

15 249

174

G. NATTA, P. PINO E G. MAZZANTI

Polimerizzazione stereospecifica
delle α -olefine

Nota I.

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, VOL. 87

ROMA 1957

52. Giulio NATTA, Piero PINO e Giorgio MAZZANTI. — Polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine. - Nota I.

Riassunto. — In questa nota introduttiva che precede una serie di pubblicazioni riguardanti i lavori svolti dagli Autori sulla polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine, vengono illustrati i fenomeni di stereoisomeria negli alti polimeri vinilici lineari e discussi i presupposti teorici a cui deve soddisfare un processo di polimerizzazione per risultare stereospecifico.

Vengono descritti inoltre i procedimenti impiegati per la separazione di macromolecole stereoisomere da loro miscele.

La polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine, con l'ottenimento di una nuova classe di polimeri cristallini prima sconosciuta, e la determinazione della loro struttura e delle loro proprietà, fanno parte di un complesso di ricerche svolte presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano con la collaborazione di numerosi ricercatori e con il contributo della Soc. Montecatini.

Tali ricerche hanno dischiuso un nuovo vastissimo campo della chimica degli alti polimeri, prima d'ora praticamente ignorato, che presenta un notevole interesse sia teorico che applicativo.

I risultati ottenuti sono stati oggetto di numerosi brevetti ⁽¹⁾ ma solo di poche pubblicazioni scientifiche, limitate a comunicazioni preliminari ⁽²⁾, ed ad alcuni lavori di carattere strutturistico ⁽³⁾.

Iniziamo ora la pubblicazione dettagliata delle ricerche sperimentali di carattere chimico organico che ci hanno consentito di ottenere per la

(1) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, a) Brevetto Italiano 535, 712, 8 giugno 1954, b) Brevetto Italiano, 537, 425, 27 luglio 1954; c) Brevetto Italiano, 526, 101, 4 dicembre 1954; d) Brevetto Italiano, 545, 332, 16 dicembre 1954; e) Brevetto Italiano, 545, 342, 6 agosto 1955; f) Domanda di brevetto italiana 16 950/55. 1 dicembre 1955.

(2) a) G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI, G. MORAGLIO, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1708 (1955); b) G. NATTA, *Atti Accad. Lincei*, (8), **4**, 61 (1955); *J. Polymer Sci.*, **16**, 143 (1955); c) G. NATTA, *Chimica Industria*, **37**, 888 (1955); d) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Chimica Industria*, **37**, 927 (1955); e) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, U. GIANNINI, *Rend. Accad. Lincei*, (8), **19**, 6 (1955); f) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, *Proceedings IV world Petroleum Congress - Section IV/C*, reprint 13, pag. 282 (1955); g) G. NATTA, *Chimica Industria*, **38**, 751 (1956).

(3) a) G. NATTA, P. CORRADINI, *Atti accad. Lincei* (8), **4**, 73 (1955); b) *Rend. accad. Lincei*, (8), **18**, 19 (1955); c) G. NATTA, P. CORRADINI, *Makrom. Chemie*, **16**, 77 (1955); d) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Makrom. Chemie*, **21**, 240 (1956).

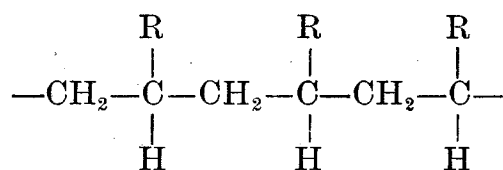
prima volta i nuovi polimeri. Esse saranno oggetto di una serie di note su questa Gazzetta.

In questa prima nota vengono sviluppate alcune considerazioni di carattere generale sulla stereoisomeria dei polimeri vinilici lineari, sull'ottenimento di stereoisomeri cristallizzabili, nonché sui procedimenti da noi seguiti per separare ed isolare i diversi tipi di macromolecole stereoisomere.

Nelle note seguenti verranno più dettagliatamente descritti particolari processi stereospecifici, da noi impiegati per la sintesi dei nuovi polimeri, verranno indicate le relazioni fra costituzione chimica dei catalizzatori e la loro stereospecificità, ed inoltre verranno descritte alcune delle più tipiche proprietà dei diversi polimeri stereoisomeri che consentono di caratterizzarli.

I. - FENOMENI DI STEREOISOMERIA DEI POLIMERI VINILICI LINEARI

a) *Generalità*. — I polimeri lineari di monomeri vinilici ($R-CH=CH_2$), aventi le unità monomeriche disposte con concatenamento testa-coda, contengono nelle catene principali atomi di carbonio terziari alternati a gruppi metilenici.



Da un punto di vista formale, tenuto conto della diversa lunghezza dei tratti di catena legati a ciascun atomo di carbonio terziario di una macromolecola reale e delle diversità strutturali di tali tratti caratterizzati anche da terminazioni diverse, ciascun atomo di carbonio terziario dovrebbe essere considerato come un atomo di carbonio asimmetrico. Pertanto ad ogni macromolecola lineare di tale polimero, contenente n atomi di carbonio asimmetrici, potrebbero corrispondere 2^n stereoisomeri, essendo possibili per ciascun atomo di carbonio terziario due opposte configurazioni steriche ⁽⁴⁾.

(4) Fenomeni di stereoisomeria erano già stati previsti per i polimeri vinilici da: a) C. S. MARWEL, R. L. FRANK, E. PRILL, J. Am. Chem. Soc., 65, 1647 (1943); b) M. L. HUGGINS, J. Am. Chem. Soc., 66, 1991 (1955); c) C. S. MARWEL, C. G. OVERFERGER, J. Am. Chem. Soc., 68, 2106 (1946); d) H. MARK, Transactions of the New York Academy of Sciences, Sez. II, vol. 11, No. 2 (1948); e) C. E. SCHILDKNECHT, S. T. GROSS, H. R. DAVIDSON, J. M. LAMBERT, A. O. ZOSS, Ind. Eng. Chem., 40, 2104 (1948); f) P. J. FLORY, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, New York (1953), pag. 56.

Lo studio dei fenomeni di stereoisomeria assume particolare interesse in relazione alla interpretazione della struttura dei polimeri vinilici cristallini da noi sintetizzati.

I polimeri precedentemente noti di monomeri $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, (con eccezione di quelli in cui i gruppi sostituenti (R) hanno dimensioni poco diverse da quelle dell'idrogeno) sono generalmente amorfi e la loro incapacità di cristallizzare è stata attribuita ⁽⁵⁾ alle irregolarità nella struttura delle catene principali dovute al ripetersi disordinato delle due configurazioni steriche possibili degli atomi di carbonio terziario.

I soli casi di polimeri vinilici cristallini, noti antecedentemente alle nostre ricerche, erano quelli in cui il gruppo sostituito R ha dimensioni poco diverse da quelle dell'idrogeno (polivinilalcol) ed i polimeri dei polivinileteri preparati da Schildknecht in particolarissime condizioni ^(4-e).

La scarsità di notizie sui polimeri vinilici cristallizzabili deve essere messa in relazione con le difficoltà che s'incontrano nella loro preparazione.

