

221

G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI

Sintesi e struttura di alcuni poliidrocarburi cristallini contenenti atomi di carbonio asimmetrici nella catena principale (*)

La produzione di polimeri isotattici di monomeri contenenti un gruppo vinilico può essere compiuta in condizioni assai diverse.

Le poli- α -olefine isotattiche possono essere ottenute con catalizzatori del tipo di quelli preparati da ZIEGLER per la polimerizzazione dell'etilene a bassa temperatura e pressione. Polipropilene isotattico a basso peso molecolare è stato isolato fra i prodotti di polimerizzazione del propilene con catalizzatori a base di ossidi metallici.

Limitatamente al caso dei vinileteri è possibile ottenere polimeri isotattici con catalizzatori a base di fluoruro di boro.

Per quanto riguarda il comportamento chimico dei polimeri isotattici, sono state esaminate la depolimerizzazione, l'isomerizzazione, la clorurazione e l'ossidazione.

I polimeri isotattici a peso molecolare elevato mantengono la loro caratteristica regolarità di struttura anche per prolungati trattamenti a caldo con energici catalizzatori di isomerizzazione quali gli alogenuri di alluminio.

Una depolimerizzazione notevolmente rapida dei polimeri isotattici si ha nelle reazioni che avvengono con meccanismo radicalico (ossidazione con ossigeno in presenza di perossidi, clorurazione con cloro elementare ecc.), mentre assai più lenta è la depolimerizzazione termica o in presenza di catalizzatori di tipo ionico.

La clorurazione dei polimeri isotattici porta ad una diminuzione graduale della loro cristallinità che scompare completamente nel caso dei polipropileni e polibutileni per un contenuto in cloro superiore al 30%.

Nel corso delle ricerche sulla polimerizzazione delle α -olefine, effettuate nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano, sono stati preparati ed identificati dei polimeri cristallini di numerose α -olefine alifatiche (propilene, α -butene, α -pentene ecc.) e dello stirolo.

Come è stato descritto in recenti comunicazioni (1) (2) (3) è stato possibile stabilire, in base all'esame roentgenografico e degli spettri I.R., che le catene principali di tali macromolecole, provenienti da monomeri del tipo $CH_2=CH-R$ presentano una struttura lineare regolare, dovuta ad un concatenamento testa-coda di unità monomeriche, i cui atomi di carbonio asimmetrici presentano la stessa configurazione sterica.

Per le catene di questo tipo, tenuto conto della loro eccezionale regolarità, è stata proposta la denominazione di catene « isotattiche » (1).

Per tutti i polimeri cristallini isotattici da noi preparati, per i quali è stato possibile determinare la struttura, è risultato che la macromolecola assume nei cristalli una struttura spiralforme (fig. 1) la cui proiezione, su di un piano normale al suo asse, presenta una simmetria ternaria (4).

Nella conferenza (5) presentata al Simposio di Chimica Macromolecolare viene discussa in modo più dettagliato la relazione tra le proprietà fisiche e meccaniche e la configurazione della catena degli alti polimeri, in particolare per ciò che concerne le loro applicazioni pratiche come materie plastiche o elastomeri.

Ci limitiamo qui a trattare ciò che può interessare maggiormente il chimico organico, e desideriamo in particolare presentare alcune considerazioni sulle caratteristiche di simmetria della catena paraffinica dei polimeri isotattici.

(*) Comunicazione presentata al XIV Congresso Internazionale di Chimica Pura e Applicata di Zurigo (22 luglio 1955).

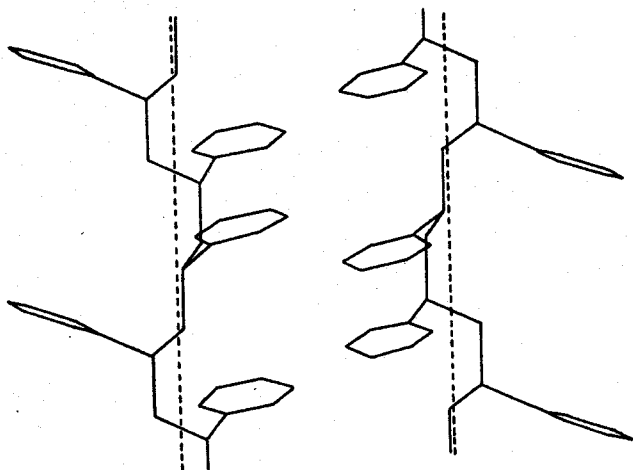


Fig. 1 - Proiezione di una coppia di catene vicine contenute nel cristallo di polistirolo isotattico, su un piano parallelo all'asse *c*.

