

2M

14 207

Dai « Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei »
(Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali)
Serie VIII, vol. XVIII, fasc. 1 - Gennaio 1955

Die Makromolekulare Chemie

Chimica. — *Sulla struttura cristallina del polistirolo isotattico* (*).
Nota del Socio GIULIO NATTA e di PAOLO CORRADINI, presentata (**)
dal Socio G. NATTA.

In una Memoria recentemente presentata a questa Accademia da uno degli Autori (1) si erano descritti per la prima volta polimeri di α -olefine del tipo $\text{CHR}=\text{CH}_2$ (dove R è un gruppo alchilico od arilico), caratterizzati dal possedere una eccezionale regolarità di struttura a cui corrisponde una elevata temperatura di fusione ed una notevole tendenza a cristallizzare. A tali polimeri, la cui catena contiene sequenze di atomi di carbonio asimmetrici aventi la stessa configurazione sterica, alternati a gruppi metilenici, è stato proposto il nome di « isotattici ».

In una Memoria successiva venivano riferiti dagli Autori alcuni dati preliminari sulla struttura cristallina del polipropilene isotattico quale appariva da indagini röntgenografiche.

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

(**) Nella seduta del 15 gennaio 1955.

(1) G. NATTA, Memoria presentata nella seduta dell'11 dicembre 1954 all'Accademia dei Lincei.

Comunichiamo in questa Nota delle notizie preliminari sulla struttura cristallina del polistirolo isotattico, sulla cui identificazione si era già accennato nelle prime Memorie. Tale polimero, per pesi molecolari degli ordini di grandezza 10^5 - 10^6 , presenta una densità di 1,08-1,09, ed una temperatura di transizione di 1° ordine di oltre 210° .

SPETTRI X DEL POLISTIROLO REGISTRATI CON CONTATORE DI GEIGER. - I primi polimeri greggi del polistirolo contenenti una certa proporzione di polimero isotattico, da noi esaminati, erano stati preparati con particolari

