

297

223

G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI

Polimeri isotattici di monomeri vinilici contenenti silicio

Estratto dalla rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO XL - Ottobre 1958 - Pag. 813

Soc. p. Az. EDITRICE DI CHIMICA
MILANO - VIA S. TOMASO, 3

G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI

Polimeri isotattici di monomeri vinilici contenenti silicio (*)

Per polimerizzazione di monomeri contenenti silicio ed una insaturazione vinilica sono stati preparati polimeri lineari ad alto peso molecolare. Dai prodotti grezzi di polimerizzazione è stato possibile isolare, mediante estrazione con solventi, frazioni amorfe non cristallizzabili e frazioni altamente cristalline, aventi struttura isotattica. Sono state inoltre isolate frazioni a bassa cristallinità, costituite da macromolecole a stereoblocchi.

Le frazioni altamente cristalline presentano elevati punti di fusione, che per certi polimeri (per es. il poli-trimetilallilsilano) possono superare i 350 °C.

Le proprietà dei polimeri, contenenti un atomo di silicio per unità monomerica, vengono confrontate con quelle dei polimeri ottenuti dai corrispondenti monomeri idrocarburi.

Introduzione.

I monomeri vinilici, contenenti silicio, forniscono in presenza di iniziatori che agiscono con meccanismo radicalico, anche sotto altissime pressioni dell'ordine delle 5000 atm, solo bassi polimeri, come tetrameri od esameri (1). Analogamente, in presenza di catalizzatori di tipo cationico, sono stati ottenuti dall'allil-trimetilsilano soltanto polimeri liquidi, a basso peso molecolare (2).

Impiegando certi catalizzatori eterogenei, agenti con un meccanismo di catalisi anionica coordinata, abbiamo ora preparato polimeri, ad alto peso molecolare, di monomeri contenenti una insaturazione vinilica ed un atomo di silicio. Da questi polimeri abbiamo isolato delle frazioni costituite da macromolecole lineari, testa-coda, cristallizzabili, aventi struttura isotattica.

In questa comunicazione descriveremo la polimerizzazione e le proprietà di alcuni polimeri ottenuti da monomeri nei quali il silicio è legato ad un gruppo alchenilico ed a tre gruppi alchilici, oppure a tre atomi di idrogeno.

Polimerizzazione del monoallilsilano e proprietà del polimero ottenuto.

Effettuando la polimerizzazione del monoallilsilano, a temperature di circa 70 °C, in soluzione eptanica, con catalizzatori preparati da alluminio trietile e tetracloruro di titanio (moli $Al(C_2H_5)_3$ /moli $TiCl_4 = 2$) si ottengono, anche dopo lunghi tempi di reazione, solo basse rese in polimeri solidi. Si formano inoltre

notevoli quantità di polimeri liquidi, a basso peso molecolare.

Impiegando invece catalizzatori che risultano più stereospecifici nella polimerizzazione delle alfa-olefine, preparati ad es. da $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_3$, si ottengono polimeri solidi ad alto peso molecolare, in quantità rilevanti. Il polimero così ottenuto è completamente solubile in n-eptano bollente, analogamente al polibutene-1 preparato in uguali condizioni, e risulta parzialmente cristallino (circa 40%) all'esame con i raggi X. Lo spettro di diffrazione è in accordo con un periodo d'identità di 6,5 Å ed una simmetria ternaria della catena, analogamente a quanto è già stato verificato per la forma α del polibutene-1 isotattico (3).

Il poli(allilsilano) fonde completamente a 127-128 °C, valore molto prossimo a quello della temperatura di fusione del polibutene-1 (4).

A causa della presenza dei legami Si-H, il poli(allilsilano) può essere facilmente reticolato per blando riscaldamento in presenza di ossigeno, o per trattamento con soluzioni alcaline acquose o alcoliche. Al contrario, il polibutene-1 in queste condizioni, non subisce sensibili alterazioni.

Polimerizzazione dei trimetilalchenilsilani e proprietà dei polimeri ottenuti.

Operando a temperature comprese tra 60 e 120 °C e con catalizzatori preparati da alluminio trietile e $TiCl_4$ o da alluminio trietile e $TiCl_3$, non ci è stato possibile ottenere quantità apprezzabili di polimeri solidi del trimetilvinilsilano.

