 (1948).
- (12) C. G. OVERBERGER, H. YUKI, N. URAKAWA, *J. Polymer Sci.* 45, 127 (1960).
- (13) C. G. OVERBERGER, E. M. PEARCE, N. MAYER, *J. Polymer Sci.* 31, 217 (1958); *ibid.* 34, 109 (1959).
- (14) C. E. SCHILDRECHT: «Vinyl and Related Polymers». Wiley, New York 1952, p. 310.
- (15) C. S. MARVEL, R. T. STIEHL, W. K. TAFTE, B. G. LABBE, *Ind. Eng. Chem.* 46, 804 (1954).
- (16) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, U. GIANNINI, *Rend. Accad. Naz. Lincei* [8] 19, 397 (1955).
- (17) B. S. GARRETT, W. E. GOODE, S. GRATCH, J. F. KINCAID, C. L. LEVESQUE, A. SPELL, J. D. STROUPE, W. H. WATANABE, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 1007 (1959).
- (18) C. R. MCCOY, A. L. ALLRED, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 912 (1962).
- (19) vedi per es. K. FAJANS, *Naturwissenschaften* 11, 165 (1923).
- (20) M. L. MILLER, C. E. RAUHUT, *J. Polymer Sci.* 38, 63 (1959).
- (21) G. NATTA, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, *Rend. Accad. Naz. Lincei* [8] 25, 3 (1958).
- (22) R. STEFANI, M. CHEVRETON, M. GARNIER, C. EYRAUD, *Comp. Rend.* 251, 2174 (1960).
- (23) V. F. HOLLAND, S. B. MITCHELL, W. L. HUNTER, P. H. LINDENMEYER, *J. Polymer Sci.* 62, 145 (1962).
- (24) C. S. MARVEL, R. L. MYERS, J. H. SAUNDERS, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1964 (1948).
- (25) C. S. MARVEL, W. R. MILLER, L. C. CHOU, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 5408 (1950).
- (26) M. KHARASCH, O. REINMUTH: «Grignard Reactions of Non-Metallic Substances». Prentice-Hall, New York 1954, p. 1177.
- (27) J. GOUBEAU, B. RODEWALD, *Z. anorg. Chem.* 258, 162 (1949).
- (28) T. D. FERRINE, H. RAPOPORT, *Anal. Chem.* 20, 635 (1948).

Ricevuto il 16 settembre 1964.