Per la sintesi di polimeri cristallizzabili di monomeri vinilici in cui R è molto più voluminoso dell'idrogeno, è necessario infatti poter disporre di processi altamente stereospecifici, capaci di produrre macromolecole in cui unità monomeriche identiche, anche dal punto di vista sterico, si succedono regolarmente lungo la catena principale.

b) *Fenomeni di stereoisomeria in catene lineari di polimeri vinilici cristallini considerate di lunghezza infinita.* — Le cause dell'asimmetria degli atomi di carbonio terziari presenti nelle catene principali dei polimeri vinilici vanno ricercate nelle diversità di lunghezza e di configurazione sterica dei tronconi di catena legati ad ogni atomo di carbonio terziario e nella differenza di costituzione dei gruppi terminali. Nel caso di macromolecole ad altissimo peso molecolare (ad es. oltre 20.000), per gli atomi di carbonio terziari di una larga porzione centrale di esse, appare giustificato trascurare, dal punto di vista della stereoisomeria ottica, le differenze esistenti (lunghezza e struttura dei gruppi terminali) nei due tronconi di macromolecola legati a ciascun atomo di carbonio terziario di tale porzione. Ciò consente di considerare le macromolecole lineari aventi peso molecolare altissimo come se avessero lunghezza infinita e facilita la comprensione di certi particolari fenomeni di stereoisomeria, che si verificano nei polimeri vinilici.

Consideriamo in primo luogo una macromolecola lineare di un polimero vinilico di lunghezza infinita, la cui catena principale venga convenzionalmente costretta ad assumere una conformazione zig-zig-planare.

⁽⁵⁾ P. J. FLORY, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, New York (1953), pag. 237.

L'atomo di carbonio terziario di ciascuna sua unità monomerica può assumere due configurazioni steriche diverse, a seconda che l'atomo di idrogeno od il sostituito R, si trovi da una parte oppure dall'altra del piano in cui è distesa la catena principale della macromolecola (fig. 1).

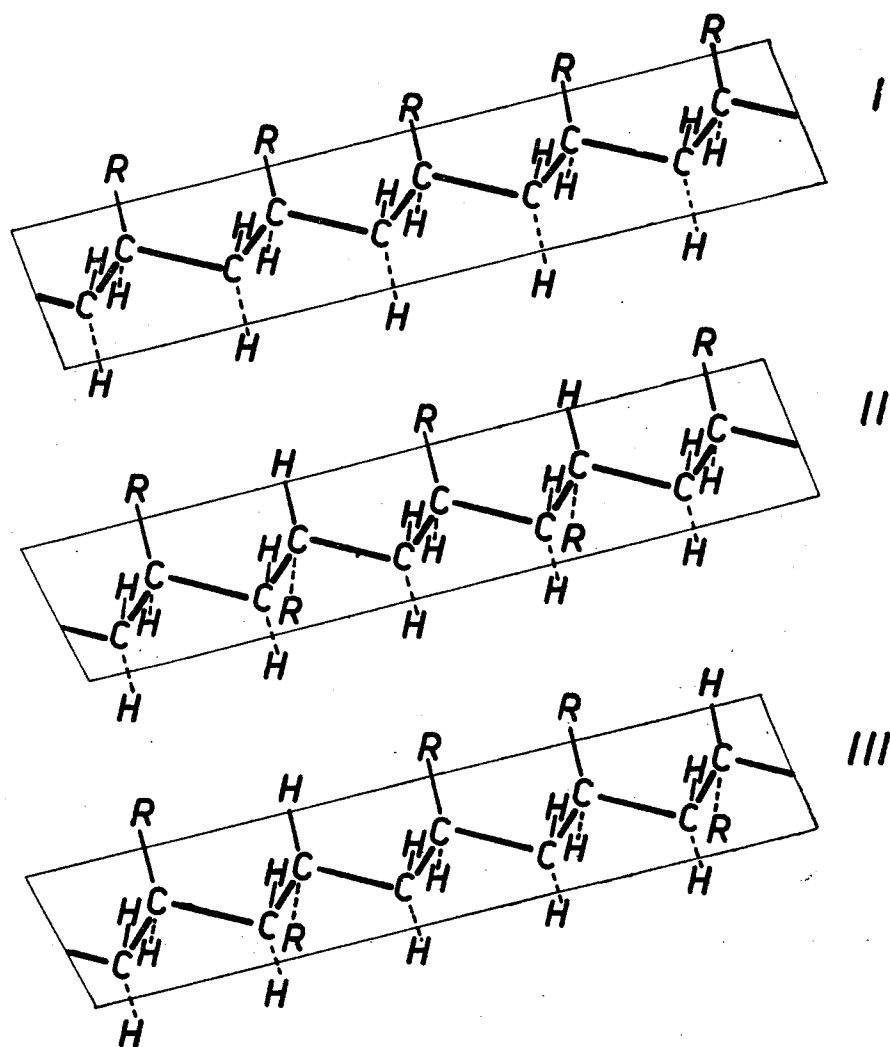


Fig. 1. - Rappresentazione planare delle catene di polimeri di α -olefine

- I catena isotattica
- II catena sindiotattica
- III catena atattica.

Un caso particolare di stereoisomeria si presenta qualora tutti i sostituenti R si trovino dalla stessa parte del piano della catena (fig. 1, I). Nella catena di tale particolare stereoisomero, considerata di lunghezza infinita, non vi sono atomi di carbonio asimmetrici poichè in corrispondenza di ciascun atomo di carbonio terziario esiste un piano di simmetria della macromolecola. Le configurazioni steriche di tutti gli atomi di carbonio terziario possono perciò in tal caso essere considerate tutte uguali fra loro.

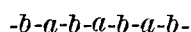
Il nome di « isotattico » assegnato da uno di noi (^{2-b}) agli stereoisomeri aventi la struttura sopradescritta è stato scelto per indicare tale regolarità di struttura riscontrata in certi polimeri ottenuti nel corso delle nostre ricerche sulla polimerizzazione delle α -olefine. In seguito, in base a ricerche compiute da uno di noi (⁶), è risultato che anche il poliisobutilvinil etero sintetizzato da Schildknecht e coll. (^{4-e}) presenta, almeno per alcuni tratti di macromolecole, una struttura isotattica.

Le macromolecole isotattiche, a causa della loro eccezionale regolarità di struttura, cristallizzano facilmente, presentano relativamente alta temperatura di fusione e solubilità notevolmente inferiori a quelle delle miscele di stereoisomeri non cristallizzabili, ottenibili con processi non stereospecifici.

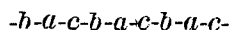
Qualora si considerino macromolecole di lunghezza infinita, risultano ancora più evidenti le differenze esistenti fra gli stereoisomeri a struttura isotattica dei polimeri vinilici e altri tipi di polimeri cristallini quali i poliamminoacidi o il polipropilenossido (⁷). Infatti per questi

(⁶) G. NATTA, I. W. BASSI, P. CORRADINI, Makrom. Chemie, 18-19, 455 (1955).

