
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ERMINIO LOMBARDI, ANNALaura SEGRE

Applicazione della risonanza magnetica nucleare allo studio dei polidieni

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.5, p. 547–552.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_5_547_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica macromolecolare. — *Applicazione della risonanza magnetica nucleare allo studio dei polidieni*^(*). Nota di ERMINIO LOMBARDI e ANNALaura SEGRE, presentata^(**) dal Socio G. NATTA.

1. INTRODUZIONE. — La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (N.M.R.) è già stata applicata con successo nel campo macromolecolare, sia per lo studio di polimeri allo stato solido [1, 2], sia per lo studio di polimeri in soluzione [3, 21].

È noto che l'ampiezza della linea dei protoni in un polimero allo stato solido è dell'ordine di grandezza di qualche gauss a temperatura ambiente e che tale ampiezza diminuisce con l'aumentare della temperatura a causa del movimento dei vari segmenti della catena. Tuttavia a causa dell'elevata viscosità di un polimero, sia allo stato di rammollimento, sia allo stato di completa fusione, non è possibile separare le bande dei vari gruppi di protoni non equivalenti presenti in un alto polimero e studiare la struttura fine di ciascuna banda.

Lo studio della struttura fine delle bande è quindi limitato al caso di polimeri in soluzione. L'esame degli spettri di macromolecole in alta risoluzione iniziate da Bovey [3] e Bovey, Tiers e Filippovich [4], ha avuto notevoli applicazioni allo studio della tatticità di un polimero.

In una rapida rassegna dei lavori citati nella bibliografia [3, 21], ricordiamo che sono stati estensivamente studiati i seguenti polimeri: polimetilmetacrilato [6, 7, 10] per quanto riguarda la determinazione delle sequenze di tipo isotattico, sindiotattico ed eterotattico; polistirolo [9, 12] e copolimeri dello stirolo [18, 19, 20] per quanto riguarda lo spettro dell'omopolimero e lo studio delle sequenze nei copolimeri; polivinilcloruro [13, 15, 17] di cui attraverso lo spettro dei protoni del gruppo ($-\text{CH}_2-$) è stato proposto il calcolo della percentuale di sequenze di tipo isotattico e sindiotattico; polipropilene [16, 21] di cui sono stati analizzati gli spettri delle forme sindio ed iso; la polimetacrilanidride [11], il poli(etilene 1, 4 ciclo esano dicarbossilato) [8] e alcuni polimeri fluorurati [5], di cui sono state studiate le configurazioni stereochimiche. Ricordiamo infine [14] lo studio mediante la tecnica della *spin echo* della relazione fra i tempi di rilassamento e il peso molecolare.

Il presente lavoro rappresenta l'applicazione della spettroscopia N.M.R. ad una serie di polidieni i cui spettri in soluzione non erano ancora stati esaminati e riferisce sui risultati preliminari ottenuti.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano e Centro Naz. Chim. Macromol. del C.N.R. Sez. I.

(**) Nella seduta dell'11 maggio 1963.

2. PARTE SPERIMENTALE. - Gli spettri di risonanza magnetica nucleare sono stati determinati mediante uno spettrometro Varian 4310 C, operante ad una frequenza fissa di 40 mc/sec, dotato di superstabilizzatore e della attrezzatura necessaria per eseguire misure a temperatura variabile. La posizione delle linee è stata misurata rispetto a un riferimento esterno di benzolo adottando la nota tecnica delle *side bands*.

I *chemical shifts* dei diversi gruppi di protoni, vedi Tabella I, sono espressi in cicli per secondo (cps) rispetto al benzolo; accanto al valore medio del *chemical shift* viene riportato il valore dell'errore *standard*.

In Tabella II sono riportate le condizioni sperimentali alle quali si è operato (temperatura, concentrazione della soluzione, solvente usato, valore della viscosità intrinseca) e le informazioni ottenute dagli spettri infrarossi eseguiti sul solido.

