

227

227

231

SONDERDRUCK

# DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE

Band XVIII/XIX

Seite 455-462

## Über die Kettenstruktur des kristallinen Polyvinylisobutyläthers

Von G. Natta, I. Bassi und P. Corradini

*Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano*

Eingegangen am 2. Dezember 1955

### ZUSAMMENFASSUNG:

Die Kettenstruktur des kristallinen Polyvinylisobutyläthers, der nach Schildknecht und Mitarbeitern gemäß einem kationischen Katalysenmechanismus hergestellt worden ist, wird diskutiert. Die röntgenographischen Daten werden mit Hilfe der Methoden der Molekulartransformation interpretiert und es wird daraus geschlossen, daß das Polymere im kristallinen Zustand isotaktisch ist (das heißt, daß die asymmetrischen Kohlenstoffatome alle die gleiche sterische Konfiguration besitzen), und daß die Polymerenkette eine ternäre Helixsymmetrie besitzt (Typ  $(AB)_3$  gemäß Bunn).

Es wird eine vollständige Analogie der Molekularstruktur des kristallinen Polyvinylisobutyläthers mit der des isotaktischen Poly-5-methyl-hexen-1 beobachtet. Letzteres Polymere wurde nach einem anionischen Mechanismus hergestellt.

### RÉSUMÉ:

On discute la structure de la chaîne du polyvinylisobutyléther, préparé avec un mécanisme de catalyse cationique, d'après Schildknecht et coll.

Les données roentgenographiques sont interprétées à l'aide des transformées moléculaires, et on conclut que le polymère à l'état cristallin est isotactique (c'est-à-dire que les atomes de carbones asymétriques ont tous la même configuration stérique) avec une symétrie ternaire hélicoïdale de la chaîne (type  $(AB)_3$  de Bunn). On observe une totale analogie entre la structure moléculaire du polyvinylisobutyléther cristallin et celle du poly-5-méthylhexène-1 isotactique, préparé ce dernier avec un mécanisme de catalyse anionique.

Bis vor wenigen Jahren kannte man lediglich eine sehr begrenzte Anzahl von gut kristallisierbaren Polymeren aus Monomeren vom Typ  $CH_2=CHR$ . Dies ist dadurch bedingt, daß, wenn die Dimensionen des Substituenten R erheblich von denen des Wasserstoffs abweichen, eine sehr regelmäßige Verteilung der im Polymeren anwesenden asymmetrischen Kohlenstoffatome gleicher sterischer Konfiguration nötig wird, um jene Wiederholung von identischen Struktureinheiten längs der Polymerenkette zu haben, die eine wesentliche Voraussetzung für die Kristallisierbarkeit dieses Typs von Polymeren darstellt.

Die wenigen seit langem bekannten kristallisierbaren Stoffe der oben-erwähnten Art sind die von Schildknecht und Mitarbb. durch Polymerisation der Vinylalkyläther und insbesondere des Vinylisobutyläthers unter speziellen Bedingungen erhaltenen Polymeren<sup>1)</sup>. Da kürzlich in unserem Institut, von Monomeren der Bauart  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  ausgehend, zwei Typen von kristallisierbaren Polymeren, die sich durch die verschiedenartige Regularität, mit der sich die asymmetrischen Kohlenstoffatome in der Polymerenkette anordnen, unterscheiden, hergestellt worden waren, erschien es uns von Interesse zu untersuchen, ob die Struktur des kristallinen Polyvinylisobutyläthers einem dieser Bauprinzipien entsprechen<sup>2)</sup>. Das erste dieser beiden Bauprinzipien<sup>3)</sup> wurde in den linearen kopfschwanzverknüpften Polymeren von  $\alpha$ -Olefinen, die nach einem besonderen Prozeß anionischer heterogener Katalyse hergestellt worden waren, vorgefunden. Solche Polymere, die wir als isotaktisch bezeichnet haben, verdanken ihre außerordentliche Strukturregelmäßigkeit und die dadurch bedingte leichte Kristallisierbarkeit der Tatsache, daß sie aus Ketten aufgebaut sind, die lange Folgen asymmetrischer Kohlenstoffatome mit der gleichen sterischen Konfiguration besitzen. Im kristallinen Zustand nehmen die Hauptketten der isotaktischen Polymeren eine Helixstruktur an. Die Helix entspricht in vielen Fällen (Polypropylen, Polystyrol, Form I des Polybutens, Polyvinylisobutyläther, Poly-5-methyl-hexen-1) dem Bunnischen Typ  $(\text{AB})_3$ <sup>4)</sup>. Längs einer solchen Helix wiederholen sich drei äquivalente Struktureinheiten mit Abständen von etwa 2,17 Å, gemessen als Projektion auf die Faserachse. Über die ebenfalls isotaktische Struktur der Ketten anderer verzweigter  $\alpha$ -Olefine, die im kristallinen Zustand eine Helixkonfiguration mit verschiedener Periodizität annehmen (ein Schraubengang entspricht in den einzelnen Fällen 3,5 oder 4 Monomereinheiten) wird in einer zukünftigen Veröffentlichung berichtet werden<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> C. E. Schildknecht u. Mitarb., *Ind. Engng. Chem.* **40** (1948) 2104; C. E. Schildknecht, S. T. Gross u. A. O. Zoss, *ibid.* **41** (1949) 1998; C. E. Schildknecht, A. O. Zoss u. F. Grosser, *ibid.* **41** (1949) 2391; H. Mark, *Analytic. Chem.* **20** (1948) 104.