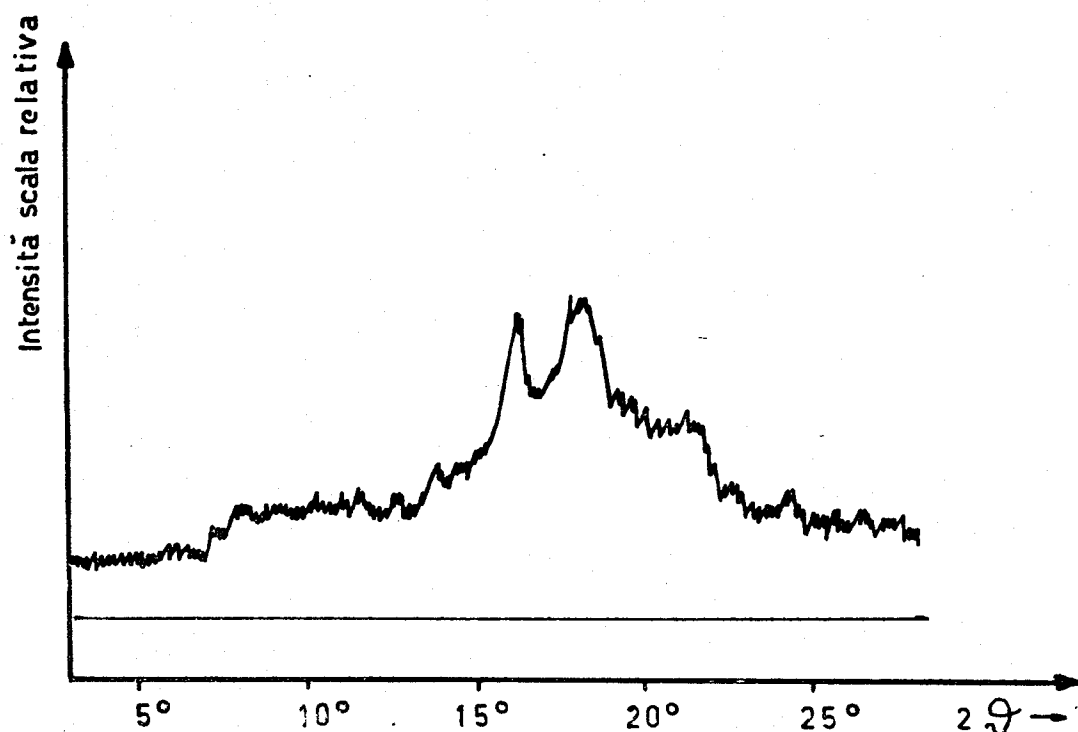


Fig. 1. - Registrazione con contatore Geiger dello spettro ai raggi X di polistirolo greggio non ricotto.

procedimenti di catalisi eterogenea, su cui verrà riferito dettagliatamente in prossimi lavori. Essi erano risultati costituiti da una miscela di polimeri a diverso grado di solubilità e fornivano degli spettrogrammi ai raggi X (ant. Cu) che presentavano (fig. 1) delle righe attribuibili a sostanza cristallina, sovrapposte a bande dovute a sostanza amorfa, aventi, queste ultime, intensità e posizione identiche a quelle presenti nel polistirolo amorfo commerciale.

Il frazionamento del prodotto con solventi ha fornito due frazioni, una solubile e l'altra insolubile in etere.

Lamine della frazione insolubile in etere, ottenute per riscaldamento al disopra della temperatura di fusione ($> 210^\circ$) e stampaggio in pressa seguito da lento raffreddamento, forniscono degli spettri ai raggi X del tipo di quello riportato in fig. 2 (tubo con anticatodo di Cu, registrazione con contatore Geiger) contenenti delle righe molto più nette di quelle presenti in fig. 1. Ciò è dovuto

anche al fatto che i cristalli di questi polimeri tendono a ingrossare, come già visto nel caso del polipropilene, se mantenuti a temperature leggermente più basse della temperatura di fusione e presentano perciò netti diagrammi di diffrazione qualora vengano ricotti per lungo tempo a tali temperature.

Abbiamo indicato i primi quattro riflessi che compaiono sul fotogramma con le lettere A_1 , A_2 , A_3 e B_1 .

Se una lamina di polistirolo isotattico cristallino, dopo riscaldamento al di sopra del punto di fusione, viene bruscamente raffreddata, essa fornisce un