Tuttavia, con i monomeri nei quali l'atomo di silicio si trova più lontano dall'insaturazione vinilica, è stato possibile ottenere alti polimeri lineari, sia con

(*) Comunicazione presentata all'VIII Congresso Nazionale di Chimica, tenuto congiuntamente con la Society of Chemical Industry (Torino, 27 maggio - 2 giugno 1958).

catalizzatori preparati da $TiCl_4$, che con catalizzatori preparati da $TiCl_3$.

E' interessante rilevare che mentre il trimetilallilsilano polimerizza molto più facilmente in presenza di catalizzatori preparati da $TiCl_4$ che non da $TiCl_3$, per la polimerizzazione del 5(trimetililil)pentene-1 sono soddisfacentemente impiegabili anche i catalizzatori preparati da $TiCl_3$. Ossia, i catalizzatori più stereospecifici, come quelli ottenuti ad es. da $Al(C_2H_5)_3$ e $TiCl_3$, sono tanto più attivi nella polimerizzazione dei trimetilalchenilsilani, quanto più il gruppo $(CH_3)_3Si-$, avente un notevole ingombro sterico, si trova lontano dal doppio legame vinilico.

I polimeri da noi preparati sono stati frazionati per estrazione con solventi bollenti, impiegando successivamente acetone, etere, eptano e xilolo.

Nella tabella 1 riportiamo i risultati del frazionamento e le proprietà fisiche delle singole frazioni.

Nel caso del poli(trimetilallilsilano), le frazioni III, IV e V risultano cristalline all'esame con i raggi X,

struttura è stata riscontrata nelle frazioni altamente cristalline del poli-5(trimetililil)pentene-1.

Dal confronto delle proprietà dei due polimeri, riportate in tabella, si può rilevare che, per i poli(trimetilalchenilsilani) altamente cristallini, i polimeri di monomeri aventi minor peso molecolare, presentano più elevata temperatura di fusione e minore solubilità.

E' interessante infine notare che la densità del poli(alliltrimetilsilano) altamente cristallino è praticamente uguale a quella del corrispondente polimero contenente solo atomi di carbonio, e cioè il poli(4,4-dimetilpentene-1).

Infatti la frazione non estraibile con xilolo bollente del poli(4,4-dimetilpentene-1) da noi preparato in condizioni uguali a quelle impiegate per la polimerizzazione dell'alliltrimetilsilano, ha densità di 0,872 valore molto prossimo a quelli riportati nella tabella 1 per le corrispondenti frazioni del poli(alliltrimetilsilano).

TABELLA 1

Frazionamento e proprietà fisiche di alcuni poli(trimetilalchenilsilani).

Monomero polimerizzato	I - estratto acetonic %	II - estratto etereo				III - estratto eptanico				IV - estratto xilenico				V - residuo			
		%	$[\eta]$	d_{30}^{20}	p.f. °C	%	$[\eta]$	d_{30}^{20}	p.f. °C	%	$[\eta]$	d_{30}^{20}	p.f. °C	%	$[\eta]$	d_{30}^{20}	p.f. °C
$(CH_3)_3Si-CH_2-$ $-CH=CH_2$	9,4	13,1	0,47	0,863	—	1,9	0,25	0,870	125	2,8	0,28	0,875	140	72,8	0,53	0,878	360
	15,0	10,6	0,06	0,856	—	3,6	0,21	0,866	123	4,8	0,34	0,870	170	66,0	0,49	0,874	351
$(CH_3)_3Si(CH_2)_3-$ $-CH=CH_2$	9,3	82,0	0,768	0,857	127,5	4,9	1,36	0,868	132	3,8	1,36	0,873	133	—	—	—	—
	10,2	74,8	0,42	0,859	127	11,3	1,29	0,867	131,5	3,7	1,73	0,872	133	—	—	—	—

$[\eta]$ = viscosità intrinseca in tetralina a 135°C, espressa in 100 cm³/g.

p.f. = punto di fusione misurato con microscopio polarizzatore, riscaldando ad una velocità di 1°C/min.