Configurazione della catena isotattica.

Come è stato comunicato in lavori precedenti, la catena dei polimeri isotattici finora esaminati, allo stato solido, presenta un periodo di identità di 6,5-6,6 Å lungo l'asse della catena, corrispondente a 3 unità monomeriche. Percorrendo la catena lungo la spirale, tutte le unità monomeriche risultano strutturalmente equivalenti, ciascuna unità essendo spostata, rispetto alla precedente, in ragione di un angolo di 120° e di una lunghezza di circa 2,2 Å, misurata lungo l'asse della catena. Possono presentarsi due tipi di spirali, una destra e una sinistra, e per ciascuno di essi i legami che uniscono la catena principale con le catene laterali possono trovarsi tutti inclinati verso l'estremità che contiene un determinato gruppo terminale o verso l'estremità opposta. Si possono avere, di conseguenza, quattro differenti configurazioni della molecola a forma di spirale, che risultano essere, a due a due, l'immagine speculare l'una dell'altra. Tuttavia questi differenti tipi si riducono a due, se si fa astrazione dalle differenze dei gruppi terminali, o se si considera una catena di lunghezza infinita.

Se si suppone arbitrariamente di distendere una di tali catene in un piano, tutti gli atomi di idrogeno legati agli atomi di carbonio asimmetrici si trovano, da una parte (ad es. al di sotto) di tale piano e tutti i radicali *R* vengono a trovarsi dall'altra parte (cioè al di sopra) del piano stesso (fig. 2).

Può risultare interessante confrontare la catena dei polimeri isotattici con quella delle proteine cristalline, le cui molecole pure assumono una forma di spirale e contengono atomi di carbonio asimmetrici.

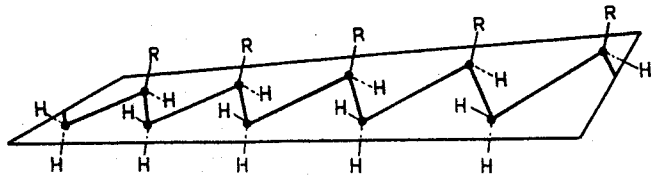


Fig. 2 - Rappresentazione schematica della catena di un polimero isotattico, supposta distesa in un piano.

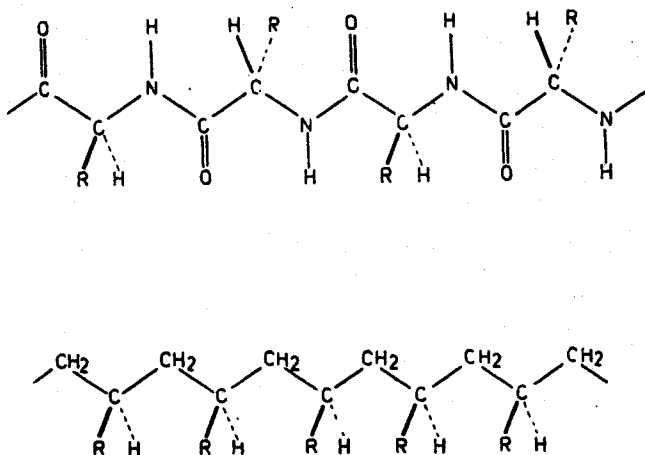


Fig. 3 - Confronto di una catena di polimero isotattico con una catena di proteina cristallizzabile, entrambe supposte distese su di un piano.

Nel caso delle proteine il monomero ha già un atomo di carbonio asimmetrico legato a dei gruppi aventi natura diversa: *NH*, *H*, *R*, *CO* (fig. 3).

Nel caso delle poli-alfa-olefine il monomero non contiene atomi di carbonio asimmetrici, ma l'unità monomerica ne può contenere solo se fa parte della catena di un polimero che non è isotattico o di un polimero isotattico di lunghezza finita. E' in effetti facile constatare che la asimmetria dell'atomo di carbonio terziario di ciascuna unità monomerica è in relazione con la differente lunghezza delle due porzioni di catena legate all'atomo di carbonio terziario considerato. Una catena isotattica di una poli-alfa-olefina di lunghezza infinita, distesa su un piano, non contiene atomi di carbonio asimmetrici.

