

Vorläufige Mitteilung:

## Kristallstruktur des isotaktischen Polystyrols

Von Giulio Natta und Paolo Corradini

*Aus dem Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano*

Eingegangen am 25. Mai 1955

Wie wir in der Sitzung vom 11. 12. 54 der Accademia Nazionale dei Lincei in Rom mitgeteilt haben<sup>1)</sup>, wurden im Laboratorium des Institutes für industrielle Chemie des Mailänder Polytechnikums kristalline Polymeren aus  $\alpha$ -Olefinen synthetisiert.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über einige mit Hilfe von Röntgenstrahlen aufgefundene Daten zur Strukturbestimmung von kristallinem Polystyrol. Ein Faserspektrum mit zahlreichen scharfen Reflexen<sup>2)</sup> ist jetzt vollständig interpretiert worden.

Unter Annahme einer rhomboedrischen Elementarzelle mit  $a = 21,9 \text{ \AA}$  und  $c = 6,65 \text{ \AA}$  kann man allen beobachteten Reflexen Indices zuordnen. Die systematische Auslöschung der hkl-Reflexe mit  $h-k+l \neq 3n$  und der h0l-Reflexe mit  $l \neq 2n$  erlaubt die Einordnung der Kristalle in die Raumgruppen  $R3c$  oder  $R\bar{3}c$ . In dieser Elementarzelle sind achtzehn Monomereinheiten enthalten. Daher sind sechs Kettensegmente längs der sechs ternären Schraubenachsen der Zelle angeordnet. Die sich hieraus ergebende Dichte (1,12) stimmt gut mit dem experimentellen Wert überein ( $d_{\text{exp}} = 1,085$ ).

Es kann aus diesen Ergebnissen gefolgert werden, daß die Hauptkette des Polymeren schraubenförmig angeordnet ist, wobei jede Schraubewindung aus drei Monomereinheiten besteht. Dieses Polystyrol besitzt eine Kopf-Schwanz-Struktur und alle asymmetrischen Kohlenstoffatome jeder Polymerenkette weisen die gleiche sterische Konfiguration auf („isotaktische Struktur“<sup>1)</sup>).

<sup>1)</sup> G. Natta, Atti Accad. naz. Lincei, **352** (1955) 61, Serie VIII, Vol. IV, Sez. II, fasc. IV. G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti u. G. Moraglio, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 1708.

<sup>2)</sup> G. Natta u. P. Corradini, Rend. Accad. naz. Lincei, Serie VIII, Vol. XVIII, fasc. 1, pag. 19 (1955).

Die Photographie eines diesen Überlegungen entsprechend aufgebauten Modells ist in Fig. 1 wiedergegeben.