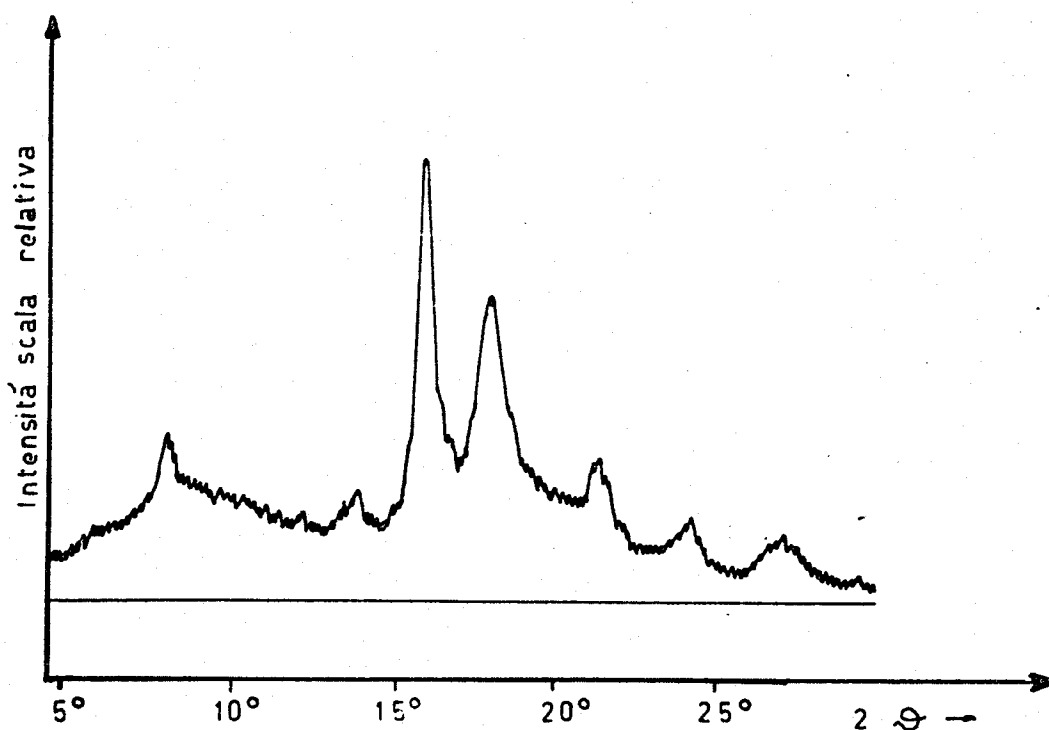


Fig. 2. - Registrazione con contatore di Geiger dello spettro ai raggi X di polistirolo isotattico cristallino dopo ricottura.

diagramma di diffrazione esattamente identico a quello del polistirolo non isotattico, che è completamente amorfo.

Inoltre, analogamente a quanto constatato per il polimetilene⁽²⁾ ed il polipropilene⁽³⁾, ed in condizioni presso a poco uguali, è facile ottenere lamine che presentano fenomeni di orientamento « a feltro », con l'asse c dei cristalli giacente nel piano delle lamine. Se si esamina pertanto per riflessione una lamina così orientata, si osservano solo le riflessioni hko e manca in tal caso la banda B_1 (fig. 3) che si deve ritenere proveniente da un piano inclinato sull'asse c .

(2) G. NATTA-P. CORRADINI, Lavoro in corso di stampa sulla « Ricerca Scientifica », presentato al Simposio di Chimica Macromolecolare di Milano-Torino del 1954.

(3) G. Natta-P. CORRADINI, Memoria presentata l'11 dicembre 1954 all'Accademia dei Lincei.

Lo spettro registrato con contatore Geiger del polimero non isotattico (parte solubile in etere del polimero greggio) corrisponde a quello di un prodotto amorfo e coincide praticamente con lo spettro di un comune polistirolo commerciale.