Nella fig. 4 sono confrontate due molecole non sovrapponibili, enantiomorfe, l'una essendo l'immagine speculare dell'altra, di un polimero isotattico (corrispondente, ad esempio, ad un polimero del propilene, nel quale il doppio legame terminale è stato idrogenato). Riferendoci alle rappresentazioni planari di tale figura e solamente se si fa astrazione dai gruppi terminali, le due molecole possono essere sovrapposte ro-

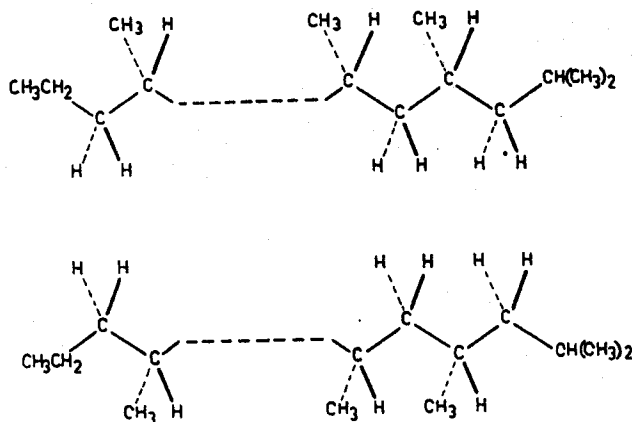


Fig. 4 - Esempio di 2 tipi di molecole isotattiche sature, non sovrapponibili (enantiomorfe), l'una essendo l'immagine speculare dell'altra, supposte distese su di un piano.

vesciandone una e facendola ruotare di 180° rispetto all'asse della catena.

Se si considera una molecola isotattica di lunghezza finita contenente un numero dispari di atomi di carbonio terziari, e se, come indica la fig. 5, si prescinde dall'effetto delle differenze strutturali dei gruppi terminali, è facile osservare che l'atomo di carbonio terziario centrale non risulta asimmetrico, mentre tutti gli altri atomi terziari assumono configurazioni stereiche di un tipo o di un tipo opposto, a seconda che si trovano da un lato o dall'altro lato dell'atomo di carbonio terziario centrale.

Adottando la terminologia usata abitualmente per i composti otticamente attivi, possiamo assegnare la stessa configurazione (ad es. arbitrariamente quella *l*) agli atomi di carbonio asimmetrici situati da un lato dell'atomo di carbonio terziario centrale, e la configurazione opposta (*d*) a quelli situati dall'altro lato.

Atomi di carbonio asimmetrici equidistanti dall'atomo di carbonio terziario centrale avranno pertanto, a prescindere dall'influenza dei gruppi terminali, attività ottica uguale, ma di segno contrario.

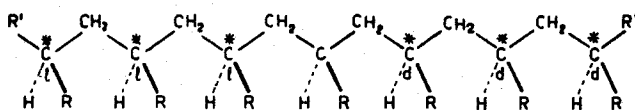


Fig. 5 - Catena isotattica avente un numero dispari di unità monomeriche, distesa su un piano.

Da quanto esposto si deve dedurre che ogni singola molecola di un polimero isotattico, a causa delle compensazioni fra le attività ottiche degli atomi di carbonio asimmetrici equidistanti dal centro della molecola, possiederà soltanto una debole attività ottica dipendente dalla diversità dei gruppi terminali.

I polimeri isotattici prodotti con i catalizzatori attualmente usati non possono però fornire soluzioni aventi attività ottica, poichè sono costituiti da una miscela di molecole enantiomorfe.

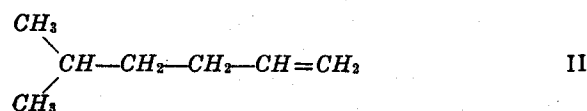
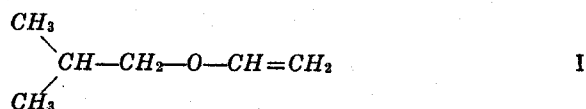
In soluzione, le catene delle macromolecole, isotattiche o non isotattiche, possono assumere un grande numero di configurazioni differenti. Per conseguenza le proprietà dei polimeri isotattici, in soluzione diluita o allo stato fuso (a temperature molto più alte di quella di fusione) sono poco differenti da quelle dei polimeri testa-coda non isotattici. Differenze notevolissime si presentano invece nelle proprietà fisiche, qualora si considerino i polimeri allo stato solido o sistemi in equilibrio con la fase solida.

Sintesi dei polimeri isotattici.