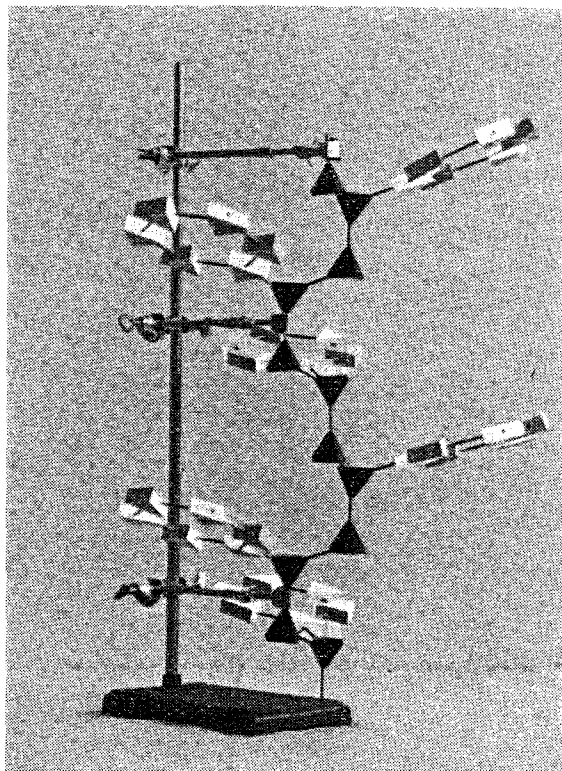


Fig. 1. Photographie des Modells des isotaktischen Polystyrols

Je zwei benachbarte Kohlenstoffatome der Hauptkette weisen bezüglich ihrer Verbindungsachse eine Verdrehung um  $60^\circ$  gegeneinander auf und je 4 Kohlenstoffatome sind in parallel der Faserachse gelegenen Ebenen enthalten, die in einem Winkel von  $120^\circ$  zueinander stehen. Der Valenzwinkel C-C-C längs der Kette beträgt etwa  $116^\circ$ , d. i. etwas höher als der des isotaktischen kristallinen Polypropylens ( $114^\circ$ ).

Die Ergebnisse der Berechnung der Strukturfaktoren für die Äquatorialreflexe des kristallinen Polystyrols auf Grund des oben beschriebenen Modells werden in Fig. 2 gezeigt. Die bei dieser Berechnung verwandten Koordinaten der Kohlenstoffatome auf der X-Y-Ebene sind die folgenden: Kohlenstoffatome der Kette:  $C_1, C_2$ :  $x/a = 0,290$ ;  $y/a = 0,311$ ; Kohlenstoffatome des Benzolkerns:  $(0,225, 0,241)$ ;  $(0,162, 0,237)$ ;  $(0,231, 0,182)$ ;  $(0,105, 0,175)$ ;  $(0,174, 0,120)$ ;  $(0,112, 0,118)$ . Der benützte Temperaturfaktor ist  $B = 13 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ . Die Übereinstimmung ist bei einem Zuverlässigkeitsindex  $R_1 = 0,21$  für alle beobachtbaren Reflexe zufriedenstellend. Die entsprechende Projektion der Fourier-Synthese auf 001 ist in Fig. 3 wiedergegeben. Bei der Bewertung der Serien wurden alle festgestellten Reflexe bis zu  $1,8 \text{ \AA}$ , dem Minimum der beobachtbaren

## Kristallstruktur des isotaktischen Polystyrols

$d_{hk0}$ -Werte, eingesetzt. Die Fig. 4 stellt eine schematische Darstellung der Raumpackung der Moleküle dar. Die kleinsten Van-der-Waals-Ab-

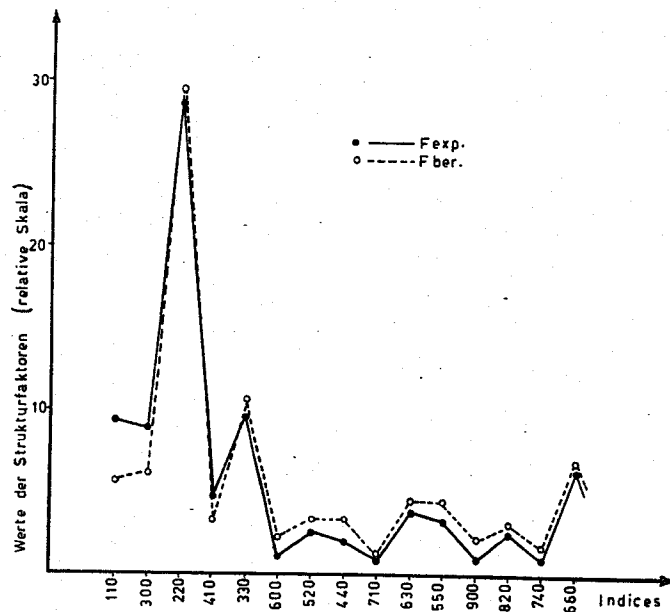


Fig. 2. Vergleich der berechneten und der experimentell ermittelten Struktur Faktoren für die Äquatorialreflexe