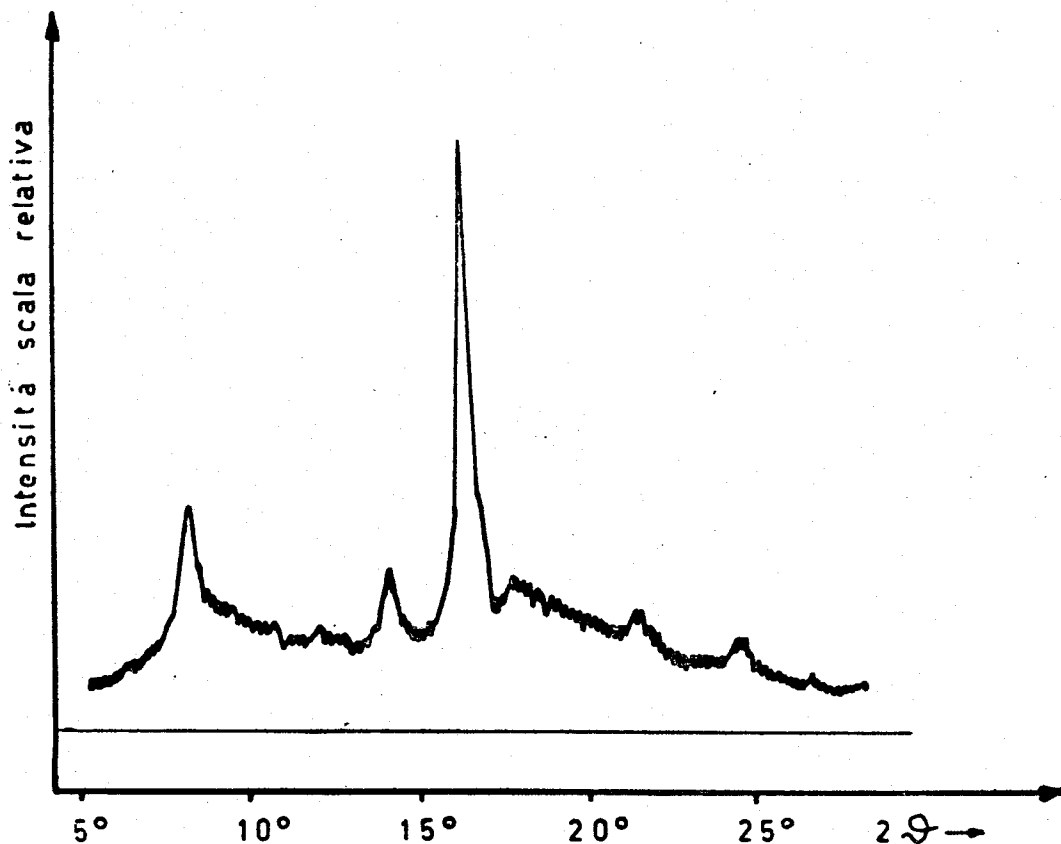


Fig. 3. - Registrazione con contatore di Geiger dello spettro ai raggi X di una lamina di polistirolo isotattico cristallino orientato « a feltro ».

SPETTRI DI FIBRA DEL POLISTIROLO. - Già dai primi spettrogrammi di lamine di polistirolo, registrati con contatore di Geiger, si era constatato che una serie di riflessi, ed in particolare tutti i riflessi che venivano forniti da lamine orientate « a feltro », corrispondevano a piani con distanze reticolari che stavano tra loro nei rapporti $1 : 1/\sqrt{3} : 1/2$: ecc. e potevano perciò provenire da un reticolo esagonale con indici del tipo (hko) . In particolare ai tre riflessi equatoriali più intensi, A_1, A_2, A_3 , si potevano attribuire indici (100) (110) (200) .

Fotogrammi molto più ricchi di riflessioni (fig. 1, tavola fuori testo) sono stati forniti dall'esame di sottili cilindretti di polistirolo isotattico ottenuti per estrusione. Tali campioni orientati forniscono fotogrammi di fibra estremamente chiari, con diffrazioni nette denotanti grado d'ordine relativamente elevato. Tutti e solo i riflessi equatoriali sono interpretabili sulla base di una cella esagonale di lato $a' = 12,64 \text{ \AA}$.

In Tabella I sono riportati alcuni dati relativi a tali riflessi. La periodicità c lungo l'asse della fibra risultante dalla distanza dall'equa-

tore dei vari strati è di $6,65 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Oscillando la fibra in maniera che essa si mantenga perpendicolare all'asse della camera si dovrebbero ottenere sull'equatore del fotogramma i riflessi del tipo (00 l). Si è invece ottenuta in tale caso una serie di riflessi (fig. 2, tavola fuori testo) con distanze di Bragg di 3,23, 2,16, 1,62 \AA , rispettivamente intenso, medio, debole, sull'equatore del film non attribuibili ai vari ordini della riflessione proveniente dal piano (001) se non ammettendo che questo sia inclinato rispetto ad un piano perpendicolare all'asse c di una diecina di gradi.

TABELLA I.

Riflessi equatoriali nello spettro di fibra del polistirolo isotattico.

