

Chimica. — *Polimeri cristallini del butadiene e struttura del 1-2-polibutadiene* (*). Nota di GIULIO NATTA e PAOLO CORRADINI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

Come già uno di noi aveva annunciato al Simposio di Chimica Macromolecolare di Zurigo (1), lo studio sistematico degli spettri ai raggi X ed ai raggi di elettroni dei polimeri del (1-3) butadiene, ottenuti con diversi procedimenti di polimerizzazione a meccanismo anionico, ci ha permesso di identificare due diversi tipi di polimeri altamente cristallini.

La descrizione dei processi di catalisi selettiva che hanno permesso di preparare per la prima volta tali nuovi polimeri, sarà oggetto di una pubblicazione separata in collaborazione con L. Porri.

1-4 trans Polibutadiene. — L'esame alla spettrografia infrarossa effettuato da E. Mantica e D. Morero in questo Istituto ha permesso di stabilire che uno dei due tipi di polimeri cristallini prodotti con catalizzatori eterogenei possiede un concatenamento 1-4 trans delle unità monomeriche. Ai raggi X esso risulta dimorfo; presenta una modificazione cristallina stabile a temperatura ambiente, che si trasforma a temperatura superiore a 60°C in un'altra modificazione pure cristallina.

Quest'ultima forma, per polimeri di peso molecolare dell'ordine di 100.000, presenta un punto di fusione ai raggi X di 130°C.

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

(**) Nella seduta del 12 novembre 1955.

(1) G. NATTA, «Makr. Chemie», 16, 213 (1955).

La forma stabile a temperatura ambiente presenta una periodicità di 4,9 Å lungo l'asse della catena e l'impacchettamento delle molecole normalmente all'asse della catena è di tipo esagonale con $a = 4,54$ Å. La forma stabile a temperatura più alta sembra invece connessa con una spiralizzazione della catena.

Sulla struttura delle due modificazioni cristalline del 1-4-trans-polibutadiene riferiremo più diffusamente in una prossima comunicazione, insieme ai risultati dello studio strutturistico di altre polidiolefine cristalline.

1-2 Polibutadiene. - L'altro tipo di polimero cristallino del butadiene 1-3 possiede invece un concatenamento 1-2 delle unità monomeriche ed

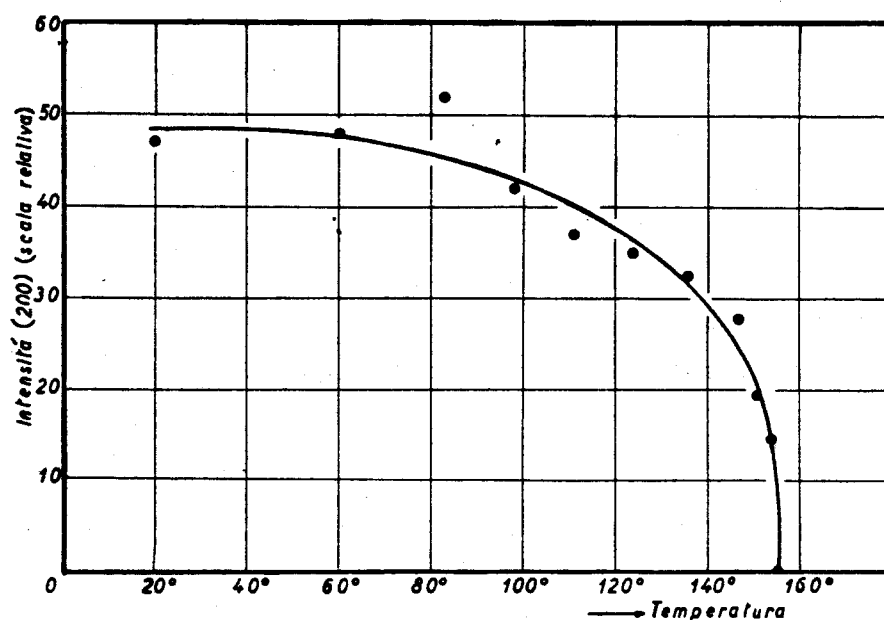


Fig. 1. - Curva di fusione roentgenografica del 1-2-polibutadiene.

infatti i campioni nei quali è stato riscontrato hanno rivelato all'esame infrarosso la presenza di oltre il 90% di doppi legami vinilici insieme a meno del 10% di doppi legami cis e trans.