PARTE SPERIMENTALE

1) Prodotti impiegati.

Il triclورو e tetracloruro di titanio, l'alluminio trietile ed il n-eptano sono stati preparati e purificati secondo quanto descritto in nostri precedenti lavori (7).

Il monoallilsilano è stato preparato per riduzione dal monoalliltriclurosilano con litio alluminio idruro in diossano, nelle condizioni descritte da S. TANNENBAUM per la preparazione dell'etilsilano (8). Il monoalliltriclurosilano veniva a sua volta ottenuto da tetracloruro di silicio e bromuro di allile, secondo il metodo indicato da V. A. PONOMARENKO (9).

Il trimetilclorosilano era fornito dalla «Fluka AG. Chemische Fabrik» ad un titolo del 99% e punto di ebollizione 57°C/750 mm Hg.

Il trimetilvinilsilano è stato preparato da trimetilclorosilano, cloruro di vinile e sodio in etere, secondo quanto descritto da Motonori KANAZASHI (10) ed aveva punto di ebollizione 55-6°C/750 mm Hg e $n_D^{20} = 1,3892$.

Il trimetilallilsilano è stato preparato come descritto da L. SOMMER (2), facendo reagire il trimetilclorosilano con un eccesso di bromuro di allilmagnesio in soluzione eterea ed aveva punto di ebollizione 86°C/760 mm Hg e $n_D^{20} = 1,4074$.

Il penten-1-olio-5 è stato preparato da bromuro di allilmagnesio ed ossido di etilene (11) ed aveva punto di ebollizione 138-9°C/760 mm Hg.

e possiedono un peso specifico maggiore ed una solubilità minore delle frazioni I e II che sono amorfe.

Si può inoltre constatare che la solubilità di tutte queste frazioni dipende essenzialmente dalla struttura, piuttosto che dalla viscosità intrinseca, analogamente a quanto accade per le poli-alfa-olefine (5).

Nel caso del poli-5(trimetililil)pentene-1 il polimero è completamente solubile in xilolo bollente e le frazioni estraibili con etere, eptano e xilolo risultano cristalline all'esame con i raggi X.

Per entrambi i polimeri riportati nella tabella, le frazioni aventi più elevate cristallinità e densità presentano i più elevati punti di fusione. Il punto di fusione molto basso di alcune frazioni può dipendere non solamente da un minore peso molecolare, ma anche dalla presenza di irregolarità steriche lungo la catena, analogamente a quanto è stato già verificato nel caso delle poli-alfa-olefine (6).

La frazione altamente cristallina del poli(trimetilallilsilano), avente punto di fusione molto elevato (350-360°C) può essere estrusa, allo stato fuso, in fili che possono venire stirati. Lo spettro di fibra ai raggi X corrisponde ad una struttura ad elica con simmetria ternaria, avente periodo di identità di 6,5 Å, attribuibile ad una struttura isotattica. La medesima

Dal pentenolo per bromurazione, eseguita secondo F. B. LA FORGE (12), è stato ottenuto il 5-bromopentene-1 avente punto di ebollizione 127,8°C/760 mm Hg e $n_D^{20} = 1,4636$.

Il 5(trimetilsilil)pentene-1 è stato preparato da trimetilclorosilano ed un eccesso di bromuro di pentenil-magnesio con un metodo analogo a quello descritto per la preparazione del trimetilallilsilano. Il monomero così ottenuto aveva punto di ebollizione 136,5-7°C/758 mm Hg e $n_D^{20} = 1,4192$. L'analisi del silicio ha fornito il seguente risultato:

trov. %: Si 19,32
per $C_8H_{18}Si$
calc. %: Si 19,77

Il 4,4-dimetilpentene-1 è stato preparato da cloruro di t-butilmagnesio e bromuro di allile, secondo quanto descritto da F. WHITMORE (13) ed aveva punto di ebollizione 71-72°C/750 mm Hg e $n_D^{20} = 1,3916$.