3. DISCUSSIONE DEI RISULTATI. - L'assegnazione delle bande, per quanto riguarda i diversi gruppi di protoni non equivalenti, è stata fatta sia utilizzando i dati disponibili in letteratura (per i protoni di tipo $-\text{CH}=\text{CH}-$ e COOR), sia le misure di intensità, da cui sono stati dedotti i valori delle intensità relative.

Dall'esame degli spettri dei vari tipi di polimeri studiati si possono dedurre le seguenti considerazioni:

a) *polibutadieni*: [22, 23, 24] dei quattro tipi di polibutadiene (polibutadiene 1,2 isotattico, polibutadiene 1,2 sindiotattico, polibutadiene 1,4 cis, polibutadiene 1,4 trans) si sono potuti esaminare solamente i polimeri a concatenamento 1,4 in quanto i polibutadieni cristallini a concatenamento 1,2 non sono sufficientemente solubili a caldo. Gli spettri dei polimeri 1,4 presentano due gruppi di bande molto nette da cui si deduce un rapporto tra i due gruppi di protoni di 1/2; l'assegnazione di Tabella I risulta quindi immediata. Avendo esaminato i due isomeri cis e trans nelle stesse condizioni di temperatura, concentrazione e solvente, si può concludere che esiste la possibilità di distinguere le due forme; purtroppo a 40 mc/sec la differenza nei *chemical shifts* è molto piccola (circa 2 cps) e per poter determinare quantitativamente in un polimero la presenza contemporanea delle sequenze di unità monomeriche 1,4 cis e 1,4 trans sarebbe necessario operare a frequenze più elevate.

b) *polisorbati*: [25] nella serie dei polisorbati esaminati è interessante osservare che la posizione dei protoni di tipo *b* è indipendente dai sostituenti R_1 ed R_2 , dove $R_1 = (-\text{CH}_3)$ o $(-\text{C}_6\text{H}_5)$ ed $R_2 = (-\text{COOR})$. Confrontando gli spettri del poli β stirilacrilato di butile e del poli *n*-amilsorbato, si può concludere che la differenza di campo magnetico ai due protoni di tipo *b* viene mediata dalla libera rotazione dei gruppi R_1 ed R_2 ; questa spiegazione è evidentemente consistente con l'ipotesi che la polimerizzazione sia prevalentemente del tipo testa-coda.

TABELLA I.

TIPO DI POLIMERO	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e	H _f
Polibutadiene 1, 4 trans —CH ₂ ^b —CH ^a =CH ^a —CH ₂ ^b —	37,8 ± 0,6	172,9 ± 0,4				
Polibutadiene 1, 4 cis —CH ₂ ^b —CH ^a =CH ^a —CH ₂ ^b —	40,0 ± 0,4	170,4 ± 0,5				
Polimetilsorbato —CH ^b —CH ^a =CH ^a —CH ^b — CH ₃ ^c COOCH ₃ ^d	72,9 ± 0,7	182,4 ± 0,7	250,3 ± 1	146 ± 0,6		
Poliethylsorbato —CH ^b —CH ^a =CH ^a —CH ^b — CH ₃ ^c COOCH ₂ ^d —CH ₃ ^e	74,0 ± 0,6	186,4 ± 0,7	251,4 ± 0,7	131,9 ± 0,6	251,4 ± 0,7	
Polinamilsorbato —CH ^b —CH ^a =CH ^a —CH ^b — CH ₃ ^c COOCH ₂ ^d —(CH ₂) ₃ —CH ₃ ^f	71,8 ± 0,4	183,8 ± 1,1	253,2 ± 0,6	129,9 ± 0,8	224,9 ± 0,8	253,2 ± 0,6
Polibenzilsorbato —CH ^b —CH ^a =CH ^a —CH ^b — CH ₃ ^c COOCH ₂ ^d —C ₆ H ₅ ^e	73,2 ± 0,7	185,6 ± 0,7	254,7 ± 0,7	98,2 ± 0,8		
Poli β stiril acrilato di butile —CH ^b —CH ^a =CH ^a —CH ^b — C ₆ H ₅ ^c COO—CH ₂ ^d —(CH ₂) ₂ —CH ₃ ^f	66,8 ± 0,6	150,6 ± 0,5	0	123,7 ± 0,6	226,2 ± 0,6	244,7 ± 0,7
Polipentadiene 1, 4 cis sindiotattico (*) —CH ₂ ^b —CH ^a =CH ^a —CH ^b — CH ₃ ^c	45,1 ± 0,6	173,7 ± 0,5	216 ± 0,4			
Polipentadiene 1, 4 cis isotattico —CH ₂ ^b —CH ^a =CH ^a —CH ^b — CH ₃ ^c	48,4 ± 0,5	177,0 ± 0,5	221 ± 0,5			