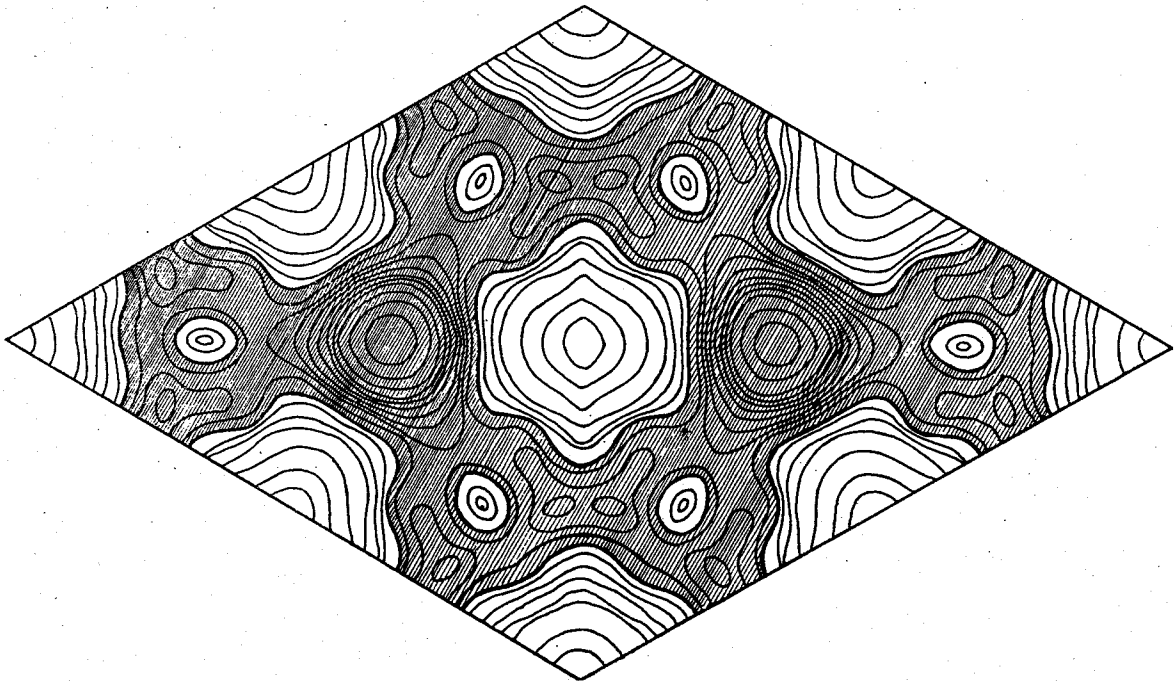


Fig. 3. Projektion der Fourier-Synthese des isotaktischen Polystyrols auf 001 ( $1/3$  der Zelle)

stände zwischen Kohlenstoffatomen betragen etwa 4 Å. Wenn isotaktisches kristallines Polystyrol von Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes ( $230^{\circ}\text{C}$ , entsprechend der Bestimmung mit Hilfe der Röntgen-

strahlmethode) plötzlich auf niedrige Temperaturen abgekühlt wird, zeigt es ein Röntgendiagramm ähnlich dem von amorphem handelsüblichem Polymeren.