(⁷) In un recente lavoro C. C. PRICE ha esteso la nomenclatura da noi proposta per i polimeri delle α -olefine al caso dei polipropilenossidi, considerando come isotattici quei polimeri in cui in ogni singola catena gli atomi di carbonio asimmetrici sono tutti *d* od *l*. Tale estensione appare giustificata dalla definizione da noi data ai polimeri isotattici nella nostra lettera all'editore (G. NATTA e Coll., J. Am. Chem. Soc., 77, 1708 (1955): « Noi proponiamo di indicare come catene isotattiche le catene polimeriche aventi una eccezionale regolarità di struttura, contenenti serie di atomi di carbonio asimmetrici aventi la stessa configurazione sterica ». E' però da tener presente che le nostre definizioni erano state proposte per polimeri del tipo



di monomeri vinilici $\text{CH}_2=\text{CHR}$, dove *a* è un gruppo contenente un atomo di carbonio terziario ($\text{CHR}-$) che nel polimero è compreso tra gruppi metilenici *b* eguali (CH_2), mentre i polialchilenossidi, come i poliamminoacidi, appartengono al tipo generale



in cui il gruppo contenente l'atomo di carbonio terziario, è situato tra gruppi vicini diversi. In questi ultimi casi gli atomi di carbonio terziario presenti nella catena principale sono già asimmetrici nel monomero mentre nel caso dei polimeri vinilici gli atomi di carbonio terziari non risultano asimmetrici nel monomero ma divengono tali all'atto dell'inserzione della molecola monomera nella macromolecola.

Con l'estensione data da Price i poli *l*- α -amminoacidi sarebbero dei polimeri isotattici e così pure le miscele racemiche, otticamente non attive, costituite da miscele di poli *l*- α -amminoacidi e di poli *d*- α -amminoacidi, purché ciascuna catena del polimero sia costituita o tutta da atomi *d* o tutta da atomi *l*.

Una analoga osservazione può essere fatta per il poli-1-2-dimetilencicloesano che è stato definito come sindiotattico da Bailey: infatti la nostra definizione si rife-

ultimi non possono esistere, in nessun caso, piani di simmetria delle molecole in corrispondenza degli atomi di carbonio terziari.

Altri tipi di regolarità nella successione delle configurazioni steriche degli atomi di carbonio terziario possono essere previste, a cui potrebbero corrispondere polimeri cristallizzabili. Un tipo particolarmente interessante si ha quando le due configurazioni steriche possibili per gli atomi di carbonio terziario si succedono alternativamente in modo che supponendo di far assumere alle catene principali una struttura zig-zag planare il sostituente R e l'idrogeno si trovino alternativamente da un lato e dal lato opposto del piano contenente le catene principali (fig. 1, III). Anche in questo caso, se si suppone che le catene principali abbiano lunghezza infinita, non si avranno atomi di carbonio asimmetrici esistendo un piano di simmetria in corrispondenza di ciascun atomo di carbonio terziario. Stereoisomeri di tale tipo sono stati indicati da uno di noi col nome « sindiotattici » e sono stati riscontrati in un polimero del butadiene ottenuto con un processo particolare di polimerizzazione stereospecifica ⁽⁸⁾.

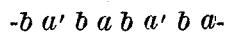
Alla presenza di corti tratti di catena aventi struttura sindiotattica è stata attribuita la debole cristallinità del polivinilcloruro.

c) *Fenomeni di stereoisomeria in catene considerate di lunghezza finita.* — In generale nei polimeri vinilici ottenuti per polimerizzazione con processi sia di tipo ionico che radicalico, i gruppi terminali sono diversi. E' però ben noto che è trascurabile l'influenza dei gruppi terminali sulle proprietà di polimeri a peso molecolare molto elevato.

Allo scopo di facilitare l'esposizione dei fenomeni di stereoisomeria che si presentano in molecole isotattiche o sindiotattiche di lunghezza finita, esaminiamo dapprima il caso di macromolecole aventi gruppi terminali uguali ⁽⁹⁾.

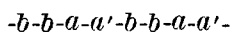
In catene di questo tipo i fenomeni di stereoisomeria, in relazione alla presenza di atomi di carbonio terziari, sono dovuti esclusivamente

riva a polimeri vinilici del tipo



dove *a* rappresenta un gruppo contenente un atomo di carbonio terziario ed i gruppi *a'* differiscono da quelli *a* soltanto per la configurazione dell'atomo di carbonio terziario.

Il poli-1-2-dimetilen-cicloesano è invece del tipo



e pertanto ciascun atomo di carbonio asimmetrico non si trova fra due gruppi uguali come nei polimeri vinilici ma tra gruppi diversi di cui uno solo metilico.

⁽⁸⁾ G. NATTA, P. CORRADINI, Rend. accad. Lincei, (8), 19, 229 (1955).

⁽⁹⁾ In realtà non si tratta di un caso puramente teorico, poiché appare possibile con i nuovi processi di polimerizzazione ottenere delle macromolecole con i

alla diversità di lunghezza o di configurazione sterica dei tratti di catena legati a ciascun atomo di carbonio terziario.

Se anche in questo caso si supponesse convenzionalmente di far assumere alle catene delle macromolecole isotattiche, aventi gruppi terminali uguali, una forma zig-zag planare, tali catene ammetterebbero un piano di simmetria, passante per l'atomo di carbonio centrale della catena, perpendicolare al piano in cui è distesa la catena stessa.

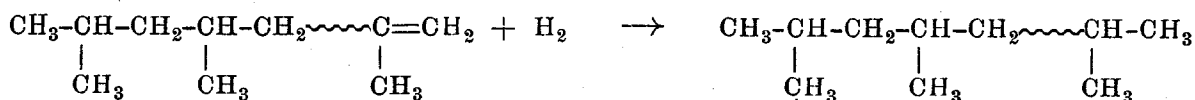
Tale tipo di struttura può essere pertanto considerata, dal punto di vista della chimica organica classica, come una particolare struttura « meso » (2^a), e le corrispondenti macromolecole devono risultare otticamente inattive. Infatti ciascuna coppia di atomi di carbonio terziario equidistanti dall'atomo centrale della catena è costituita da atomi asimmetrici aventi configurazioni steriche l'una immagine speculare dell'altra. Qualora l'atomo di carbonio centrale della catena sia un atomo di carbonio terziario (caso di un polimero contenente un numero dispari di atomi di carbonio terziario) esso può essere considerato come un atomo di carbonio pseudoasimmetrico (10).

La rappresentazione zig-zag planare precedentemente considerata corrisponde in realtà ad una ben minima probabilità di esistenza reale, a causa degli impedimenti sterici dovuti alle dimensioni dei gruppi laterali. Come è risultato dallo studio delle conformazioni possibili delle catene dei polimeri vinilici (11), le conformazioni più probabili delle catene isotattiche, anche allo stato fuso, sono quelle a cui competono tratti di catene spiralizzati. Tali forme spiralizzate sono le uniche presenti allo stato cristallino.

E' da tener presente che per ogni singola macromolecola univocamente spiralizzata si deve prevedere una attività ottica dipendente dal senso (destra o sinistra) della spirale (12). Questo tipo di attività scompare per compensazione nel caso di miscele di spirali destre e sinistre.

gruppi terminali eguali.

Nel caso del polipropilene un metodo che porta a formazione di macromolecole aventi i gruppi terminali eguali, è l'idrogenazione dei polimeri del propilene ottenuti in brevissimi tempi di polimerizzazione impiegando come iniziatore l'alluminio triisobutile in presenza di $TiCl_3$. In tal caso i gruppi terminali sono entrambi gruppi isopropilici.