I primi polimeri di monomeri olefinici, per i quali abbiamo dimostrato l'esistenza di una struttura isotattica, sono stati da noi preparati con procedimenti connessi con i brillanti metodi di sintesi metallorganica scoperti da ZIEGLER (6), della cui applicazione in Italia avevamo avuto occasione di occuparci in collaborazione con la Soc. MONTECATINI. Successivamente

abbiamo osservato che anche i polimeri cristallini di vinileteri presentano struttura isotattica, e possiedono praticamente lo stesso periodo di identità.

Questa struttura è stata infatti da noi rilevata mediante l'esame con i raggi di elettroni (7) di campioni cristallini di poliisobutilvinileteri, preparati nel nostro Istituto secondo il metodo proposto da SCHLÜCKNECHT (8), e impiegando come catalizzatore il trifluoruro di boro (**). Una conferma di ciò si ha inoltre dal confronto dei fotogrammi ottenuti esaminando con i raggi X campioni orientati del polimero cristallino del polivinilisobutil-etero (I) da noi stessi preparato e di campioni del polimero isotattico del 5-metilese-1 (II).



Infine, come abbiamo precedentemente comunicato (3), abbiamo osservato la presenza di piccole quantità di polipropilene cristallino a peso molecolare inferiore a 20.000, mescolate con notevoli quantità di polipropilene amorfo, fra i polimeri del propilene preparati con catalizzatori contenenti cromo esavalente supportato. Tali catalizzatori erano stati precedentemente proposti (9) per la polimerizzazione delle poli- α -olefine, ma, nei brevetti relativi, non era mai stata segnalata la presenza di polimeri cristallini fra i prodotti di polimerizzazione del propilene ottenuti con tale processo.

Poichè abbiamo potuto effettuare la sintesi di polimeri isotattici con catalizzatori di diverso tipo, noi riteniamo che la loro formazione non sia necessariamente legata ad un unico tipo di meccanismo chimico di polimerizzazione. Nel caso dei polivinileteri ci si trova infatti indubbiamente di fronte ad un caso particolare di polimerizzazione di tipo cationico, mentre nei casi di processi connessi con le sintesi metallorganiche, sopra citate, riteniamo che si debba escludere sia un meccanismo a radicali liberi sia un meccanismo di tipo cationico.

Attraverso lo studio cinetico della polimerizzazione dell'etilene con alluminio trietile, secondo ZIEGLER, avevamo precedentemente approfondito (10), limitatamente ai bassi pesi molecolari, la natura dei processi di accrescimento e di rottura delle catene polietileniche. I nostri studi cinetici sono stati estesi alla polimerizzazione delle α -olefine, ma non sono ancora ultimati. Le nostre attuali vedute in proposito ci inducono a ritenere probabile un processo di polimerizzazione di tipo anionico (4).

(**) Ringraziamo il dott. G. DALL'ASTA per la preparazione di questi campioni.

Proprietà fisiche di taluni polimeri

Polimero	Periodo di identità Å	Temperatura di transizione del I ordine °C	Densità	Solubilità in solventi bollenti (**)				Osservazioni
				acetato di etile	dietil-etero	eptano	toluolo	
Polipropilene [η] = 0,6 ÷ 6	6,50 ± 0,05	158-170	0,92	i.	i.	p.s.	s.	analisi elementare trov. % C = 85,31 H = 13,92; per (C ₃ H ₆) _n calc. % C = 85,62 H = 14,38
Poli-1-butene [η] = 1,0 ÷ 2,7	6,42 ± 0,05	125-130	0,91	i.	i.	s.	m.s.	
Poli-1-pentene [η] = 1,4 ÷ 1,8	6,60 ± 0,15	75-80	0,87	i.	p.s.	s.	m.s.	
Polistirolo P.M. (*) 400.000 ÷ 1.600.000	6,65 ± 0,05	230	1,08	i.	i.	i.	s.	analisi elementare trov. % C = 92,01 H = 7,81; per (C ₈ H ₈) _n calc. % C = 92,26 H = 7,74

(*) Determinati da misure di viscosità intrinseca in soluzioni di benzolo a 25 °C.

[η] = Viscosità intrinseca espressa in 1000 cm³/g e determinata in soluzione di tetralina a 135 °C.

(**) i = insolubile; s = solubile; p.s. = poco solubile; m.s. = molto solubile.

Proprietà fisiche dei polimeri isotattici.

Sulle proprietà fisiche dei polimeri isotattici si è già riferito in precedenti comunicazioni (2). Riportiamo nella tabella alcuni dati relativi ai polimeri da noi maggiormente studiati. E' da tener presente che per i polimeri a peso molecolare superiore a 10.000 i punti di transizione di I ordine e la solubilità variano molto poco in funzione del peso molecolare.