$h k o$	Intensità	$d_{\text{sper.}}$	h^2+k^2+hk	$d_{\text{calc.}}$ ($a' = 12,64 \text{ \AA}$)
1 0 0	<i>f</i>	10,92	1	10,96
1 1 0	<i>mf</i>	6,32	3	6,32
2 0 0	<i>ff</i>	5,45	4	5,47
2 1 0	<i>mf</i>	4,13	7	4,14
1 2 0				
3 0 0	<i>f</i>	3,65	9	3,65
2 2 0	—	—	12	3,16
3 1 0	<i>m</i>	3,04	13	3,04
1 3 0				
4 0 0	<i>md</i>	2,72	16	2,74
3 2 0	—	—	19	2,51
2 3 0	<i>m</i>	2,39	21	2,39
4 1 0				
1 4 0	<i>md</i>	2,19	25	2,19
5 0 0				
3 3 0	—	—	27	2,11
4 2 0	<i>m</i>	2,06	28	2,07
2 4 0				
5 1 0	—	—	31	1,97
1 5 0	<i>m</i>	1,82	36	1,82
6 0 0				

Considerazioni invece sull'impacchettamento delle molecole e l'esame delle riflessioni non equatoriali porterebbero all'assegnazione del polistirolo al gruppo spaziale $R\bar{3}c$, oppure $R3c$, con $a = a' \sqrt{3} = 21.9 \text{ \AA}$. Tale argomento sarà oggetto di un esame più approfondito in una prossima pubblicazione.

Si deve ritenere che nel volume delimitato da $a' = b' = 12,64 \text{ \AA}$, $\gamma' = 120^\circ$, $c = 6,65 \text{ \AA}$ pari a 921 \AA^3 siano contenute sei unità monomeriche. Infatti la densità röntgenografica, 1.124, risultante da tale ipotesi è in buon accordo con quella sperimentale, 1.085.

IPOTESI SULLA STRUTTURA DEL POLISTIROLO CRISTALLINO. - Il lavoro relativo alla interpretazione dei dati sperimentali, pur essendo stato iniziato da poco e non ancora concluso, ci consente cionondimeno di fare alcune ipotesi attendibili sulla struttura del polistirolo negli stati cristallino ed amorfo. La cella elementare, in analogia anche a quanto accade per il polipropilene, contiene due tronchi di catene disposte lungo l'asse c e contenenti ciascuna 3 unità monomeriche. L'esame della periodicità lungo l'asse della fibra consente di affermare che le catene principali del polipropilene e del polistirolo cristallini non hanno la normale configurazione zig-zag delle paraffine. Infatti una successione di 3 unità monomeriche porterebbe in tal caso ad un periodo di identità di $2,54 \times 3 = 7,62 \text{ \AA}$ mentre si osservano in realtà delle dimensioni minori: per il polipropilene $c = 6,50 \pm 0,05 \text{ \AA}$ e per il polistirolo $c = 6,65 \pm 0,05 \text{ \AA}$.

È noto che le configurazioni più probabili di una catena paraffinica devono soddisfare alla condizione che, su di un piano normale alla valenza congiungente due atomi di carbonio adiacenti, che indichiamo come 1° e 2° , le tre valenze rimanenti di ciascun atomo si devono proiettare a 60° con le valenze dell'altro. Pertanto l'atomo in posizione 3 in una sequenza di atomi di carbonio di una catena avrà tutte le sue valenze parallele a quelle dell'atomo 1° (4).

Nelle paraffine a catena lineare non ramificata, tale condizione, unita all'altra per cui si ha tendenza alla sistemazione degli atomi di carbonio in un piano, determina perfettamente la forma della molecola.

Nel caso del polistirolo non è possibile che la catena principale presenti una configurazione piana, perché in tal caso i gruppi benzenici dovrebbero succedersi a distanza di $2,54 \text{ \AA}$ l'uno dall'altro, mentre è noto che l'ingombro minimo di tali gruppi è di circa $3,5 \text{ \AA}$.