(10) H. GILMAN, Organic Chemistry, John Wiley, New York, Vol. I, II ed. (1949), pag. 234-235.

(11) G. NATTA, Conferenza tenuta al Convengo di Strutturistica chimica di Varenna, Agosto 1956.

(12) G. NATTA, P. CORRADINI, M. CESARI, Rend. accad. Lincei, (8), 21, 6 (1955).

Nel caso che i gruppi terminali siano diversi si aggiunge una ulteriore disimmetria alla macromolecola. Nelle catene spiralizzate si possono avere 4 tipi diversi di catene, due destre e due sinistre, a seconda che i legami CH—R siano rivolti verso l'uno o l'altro dei gruppi terminali.

Nel caso delle macromolecole sindiotattiche, si osserva che la conformazione zig-zag planare risulta più probabile di quella spiralizzata caratteristica delle molecole isotattiche.

Per tale conformazione, astraendo dall'influenza della diversità dei gruppi terminali, si dovrebbe attribuire una struttura meso alle catene contenenti un numero dispari di atomi di carbonio terziario. Nel caso di un numero pari ogni singola macromolecola potrebbe avere una sia pur debole attività ottica dovuta al fatto che gli atomi di carbonio terziari equidistanti dal gruppo metilenico centrale della molecola, hanno configurazione sterica eguale e non opposta, come nel caso dei polimeri isotattici.

Indipendentemente dalle conformazioni reali delle singole macromolecole, è da tener presente che coi processi sinora studiati di polimerizzazione di α -olefine, basati sull'impiego di catalizzatori di per se otticamente inattivi, non sembra possibile ottenere prodotti aventi attività ottica, poichè questi sono formati da miscele di macromolecole che, qualora non abbiano struttura meso, possiedono strutture tra loro enantiomorfe.

II. - PRESUPPOSTI RICHIESTI PER LA PRODUZIONE DI POLIMERI VINILICI CRISTALLINI

Mentre sono noti da lungo tempo dei processi che consentono di ottenere dei polimeri vinilici amorfi a catena più o meno lineare, non erano noti invece procedimenti che fornissero polimeri cristallini di α -olefine. Esamineremo ora quali sono i presupposti richiesti per un processo di polimerizzazione affinché esso permetta di sintetizzare delle catene lineari di polimeri, che per la loro eccezionale regolarità di struttura, siano cristallizzabili.

Come era stato già accennato da uno di noi ^(13-c) tale processo deve rispondere idealmente alle seguenti caratteristiche:

- 1) Deve promuovere un tipo di concatenamento regolare (per es. sempre testa-coda) delle unità monomeriche.
- 2) Deve fornire macromolecole essenzialmente lineari e non deve pertanto consentire processi di trasferimento di catena sul polimero, fre-

(13) a) D. C. PEPPER, *Quart. Rev.*, 8, 88 (1954); b) P. H. PLESH, *Cationic Polymerisation and related complexes* W. Heffer e Sons. Cambridge (1953); c) G. NATTA, Conferenza presentata alla Società Chimica tedesca, Bad Neuheim, Aprile 1956, *Chimica Industria*, 38, 751 (1956).

quenti nella polimerizzazione iniziata da radicali liberi ⁽¹⁴⁾ nè altri processi del tipo di quelli osservati nel caso delle polimerizzazioni ioniche di tipo cationico ⁽¹³⁾, che provocano ramificazioni anomale delle catene principali.

3) Deve procedere in modo che le 2 configurazioni steriche possibili per gli atomi di carbonio legati a 4 sostituenti diversi si succedano con un ordine ben definito per tutta la lunghezza delle catene od almeno per lunghissimi tratti di esse.

Erano noti da tempo alcuni procedimenti capaci di soddisfare alle caratteristiche 1 e 2; tali erano infatti certi processi cationici condotti a temperature molto basse ed in particolare quelli concernenti la polimerizzazione di monomeri di tipo vinilidenico. I polimeri di composti vinilici ottenuti con tali processi, anche quando presentavano tratti lineari sufficientemente lunghi delle catene ed un concatenamento regolare testacoda delle unità monomeriche, non potevano tuttavia, nella massima parte dei casi, cristallizzare per le ragioni già esposte al paragrafo precedente, dovute alla non rispondenza alle condizioni indicate in 3).

La terza caratteristica sopraelencata, necessaria affinché si abbia una completa regolarità di struttura, è evidentemente connessa con l'intimo meccanismo dell'apertura del doppio legame del monomero vinilico che immediatamente precede l'addizione dell'unità monomerica alla catena polimerica in accrescimento. E' in tale stadio del processo che il catalizzatore deve esercitare un'azione specifica da un punto di vista sterico, in modo che gli atomi di carbonio asimmetrici, che si creano all'atto dell'apertura del doppio legame vinilico, assumano una ben definita configurazione sterica relativa e non a caso l'una o l'altra delle due configurazioni steriche possibili.

III. - FATTORI CHE POSSONO DETERMINARE LA CONFIGURAZIONE STERICA DELLE UNITÀ MONOMERICHE NEI POLIMERI VINILICI

Ben pochi ricercatori avevano cercato, prima di ora, di inquadrare in modo sistematico, sia pur solo da un punto di vista teorico, le condizioni per l'addizione dell'una piuttosto che dell'altra forma stereoisomera di una unità monomerica vinilica in una catena polimerica in accrescimento.

Dobbiamo perciò limitarci a riferire su l'unico lavoro sull'argomento, dovuto ad Arcus ⁽¹⁵⁾, sebbene esso sia di carattere puramente

⁽¹⁴⁾ P. J. FLORY, J. Am. Chem. Soc., 59, 241 (1937); D. E. ROBERTS, J. Res. Nat. Bur. Standards, 44, 221 (1950).

⁽¹⁵⁾ J. Chem. Soc. (1955) 2801.

teorico e formale e non abbia additato nessuna via pratica per risolvere il problema.

Arcus ha recentemente discusso i diversi possibili decorsi sterici dei processi di polimerizzazione attribuendoli principalmente a due fattori:

1) Il « modo » in cui il monomero si presenta rispetto al punto terminale della catena in accrescimento.

2) Il meccanismo di tipo cis o di tipo trans di addizione delle molecole di monomero alla molecola in accrescimento.

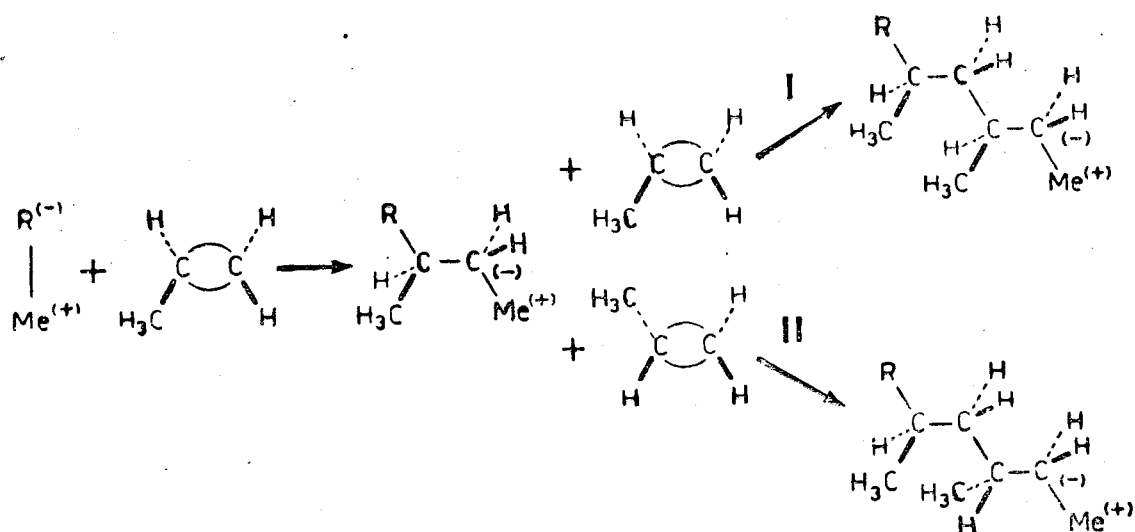


FIG. 2. - Accrescimento della catena di una poli α -olefina con addizione di tipo trans al doppio legame.