2) Prove di polimerizzazione.

a) *Polimerizzazione del monoallilsilano* - In una autoclave oscillante della capacità di circa 500 cm³ vengono introdotti, in atmosfera di azoto, 0,6 g di $TiCl_3$ dispersi in una soluzione contenente 1,17 g di $Al(C_2H_5)_3$, al 95% in 60 cm³ di n-eptano. Subito dopo si aggiunge una soluzione, raffreddata a 0°C, di 30 g di monoallilsilano in 40 cm³ di n-eptano. Si mette poi l'autoclave in agitazione e si riscalda sino a raggiungere la temperatura di 70°C. Dopo 20 ore si interrompe l'agitazione e si condensa la fase gassosa in una trappola raffreddata a -70°C. Si raccolgono così circa 10 g di un liquido costituito prevalentemente da monomero non polimerizzato. Il prodotto di polimerizzazione, costituito da un liquido vischioso di colore bruno-scuro, viene poi scaricato dall'autoclave, in atmosfera di azoto, e quindi trattato rapidamente, più volte, con acqua per allontanare i prodotti inorganici provenienti dal catalizzatore. Si coagula infine la soluzione di polimero, per aggiunta di acetone, e si secca alla pressione ridotta di 1 mm Hg a 50°C. Il polimero solido ammonta a 12 g. Tutte le operazioni di purificazione vengono effettuate in assenza di ossigeno.

b) *Polimerizzazione di trimetilalchenilsilani* - Riportiamo la descrizione dettagliata di una prova di polimerizzazione del trimetilallilsilano in presenza di catalizzatori ottenuti da $Al(C_2H_5)_3$ e $TiCl_4$. In un palloncino di vetro della capacità di 100 cm³, munito di agitatore e di bagno termostatico mantenuto alla temperatura di 85°C, viene introdotta, in atmosfera di azoto, una soluzione di 0,53 g di $Al(C_2H_5)_3$ al 95% in 15 g di trimetilallilsilano. Si mette in moto l'agitatore, e, dopo 10 minuti circa, si aggiunge rapidamente una soluzione di 0,43 g di $TiCl_4$ in 5 cm³ di n-eptano. Dopo 8 ore si versa tutto il contenuto del palloncino in una miscela di metanolo ed acetone, si aggiungono circa 5 cm³ di HCl conc. e, dopo vigorosa agitazione, si filtra il prodotto solido separatosi. Dopo ulteriore depurazione per trattamento ripetuto con metanolo, il polimero solido che si presenta in forma di polvere finissima bianca, viene seccato a pressione ridotta di 20 mm Hg a 100°C. Il polimero ammonta a 6,5 g. L'analisi del silicio ha fornito il seguente risultato:

trov. %: Si 24,35
per $C_6H_{14}Si$
calc. %: Si 24,56

Per il polimero del 5(trimetilsilil)pentene-1, l'analisi del silicio ha dato:

trov. %: Si 18,92
per $C_8H_{18}Si$
calc. %: Si 19,77

3) Frazionamento e misure fisiche effettuate sui polimeri.

Il frazionamento dei polimeri ottenuti è stato effettuato per estrazione con solventi bollenti, impiegando nell'ordine la seguente serie: acetone, etere, n-eptano e xilolo. Per la descrizione dettagliata si rimanda a precedenti lavori (14).

Le determinazioni viscosimetriche sono state eseguite in tetralina a 135°C con viscosimetro di DESREUX-BISCHOF. Il punto di fusione delle varie frazioni è stato determinato mediante microscopio polarizzatore, ad una velocità di riscaldamento di 1°C/minuto.

Conclusioni.

E' stato possibile preparare polimeri lineari ad alto peso molecolare di monomeri vinilici contenenti un atomo di silicio. Per frazionamento dei polimeri grezzi, abbiamo isolato frazioni altamente cristalline aventi struttura isotattica e frazioni aventi una minore cristallinità, costituite da macromolecole a stereoblocchi.

I valori delle densità e dei punti di fusione dei polimeri isotattici contenenti silicio sono molto prossimi a quelli dei polimeri isotattici dei corrispondenti monomeri idrocarburici.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, 9 luglio 1958.