Dai dati sopraindicati appare che la temperatura di fusione delle poli- α -olefine alifatiche lineari si abbassa con l'aumentare della lunghezza della catena laterale. Corrispondentemente alla diminuzione della temperatura di fusione si ha, per i diversi polimeri isotattici, un aumento di solubilità nei vari solventi.

Il polietilene completamente lineare, che non fa parte di questa serie, presenta un punto di fusione ed una solubilità inferiori a quelle del polipropilene.

Poichè per le sostanze ad alto peso molecolare la temperatura di fusione non varia sensibilmente con il variare del peso molecolare, la diminuzione di tale temperatura, che si verifica passando dal polipropilene ai polimeri di α -olefine superiori lineari, può essere attribuita al maggiore numero di configurazioni che possono assumere le catene laterali con l'aumentare della loro lunghezza.

Per quanto riguarda i polimeri contenenti catene laterali non lineari, abbiamo osservato (11) che la loro temperatura di fusione è in relazione con la simmetria della catena laterale.

Proprietà chimiche dei polimeri isotattici.

ISOMERIZZAZIONE. — Poichè la cristallinità dei polimeri isotattici è dovuta alla presenza di serie di atomi di carbonio aventi la stessa configurazione sterica nella catena principale, è prevedibile che un qualsiasi processo di isomerizzazione, che causi una inversione della configurazione di una parte degli atomi di carbonio asimmetrici, provochi una diminuzione od una scomparsa della cristallinità, indipendentemente dalle eventuali azioni concomitanti di altri tipi di isomerizzazione, che provocano una modificazione della linearità della catena.

Erano stati studiati prima d'ora solo pochi casi di

racemizzazione di idrocarburi saturi otticamente attivi, tutti relativi a composti a basso peso molecolare. La loro racemizzazione era risultata più difficile di quella di altri tipi di composti organici (ad es. dei composti ossigenati). E' noto infatti che nel caso del metiletilpropilmetano essa non si verifica per semplice effetto termico sino a temperatura di 400 °C (12), ma richiede la presenza di catalizzatori, quali il bromuro di alluminio con promotori a temperatura di 20-25 °C (13), l'acido clorosolfonico a basse temperature (— 78 °C) (14), oppure nichel supportato e idrogeno a più alte temperature (tra 90 e 140 °C) (15).

In accordo con quanto si verifica per gli idrocarburi a basso peso molecolare, i nostri polimeri isotattici mantengono inalterata la loro struttura anche dopo lunghi trattamenti termici a temperature elevate. Operando in presenza di solventi ed in soluzione diluita, l'unico effetto osservato a temperature di 300-350 °C in assenza di ossigeno è stata una depolimerizzazione con formazione di prodotti a peso molecolare più basso, che però allo stato solido risultano ancora altamente cristallini.

Assai diverso da quello degli idrocarburi a basso peso molecolare appare il comportamento dei polimeri isotattici ad altissimo peso molecolare rispetto a certi agenti isomerizzanti, quali gli alogenuri di alluminio. Operando a temperature di 120 °C in soluzioni di decalina contenenti il 2% di polipropilene cristallino e lo 0,2% di bromuro di alluminio, non si ebbe dopo 5 ore una sensibile isomerizzazione, ma solo una netta diminuzione del peso molecolare medio dei polimeri impiegati ([η] iniziale = 1,87, [η] finale = 0,34). Operando a temperature di 140 °C in soluzioni di decalina contenenti il 3,6% di polistirolo cristallino ([η] = 3,13 determinata in soluzioni di tetralina a 100 °C) e l'1% di bromuro di alluminio e piccole quantità di bromuro di butile, non si ebbe dopo 7 ore una sensibile isomerizzazione. La cristallinità del polistirolo così trattato risultava infatti, all'esame con i raggi X, praticamente uguale a quella del prodotto di partenza.