I accrescimento di catena isotattica

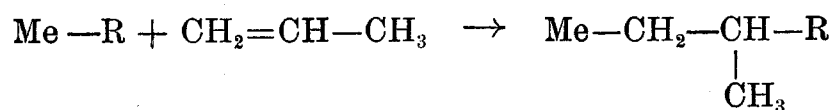
II accrescimento di catena sindiotattica

—— legami rivolti sopra il piano del foglio

—— legami nel piano del foglio

----- legami rivolti sotto il piano del foglio.

Se cerchiamo di esaminare da questo punto di vista una polimerizzazione del propilene di tipo anionico, che avvenga in fase omogenea, la reazione può essere così schematizzata ⁽¹⁶⁾:



Raffigurando le molecole nello spazio (fig. 2 e 3) appare chiaro che il monomero olefinico, la cui molecola è contenuta in un piano, si può presentare in due modi diversi rispetto al punto terminale della catena in accrescimento, e l'atomo di carbonio terziario assume nei due casi configurazioni steriche opposte.

⁽¹⁶⁾ G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI, M. PERALDO, *Chimica Industria*, 38, 124 (1956).

Nella fig. 2 è rappresentata un'addizione al doppio legame di tipo trans che, nei relativamente pochi casi di addizione ioniche ai doppi legami studiate da un punto di vista sterico, è la più comune; per ciascuno dei due possibili modi di presentazione dei monomeri, si possono avere configurazioni steriche opposte degli atomi di carbonio terziari a seconda che il meccanismo di addizione sia di tipo cis o trans (fig. 3).

Sebbene queste considerazioni abbiano un significato puramente formale, cionondimeno si potrebbe prevedere, in base a tale impostazione,

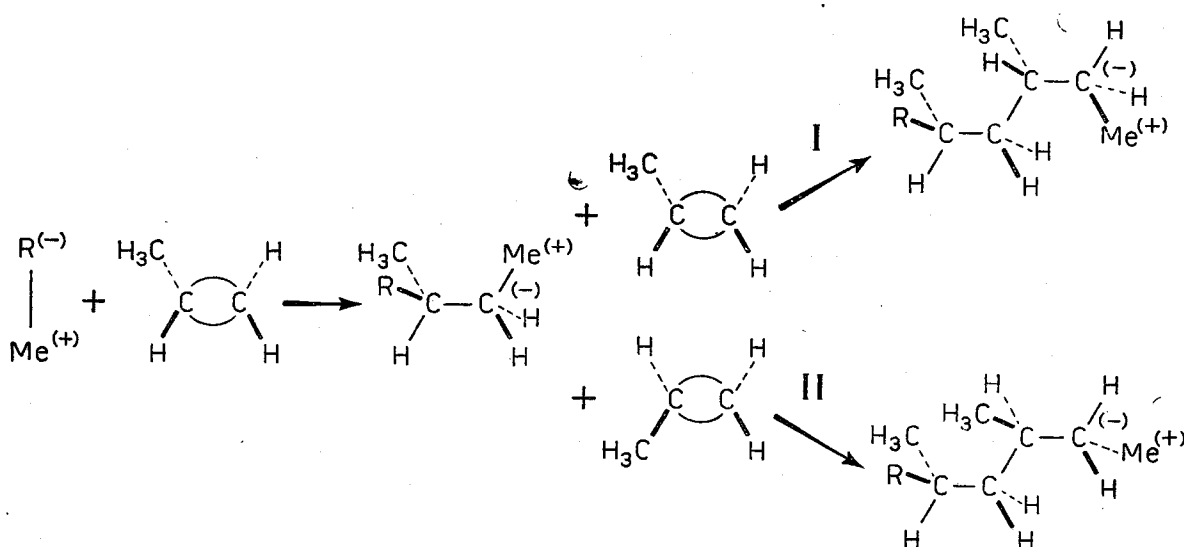


FIG. 3. - Accrescimento della catena di una poli α -olefina con addizione di tipo cis al doppio legame.

I accrescimento di catena isotattica

II accrescimento di catena sindiotattica

—— legami rivolti sopra il piano del foglio.

—— legami nel piano del foglio

----- legami rivolti sotto il piano del foglio.

che un processo di polimerizzazione produca macromolecole con struttura « isotattica » quando, oltre a verificarsi un concatenamento regolare testa-coda delle unità monomeriche, si abbia:

1) modo di presentazione del monomero rispetto all'estremità della catena in accrescimento sempre uguale e polimerizzazione attraverso un meccanismo di addizione di tipo trans (fig. 2) (schema 1);

2) modo di presentazione rispetto alla catena in accrescimento « alternato » e meccanismo di addizione di tipo cis (fig. 3) (schema 1).

Molecole « sindiotattiche » potrebbero invece essere prodotte quando si abbia:

1) modo di presentazione del monomero rispetto alla catena in accrescimento sempre uguale e polimerizzazione attraverso meccanismo di addizione di tipo cis (fig. 3, schema 2);

2) modo di presentazione del monomero rispetto alla catena in accrescimento « alternato » e meccanismo di addizione di tipo trans (fig. 2, schema 2).

L'impostazione data da Arcus può interessare il caso della catalisi omogenea. Nel caso invece di polimerizzazioni che avvengono in presenza di una fase solida eterogenea, quali sono gran parte di quelle da noi studiate, noi riteniamo che dei fenomeni di chemisorpzione del monomero precedano la reazione di accrescimento. E' possibile in tale caso che il monomero olefinico assuma una definita configurazione sterica al momento del suo adsorbimento sul catalizzatore solido e la mantenga all'atto della sua inserzione nella catena in accrescimento. Non sarebbe allora determinante il modo di presentazione del monomero rispetto alla catena in accrescimento, ma la configurazione imposta dal mezzo adsorbente alle molecole chimicamente adsorbite.

Perchè un processo risulti altamente stereospecifico, appare comunque necessario che il monomero assuma un determinato orientamento o addirittura una struttura spazialmente ben definita rispetto alla catena in accrescimento prima di addizionarsi ad essa e che l'addizione alla molecola in accrescimento avvenga sempre con un meccanismo complessivo identico.

Nei casi di catalisi in cui il catalizzatore (anche se agente in soluzione omogenea) formi un complesso attivato con l'olefina prima della sua polimerizzazione, si può prevedere una catalisi stereospecifica qualora l'olefina assuma una struttura spazialmente definita in tale complesso (¹⁷).