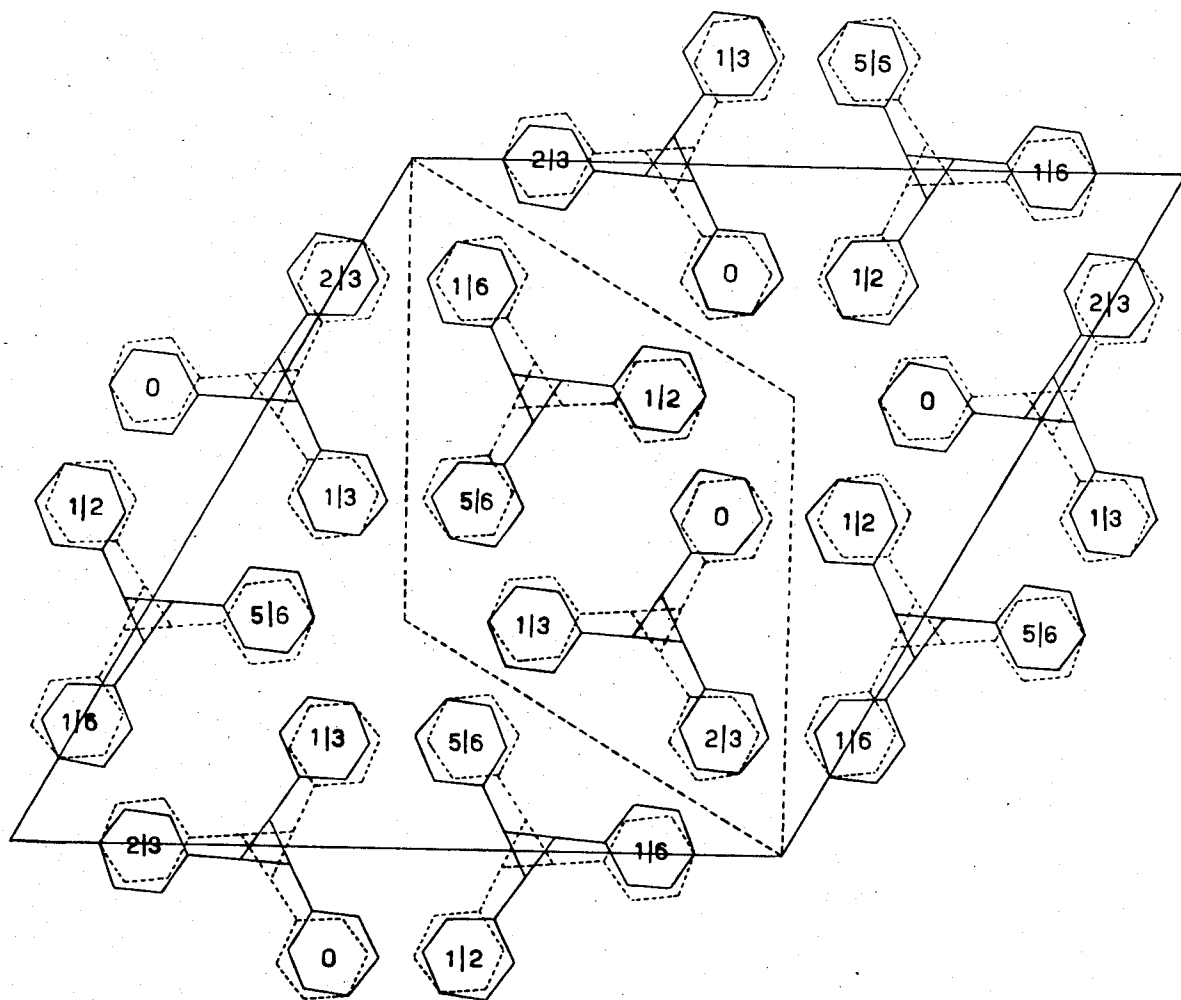


Fig. 4. Schematische Darstellung der Raumpackung des isotaktischen Polystyrols

Eine Kette, wie sie oben beschrieben wird, charakterisiert, entsprechend unseren Untersuchungen, auch die isotaktischen kristallinen Polymeren des Propylens,  $\alpha$ -Butens,  $\alpha$ -Pentens sowie die von uns nachgearbeiteten Poly-isobutyl-vinyläther<sup>3)</sup>. Eine Form des kristallinen Poly- $\alpha$ -butens z. B. besitzt eine rhomboedrische Zelle mit  $a = 17,3$  und  $c = 6,7$  Å und hat eine dem isotaktischen Polystyrol vollkommen analoge Raumpackung.

<sup>3)</sup> C. E. Schildknecht, S. T. Gross u. A. O. Zoss, Ind. Engng. Chem. 41 (1949) 1998.