D'altra parte la periodicità di 3 unità monomeriche lungo l'asse c non è compatibile che con una struttura isotattica e ciò (1) esclude la possibilità che i nuclei benzenici si alternino al di qua e al di là del piano formato dagli atomi della catena considerata planare.

(4) P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York, p. 414 (1953); C. W. BUNN, *Chemical Crystallography*, Oxford University Press, p. 324, (1946).

Una catena paraffinica « spiralizzata » che soddisfi alle condizioni poste sopra, può essere generata a partire da una catena zig-zag planare (chiamando i suoi atomi success. 1°, 2°, 3° ecc.) facendo compiere al 3° atomo una rotazione (destrorsa o sinistrorsa) di 120° intorno alla retta che lo congiunge al 2°, al 5° atomo una rotazione di 120° (nello stesso senso di quella del 3° atomo) intorno alla retta che lo congiunge al 4° e così via. Gli atomi di carbonio della catena principale risultano così, 4 a 4, in piani a 120° tra loro, e la struttura si ripete per traslazioni parallele all'asse c ogni tre unità monomeriche. Se intorno alla elica così formatasi si dispongono

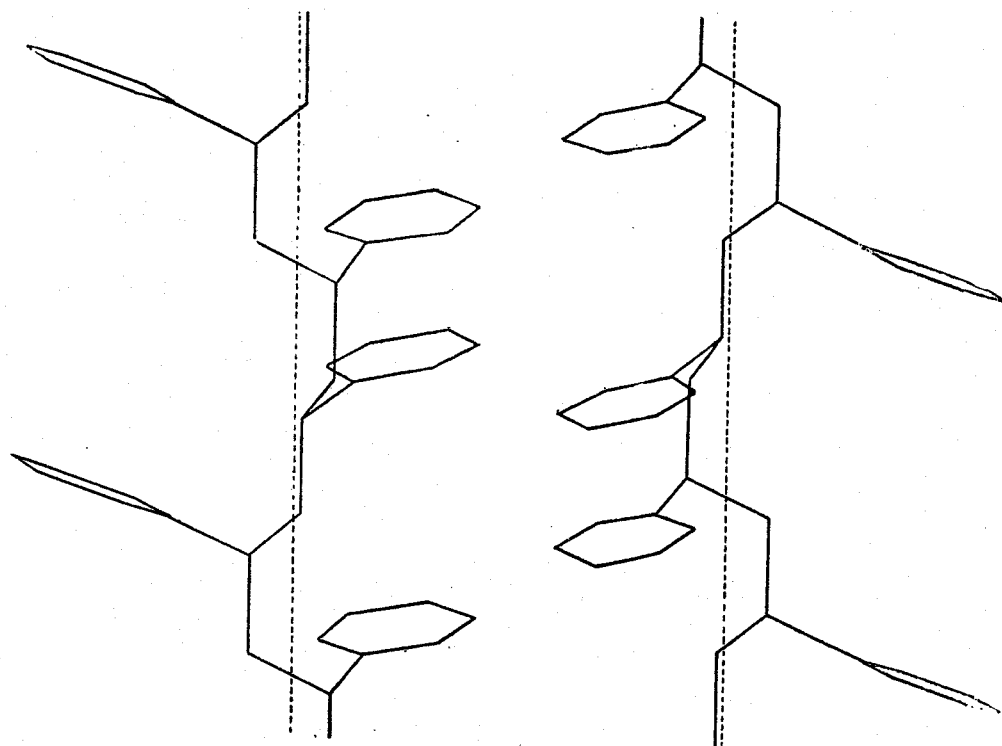


Fig. 4. - Modello dell'elica del polistirolo proiettata su di un piano parallelo all'asse c .