(¹⁷) Non si può escludere che strutture spazialmente caratterizzate vengano assunte dalle unità monomeriche già nella formazione di uno stato di transizione con i componenti di un catalizzatore stereospecifico.

Uno stato di transizione ciclico è già stato proposto da E. A. BRAUDE (Progress in Organic Chemistry - Butterworths Scientific Publications - London - 1955 - pag. 185) per l'addizione dell'etilene a composti litio alchilici.

Reazioni stereospecifiche in cui la stereospecificità è stata interpretata attraverso la formazione di un particolare stato di transizione ciclico sono, ad es., la riduzione dei chetoni aromatici con reattivi di Grignard (H.S. MOSHER, E. LA COMBE, J. Am. Chem. Soc., 72, 3994 (1950), *ibid.*, 78, 4081 (1956), e la riduzione dei chetoni secondo Meerwein-Ponndorf (W. E. DOERING, R. W. YOUNG, J. Am. Chem. Soc., 72, 631 (1950).

E' pure noto che la chemisorpzione di olefine su catalizzatori a base di nichel interessa due centri attivi vicini, e poichè durante tale chemisorpzione il doppio legame si apre, ne risulta uno stato di transizione ciclico.

Particolari forme geometriche della superficie adsorbente in prossimità di un centro attivo possono spiegare la stereospecificità del catalizzatore.

IV. - PROCESSI STEREOSPECIFICI DI POLIMERIZZAZIONE

Precedentemente alle nostre ricerche era noto un solo caso di polimerizzazione di monomeri vinilici (nessuno di α -olefine), che fornisse, sia pur in piccole quantità, polimeri parzialmente cristallini. Gli unici polimeri descritti che presentavano una certa cristallinità erano infatti quelli degli eteri vinilici, ottenuti usando come catalizzatore il fluoruro di boro agente con un meccanismo verosimilmente di natura cationica (^{4-e}). I polimeri così prodotti contenevano però sempre notevoli quantità di polimero amorfo. La presenza di polimero cristallino venne messa in relazione con l'associazione fra vinileteri e fluoruro di boro e con la formazione di una superficie di separazione fra un complesso del fluoruro di boro e la soluzione del monomero in propano, nel quale tale complesso era insolubile.

La regolarità di struttura responsabile della cristallinità del polimero non è quella (alternanza di configurazioni steriche opposte) supposta da Schildknecht, ma è di tipo isotattico, come hanno permesso di stabilire ricerche effettuate in questo Istituto (⁶).

Nel campo della polimerizzazione delle α -olefine, le ricerche precedenti, sia su catalizzatori solidi, sia su catalizzatori supportati da solidi, sia su complessi di natura cationica, nei quali il catalizzatore compare come una fase eterogenea capace di associarsi con il monomero, non avevano mai portato all'isolamento di macromolecole ad alta regolarità di struttura. Evidentemente non basta la sola presenza di una fase eterogenea per determinare la stereospecificità di un processo catalitico.

Le nostre ricerche, che verranno riferite nelle note successive in corso di pubblicazione su questa stessa rivista, hanno permesso di stabilire in primo luogo che alcuni e non tutti i catalizzatori del tipo di quelli scoperti da Ziegler e coll. (¹⁸) che polimerizzano l'etilene a bassa pressione, possono polimerizzare anche il propilene. Tra questi alcuni esplicano una certa stereospecificità nel senso di produrre polimeri a struttura regolare cristallini (^{1-a} e ^{1-b}). Contemporaneamente le nostre ricerche hanno consentito di polimerizzare in modo stereospecifico anche altre α -olefine e dimostrare che la stereospecificità dipende dal tipo di composto di metallo di transizione, e dal tipo di metallo alchile impiegati per la preparazione del catalizzatore e che, per ogni tipo di accoppiamento tra composto di metallo di transizione e composto metallo alchilico, la stereospecificità può variare a seconda del monomero impiegato e delle condizioni di reazione (^{1-c}, ^{1-d}, ^{1-e}). Dopo che erano stati da noi descritti i polimeri cristallini delle α -olefine è stato trovato da noi stessi (^{2-d})

(¹⁸) Brevetto Belga 533 362, priorità tedesca 16.11.1953. Z. Angew. Chem., 67, 426 (1955).

e successivamente da altri sperimentatori ⁽¹⁹⁾ che tra i numerosi altri catalizzatori solidi che polimerizzano l'etilene a polimeri solidi a bassa e media pressione ve ne sono alcuni, ma non tutti, che nella polimerizzazione delle α -olefine, oltre ad una preponderanza di polimeri amorfi, possono fornire in miscela con essi piccole quantità di polimeri le cui macromolecole presentano parti cristallizzabili.

V. - SEPARAZIONE DI MACROMOLECOLE STEREOISOMERE

I polimeri di monomeri del tipo $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ possono essere costituiti da diversi tipi di macromolecole stereoisomere, di cui alcune facilmente cristallizzabili (p. es. molecole isotattiche) e altre non cristallizzabili (atattiche). Inoltre essi possono contenere, come verrà descritto in altri lavori ⁽²⁰⁾, delle macromolecole costituite da tratti più o meno lunghi di catene principali a struttura regolare (ad es. isotattica), che possono entrare a far parte di un reticolo cristallino, alternati con tratti a struttura irregolare.

La separazione di frazioni di omopolimeri, che mostrano più alta cristallinità, dalle frazioni aventi minore cristallinità e di queste ultime dai polimeri amorfi, è stata da noi effettuata utilizzando la diversa solubilità delle diverse frazioni.

La configurazione sterica delle macromolecole esplica sulla solubilità una influenza molto maggiore del peso molecolare, almeno nell'intervallo di quest'ultimo compreso tra 10^4 e 10^6 . Poichè diversità notevoli di solubilità fra i diversi stereoisomeri si osservano solo quando almeno una parte dei polimeri cristallizzabili è effettivamente cristallizzata, i frazionamenti devono essere eseguiti a temperature inferiori alla temperatura di completa fusione dei cristalli. Inoltre si dovranno impiegare solventi nei quali, nelle condizioni di temperatura in cui si vuole effettuare la separazione, i polimeri cristallini siano poco solubili.

Dei due processi che si possono impiegare per ottenere tale separazione, la cristallizzazione frazionata e l'estrazione con solventi, in pratica il secondo è risultato molto più rapido ed efficace.

a) *Separazione di stereoisomeri « isotattici » da miscele di poli- α -olefine stereoisomere, mediante estrazione con solventi.* — La separazione di diversi tipi di stereoisomeri dalla loro miscela è stata effettuata sottoponendo la miscela stessa a una serie di più estrazioni successive con solventi diversi.

⁽¹⁹⁾ A. CLARK, J. P. HOGAN, R. L. BANKS e W. C. LANNING, Ind. Eng. Chem., 48, 1152 (1956).

⁽²⁰⁾ G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO, Chimica Industria, 39, 275 (1957).