CLORURAZIONE. — Alla notevole stabilità di fronte agli agenti isomerizzanti (reazioni di tipo ionico) si contrappone una facile reattività dei polimeri isotattici

nelle reazioni che avvengono con meccanismo di tipo radicalico, quale la clorurazione con cloro elementare. I prodotti clorurati sono in genere dei solidi bianchi che dopo stampaggio appaiono tanto più fragili e duri, quanto più alto è il loro contenuto in cloro. Essi svolgono lentamente acido cloridrico per riscaldamento anche a temperature non molto alte (80-100 °C). Nel caso del poli- α -butene, sono necessari relativamente alti tenori di cloro per far scomparire la cristallinità (28% nel caso di un poli-1-butene avente viscosità intrinseca 1,05). Una parte del cloro sostituito è legato molto stabilmente col polimero e non è possibile una dechlorurazione completa nè operando in presenza di

resistenti all'azione dell'acido cromatico; nel caso del polipropilene è stato ritrovato del polimero inalterato anche dopo un trattamento di 3 ore a 120 °C con una soluzione al 10% di H_2CrO_4 in H_2SO_4 al 32%. Per tale ragione un dosaggio dei gruppi metilici del polipropilene secondo KUHN e ROTH non è risultato possibile.

I polimeri isotattici sono risultati invece assai sensibili all'azione dell'ossigeno atmosferico ad alta temperatura. L'ossidazione, che procede con meccanismo radicalico, è catalizzata dalla presenza di perossidi, ed è accompagnata in generale da una diminuzione notevole del peso molecolare medio.

DEPOLIMERIZZAZIONE. — La depolimerizzazione, analo-

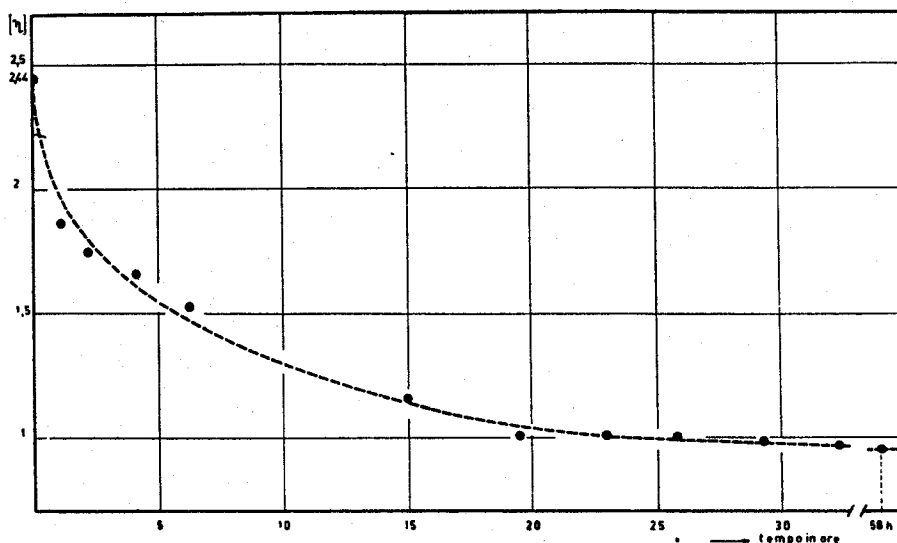


Fig. 6 - Curva di depolimerizzazione termica di polistirolo isotattico, in soluzione di tetralina, alla temperatura di ebollizione della tetralina e in atmosfera di azoto.

1,5 volte in peso di Ni Raney e di 250-300 at di H_2 a temperature comprese tra 60 e 120 °C, nè per prolungata azione del $LiAlH_4$ a 70 °C. La relativamente elevata quantità di cloro occorrente per distruggere completamente la cristallinità fa ritenere che la sua scomparsa sia da attribuire prevalentemente ad una alterazione disordinata delle dimensioni trasversali delle

macromolecole, causata dalla sostituzione irregolare di atomi di cloro ad atomi di idrogeno a minor volume, piuttosto che ad altre cause di natura stereochimica.

gamente a quanto già noto per diversi tipi di polimeri non isotattici, avviene più facilmente con processi a meccanismo radicalico, che con quelli a meccanismo ionico. A temperature elevate la presenza di radicali liberi, provenienti ad es. da processi di alogenazione e di ossidazione, può provocare una depolimerizzazione assai spinta, con notevole diminuzione del peso molecolare medio. I polimeri a basso peso molecolare così ottenuti sono cristallini, se provengono da polimeri originariamente isotattici.

Nelle figure 6 e 7 sono riportate delle curve di depolimerizzazione termica di polistirolo e polipropilene cristallini.

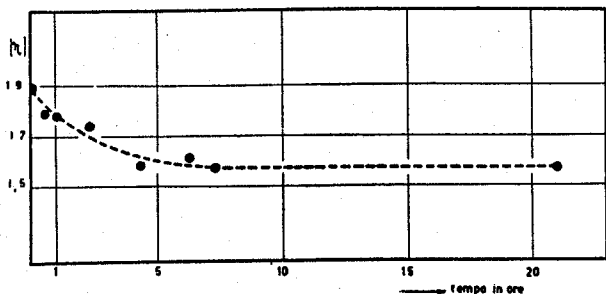


Fig. 7 - Curva di depolimerizzazione termica di polipropilene isotattico in soluzione di tetralina, alla temperatura di ebollizione della tetralina ed in atmosfera di azoto.