isotatticamente dei metili o altri sostituenti, si vede (fig. 4) che essi non si disturbano affatto tra loro. Nel caso del polipropilene si vede anche, in modo chiaro, come tale struttura sia particolarmente stabile, dato che tutti gli atomi di carbonio sono contenuti in piani, paralleli all'asse della fibra, a 120° tra loro. Tali piani distano dall'asse della catena 0,35 Å, circa ed in ognuno di essi sono contenuti gruppi di 5 atomi (considerati puntiformi) di cui 4 appartenenti alla catena principale ed il quinto al gruppo metilico o benzenico. I quattro atomi della catena principale appartengono a due a due anche ai gruppi adiacenti di 5 atomi ciascuno, contenuti nei piani a 120° dal primo.

Molte altre osservazioni concordano con questa ipotesi strutturale che è stata dedotta in base a considerazioni geometriche ed energetiche.

Per il polistirolo cristallino, l'estrema intensità del riflesso (200) (il quadrato del suo fattore di struttura è circa il doppio della somma di tutti quelli degli altri riflessi $[hko]$), di cui è mostrato in figura 5 il grafico delimitante le

Qual?

zone « positive » e « negative » ⁽⁵⁾, è in accordo con le nostre ipotesi. Tutti gli atomi o la massima parte di essi dovrebbero proiettarsi lungo c in una delle due zone, o in quella positiva (indicata tratteggiata in figura) o in quella negativa, e ciò appare possibile dalla rappresentazione schematica della figura.

Una struttura analoga a quella del polistirolo sembrano presentare il poli- α -butene e il poli- α -pentene. Infatti la proiezione lungo c della loro cella elementare ha pure simmetria esagonale. Ci riserviamo di ritornare sull'argomento quando avremo potuto raccogliere ulteriori e più dettagliati dati sulla struttura del polistirolo e di altri polimeri isotattici.

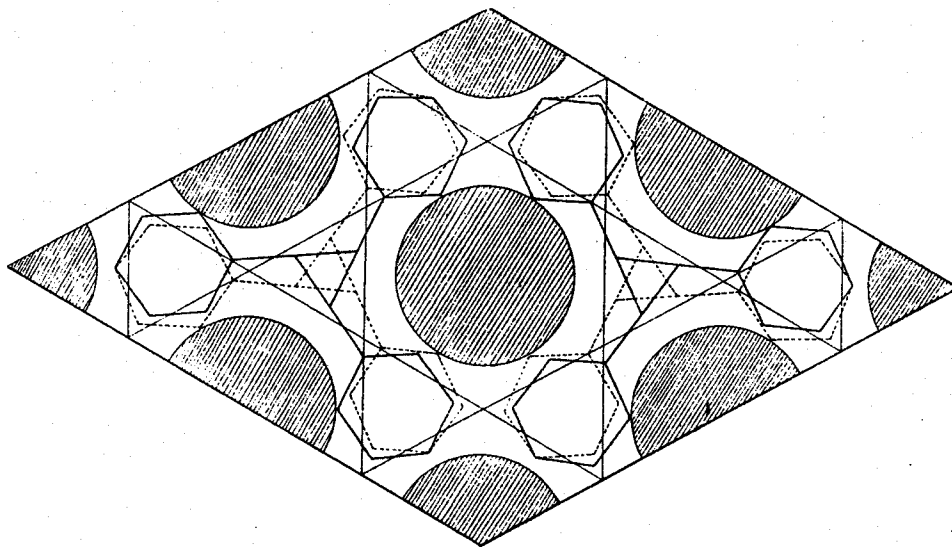


Fig. 5. - Grafico del fattore di struttura del riflesso $(2\ 0\ 0)$. Le zone positive sono tratteggiate. In $(1/3, 2/3)$ è il centro della proiezione di una catena, rappresentata a tratto pieno o tratteggiata, a seconda che venga considerata destrorsa o sinistrorsa ed a seconda che i piani dei nuclei benzenici siano rivolti tutti verso l'alto o tutti verso il basso.