Ci limitiamo in questa Nota a descrivere la struttura cristallina di questo ultimo polimero.

I prodotti esaminati si presentano sotto forma di polvere bianca facilmente stampabile a caldo. All'esame coi raggi X (radiazione di un anticondotto di rame) forniscono spettri registrati con contatore Geiger come quello rappresentato in fig. 1 fuori testo, con dei massimi per distanze reticolari di 6,60, 5,49, 4,20, 3,80 Å. Essi differiscono notevolmente dallo spettro del poli-alfa-butene isotattico⁽²⁾. Nello spettro di fibra effettuato su fili estrusi stirati, i primi tre massimi sopraindicati ed altri cadono sull'equatore (fig. 2 fuori testo), mentre il massimo a 3,80 Å cade sul primo strato. La periodicità lungo l'asse della fibra risulta di $5,1 \pm 0,1$ Å.

(2) G. NATTA, « Atti Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. IV, sez. II, fasc. 4, 61 (1955).

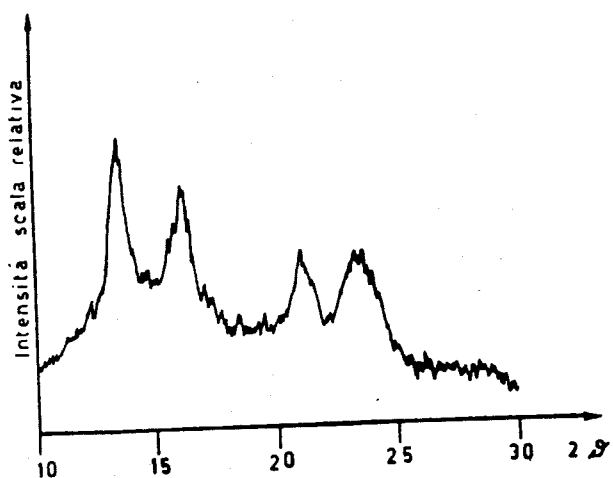


Fig. 1. - Registrazione con contatore Geiger dello spettro ai raggi X del 1-2-polibutadiene ($\text{CuK}\alpha$).

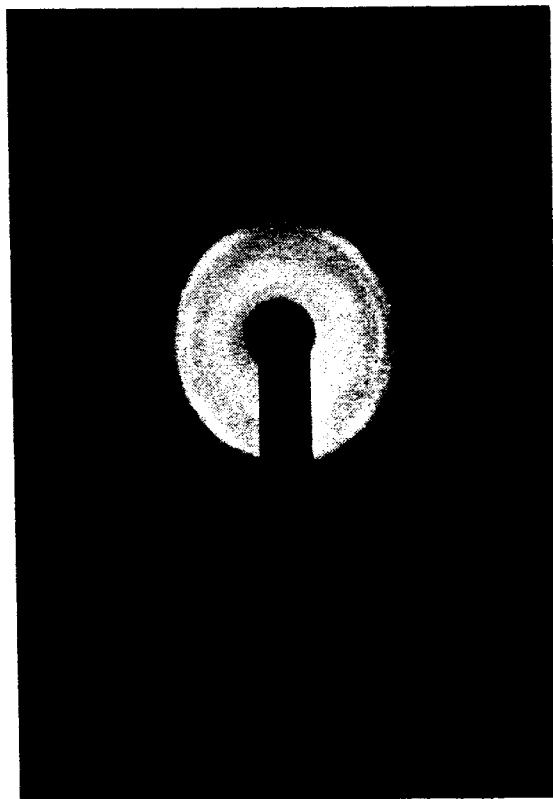


Fig. 2. - Spettro di fibra del 1-2-polibutadiene.

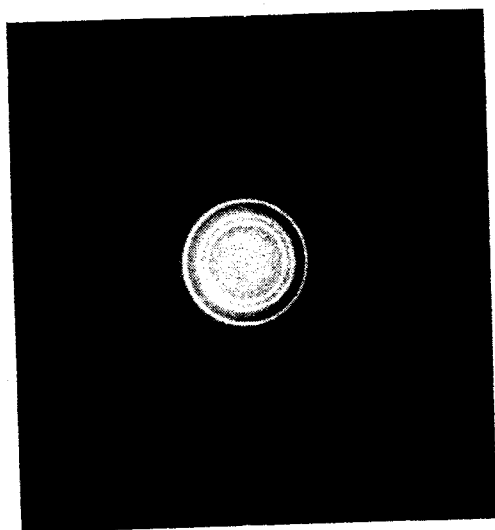


Fig. 3. - Spettro al diffrattore di elettroni di una lamina di 1-2-polibutadiene (incidenza normale).

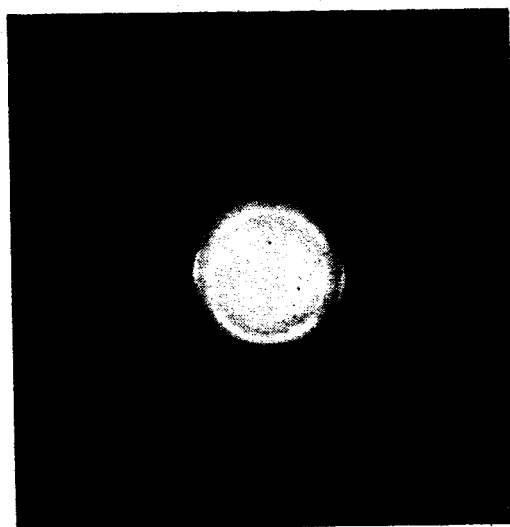


Fig. 4. - Spettro al diffrattore di elettroni di una lamina di 1-2-polibutadiene (incidenza obliqua).

Eseguendo lo spettro di polveri del prodotto con un apparecchio che consente di operare a diverse temperature, come già da noi descritto (3), risulta, dallo sparire delle interferenze, che il prodotto fonde completamente a 154° C.

Un intervallo di temperatura di fusione, quale risulta dalla figura 1, corrisponde alla normalità nel caso di alti polimeri e può essere solo in parte attribuito a zone amorfe dovute alla presenza di unità monomere di diversa configurazione.

Esame delle diffrazioni elettroniche. - Lamine molto sottili di polimero (dello spessore di circa 100 Å), in cui le molecole si orientano tutte con l'asse della fibra perpendicolare alla lamina, sono state ottenute facendo evaporare dei film di soluzioni di polimero in benzene estesi su acqua. Tali lamine, raccolte su reticelle di rame, sono state esaminate in collaborazione con I. W. Bassi in un diffrattore di elettroni (Finch Electron Diffraction Camera). In figg. 3 e 4 fuori testo sono riportati due tipici spettri eseguiti per incidenza dei raggi rispettivamente normale ($\delta = 90^\circ$) e obliqua ($\delta = 30^\circ$) sulla lamina. Nella tabella I sono forniti i diametri $2r$ delle varie riflessioni osservate sul film.

TABELLA I.

$$R\lambda = 5,435 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$$

Equatore		I strato	
$2r$ (mm)	Intensità	$2r$ (mm)	Intensità
8,3	<i>f</i>	14,3	<i>f</i>
9,9	<i>f</i>	19,9	<i>d</i>
12,9	<i>f</i>	28,2	<i>d</i>
16,9	<i>mf</i>	II strato	
19,2	<i>md</i>	23,2	<i>mf</i>
21,4	<i>m</i>	27,3	<i>md</i>
25,8	<i>m</i>	28,6	<i>dd</i>
29,5	<i>d</i>	30,7	<i>d</i>
30,7	<i>d</i>	32,9	<i>md</i>

I riflessi equatoriali (fig. 2) risultano interpretabili sulla base di un reticolo piano rettangolare di assi $a = 10,98 \pm 0,10 \text{ \AA}$ e $b = 6,60 \pm 0,05 \text{ \AA}$.

(3) G. NATTA e P. CORRADINI, Lavoro presentato al Congresso di Macromolecole di Milano-Torino 1954, in corso di stampa sulla « Ric. Sc. ».

Per attribuire degli indici ai riflessi degli strati superiori si è adottato il tipo di costruzione che è rappresentato nella fig. 2. Sulla linea OP si riportano, a partire da O, segmenti OP_{hk_0} proporzionali a tutti i valori di $1 : d(hk_0)$ possibili. Lo stesso si fa sulle parallele $O'P'$, $O''P''$ tracciate a distanze successive proporzionali a $1/c$. Per un reticolo ortorombico cerchi di raggio proporzionale a $1 : d(hkl)$ con centro in O intersecano per $l=1$ la linea $O'P'$, per $l=2$ la linea $O''P''$, in punti rispettivamente P'_{hk_1} o P''_{hk_2} che forniscono gli indici dei riflessi.

La ricostruzione migliore del reticolo reciproco si è ottenuta assumendo una cella elementare avente le costanti $a = 10,98 \text{ \AA}$, $b = 6,60 \text{ \AA}$, $c = 5,14 \text{ \AA}$.

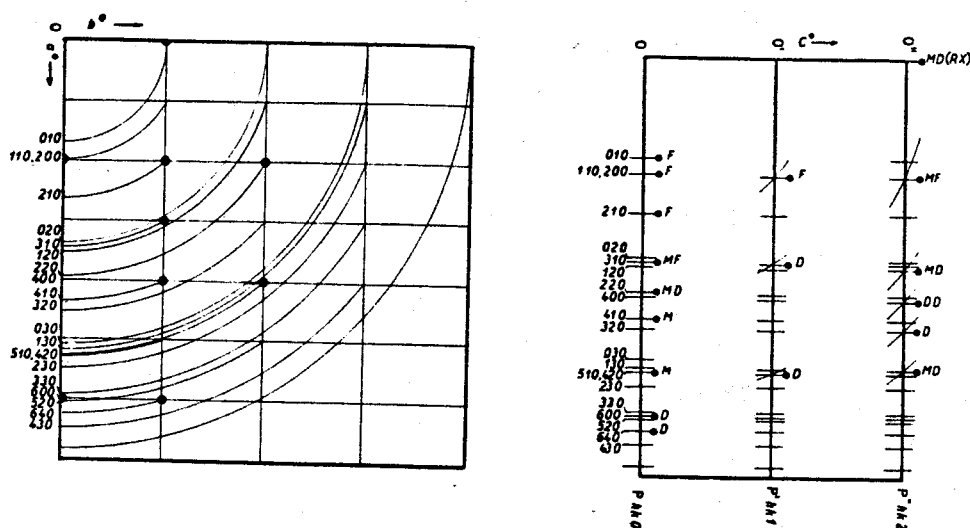


Fig. 2. - Ricostruzione del reticolo reciproco del 1-2-polibutadiene.

La densità calcolata, ammettendo che nella cella siano contenuti 4 monomeri, risulta 0,963: alquanto più elevata, come si verifica per la massima parte delle sostanze microcristalline, di quella sperimentale (0,92).

La mancanza dei riflessi okl per $l = 2n + 1$ e $hokl$ per $h = 2n + 1$, benché la statistica non sia rigorosamente probativa (perché tali riflessi potrebbero essere assenti in quanto debolissimi), e considerazioni basate sulle possibilità di impacchettamento, ci inducono a considerare come gruppo spaziale più probabile il Pacm.

Determinazione della struttura. - Per brevità indichiamo con C_1 gli atomi di carbonio dei gruppi CH_2 e con C_2 quelli dei gruppi CH della catena principale, mentre indichiamo con C_3 gli atomi del gruppo CH e con C_4 quelli del gruppo CH_2 della catena vinilica laterale.

La debolezza in generale dei riflessi $h k_0$ con $h = 2n + 1$ consente di affermare che gli atomi della catena C_1 e C_2 si proiettano lungo c in prossimità di $x = 0$, $y = 0$ e $x = 1/2$, $y = 0$.

La periodicità di $5,1 \text{ \AA}$ lungo l'asse della fibra è in accordo con quella prevedibile per una catena paraffinica lineare rigida zig-zag, ammettendo

che il periodo di identità corrisponda ad un tratto di catena principale contenente 4 atomi di carbonio.

Poiché tale periodo di identità corrisponde a due unità monomeriche si deve concludere che i vinili si alternano in posizioni diverse, quali ad esempio quelle prevedibili supponendo che siano legati ad atomi asimmetrici rispettivamente con configurazioni steriche destro e levo. Una distribuzione di tale tipo era stata proposta per interpretare lo spettro diffuso fornito dal cloruro di polivinile, sebbene tale spettro riveli un molto minore grado di ordine (4).

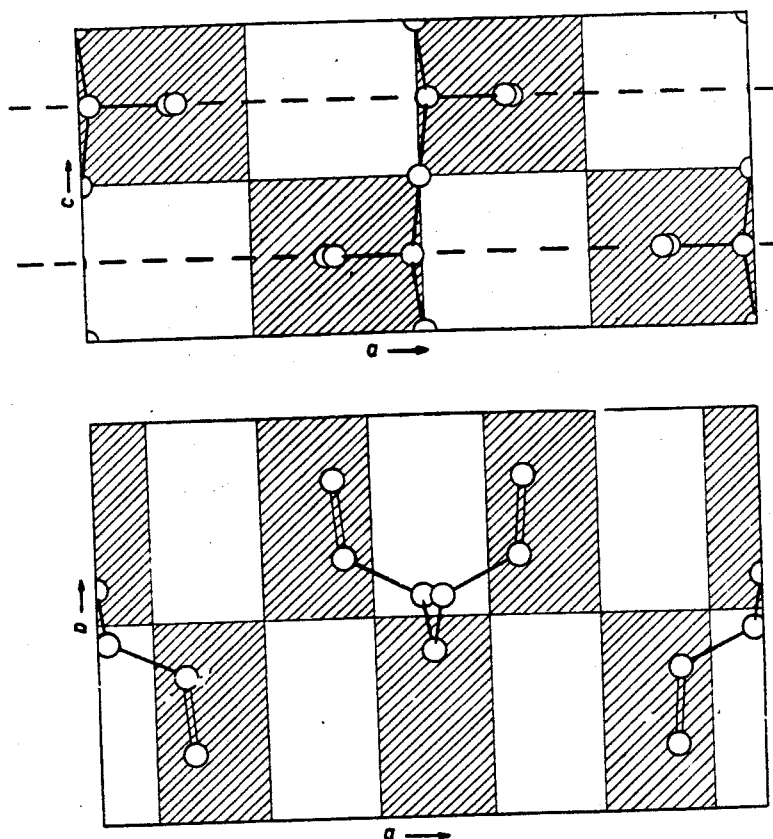


Fig. 3. - Grafici dei fattori di struttura dei riflessi (201) e (310) del 1-2-polibutadiene.

Dal gruppo spaziale, $Pacm$, si deduce che la molecola di per se stessa contiene un piano di simmetria con traslazione di $1/2$ lungo c . La catena principale paraffinica supposta planare si deve disporre pertanto nel piano $(0, y, z)$. Postulato un certo modello della catena, che soddisfi le condizioni date sopra, occorre per definire la posizione della molecola nella cella calcolare i fattori di struttura variando un solo parametro lungo b . Per stabilire l'orientamento dei vinili, nella fase dei tentativi, ci si è basati sulla intensità eccezionale del riflesso (201), che indicherebbe che i vinili si alternano appunto in posizioni destro-levo, sfasandosi di $1/2$ lungo c rispetto alle molecole adiacenti (vedi fig. 3) e sulla intensità pure eccezionale del

(4) C. S. FULLER, «Chem. Rev.», 26, 143 (1940).

riflesso (310), indipendente per quanto detto sopra ($h = 3$) dagli atomi della catena, e quindi probabilmente dovuta ad una disposizione in fase dei vinili (fig. 3).

TABELLA II.

Confronto tra i valori di nF^2 (F fattore di struttura calcolato usando i fattori atomici röntgenografici) per le strutture:

I (con catena principale planare) e II (con catena che si scosta leggermente dalla planarità).

Indici	nF^2		Int. sper.	Indici	nF^2		Int. sper.
	(I)	(II)			(I)	(II)	
010	64	90	<i>f</i>	401	1	1	—
110,200	136	87	<i>f</i>	411	1	3	—
210	116	116	<i>f</i>	321	0	2	—
020	5	6	—	131	2	3	—
310	50	67	<i>mf</i>	421	0	3	—
120	12	1	—	511	8	24	<i>d</i>
220	26	42	<i>md</i>	231	0	0	—
400	0	0	—	331	3	3	—
410	65	46	<i>m</i>	002	20	20	<i>md</i> (raggi X)
320	4	2	—	012	0	1	—
030	1	4	—	112,202	72	59	<i>mf</i>
130	0	0	—	212	0	0	—
420,510	96	58	<i>m</i>	022	0	1	—
230	1	3	—	312	0	3	—
.330	6	6	—	122	23	30	<i>md</i>
600	12	49	<i>d</i>	222	4	2	—
520	3	4	—	402	25	22	<i>dd</i>
610	34	27	<i>d</i>	412	1	0	—
111,201	96	131	<i>f</i>	322	21	24	<i>d</i>
211	0	2	—	032	5	2	—
311	39	19	<i>d</i>	132,422	52	52	<i>md</i>
121	0	0	—	512	3	1	—
221	7	4	—	232	8	2	—

Nel calcolo della struttura sono state assunte le distanze tra gli atomi di carbonio e gli angoli di valenza comunemente accettati. Il modello avente la catena paraffinica planare e parallela a $(0, y, z)$ che ha dato il migliore accordo tra intensità sperimentali e fattori di struttura, riportati nella tabella II, aveva le coordinate:

	x	y	z
C_1	0	0,896	0
C_2	0	0,030	0,250
C_3	0,117	0,164	0,250
C_4	0,117	0,364	0,250

Tale modello, come qualunque altro nel quale la catena paraffinica sia planare, porta a un accostamento forte tra gli atomi di carbonio C_1 e C_4 (3,9 Å), oltre ad un accostamento degli atomi C_4 d'una stessa catena tra loro, che appare eccessivo in relazione soprattutto con gli accostamenti (circa 4,2 Å) tra altri atomi di carbonio.

Si sono volute esaminare allora altre strutture, consentite dallo stesso gruppo spaziale e derivanti dalla struttura precedente mediante piccoli spostamenti. Un migliore accordo e un migliore impacchettamento delle molecole tra loro si è trovato per un modello non molto discosto dal precedente, in cui la catena paraffinica si allontana leggermente dalla planarità (fig. 4). Le coordinate risultano:

	x	y	z
C_1	0	0,916	0
C_2	0,014	0,050	0,250
C_3	0,136	0,143	0,250
C_4	0,143	0,342	0,250

Nella tabella II è dato un confronto delle intensità sperimentali con gli nF^2 calcolati per i due modelli della struttura.

Gli accostamenti di Van der Waals risultano per l'ultimo modello considerato tutti uguali o superiori ai 4 Å (tabella III).

TABELLA III.

Accostamenti di Van der Waals

C_4-C_4	(catene diverse)	4,0 Å
C_4-C_4	(stessa catena)	4,0 »
C_4-C_1	(catene diverse)	4,3-4,4 Å
C_3-C_3	(catene diverse)	4,0 Å
C_3-C_1	(catene diverse)	4,2 »