Abbiamo qui accennato ad alcuni aspetti delle nostre ricerche nel campo dei polimeri isotattici. Altri nostri studi, tuttora in corso, riguardano lo studio della cinetica della polimerizzazione e del meccanismo catalitico che determina la formazione dei polimeri isotattici, e quello delle proprietà chimiche di tali polimeri e dei loro derivati.

Noi riteniamo che la scoperta dei polimeri isotattici apra un nuovo capitolo della stereoisomeria che riveste un notevole interesse non solo teorico ma anche pratico. I fenomeni di stereoisomeria possono assumere enorme importanza nel campo delle macromolecole determinando delle differenze nelle proprietà fisiche di certi tipi di stereoisomeri che risultano forte-

OSSIDAZIONE. — I polimeri isotattici sono abbastanza

resistenti all'azione dell'acido cromatico; nel caso del polipropilene è stato ritrovato del polimero inalterato anche dopo un trattamento di 3 ore a 120 °C con una soluzione al 10% di H_2CrO_4 in H_2SO_4 al 32%. Per tale ragione un dosaggio dei gruppi metilici del polipropilene secondo KUHN e ROTH non è risultato possibile.

mente esaltate rispetto a quanto si verifica normalmente per i composti a basso peso molecolare. Le singolari proprietà fisiche dei polimeri isotattici sono infatti da attribuirsi alla loro eccezionale regolarità di struttura, che è dovuta alla presenza nella stessa molecola di centinaia o di migliaia di atomi di carbonio asimmetrici, ordinatamente susseguentisi con la stessa configurazione sterica.

G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, *Atti Acc. Naz. Lincei - Memorie - Serie VIII*, 4, Sez. II, fasc. 4, pag. 61 (1955); *J. Polymer Science*, 16, 143 (1955).
- (2) G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI, G. MORAGLIO, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1708 (1955).
- (3) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. CORRADINI - Lavoro presentato al IV Congresso Mondiale del Petrolio, Sez. IV/c - Preprint 13 - *Angew. Chem.* 67, 430 (1955).
- (4) G. NATTA, P. CORRADINI, *Atti Acc. Naz. Lincei - Memorie - Serie VIII*, 18, fasc. 5, pag. 73 (1955); *Rend. Acc. Naz. Lincei*, Sez. VIII, 19; *Makrom. Chem.* 16, 77 (1955).
- (5) G. NATTA - Lavoro presentato al Simposio di Chimica Macromolecolare (Zurigo 28-VII-1955), *Chimica e Industria* 37, fasc. 11, 888 (1955).
- (6) K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL, M. MARTIN - In corso di pubblicazione su *Angewandte Chemie*.
- (7) G. NATTA, P. CORRADINI, I. BASSI - Lavoro in corso di pubblicazione.
- (8) C. E. SCHILDKNECHT, S. T. GROSS, H. R. DAVIDSON, J. M. LAMBERT, A. O. ZOISS, *Ind. Eng. Chem.* 40, 2104 (1948).
- (9) Domanda di brevetto australiano n. 6367/55.
- (10) G. NATTA, P. PINO, M. FARINA - Comunicazione presentata al Simposio di Chimica Macromolecolare (Milano 1954) - in corso di pubblicazione.
- (11) G. NATTA e coll. - Lavoro in corso di pubblicazione.
- (12) VON WEBER, *Z. Physik. Chem.* 179 A, 295 (1937).
- (13) H. E. MELLER, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4858 (1952).
- (14) R. L. BURWELL, R. B. SCOTT, L. G. MAURY, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 5828 (1954).
- (15) R. L. BURWELL, W. S. BRIGGS, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 5098 (1952).

G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI: Synthèse et structure de quelques polyhydrocarbures cristallins contenant des atomes de carbone asymétriques dans la chaîne principale.

La production de polymères isotactiques cristallins à partir de monomères contenant un groupe vinylique peut être effectuée en des conditions très différentes. Les polymères isotactiques des alpha-oléfines peuvent être obtenus avec des catalyseurs du type de ceux préparés par Ziegler pour la polymérisation de l'éthylène à basse température et à basse pression. De petites quantités de polypropylène isotactique ont été observées parmi les produits de polymérisation, du propylène avec certains catalyseurs à base d'oxydes métalliques.