G. NATTA, G. MAZZANTI
P. LONGI, F. BERNARDINI

BIBLIOGRAFIA

- (1) A. D. PETROV, A. M. POLYAKOVA, A. A. SAKHAROVA, V. V. KORSHAK, V. F. MIRONOV, G. J. NIKISHIN, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* 99, 7858 (1954); *C.A.* 49, 15728 (1955).
- (2) L. H. SOMMER, L. J. TYLER, F. C. WHITMORE, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 2872 (1948).
- (3) G. NATTA, P. CORRADINI, I. BASSI, *Makrom. Chem.* 21, 240 (1956).
- (4) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Chimica e Industria* 37, 927 (1955).
- (5) G. NATTA, *J. Polymer Sci.* 16, 143 (1955).
G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Gazz. Chim. Ital.* 87, 528 (1957).
- (6) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO, *Chimica e Industria* 39, 275 (1957).
- (7) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Gazz. Chim. Ital.* 87, 549 (1957).
G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Gazz. Chim. Ital.* 87, 570 (1957).
- (8) S. TANNENBAUM, S. KAYE, G. F. LEWENZ, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 3753 (1953).
- (9) V. A. PONOMARENKO, V. F. MIRONOV, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk.* (1954), 497; *C.A.* 49, 9495 (1955).
- (10) M. KANAZASHI, *Bull. Chem. Soc. Japan* 26, 493 (1953); *C.A.* 49, 11578 (1955).
- (11) T. H. VAUGHN, R. J. SPAHR, J. A. NIEUWLAND, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 4206 (1933).
- (12) F. B. LA FORGE, N. GREEN, W. A. GERSDORFF, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3707 (1948).
- (13) F. C. WHITMORE, A. H. HOMEYER, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 4555 (1933).
- (14) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Gazz. Chim. Ital.* 87, 528 (1957).

Polymères isotactiques de monomères vinyliques contenant silicium

Les AA. ont préparé des polymères linéaires à poids moléculaire élevé par polymérisation de monomères contenant silicium et une insaturation vinylique. A partir des produits bruts de polymérisation il a été possible d'isoler, au moyen d'extraction par solvants, des fractions amorphes non cristallisables et des fractions hautement cristallines, ayant une structure isotactique. En outre on a isolé des fractions à basse cristallinité, constituées de macromolécules à stéréoblocs.

Les fractions hautement cristallines présentent des points de fusion élevés qui peuvent dépasser les 350°C pour certains polymères (par ex. le polytriméthylallylsilane).

On établit une comparaison entre les propriétés des polymères contenant un atome de silicium par unité monomérique et celles des polymères obtenus à partir des correspondants monomères d'hydrocarbures.

G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI

Chimica Industria 40, 813 (1958)

Isotactic Polymers of Silicon-Containing Vinyl Monomers

Using the catalytic systems active for the stereospecific polymerization of α -olefins, high molecular weight linear polymers of silicon containing vinyl monomers have been prepared.

By boiling solvents extraction amorphous, non crystallizable fractions, highly crystalline fractions consisting of isotactic polymers, and partially crystalline fractions having much lower melting temperatures, consisting of stereoblock polymers have been isolated.

Highly crystalline fractions show high melting temperatures, which for some polymers (e.g. polytrimethylallylsilane) are above 350°C.

Properties of polymers containing one Si atom per monomeric unit are compared with those of polymers obtained from corresponding hydrocarbon monomers.

G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI

Chimica Industria 40, 813 (1958)

Isotaktische Polymere von siliziumhaltigen Vinylmonomeren

Durch Polymerisation von siliziumhaltigen Monomeren mit einer Vinyldoppelbindung wurden lineare, hochmolekulare Polymere hergestellt.

Durch Extraction mit Lösungsmitteln war es möglich, amorphe, unkristallisierbare Fraktionen aus den rohen Polymerisationsprodukten zu isolieren. Ausserdem wurden niedrigkristalline, aus Stereoblockmakromolekeln bestehende Fraktionen isoliert.

Die hochkristallinen Fraktionen besitzen hohe Schmelzpunkte, die in gewissen Fällen (z. B. Polytrimethylallylsilan) höher als 350°C liegen können.

Die Eigenschaften der in jeder Monomereinheit ein Siliziumatom enthaltenden Polymeren werden mit denen der aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffmonomeren dargestellten Polymeren verglichen

G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI