

186
292

~~206~~

G. NATTA, F. DANUSSO

Polimerizzazione stereospecifica dello stirolo

Nota I - Notizie e problemi sui polistiroli cristallini



Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA,"

ANNO XL - GIUGNO 1958, Pag. 445

**SOC. P. AZ. EDITRICE DI CHIMICA
MILANO - VIA S. TOMASO, 3**

G. NATTA, F. DANUSSO

Polimerizzazione stereospecifica dello stirolo

Nota I - Notizie e problemi sui polistiroli cristallini

Si esaminano, in via preliminare, le prospettive aperte alla classe dei polimeri ottenibili per polimerizzazione stereospecifica dello stirolo e, più in generale, di monomeri vinilici arilsostituiti.

La polimerizzazione stereospecifica dello stirolo è stata finora realizzata unicamente con catalizzatori a meccanismo anionico coordinato. A tale classe appartengono anche i catalizzatori alfinici, che però forniscono polistiroli stericamente poco ordinati, difficilmente cristallizzabili. Con catalizzatori contenenti un elemento di transizione, un elemento fortemente elettropositivo a piccolo raggio ionico e legami metallorganici, si ottengono invece polistiroli facilmente cristallizzabili a buoni gradi di cristallinità. In tal caso, tuttavia, pur essendo i catalizzatori altamente stereospecifici, non si ottengono nel polistirolo gli elevati gradi di cristallinità osservati nei polipropileni o nei polimeri di alcuni altri monomeri cicloalchil- o aril-sostituiti.

Le possibili cause, di ordine fisico nella cristallizzazione o di ordine chimico nella polimerizzazione, vengono esaminate e discusse per l'impostazione del problema ai fini di una ricerca sistematica.

Generalità.

Uno dei risultati più interessanti, connessi con la scoperta dei polimeri isotattici, è stato quello della sintesi di polistiroli cristallizzabili, aventi temperatura di fusione fino a 240 °C (1).

Il notevole grado di cristallinità di tali polistiroli è dovuto ad un elevato grado di ripetizione di unità monomeriche di ugual configurazione sterica nella catena principale, a differenza del polistirolo convenzionale, precedentemente noto, caratterizzato da una distribuzione disordinata di unità monomeriche, di configurazione sterica opposta, nella stessa macromolecola.

Uno dei fattori limitativi dell'impiego del polistirolo finora noto era dato dalla sua bassa temperatura di rammollimento, praticamente inferiore a 90 °C, alla quale esso si trasforma anche reversibilmente, da un materiale trasparente-vetroso, ma non troppo fragile, in un prodotto che presenta proprietà viscoelastiche simili a quelle di una gomma non vulcanizzata non cristallizzabile.

La possibilità di produrre un polistirolo avente un'alta temperatura di fusione poteva agli inizi apparire straordinariamente interessante, a causa della scarsa disponibilità di materie termoplastiche poco costose aventi elevata temperatura di fusione. Essa poteva far sperare in notevoli allargamenti nelle possibilità d'impiego del monomero, anche per il fatto che la

disponibilità di esso per la produzione di omopolimeri può essere prevista suscettibile di aumento in un prossimo futuro. Ciò anche a causa dei prevedibili orientamenti delle future produzioni di gomme sintetiche verso nuovi prodotti ad elevata resilienza e di basso costo, non contenenti stirolo, con conseguente declassamento delle attuali gomme sintetiche copolimeriche butadiene-stirolo (tipo GR-S).

Cionondimeno, anche se la scoperta del polistirolo isotattico è stata contemporanea a quella del polipropilene isotattico e di altre poli-alfa-olefine (e praticamente anche a quella di polietileni altamente lineari), si vede dalle notizie e dai lavori sinora pubblicati che gli studi e le applicazioni si sono per ora rivolti soprattutto a polimeri delle prime olefine della serie alifatica normale. Ciò può essere in parte dovuto ad alcune difficoltà di carattere tecnologico, che contrastano un rapido evolversi delle ricerche verso una produzione commerciale, e conseguentemente verso lo sviluppo delle applicazioni pratiche, dei polistiroli cristallini.