(*) J(CH₃—CH) = 6 cps ± 0,6.

TABELLA II.

TIPO DI POLIMERO	T° C	C	$[\eta]$	Dati I. R.
Polibutadiene 1, 4 trans	70	5 %		isomero 1, 4 trans: $(99 \pm 0,5) \%$
Polibutadiene 1, 4 cis	70.	5 %	0,77 in toluolo a 30°C	isomero 1, 4 cis: $(97 \pm 0,5) \%$
Polimetilsorbato	120	5 %	0,15 in esacloro butadiene a 120°C	doppi legami di tipo trans non coniugati al carbosile
Poliethylsorbato	120	10 %	0,099 in esacloro-butadiene a 120°C	doppi legami di tipo trans non coniugati al carbosile
Poli <i>n</i> -amilsorbato	120	10 %	0,098 in esacloro butadiene a 120°C	doppi legami di tipo trans non coniugati al carbosile
Polibenzilsorbato	120	10 %	0,083 in esacloro butadiene a 120°C	doppi legami di tipo trans non coniugati al carbosile
Poli β stiril acrilato di butile	75	10 %	0,083 in esacloro butadiene a 120°C	doppi legami di tipo trans non coniugati al carbosile, né al gruppo fenile
Polipentadiene 1, 4 cis sindiotattico	85	10 %	0,45 in esacloro butadiene a 30°C	81 % di isomero 1, 4 cis 19 % di isomero 1, 4 trans
Polipentadiene 1, 4 cis isotattico	78	10 %	0,10 in esacloro butadiene a 30°C	86,5 % di isomero 1, 4 cis 9,8 % di isomero 1, 4 trans 3,7 % di isomero 1, 2

C = concentrazione g/100 g di solvente; solvente usato: esaclorobutadiene $[\eta]$ = viscosità intrinseca (100 cc/g).

c) *polipentadieni*: [26, 27] sono stati esaminati il polipentadiene 1, 4 cis sindiotattico e il polipentadiene 1, 4 cis isotattico. Dall'esame di numerosi campioni si può concludere che il pentadiene 1, 4 cis isotattico è caratterizzato dalla presenza di un segnale attribuito ai protoni del gruppo metile, mentre il polipentadiene 1, 4 cis sindiotattico è caratterizzato dalla presenza di due linee, attribuite ai protoni del gruppo metile, la cui separazione è di 6 cps. Il valore di questo *splitting* è in accordo col valore di 6 cps che si è osservato per l'accoppiamento tra i protoni del gruppo metile e i protoni del gruppo ($-\text{CH}$), nel polipropilene sindiotattico.

Ulteriori misure sono in corso per precisare l'accuratezza del metodo alla determinazione delle sequenze di unità monomeriche di tipo isotattico e sindiotattico presenti in un polipentadiene 1, 4 cis. Ovviamente poiché la sensibilità del metodo aumenta con l'aumentare della frequenza sarebbe opportuno eseguire misure anche a 60 mc/sec e preferibilmente a frequenze superiori.