<sup>2)</sup> G. Natta, *Makromolekulare Chem.* **16** (1955) 213; G. Natta, *La Chimica e l'Industria* **37** (1955) 888; G. Natta, P. Pino u. G. Mazzanti, *La Chimica e l'Industria* **37** (1955) 927.

<sup>3)</sup> G. Natta, *Atti Accad. naz. Lincei, Mem., Serie VIII*, **4**, Sez. II, fasc. 4 (1955) 61; *J. Polymer Sci.* **16** (1955) 143; G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantic G. Mazzanti u. G. Moraglio, *J. Amer. chem. Soc.* **77** (1955) 1708.

<sup>4)</sup> C. W. Bunn, *Proc. Roy. Soc. (London)* **180** (1942) 67.

<sup>5)</sup> G. Natta, P. Pino, P. Corradini u. G. Mazzanti, *Arbeiten im Druck bei Atti Accad. naz. Lincei.*

## Über die Kettenstruktur des kristallinen Polyvinylisobutyläthers

Den zweiten Typ kristalliner Struktur, den wir syndyotaktisch genannt haben, findet man, wenn in der Polymerenkette eine regelmäßige Folge asymmetrischer Kohlenstoffatome mit abwechselnd Links- und Rechtskonfiguration vorliegt. Das einzige bisher aufgefundene Polymere, das eine solche Struktur, verbunden mit einem hohen Kristallisationsgrad, besitzt, ist das Poly-1-2-butadien, das durch einen besonderen anionischen Polymerisationsprozeß erhalten wurde<sup>6)</sup>.

Um festzustellen, ob die kristallinen Polyvinyläther isotaktische oder syndyotaktische Struktur besitzen, haben wir diese mit Hilfe der Röntgen- und Elektronenstrahlenmethode untersucht.

Der Polyvinylisobutyläther wurde nach den von Schildknecht und Mitarbeitern<sup>1)</sup> angegebenen Methoden hergestellt. Dieses Produkt unterscheidet sich in seinen Eigenschaften wesentlich von den amorphen Polymeren des Vinylisobutyläthers. Während es sich bei den letzteren um hochviskose Flüssigkeiten oder gummiartige Produkte handelt, besitzt das kristalline Polymere eine hohe Festigkeit und hat die Eigenschaft, Fasern zu bilden, in denen die Kristalle in der Weise orientiert sind, daß die Polymerenketten parallel der Streckungsrichtung liegen.