La possibilità di impieghi del tutto nuovi per i polistiroli cristallini mantiene però sempre desto l'interesse per il loro studio, ravvivato anche dall'importanza del monomero, la cui produzione supera oggi, nei soli S.U.A., le 200.000 t/anno.

Nel nostro Istituto è stato svolto, negli ultimi anni, un notevole lavoro su polimeri ottenuti con polimerizzazioni stereospecifiche dello stirolo e di monomeri diversi, soprattutto cicloalchil- ed aril-sostituiti, contenenti

ti anche eteroatomi, e pensiamo possa essere opportuno pubblicare, in questo momento di crescente sviluppo dei polimeri isotattici, i risultati più interessanti, per una migliore comprensione sia del meccanismo delle reazioni che portano a strutture ordinate, sia delle cause che possono determinare limitazioni di cristallinità o talvolta anche assenza praticamente completa di essa nei polimeri ottenibili.

E come i primi risultati sui polimeri isotattici hanno aperto il campo alla produzione di una classe completamente nuova di polimeri delle alfa-olefine alifatiche, così i risultati che comunicheremo renderanno conto delle prospettive aperte ai polimeri isotattici di numerosi monomeri, soprattutto vinilici arilsostituiti, i cui corrispondenti polimeri non isotattici, ad eccezione del polistirolo, non hanno finora avuto particolare diffusione o rilievo.

Notizie sulle proprietà roentgenografiche, volumetriche, dilatometriche e termodinamiche dello stato solido, fuso e di soluzione di polistiroli isotattici sono già state da noi pubblicate (1-5). Nelle Note successive di questa serie sarà trattata, con particolare riguardo, la polimerizzazione stereospecifica dello stirolo con alcuni sistemi catalitici, scelti tra quelli oggi più noti o più significativi, ed in altre Note quella di altri monomeri vinilici arilsostituiti e le proprietà dei corrispondenti polimeri.

In questa Nota, a carattere introduttivo, desideriamo riassumere le notizie relative a polistiroli cristallini ed inoltre mettere in rilievo alcuni aspetti del problema, più generale, delle relazioni tra struttura del monomero e rispondenza alle polimerizzazioni stereospecifiche, problema complesso, che riflette caratteri essenziali dell'intera classe delle polimerizzazioni ioniche.

Lavori precedenti su polistiroli cristallini.

Un primo accenno ad un polistirolo cristallino è stato fatto in una pubblicazione del 1936 (6). Si trattava di un polistirolo (fornito ad uno di noi dal prof. STAUDINGER), che, esaminato con raggi di elettroni veloci, in lamina sottile (10^{-5} — 10^{-6} cm), per trasparenza, aveva fornito numerose e nitide linee di diffrazione che non fu allora possibile ordinare.

Il confronto con i fotogrammi, fatti recentemente con raggi di elettroni su lamine di polistirolo isotattico, hanno dimostrato che tali diffrazioni non sono dovute ad ordinamento isotattico, ma ad una struttura diversa, forse attribuibile a tratti limitati di catene ad ordinamento sindiotattico.

E' infatti noto che la probabilità che una unità monomerică si addiziona, durante la polimerizzazione radicalica, con configurazione opposta alla precedente, può essere maggiore rispetto all'addizione con configurazione uguale. Lo dimostrano gli indizi di una cristallinità di tipo sindiotattico riscontrati nel cloruro di polivinile o nel poliacrilonitrile, ottenuti con processi radicalici (7).

La sintesi e l'identificazione di un polistirolo di notevole cristallinità, con struttura isotattica, sono state da noi effettuate, per la prima volta, con l'impiego di catalizzatori di polimerizzazione, a cui abbiamo attribuito un meccanismo di tipo anionico coordinato (8).

L'esame ai raggi X ha permesso di determinare dap-

prima le costanti reticolari e la forma ad elica della catena (2a) ed un ulteriore affinamento dello studio ha consentito poi di giungere alla completa risoluzione della struttura, precisando l'esatta posizione dei gruppi fenilici e confermandone l'orientamento previsto da BUNN in seguito ai nostri primi lavori sulla forma della catena principale (2b).