L'estrazione con un solo solvente normalmente non fornisce separazioni del tutto soddisfacenti. In particolare, quando si debbono isolare piccole quantità di polimero isotattico contenuto in una massa composta da complesse miscele di stereoisomeri, nella quale esso non ha potuto ben smistarsi allo stato cristallino, non è possibile eseguire una completa separazione con un solo solvente, anche se i polimeri aventi diverso grado di isotatticità hanno in esso solubilità diverse.

Per evitare influenze reciproche sulla solubilità degli stereoisomeri a diverso grado di isotatticità, che si esplicano in particolare nei prodotti non ben cristallizzati, conviene estrarre ciascuna frazione con un solvente che non sia per essa ottimo ed operare con una serie di solventi a temperature crescenti. In tali condizioni riteniamo che non solo abbia tempo di completarsi la cristallizzazione delle molecole cristallizzabili, ma anche, in seguito, a temperature più alte, avvenga uno smistamento di cristalli misti con formazione di nuove fasi più cristalline.

Un'apparente azione solubilizzante di una frazione su di un'altra è stata da noi osservata per il polipropilene, esaminando il comportamento di miscele costituite da due frazioni diverse, una solubile l'altra di per se insolubile in eptano bollente. Se quest'ultima è contenuta in miscele ottenute per rapida coprecipitazione da soluzioni di entrambe le frazioni in toluolo essa risulta parzialmente estraibile con eptano. L'estraibilità dei polimeri isotattici in tali condizioni è attribuibile principalmente ad una loro forma metastabile amorfa, la cui proporzione dipende anche dai trattamenti termici.

Pertanto le separazioni di miscele complesse di polimeri cristallini e di polimeri amorfi atattici sono state da noi compiute usando serie di almeno tre liquidi, impiegati successivamente nell'ordine corrispondente a proprietà solventi crescenti.

b) *Serie di solventi impiegate per il frazionamento del polipropilene.* — La maggior parte dei prodotti da noi ottenuti in centinaia di prove di polimerizzazione del propilene sono stati frazionati usando come solventi successivamente l'acetone, l'etere etilico ed il n-eptano.

Nelle tabelle I e II sono riportati i dati ottenuti per due esperienze tipiche eseguite usando catalizzatori preparati per azione del $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ rispettivamente sul TiCl_4 e sul TiCl_3 .

Si può notare che, oltre alla frazione eterea che risulta completamente amorfa all'esame con i raggi X e al residuo all'estrazione eptanica che risulta altamente cristallino ai raggi X, si ottiene una frazione estraibile con eptano bollente che risulta poco cristallina. La bassa cristallinità di tale frazione, come è stato dettagliatamente descritto (²⁰), non è dovuta al fatto che essa sia costituita da una miscela di macromo-

lecole, le une cristallizzabili le altre no, ma invece alla presenza di macromolecole, ciascuna di per se parzialmente cristallizzabile, perchè solo in parte di struttura isotattica.

Il residuo all'estrazione eptanica è composto da polipropilene avente una cristallinità superiore al 60% ed appare esente da catene completamente o prevalentemente atattiche.

TABELLA I.

Frazionamento per estrazione con solventi bollenti di un polipropilene prodotto, usando il n-eptano come solvente del monomero, con catalizzatori preparati per reazione fra $TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$ (moli $Al(C_2H_5)_3$ /moli $TiCl_3 = 2,5$), alla temperatura di $80^\circ C$ ed a pressione di propilene di 6 ata mantenuta costante per tutta la durata dell'esperienza.

Frazioni ottenute	%	$[\eta]$	Cristallinità all'esame con i raggi X %
estratto acetoneo	7,15	—	assente
estratto etereo	41,25	0,52	assente
estratto eptanico	24,6	0,70	40 ÷ 60
residuo	27,0	2,05	oltre il 65

$[\eta]$ = viscosità intrinseca in soluzione di tetralina a $135^\circ C$, espressa in $100 \text{ cm}^3/g$

TABELLA II.

Frazionamento per estrazione con solventi bollenti di un polipropilene prodotto usando il n-eptano come solvente del monomero, con catalizzatori preparati da $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_3$ (moli $Al(C_2H_5)_3$ /moli $TiCl_3 = 2,5$), alla temperatura di $80^\circ C$, con pressione di propilene di 6 ata mantenuta costante per tutta la durata dell'esperienza.

Frazioni ottenute	%	$[\eta]$	Cristallinità all'esame con i raggi X %
estratto acetoneo	1,5	—	assente
estratto etereo	5,1	0,39	assente
estratto eptanico	6,6	0,53	40 ÷ 60
residuo	86,8	2,76	oltre il 65

$[\eta]$ = viscosità intrinseca in soluzione di tetralina a $135^\circ C$, espressa in $100 \text{ cm}^3/g$ -

c) *Frazionamento del poli- α -butene, poli- α -pentene e poli-3-metil-butene-1 per estrazione con solventi.* — Le separazioni degli stereoisomeri cristallini delle poli- α -olefine alifatiche superiori al propilene sono state condotte con una tecnica analoga, ma usando serie di solventi diverse da quella impiegata nel caso del polipropilene.

Il poli- α -butene ed il poli- α -pentene isotattici sono assai più solubili del polipropilene isotattico. La loro maggiore solubilità può essere in relazione con la più bassa temperatura di fusione.

Analoghe considerazioni possono essere estese al caso del poli-3-metil-butene-1 isotattico che ha un punto di fusione superiore e corrispondentemente ha una solubilità assai inferiore al poli- α -butene e al poli- α -pentene.

TABELLA III.

Frazionamento per estrazione con solventi bollenti di un poli- α -butene prodotto, usando il n-eptano come solvente del monomero, con catalizzatori preparati da TiCl_3 e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (rapporto moli $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ /moli $\text{TiCl}_3 = 2$) alla temperatura di 70°C .

	%	$[\eta]$	Caratteristiche del prodotto
estratto acetone	5,55	—	amorfo
estratto etereo	19,0	0,28	amorfo
estratto pentanico	3,05	0,35	debolmente cristall.
residuo	72,4	2,09	molto cristallino

$[\eta]$ = viscosità intrinseca in soluzione di tetralina a 135°C , espressa in $100 \text{ cm}^3/\text{g}$ -

TABELLA IV.

Frazionamento per estrazione di un polimero dell' α -pentene prodotto con catalizzatore preparato da TiCl_3 e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (moli $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ /moli $\text{TiCl}_3 = 1,5$), alla temperatura di 0°C .

	%	$[\eta]$	Caratteristiche del prodotto
estratto acetone	6,0	—	amorfo
estratto con acetato di etile	10,3	—	amorfo
estratto etereo	50,0	2,64	debolmente cristall.
estratto pentanico	29,2	2,96	molto cristallino
residuo	4,5	3,85	molto cristallino

$[\eta]$ = viscosità intrinseca in soluzione di toluolo a 30°C , espressa in $100 \text{ cm}^3/\text{g}$ -

Per il poli- α -butene è stata usata di norma la serie di solventi acetone, etere, pentano (tab. III). Il residuo all'estrazione pentanica risulta completamente estraibile, per estrazione prolungata, con esano, tetracloruro di carbonio, tetraidrofurano, di-isopropilene, alle rispettive temperature di ebollizione.

Per il poli- α -pentene è stata usata di norma la serie di solventi: Acetone, acetato di etile, etere, pentano (tab. IV); le frazioni ottenute

per estrazione con acetone e acetato di etile sono costituite da polimeri amorfi, le altre risultano cristalline all'esame con i raggi X. Il residuo all'estrazione pentanica è completamente estraibile con esano, tetracloruro di carbonio, tetraidrofurano.