Des polymères isotactiques des vinyléthers ont été obtenus avec des catalyseurs à base de fluorure de bore.

Pour ce qui concerne le comportement chimique des polymères isotactiques, on a examiné la dépolymérisation, l'isomérisation, la chloruration et l'oxydation.

Les polymères isotactiques ayant poids moléculaire élevé conservent leur caractéristique régularité de structure même après traitement prolongé à chaud avec des énergiques catalyseurs d'isomérisation comme les halogénures d'aluminium. On observe une dépolymérisation rapide des polymères isotactiques dans les réactions qui ont lieu par mécanisme par radical (oxydation avec oxygène en présence de peroxydes chloruration avec chlore élémentaire etc.) tandis que la dépolymérisation thermique ou en présence de catalyseurs de type ionique est beaucoup plus lente.

La chloruration des polymères isotactiques porte à une diminution de leur cristallinité qui disparaît complètement dans le cas des polypropylènes et des polybutylènes dans les polymères ayant une teneur en chlore supérieure à 30%.

G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI: Synthesis and Structure of Crystalline Hydrocarbons Containing Asymmetric Carbon Atoms in the Principal Chain.

The production of isotactical polymers from monomers containing a vinyl group may be carried out under various conditions.

Isotactical polymers of alpha-olefins may be obtained by using catalysts of the type discovered by Ziegler for the low pressure ethylene polymerisation.

Isotactical, relatively low molecular weight polypropylene has been isolated among the polypropylene polymers obtained by particular metallic oxides catalysts.

Isotactical polymers of vinyl ethers may be prepared using boron trifluoride as catalyst.

From the point of view of the chemical behaviour of the isotactical polymers, the depolymerisation, the isomerisation, the chlorination and the oxidation have been investigated.

High molecular weight isotactical polymers keep their characteristic regular structure even under prolonged treatment, at rather high temperature, with isomerisation catalysts like aluminum halides.

A rather quick depolymerisation of isotactical polymers has been observed in the reactions taking place by a radicalic mechanism (oxidation by oxygen in the presence of peroxides, chlorination by chlorine, etc.). On the contrary, the thermal depolymerisation or the depolymerisation in the presence of ionic catalysts appear to be much slower.

The chlorination of isotactical polymers generally decreases their crystallinity. Chlorinated polypropylenes and poly-alpha-butylenes having a chlorine contents higher than 30% show no crystallinity.

G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI: Synthese und Struktur einiger kristalliner Polykohlenwasserstoffe die asymmetrische Kohlenstoffatome in der Hauptkette enthalten.

Die Gewinnung isotaktischer, kristalliner Polymeren aus Monomeren, die eine Vinylgruppe enthalten, kann unter sehr verschiedenen Bedingungen durchgeführt werden.

Isotaktische Polymeren der alpha-Olefine sind mit Hilfe von Katalysatoren des Typs der von Ziegler fuer die Niederdruckpolymerisation des Aethylens hergestellten Katalysatoren erhalten worden.

Unter den Produkten der Polymerisation des Propylens mit Katalysatoren, die aus besonderen Metalloxyden bestehen, wurde das Vorhandensein von isotaktischem Polypropylen mit niedrigem Molekulargewicht beobachtet.

Isotaktische Polymeren der Vinylaether wurden mit Bortrifluoridaetherat als Katalysator erhalten.

Was das chemische Verhalten der isotaktischen Polymeren betrifft, sind die Depolymerisation, die Isomerisation, die Chlorierung und die Oxydation studiert worden.

Die isotaktischen Polymeren mit hohem Molekulargewicht behalten ihre charakteristische Strukturregularität auch nach längerer Behandlung in der Wärme mit Isomerisationskatalysatoren, wie Aluminiumhalogeniden, bei.

Eine bemerkenswert schnelle Depolymerisation der isotaktischen Polymeren hat man in den Reaktionen, die nach radikalischem Mechanismus ablaufen (Oxydation mit Sauerstoff in Gegenwart von Peroxyden, Chlorierung mit elementarem Chlor usw.), beobachtet, während die Depolymerisationsvorgänge in Gegenwart von Katalysatoren des ionischen Typs viel langsamer verlaufen.

Die Chlorierung der isotaktischen Polymeren führt zu einer Verminderung der Kristallinität. Chlorierte Polypropylene und Polybutylene, die mehr als 30% Chlor enthalten, sind vollständig amorph.