I tratti di catene appartenenti alle zone cristalline del polistirolo isotattico presentano la struttura indicata nella fig. 1. Le proiezioni della cella elementare romboedrica sono rappresentate nella fig. 2, in cui sono affacciate catene enantiomorfe, caratterizzate dal senso di avvolgimento elicoidale, rispettivamente destrorso e sinistrorso, delle catene principali della macromolecola. L'analisi di Fourier ha fornito un diagramma della proiezione della densità elettronica sul piano di base, che conferma in modo perfetto il modello proposto, così come l'accordo tra intensità sperimentali ed intensità calcolate per le numerose diffrazioni osservate è risultato ottimo (12). Si può perciò ritenere che la struttura del polistirolo isotattico sia ora completamente conosciuta.

Successivamente alle nostre prime pubblicazioni sul polistirolo isotattico, in una lettera all'Editore e in un lavoro, WILLIAMS ed altri (9) hanno dimostrato che, per lungo riscaldamento in presenza di liquidi adatti (ad es. n-eptano), il polistirolo preparato con i catalizzatori alfinici di MORTON (10) cristallizza parzialmente presentando all'esame ai raggi X diffrazioni in posizioni corrispondenti a quelle dei nostri polimeri isotattici.

Noi stessi abbiamo ripetuto tali esperimenti su di un polimero da noi preparato col processo Morton e su di un campione gentilmente fornitoci dal prof. MORTON stesso, che qui ringraziamo. Le nostre prove hanno confermato che il polistirolo preparato con catalizzatore alfinico, e non sottoposto a conveniente trattamento termico in presenza di agenti rigonfianti, risulta amorfo e solo dopo i trattamenti sopra indicati esso raggiunge gradi di cristallinità che non superano valori del 10-20 %.

Il polistirolo isotattico, da noi preparato con catalizzatori costituiti da complessi contenenti alluminio, titanio e legami metallorganici, manifesta invece una rilevante cristallinità fin dalla preparazione, cristallinità che facilmente supera il 40 % e che può essere migliorata con normali trattamenti termici. Nella fig. 3 si possono osservare e confrontare i fotogrammi dei due tipi di polimeri.

Sebbene il polistirolo alfinico sia stato preparato amorfo prima del nostro polistirolo isotattico, cionondimeno il suo ottenimento in forma debolmente cristallina è stato realizzato successivamente alle nostre pubblicazioni sul polistirolo isotattico. Le proprietà del polistirolo alfinico ai raggi X, alla fusione e all'estrazione con solventi adatti, dimostrano in modo evidente che la sua struttura è ancora in prevalenza disordinata e che le limitate sequenze di unità monomeriche di uguale struttura sterica sono inframezzate da larghi tratti di catena aventi una distribuzione sterica delle unità equivalente ad una distribuzione casuale. Da ciò deriva la sua notevole difficoltà alla cristallizzazione, che può essere praticamente realizzata solo con particolari trattamenti.

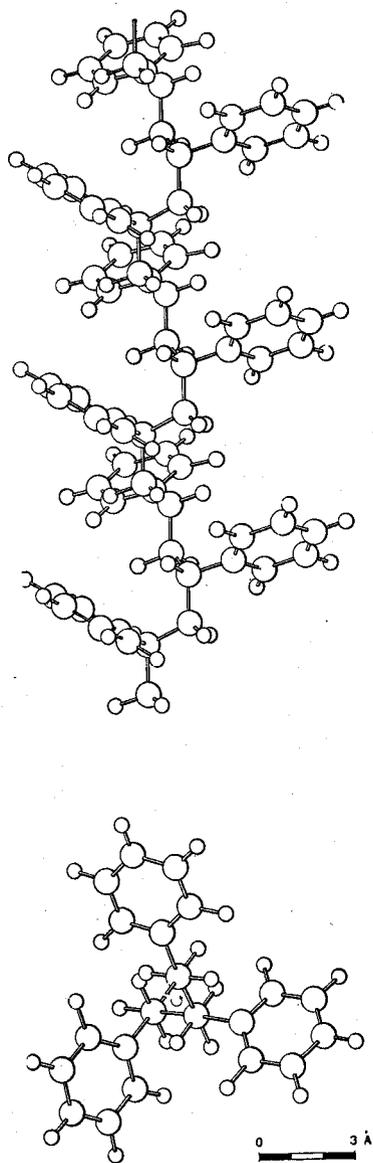


Fig. 1 - Configurazione di un tratto di catena di polistirolo isotattico nelle regioni cristalline.