OSSERVAZIONI SULLA STRUTTURA DEL POLISTIROLO AMORFO. - Il diagramma di diffrazione fornito dal polistirolo isotattico temprato, per rapido raffreddamento, da una temperatura superiore a quella di fusione, sino a quella ambiente, è uguale, come si è visto sopra, al diagramma di diffrazione fornito dal polistirolo amorfo commerciale (non isotattico). Si può concludere perciò che, come nel caso del polipropilene, il polistirolo isotattico allo stato amorfo abbia notevole somiglianza di comportamento, almeno per quanto riguarda i fenomeni di diffrazione ai raggi X, col polistirolo non isotattico. Il massimo dell'amorfo a $9,2\ \text{\AA}$ potrebbe essere attribuito a distanze tra catene, mentre il massimo a $4,7\ \text{\AA}$, molto intenso, appare dovuto semplicemente a distanze intermolecolari tipo Van der Waals ⁽⁶⁾. Quest'ultimo massimo è presente nella stessa posizione anche nello spettro del poli- α -butene, del poli- α -pentene e

(5) W. L. BRAGG, H. LIPSON, « Z. Krist. », 323 (1936).

(6) C. E. SCHILDKNECHT. *Vinyl and Related Polymers*, John Wiley and Sons. Inc., New York, p. 142 (1952).

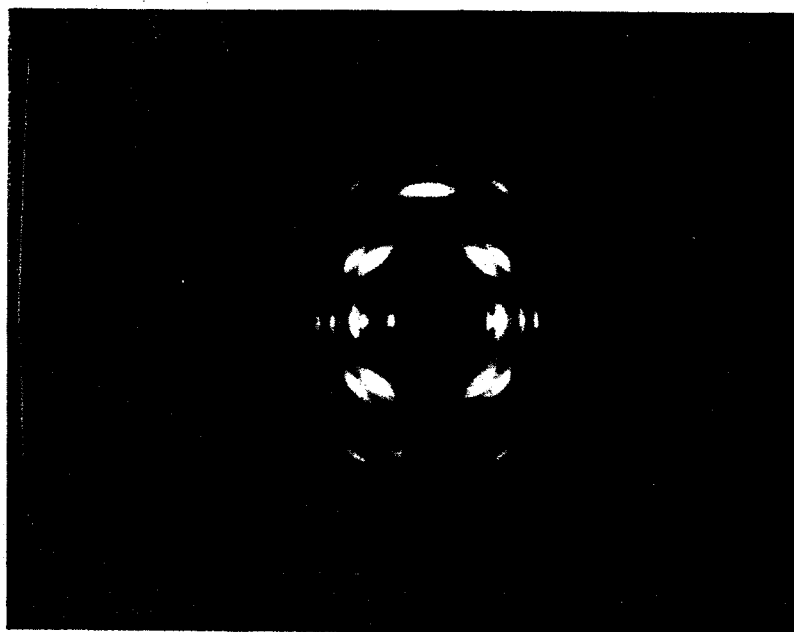


Fig. 1. - Spettro di fibra di polistirolo isotattico cristallino.



Fig. 2. - Spettro della stessa fibra mantenuta normale all'asse della camera.

del poli- α -esene amorfi. Varia viceversa, al variare del monomero, la posizione dell'alone piú interno che si sposta verso angoli piú bassi con l'ingrandirsi del radicale alchilico laterale. Tale alone è dovuto probabilmente alle distanze fra le catene principali, ed infatti esso è piú intenso per il poli- α -butene e meno intenso per il polistirolo, perchè in quest'ultimo vi contribuisce una minor frazione degli atomi totali del polimero.

L'opposto logicamente accade per l'alone a $4,7 \text{ \AA}$, assai piú intenso per il polistirolo.

Sono in corso ulteriori ricerche, che comprendono l'esame di altri polimeri isotattici.