TABELLA V.

Frazionamento di un polimero del 3-metilbutene-1 prodotto usando il n-eptano come solvente del monomero, con catalizzatore preparato da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ e TiCl_3 (moli $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ /moli $\text{TiCl}_3 = 2$) alla temperatura di 70°C .

	%	$[\eta]$	Caratteristiche del prodotto
estratto acetone	9,55	—	amorfo
estratto etereo	7,82	0,11	amorfo
estratto eptanico	2,2	0,23	debolmente cristall.
residuo	80,4	3	molto cristallino

$[\eta]$ = viscosità intrinseca in soluzione di tetralina a 135°C , espressa in $100 \text{ cm}^3/\text{g}$ -

Per il poli-3-metil-butene-1 è stata impiegata di solito la serie di solventi: acetone, etere, eptano (tab. v). I primi due estratti risultano in generale amorfi all'esame con i raggi X.

L'estratto eptanico risulta parzialmente cristallino, mentre il residuo all'estrazione presenta in generale una elevata cristallinità.

PARTE SPERIMENTALE

a) *Apparecchiatura impiegata e tecnica usata per effettuare i frazionamenti per estrazione.* — Il frazionamento dei polimeri grezzi è stato realizzato mediante estrazione a caldo, in estrattori di tipo Kumagawa, che mantengono il campione da estrarre alla temperatura di ebollizione del solvente impiegato. Gli estrattori erano dimensionati per ditali da $33 \times 94 \text{ mm}$ e la frequenza degli scarichi del solvente dal ditale contenente il polimero corrispondeva a 15-20 scarichi/ora.

Per evitare il pericolo di una perossidazione del polimero, si è preferito operare in atmosfera di azoto.

L'estrazione con ciascun solvente veniva interrotta quando un campione di 10 cm^3 del liquido percolante non lasciava, dopo svaporamento, un residuo pesabile di polimero. (Il tempo adottato per l'estrazione con ciascun solvente è stato in generale di circa 40 ore).

Le frazioni di polimero estratte vennero isolate per evaporazione del solvente a pressione ridotta.

I residui all'estrazione vennero seccati, fino a peso costante, su b.m., alla pressione di 20 mm.

Allo scopo di stabilire se l'andamento dell'estrazione dipendesse notevolmente dalla distribuzione dei pesi molecolari, sono state esaminate separatamente le successive frazioni di una estrazione eterea di un campione di polipropilene.

I dati relativi alle frazioni ottenute a tempi diversi sono riportati in tabella vi.

TABELLA VI.

Estrazioni successive con etere di un residuo all'estrazione acetonica di un polimero del propilene ottenuto con catalizzatore preparato per reazione fra TiCl_4 e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Tempo di estrazione ore	% polimero estratto	% $\frac{\text{polimero estratto}}{\text{polimero estraibile (*)}}$	$[\eta]$
1	23,5	43,3	0,74
3	11,0	20,3	0,74
7	10,3	19,0	0,91
15	7,35	13,5	1,06
26	2,05	3,9	—
36	0	0	—

(*) Il totale della frazione estraibile corrisponde al 54,2% del polimero greggio.

Questi risultati confermano per i polimeri completamente amorfi la maggiore solubilità e quindi la più facile estraibilità delle frazioni di polimero a minore molecolare.

b) *Esempio di frazionamento del polipropilene.* — Grammi 10,88 di polipropilene ottenuto con un catalizzatore a base di TiCl_3 e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, previamente seccati a pressione di 20 mm e alla temperatura di 100°C , sono introdotti in un ditale per estrazioni delle dimensioni 33×94 mm.

S'inizia l'estrazione con acetone che viene protratta per circa 10 ore. Dopo questo tempo, avendo osservato che per evaporazione di 10 cm^3 di liquido percolante non rimane alcun residuo, si cessa l'estrazione, si allontana il solvente impiegato a pressione ridotta a caldo e si secca il ditale contenente il residuo all'estrazione acetonica nel vuoto di 20 mm su b. m.

La frazione ottenuta per evaporazione del solvente corrisponde a g 0,16 mentre la diminuzione di peso osservata del polimero nell'estrazione ammonta a g 0,163.

Il polimero residuo all'estrazione precedente viene poi estratto con etere per circa 36 ore. Dopo questo tempo, non essendo presente polimero in 10 cm³ di solvente percolante, si procede in modo analogo a quanto sopra descritto e si isolano, per evaporazione dell'etere, g 0,550 di polimero (perdita in peso osservata del polimero residuo g 0,547).

Si effettua quindi l'estrazione con n-eptano che viene protratta per circa 36 ore. Per evaporazione dell'eptano impiegato, si isolano g 0,71 di polimero estratto (perdita in peso osservata nel polimero residuo pure g 0,71).

Il risultato delle estrazioni viene valutato considerando i pesi delle diverse frazioni ottenute per evaporazione dei solventi. La somma di tali pesi e del peso residuo all'estrazione eptanica corrisponde a g 10,65 (ossia al 98% del polimero impiegato nell'estrazione).

c) *Frazionamento per estrazione con n-eptano bollente di miscele di polipropilene amorfo e polipropilene isotattico ottenute per coprecipitazione.* — Sono state preparate delle miscele dei seguenti polimeri stereoisomeri:

polipropilene isotattico costituito da un residuo all'estrazione con n-eptano di un polimero, ottenuto con catalizzatore preparato da TiCl₃ e Al(C₂H₅)₃, avente temperatura di fusione di 170° C (determinato mediante microscopio polarizzatore) e viscosità intrinseca 2,45;

TABELLA VII.

Frazionamento effettuato mediante estrazione con eptano di miscele preparate per coprecipitazione di: A) polipropilene amorfo (frazione solubile in etere $[\eta] = 0,6$) e di: B) polipropilene insolubile in eptano (parz. cristallino $[\eta] = 2,45$)

% A contenuto nella miscela	% residuo dopo estrazione con eptano della miscela A + B	% A solubilizzato dalla presenza di B riferito al totale di A presente nella miscela A + B
16,7	12,5	25 %
25	19,5	22 %
50	40,5	19 %

polipropilene atattico costituito da un estratto etero avente viscosità intrinseca 0,6.

Grammi 4 di miscela, contenenti i due polimeri in diversi rapporti, sono stati sciolti in 50 cm³ di xilolo anidro, distillato su sodio, riscaldato.

dando a ricadere, sotto agitazione e operando sempre in atmosfera di azoto. La soluzione calda è stata poi versata in 400 cm³ di una miscela di acetone e metanolo 1:1, mantenuta in agitazione a temperatura ambiente. Il polimero precipitato venne poi filtrato, lavato con metanolo e seccato su b. m., alla pressione di 20 mm. Le miscele di polimero così ottenute sono poi state estratte con n-eptano bollente, ottenendo i risultati riportati in tabella VII, che dimostrano la parziale estraibilità acquisita da frazioni di per se insolubili allo stato cristallino, quando vengono coprecipitate con altri stereoisomeri.

Milano. — Istituto di Chimica industriale del Politecnico - 6 marzo 1957.