Questioni sulla limitata cristallinità dei polistiroli cristallini.

La sintesi di polimeri altamente o completamente isotattici di alfa-olefine alifatiche ha potuto essere effettuata, com'è noto, impiegando catalizzatori eterogenei con substrato solido microcristallino, ottenuti trattando un composto di un elemento di transizione con un composto metallorganico di un elemento molto elettropositivo, a piccolo raggio ionico.

Polimerizzando lo stirolo con questi medesimi catalizzatori si hanno, come vedremo meglio in seguito, varie differenziazioni sia nell'andamento della polimerizzazione, sia nelle proprietà del polimero prodotto.

Uno dei motivi è che, mentre le alfa-olefine alifatiche più comuni sono assai poco reattive (almeno a basse pressioni) in processi di polimerizzazione di natura radicalica, e con catalizzatori di tipo cationico non forniscono polimeri a peso molecolare elevato se non operando a temperature notevolmente basse, lo stirolo polimerizza invece molto facilmente con tutti i mecca-

nismi noti. In particolare, con i più comuni catalizzatori tipo Friedel-Crafts esso polimerizza con reazione in vari casi violentissima.

Tale reattività conferisce allo stirolo una non comune sensibilità a vari tipi di sostanze od agenti estranei, frequentemente contenuti in un sistema catalitico complesso, o nell'ambiente di reazione, all'infuori del catalizzatore sostanzialmente desiderato. Nei sistemi catalitici a meccanismo anionico, sopra considerati, per la formazione dei quali vengono spesso impiegati reagenti acidi generalizzati, tale proprietà dello stirolo si riflette in una maggior possibilità di formazione di polimeri di diversa origine, in particolare cationica.

In ogni caso però, sia che si ottengano prodotti secondari, sia che questi non si formino in quantità sensibili (ciò che si può ottenere operando, come vedremo nella prossima Nota, in opportune condizioni), al termine della polimerizzazione il polistirolo suscettibile di cristallizzazione è separabile con solventi selettivi dal grezzo di reazione in un'unica frazione. Questa frazione (parziale o totale rispetto al grezzo) non è più praticamente separabile con solventi diversi in frazioni a diverso grado d'ordine, come accade, ad es., in generale, nel caso del polipropilene o del polibutilene. Inoltre essa, pur essendo notevolmente cristallina, non raggiunge, anche con trattamenti termici prolungati, le elevate cristallinità che sono state osservate con altri polimeri isotattici, quale il polipropilene.

Tale limitata cristallinità non può essere attribuita unicamente al peso molecolare che, con normali condizioni di reazione, tende ad essere assai elevato. Ciò è