Desideriamo ringraziare il prof. G. Natta per averci suggerito il presente lavoro e per la discussione dello stesso. I campioni dei polisorbati ci sono stati forniti dal prof. M. Farina; i campioni di polibutadiene e di polipentadiene ci sono stati forniti dal prof. L. Porri; gli spettri infrarossi sono stati ottenuti dal dottor F. Ciampelli; desideriamo ringraziarli per la collaborazione.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] W. P. SLICHTER, « *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung* », **1**, 35 (1959).
- [2] J. G. POWLES, « *Polymer* », **1**, 219 (1960).
- [3] F. A. BOVEY, G. V. TIERS, paper presented at the 134th « *Am. Chem. Soc.* », Meeting Division of Polymer Chemistry, Atlantic City, New Jersey, September 15 (1959).
- [4] F. A. BOVEY, G. V. TIERS, G. FILIPOVICH, « *J. Polymer Sci.* », **38**, 73 (1959).
- [5] R. E. NAYLOR Jr., S. W. LASOSKI Jr., « *J. Polymer Sci.* », **44**, 1 (1960).
- [6] F. A. BOVEY, G. V. D. TIERS, « *J. Polymer Sci.* », **44**, 173 (1960).
- [7] A. NISHIOKA, H. WATANABE, I. YAMAGUCHI, H. SHIMIZU, « *J. Polymer Sci.* », **45**, 232 (1960).
- [8] J. C. W. CHIEN, J. F. WALKER, « *J. Polymer Sci.* », **45**, 239 (1960).
- [9] D. W. MCCALL, F. A. BOVEY, « *J. Polymer Sci.* », **45**, 530 (1960).
- [10] G. V. D. TIERS, F. A. BOVEY, « *J. Polymer Sci.* », **47**, 479 (1960).
- [11] F. A. BOVEY, « *J. Polymer Sci.* », **47**, 480 (1960).
- [12] R. J. KERN, J. V. PUSTINGER, « *Nature* », **185**, 236 (1960).
- [13] U. JOHNSEN, « *J. Polymer Sci.* », **54**, S 6 (1961).
- [14] D. W. MCCALL, D. C. DOUBLAS, E. W. ANDERSON, « *J. Polymer Sci.* », **59**, 301 (1962).
- [15] R. CHÛJÔ, S. SATOH, T. OZEKI, E. NAGAI, « *J. Polymer Sci.* », **61**, S 12 (1962).
- [16] S. SATOH, R. CHÛJÔ, T. OZEKI, E. NAGAI, « *J. Polymer Sci.* », **62**, S 101 (1962).
- [17] W. C. TINCHER, « *J. Polymer Sci.* », **62**, S 148 (1962).
- [18] F. A. BOVEY, « *J. Polymer Sci.* », **62**, 197 (1962).
- [19] A. NISHIOKA, Y. KATO, H. MITSUOKA, « *J. Polymer Sci.* », **62**, S 9 (1962).
- [20] A. NISHIOKA, Y. KATO, N. ASHIKARI, « *J. Polymer Sci.* », **62**, S 10 (1962).

- [21] F. C. STEHLING, *Stereochemical Configurations of Polypropens by High resolution Nuclear Magnetic Resonance*, in « Am. Chem. Soc. », Division of Polymer Chemistry – Papers presented at Washington Meetings. Vol. 3, 278 (1962).
- [22] G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, « Chimica e Industria », 40, 362 (1958).
- [23] G. NATTA, L. PORRI, A. MAFFEI, D. MORERO, « Chimica e Industria », 41, 398 (1959).
- [24] G. NATTA, L. PORRI, A. FIORE, Brev. It. 597770 e 587976.
- [25] G. NATTA, M. FARINA, P. CORRADINI, M. PERALDO, M. DONATO, P. GANIS, « Chimica e Industria », 42, 1361 (1960).
- [26] G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, F. CIAMPELLI, G. ALLEGRA, « Makromol. Chemie », 51, 229 (1962).
- [27] G. NATTA, L. PORRI, G. STOPPA, G. ALLEGRA, F. CIAMPELLI, « J. Polymer Sci. », 1963, in press.