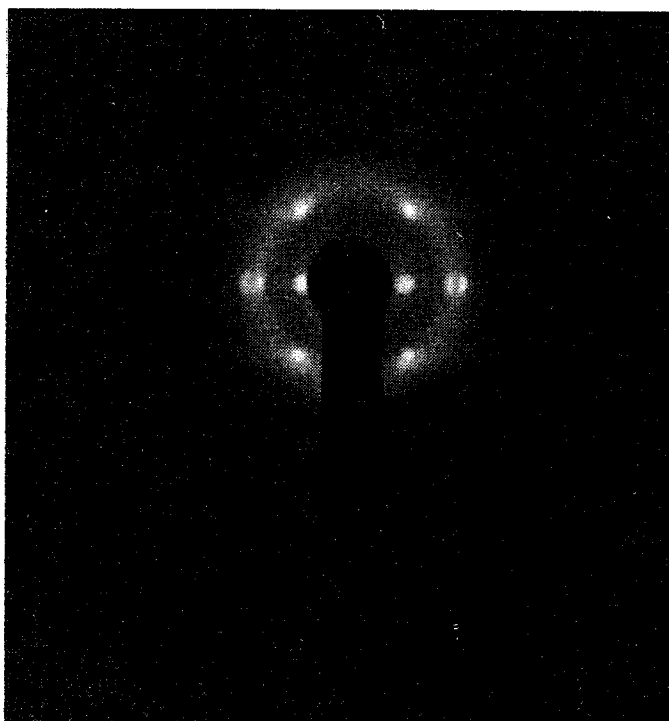


Fig. 1. Röntgendiagramm einer gestreckten Faser von Polyvinylisobutyläther.

<sup>6)</sup> G. Natta u. P. Corradini, vorgetragen am 12. 11. 1955 vor der Accad. naz. Lincei.

Das Röntgendiagramm einer gestreckten Faser ist in Figur 1 wieder gegeben. Die Identitätsperiode längs der Faserachse wurde mit  $6,50 \pm 0,05 \text{ \AA}$  bestimmt. Angesichts der Tatsache, daß die von uns unlängs beschriebenen Vinylpolymeren eine ganz ähnliche Identitätsperiode aufweisen, haben wir an die Möglichkeit einer analogen Struktur der genannten Polymerenketten gedacht.

Das kristalline isotaktische Polypropylen<sup>7)</sup> besitzt vergleichsweise ein Identitätsperiode längs der Faserachse von  $6,5 \text{ \AA}$ , das Poly- $\alpha$ -buten von  $6,45 \text{ \AA}$ \*, das Polystyrol von  $6,65 \text{ \AA}$ . Die Kettenstruktur der isotaktischen Vinylpolymeren ist von uns im Falle des Polystyrols<sup>8)</sup> besonders eingehend untersucht worden.

Mit Hilfe von Elektronenbeugungsaufnahmen in der „Finch-Kammer“ war es möglich, ein Faserdiagramm des kristallinen Polyvinylisobutyläthers aufzunehmen, auf dem man Schichtlinien diffuser Intensität bis zur neunten Schicht beobachten kann. Bekanntlich stellt das Elektronenbeugungsspektrum einer Faser die unverzerrte Projektion eines Querschnitts des reziproken Gitters mit einer der Faserachse parallelen Ebene dar<sup>9)</sup>. Dieses Spektrum erlaubt daher, eine vollständige Untersuchung des reziproken Gitters durchzuführen.

Um beim kristallinen Polyvinylisobutyläther das Vorliegen einer Helixstruktur des bereits für das Polypropylen und Polystyrol beschriebenen Typs zu beweisen, haben wir eine Betrachtungsweise angewandt, analog der von Liquori<sup>10)</sup> bei der Ausarbeitung der Struktur des spiralförmig gebauten gestreckten Polyisobutylens vorgeschlagenen.

Nach W. Cochran, F. H. C. Crick, V. Vand<sup>11)</sup> ist es möglich, die Fourier-Transformation einer Gruppe von Atomen, die sich um eine Spirale herum wiederholen, mit Hilfe der Formel:

$$F_c(R, \psi, l/c) = \sum_n \sum_j f_j J_n(2\pi R r_j) \exp \left[ i \left\{ n(\psi - \varphi_j + \frac{1}{2}\pi) + \frac{2\pi l z_j}{c} \right\} \right]$$

\*) In einer früheren Veröffentlichung war auf Grund von Röntgenbeugungsaufnahmen an nicht gut orientierten Fasern eine Identitätsperiode gleich  $6,7 \text{ \AA}$  angegeben worden. Hilfe von Elektronenstrahlen war es nunmehr möglich, eine genauere Bestimmung der Periode, deren Wert wir nun mit  $6,45 \pm 0,05 \text{ \AA}$  angeben, vorzunehmen.

7) G. Natta u. P. Corradini, Atti Accad. naz. Lincei, Mem., Serie VIII, 4, Sez. II, f. (1955) 73.

8) G. Natta u. P. Corradini, Makromolekulare Chem. 16 (1955) 77.

9) Z. G. Pinsker, „Electron Diffraction“ Butterworths Scientific Publications 195

10) A. M. Liquori, Acta crystallogr. [Copenhagen] 8 (1955) 345.

11) W. Cochran, F. H. C. Crick u. V. Vand, Acta crystallogr. [Copenhagen] 5 (1952)

zu berechnen. In dieser sind  $R$ ,  $\psi$ ,  $1/c$  die Koordinaten des reziproken Gitters,  $f_j$  der Atomfaktor,  $r_j$ ,  $\varphi_j$ ,  $z_j$  die Koordinaten des Atoms  $j$  und  $J_n$  die Bessel-Funktion  $n$ -ter Ordnung. Die Indices  $n$  hängen von  $l$ , vom Gang der Helix  $P$ , der in unserem Falle mit  $c = 6,50 \text{ \AA}$  übereinstimmt, und von  $p$ , dem Abstand längs der Achse  $z$ , zwischen dem Atom  $j$  und dem nächsten entsprechenden Atom in Richtung der Helix, ab. (In unserem Falle ist daher  $p = P/3$ ). Diese Abhängigkeit wird durch die Formel  $1/c = n/P + m/p$  wiedergegeben, in der  $m$  eine beliebige ganze Zahl ist. Diese Formel vereinfacht sich zu  $n = 1 - 3m$ , da  $p = P/3 = c/3$ . Für die effektive Berechnung der Intensität wird die Fourier-Transformation durch eine „Fringe-Funktion“, die von der Raumpackung der in der Nähe liegenden Atome abhängt, modifiziert. Diese Modifizierung ist jedoch für die hier herangezogenen Betrachtungen unwesentlich.

Die Bessel-Funktion  $J_n(x)$  ist Null für  $X = 0$  und  $n \neq 0$ . Wenn  $l$  daher eine Größe besitzt, bei der keine Bessel-Funktionen nullter Ordnung für  $R = 0$  einen Beitrag zur Fourier-Transformation leisten, so wird man für die Schichtlinie  $l$ , wenn  $R = 0$ , eine Auslöschung der Beugungsintensität haben.

Praktisch kann, falls man für den kristallinen Polyvinylisobutyläther eine ternäre Schraubenachse des für das Polystyrol vorgeschlagenen Typs annimmt,  $n$  nur dann gleich Null sein, wenn  $l$  ein Vielfaches von 3 (0, 3, 6, 9) ist. Man kann dies tatsächlich für den Polyvinylisobutyläther im Elektronenbeugungsspektrum beobachten, das, wie wir oben gesehen haben, das reziproke Gitter auch für  $R = 0$  zu untersuchen gestattet. Tatsächlich erfolgt nur auf den Schichten 0, 3, 6, 9 keine Auslöschung der Intensität für  $R = 0$ .

Die Schichtlinie 3 ist besonders intensiv, was eine tatsächliche Periodizität von 3 der Seitengruppen längs der Kette, mit einem Intensitätsmaximum gerade für  $R = 0$  bestätigt. In analoger Weise erscheint die Schichtlinie 9 mit einem Intensitätsmaximum für  $R = 0$ . Im Einklang mit der Annahme einer geringeren Intensitätsverteilung, wegen der Abhängigkeit der Intensität von Bessel-Funktionen einer Ordnung höher als Null<sup>10</sup>), erscheinen die Schichtlinien 7 und 8 nicht im Spektrum. Rein qualitativ kann die Intensität der Schichtlinie 9 auch gemäß dem in Figur 2 vorgeschlagenen Schema interpretiert werden.

Alle anderen Schichtlinien haben eine Intensitätsverteilung gleich Null für  $R = 0$ .

Wir schließen daher, daß die Kette des Polyvinylisobutyläthers die gleiche Struktur hat, wie die der bekannten isotaktischen Polymeren, die dieselbe Identitätsperiode besitzen. Dieses wird außerdem noch durch die starke Beugungsintensität der ersten Schichtlinie für  $R = 1/8,4 \text{ \AA}^{-1}$  bestätigt, wie sich aus dem in Figur 2 angegebenen Schema ergibt.

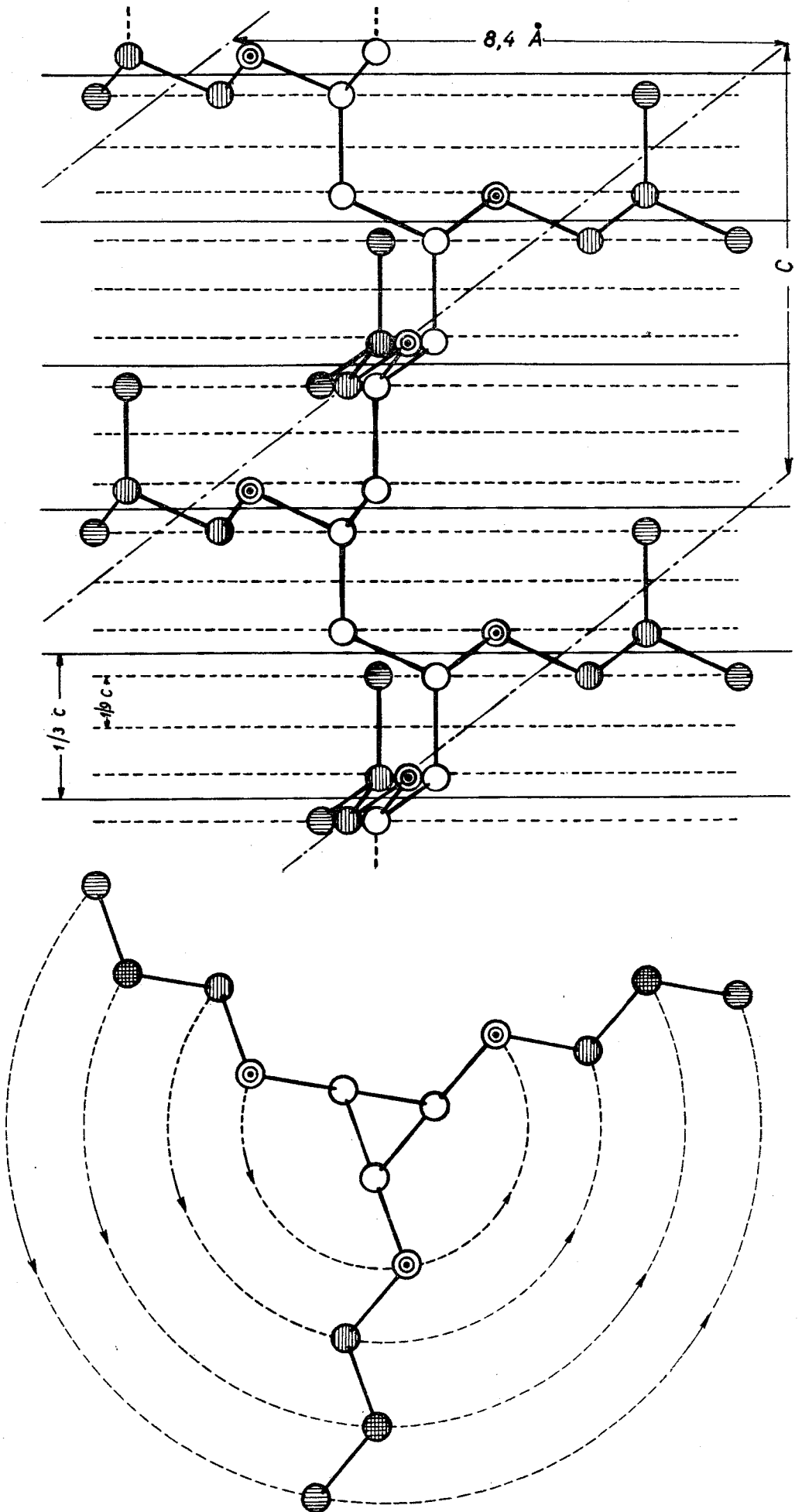


Fig. 2. Projektionen der isotaktischen Kette eines Polyvinylisobutyläthers auf eine Normalebene und eine Ebene parallel zur Kettenachse. (Die Linien der Ebenen mit einer Periodizität gleich der der Ebenen 003, 009 und 201 + 111 sind eingezeichnet).

## Über die Kettenstruktur des kristallinen Polyvinylisobutyläthers

Um zu bestätigen, daß die Kette des Polyvinylisobutyläthers eine den anderen isotaktischen Kohlenwasserstoffen analoge Struktur besitzt, haben wir ein eigens in unserem Institut von U. Giannini hergestelltes kristallines Poly-5-methylhexen untersucht, das unter den gleichen Bedingungen, die zur Bildung der bekannten isotaktischen Polymeren der linearen Olefine führen, polymerisiert worden war.

Aus einem Vergleich der Elektronenbeugungsspektren des Polyvinylisobutyläthers und des isotaktischen Poly-5-methylhexens (Fig. 3)

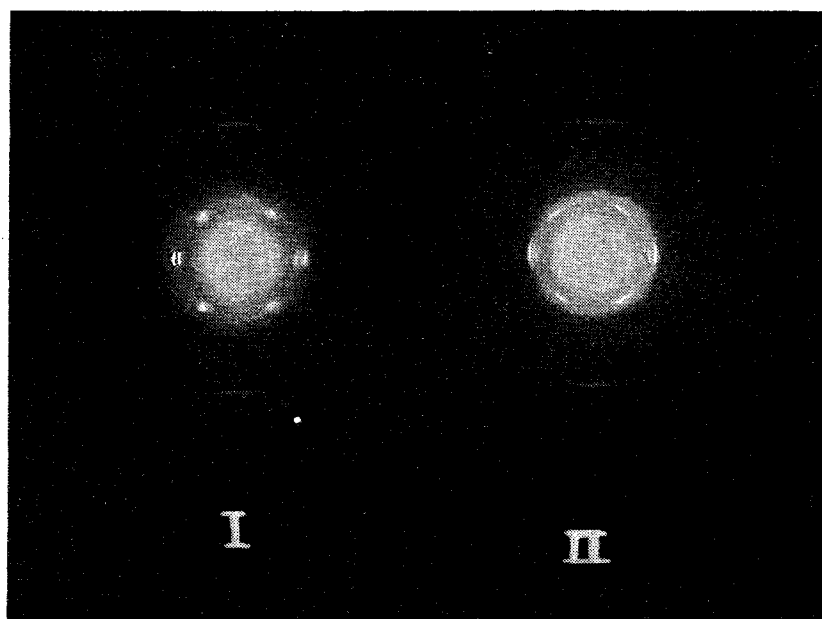
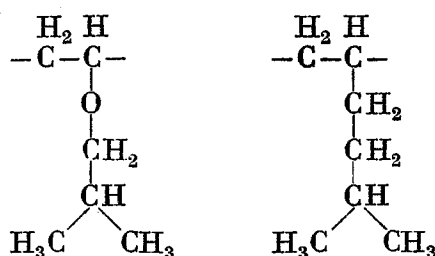


Fig. 3. Elektronenbeugungsspektren gestreckter Filme:  
I Polyvinylisobutyläther; II Isotaktisches Poly-5-methylhexen-1.

wird außerdem die Ähnlichkeit der Spektren selbst und daher auch der Fourier-Transformationen der zugehörigen Moleküle augenscheinlich. Die Raumpackung der beiden Molekülarten ist jedoch verschieden. Das eine scheint, gemäß einer möglichen Interpretierung der Reflexe, orthorhombisch mit  $a = \sqrt{3} b = 16,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$ , während das andere wirklich hexagonal ist, mit  $a = 10,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$ .

Tabelle 1

Interpretation des Röntgenbeugungsspektrums des isotaktischen Polyvinylisobutyläthers.

| h k l       | Int.   | $2\theta^\circ$ | $d_{\text{exp.}} \text{ \AA}$ | $d_{\text{bez.}} \text{ \AA}$ |
|-------------|--------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 010 .....   | s.     | 9,08            | 9,73                          | 9,70                          |
| 110 } ..... | m.s.   | 10,50           | 8,43                          | 8,42                          |
| 200 } ..... |        |                 |                               |                               |
| 210 .....   | s.sch. | 13,80           | 6,42                          | 6,35                          |
| 020 } ..... | m.s.   | 18,40           | 4,82                          | 4,81                          |
| 310 } ..... |        |                 |                               |                               |
| 220 } ..... | s.     | 21,15           | 4,20                          | 4,20                          |
| 400 } ..... |        |                 |                               |                               |
| 111 } ..... | s.     | 17,36           | 5,11                          | 5,14                          |
| 201 } ..... |        |                 |                               |                               |

Die Bestimmung dieser Einzelheiten ist noch Gegenstand von Experimentalarbeiten, und wir behalten uns vor, späterhin detaillierter über dieses Argument und insbesondere über die Struktur des Poly-5-methylhexens, die wir eingehender studieren konnten, zu berichten.