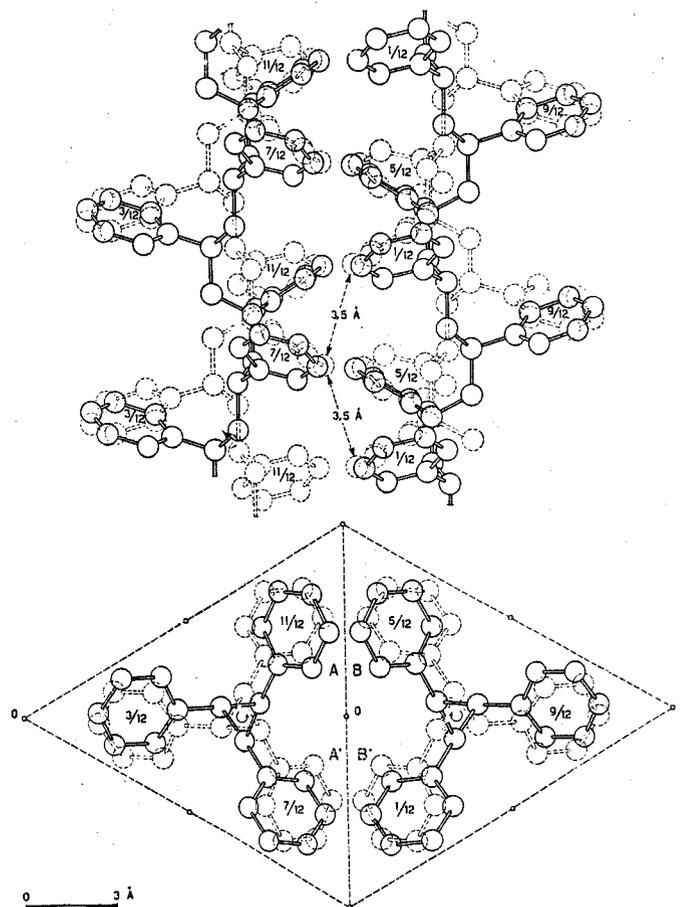


Fig. 2 - Proiezioni della cella elementare romboedrica del polistirolo isotattico cristallino.

dimostrato dal fatto che, sia abbassando il peso molecolare con accorgimenti nella polimerizzazione, sia depolimerizzando polistiroli cristallini ad elevato peso molecolare, il grado di cristallinità non aumenta in modo sostanziale nel polimero a basso peso molecolare ottenuto.

Nè vale la considerazione di fattori cinetici nella cristallizzazione, che potrebbe essere suggerita dalla bassa velocità di cristallizzazione del polistirolo isotattico rispetto al relativamente alto grado di cristallinità in esso raggiungibile, indice di un ancor più alto grado d'ordine sterico. Tale comportamento, che è molto più accentuato nel polistirolo alfinico, non assume una importanza paragonabile in altri polimeri idrocarburi cristallizzabili noti.

Si potrebbe infatti pensare che la bassa velocità di cristallizzazione fosse da attribuire all'ingombro sterico od alla rigidità relativa ai gruppi fenilici, in modo tale che non sia possibile l'ottenimento di alte cristallinità per pure ragioni steriche o cinetiche. Indipendentemente dalla possibilità di accelerare la cristalliz-

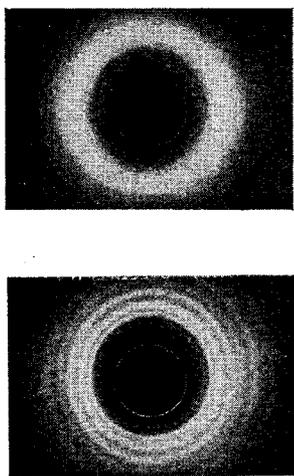


Fig. 3 - Spettro di polvere ai raggi X di un polistirolo alfinico (in alto) e di un nostro polistirolo isotattico (in basso) ottenuto con catalizzatori a base di metalli di transizione (Radiazione $Cu-K\alpha$).

zazione in presenza di agenti rigonfianti, tale ipotesi, come vedremo meglio in altre Note, non è sostenibile, anche perchè altri polimeri vinilici aromatici, con notevoli ingombri sterici del sostituente, possono cristallizzare rapidamente ad alti gradi di cristallinità.

In realtà il problema della limitata cristallinità del polistirolo di cui sopra, è oggi da ricercarsi nell'una o nell'altra (o in ambedue) di due classi di fenomeni.

Da un lato valgono infatti considerazioni di ordine puramente fisico sulla cristallizzazione.

Così, ad es., non potendosi disporre di polimeri cristallini ideali, aventi densità corrispondente a quella roentgenografica, il grado di cristallinità viene determinato, ai raggi X, in base all'area dei picchi corrispondenti ad alcune riflessioni diffuse, rilevate nelle registrazioni angolari, con contatore di Geiger, degli spettri roentgenografici. Poichè nel reticolo del polistirolo possono vicariarsi nello stesso sito eliche equivoche anticline, è verosimile che una notevole radiazione diffusa provenga dalla distribuzione statistica dei gruppi fenilici in posizioni strutturalmente non del tut-

to equivalenti. Dato il maggior ingombro dei gruppi fenilici rispetto, ad es., a quelli metilici del polipropilene, tale radiazione diffusa può risultare relativamente di maggiore intensità e quindi falsare la misura del grado di cristallinità.

Una qualche riserva potrebbe sorgere dal fatto che, in base a determinazioni puramente dilatometriche (5), si calcolano per il polistirolo cristallinità che differiscono solo di alcune unità percento da quelle ottenute in base alle riflessioni ai raggi X. Tali determinazioni non hanno tuttavia lo stesso grado di precisione ottenuto con altre poliolefine.

Un altro ordine di fenomeni potrebbe essere, « a priori », invocato come causa della limitata cristallinità del polistirolo isotattico e cioè la possibilità che, per ragioni più strettamente chimiche, la struttura macromolecolare del polistirolo, ottenuto con polimerizzazione anionica coordinata, sia un po' meno ordinata di quelle ottenibili con altri monomeri. E' però da notare che le irregolarità di struttura dovrebbero essere in ogni caso non molto frequenti, poichè per raggiungere cristallinità dell'ordine del 40-50 % è pur sempre necessario un relativamente alto grado d'ordine delle catene.

Un'influenza del genere, imputabile al tipo di catalizzatore, appare evidente nel caso del polistirolo ottenibile col processo Morton.

MORTON ha recentemente attribuito al processo alfinico un meccanismo particolare, sostanzialmente a carattere radicalico (11). Noi non condividiamo l'opinione di MORTON e riteniamo che anche il processo alfinico sia di tipo anionico. La differenza fondamentale tra il processo Morton ed il nostro è dovuta al fatto che nel nostro caso un composto metallorganico è stabilmente coordinato con un metallo di transizione, che in certi catalizzatori fa parte di un reticolo cristallino a strati. Nel caso dei catalizzatori alfinici il complesso catalitico risulta debolmente legato al reticolo cristallino del cloruro sodico, sulla cui superficie viene solo debolmente adsorbito. Ciò può essere attribuito al relativamente elevato diametro atomico del sodio ed alle corrispondentemente ridotte forze elettrostatiche che si esercitano tra gli ioni del complesso e gli ioni del reticolo cristallino. Per quanto la polimerizzazione avvenga soltanto sulla superficie della fase solida, cionondimeno la più facile dissociabilità del complesso catalitico dalla superficie può essere causa di una migrazione di tale complesso da un sito della superficie ad un altro, anche vicino. In base alle ipotesi di meccanismo da noi proposte per la catalisi stereospecifica (8), ciò può essere la causa di frequenti inversioni di configurazione sterica e di formazione di stereocopolimeri, costituiti anche da tratti isotattici di diversa configurazione relativa, che possono rappresentare la causa della bassa cristallinità nel polimero alfinico finale.

E' d'altra parte chiaro che, indipendentemente dal fatto che le irregolarità delle sequenze strutturali devono essere notevolmente ridotte per l'ottenimento di medio-alte cristallinità, le cause ora viste di un ordine limitato della catena nel processo Morton, dovute alla natura del catalizzatore, non possono essere senz'altro invocate per giustificare la non particolarmente elevata cristallinità raggiungibile nel nostro polistirolo. Nel nostro caso, infatti, i catalizzatori a cui ci riferiamo sono capaci, con altri monomeri, olefinici o diolefinici, di dare polimeri dotati di elevatissimi gradi d'ordine

sterico, mentre i catalizzatori alfinici polimerizzano solo lo stirolo e monomeri dotati di doppi legami coniugati.

Volendo attenersi ad un'interpretazione di tipo esclusivamente chimico, basata su eventuali rare irregolarità strutturali del polistirolo isotattico, dovrebbe quindi essere presa in considerazione, non tanto la natura del sistema catalitico in sé, quanto la natura strutturale del monomero.

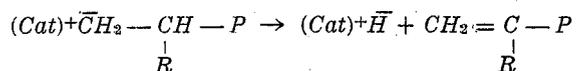
L'influenza della struttura monomerica sul processo complessivo di polimerizzazione e, di riflesso, sulla struttura e proprietà del polimero finale, può però essere, naturalmente, molteplice, per cui risulta difficile l'impostazione del problema da un punto di vista completamente generale. Essa infatti si esplica, in ultima analisi, attraverso l'influenza della struttura elettronica del sostituente sia sul doppio legame vinilico del monomero, sia in generale anche sulle caratteristiche dell'ione organico che si accresce collegato al centro attivo catalitico. E la struttura del sostituente può comportare vari degli effetti noti nella chimica organica d'oggi, quali ad es. quelli d'induzione, mesomerici, d'iperconiugazione, sterici ecc.

A parità di sistema catalitico impiegato, la struttura del sostituente può quindi in primo luogo influenzare la reattività del monomero alla polimerizzazione e, più sostanzialmente, determinare la possibilità o la impossibilità che essa si verifichi. Ma se la polimerizzazione può avvenire, l'influenza del sostituente può manifestarsi, in generale, più o meno in ognuna delle reazioni elementari che compongono il processo complessivo, con conseguenze dirette su proprietà specifiche del polimero.

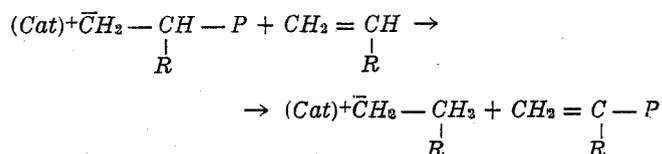
Un'interessante influenza, la cui esistenza si afferma sempre più all'aumentare dei risultati sperimentali sulla polimerizzazione anionica coordinata, è ad es. quella del sostituente sul grado di polimerizzazione del polimero finale. Nelle poliolefine questo, a parità di condizioni di polimerizzazione, tende mediamente a decrescere secondo l'ordine dei sostituenti:



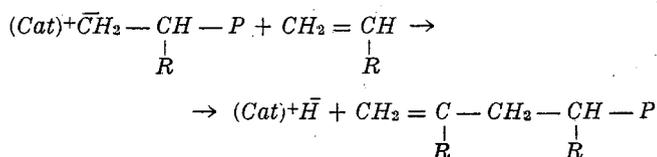
Tale ordine corrisponde all'ordine crescente d'intensità dell'effetto induttivo dei sostituenti, ciò che si accorda perfettamente coi meccanismi d'interruzione di catena, da noi formulati già in passato, basati sul trasferimento di un ione idruro al catalizzatore o al monomero. Per un macrocomplesso ionico in accrescimento, questo può avvenire o per via monomolecolare (8c):



o in occasione di un atto di reazione col monomero nel seguente modo:



oppure:



In ogni caso è verosimile che il trasferimento dell'ione idruro sia tanto più sentito quanto più elevato è l'effetto induttivo positivo del sostituente con conseguente decremento nel grado medio di polimerizzazione del polimero finale.

Interessanti considerazioni comparative possono essere fatte anche sull'influenza della natura del monomero sulla cristallinità dei polietileni del tipo Ziegler, ottenuti con catalizzatori a base di $TiCl_4$, oppure più in generale sulla possibile presenza di ramificazioni nel polimero finale. Le cristallinità dei polietileni del tipo Ziegler non sono infatti così elevate come ci si dovrebbe attendere e ciò è dovuto in parte all'elevato peso molecolare, ma in parte anche alla struttura lievemente ramificata dei polimeri. La presenza di ramificazioni è, a nostro parere, da attribuire in tal caso alla possibilità di copolimerizzazione dell'etilene con bassi polimeri preformantisi nel sistema in polimerizzazione e dotati di un gruppo vinilico all'estremità, in virtù dei meccanismi d'interruzione sopra riportati.

Influenze del genere sulla struttura e sulla cristallinità non sono però pensabili per le α -olefine, nelle quali ben difficilmente può essere ammessa una copolimerizzazione di bassi polimeri, caratterizzati, per lo più, da terminali vinilidenici, e quindi la formazione di polimeri ramificati.