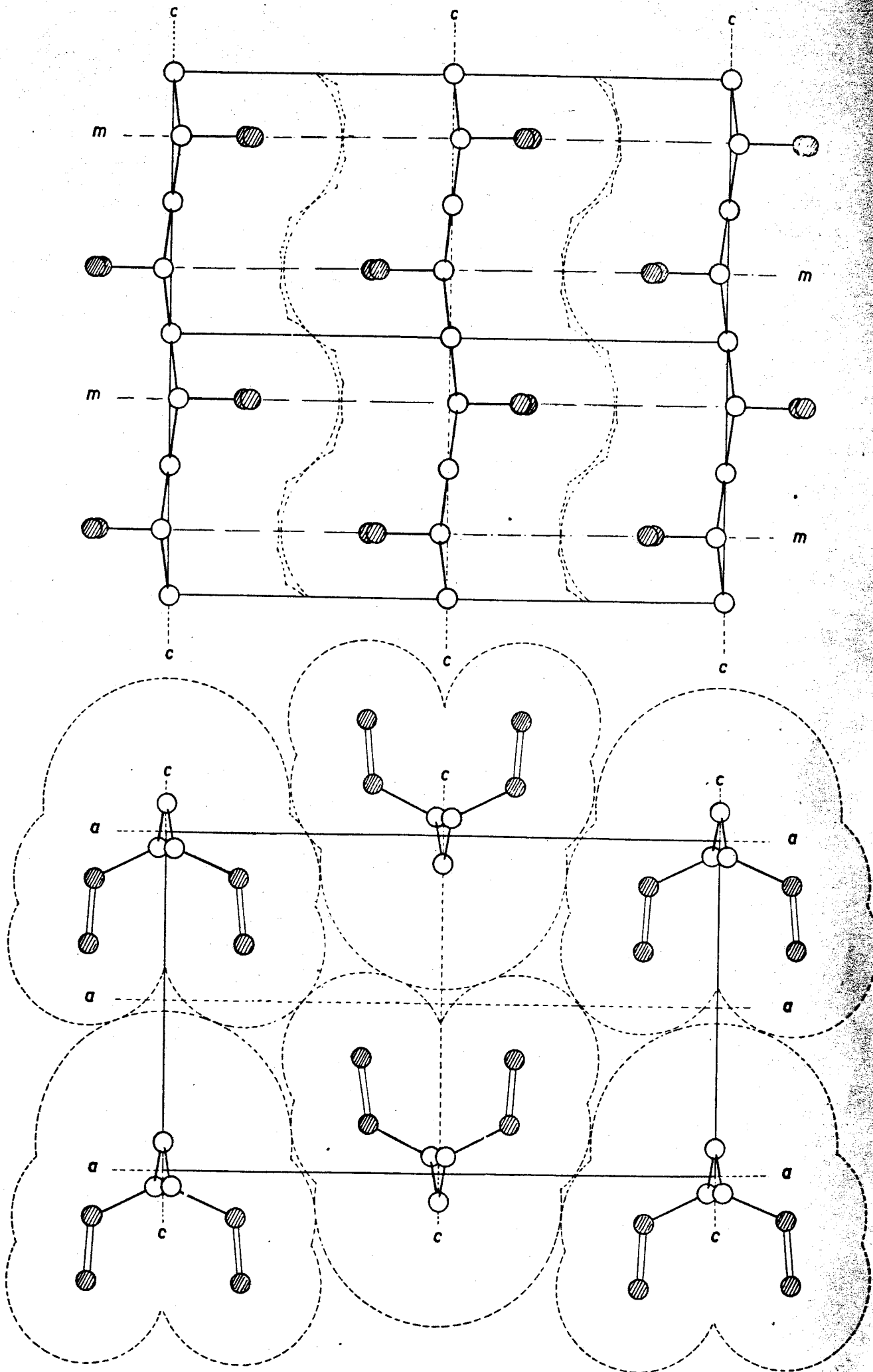


Fig. 4. - Modello della struttura del 1-2-polibutadiene.

Il calcolo dei fattori di struttura favorisce, sia pure leggermente, questa ultima ipotesi. Sebbene soltanto un affinamento dello studio della struttura (possibile qualora si ottengano migliori fotogrammi di fibra ai raggi X) possa consentire di confermarla, cionondimeno essa risulta accettabile anche da un punto di vista energetico. Infatti l'aumento di energia potenziale provocato da una distorsione di una catena politenica dello stesso angolo (10°) dalla planarità, risulta molto piccolo (circa 200 cal/legame), ed esso viene probabilmente compensato dalla diminuzione di energia potenziale connessa al minor accostamento degli atomi $C_4 - C_4$ nella stessa catena.

L'angolo C-C-C nella catena principale risulta di 113° , in accordo con altri valori finora riportati⁽⁵⁾: politene 111° , polipropilene e poliisobutene 114° , polistirolo 116° .