Per le α -olefine eventuali diminuzioni, o al limite la mancanza, di cristallinità sarebbero semmai da attribuire a difetti nella stereospecificità, non tanto, come si è già dimostrato, per incapacità catalitica, quanto per l'influenza del sostituente monomerico sulla struttura del macrocomplesso allo stato di transizione, durante un atto di propagazione. Questo potrebbe essere il caso dello stirolo, il cui sostituente fenilico non impartisce deciso carattere al doppio legame vinilico. Con esso, anche con adatti sistemi catalitici, sarebbero al limite pensabili deroghe, a carattere casuale, dalla regola di addizione essenziale per l'ottenimento di elevati gradi d'ordine sterico e quindi di elevate cristallinità.

Come vedremo in Note a parte, mediante sostituzioni del gruppo fenilico con altri tipi di gruppi, eventualmente ancora benzolici sostituiti, si possono avere, dal punto di vista della cristallizzabilità del polimero, risultati sorprendenti. Così, ad es., passando dal gruppo fenilico a quello cicloesilico, si raggiungono nel polimero elevate cristallinità, ugualmente raggiungibili introducendo nello stirolo un gruppo metilico in posizione orto. L'introduzione, invece, di un metile o di certi altri gruppi in posizione para porta a polimeri non cristallizzabili. La cristallinità può invece manifestarsi in gradi elevati, anziché medi, sostituendo il fenile con gruppi policiclici di notevole ingombro, quali, ad es., l' α -naftilico.

In tutti questi casi, comunque, non si è ancora in grado di poter prescindere dalla considerazione di eventuali fattori fisici o termodinamici, che governano la cristallizzazione, in modo tale da poter mettere in giu-

sta luce l'effettivo intervento dei fattori puramente chimici, i quali, del resto, potrebbero non essere veramente determinanti agli effetti della stereospecificità, ma semplicemente connessi con la reattività.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano,
marzo 1958.

G. NATTA, F. DANUSSO

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, *Atti Accad. Naz. Lincei, Mem.* 8, 4 (1955); G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI, G. MORAGLIO, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1708 (1955) - V. anche: *J. Polymer Sci.* 16, 143 (1955); *Makromol. Chemie* 16, 77, 213 (1955); *Chimica e Industria* 37, 888 (1955); 38, 124 (1956); 38, 751 (1956) ed altri.
- (2) a) G. NATTA, P. CORRADINI, *Makromol. Chemie* 16, 77 (1955).
b) C. W. BUNN, E. R. HOWELLS, *J. Polymer Sci.* 18, 307 (1955).
- (3) G. NATTA, F. DANUSSO, G. MORAGLIO, *Makromol. Chemie* 20, 37 (1956).
- (4) F. DANUSSO, G. MORAGLIO, *J. Polymer Sci.* 24, 161 (1957).
- (5) G. NATTA, F. DANUSSO, G. MORAGLIO, *Makromol. Chemie*: in corso di pubblicazione.
- (6) G. NATTA, R. RIGAMONTI, *Rend. R. Accad. Lincei* 24, VI 381 (1936).
- (7) G. NATTA, P. CORRADINI, *J. Polymer Sci.* 20, 251 (1956).
- (8) a) G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI, M. PERALDO, *Chimica e Industria* 38, 124 (1956); b) G. NATTA, *Experientia Suppl.* VII, 21 (1957); c) G. NATTA, F. DANUSSO, I. PASQUON, *Coll. Czechoslovak Chem. Comm.*: in corso di pubblicazione.
- (9) J. L. R. WILLIAMS, J. VAN DEN BERGHE, W. J. DULMAGE, K. R. DUNHAM, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 1260 (1956); 79, 1716 (1957).
- (10) A. A. MORTON, *Ind. Eng. Chem.* 42, 1488 (1950).
- (11) A. A. MORTON, *Proceeding Intern. Congress on Catalysis, Philadelphia* 1956.
- (12) G. NATTA e P. CORRADINI, Lavoro in corso di pubblicazione.

La polymérisation stéréospécifique du styrène

Note I - Nouvelles et problèmes sur les polystyrènes cristallins

Les AA. examinent, en voie préliminaire, les perspectives ouvertes à la classe des polymères obtenus par la polymérisation stéréospécifique du styrène et, plus en général, de monomères vinyliques arylsubstitués.

La polymérisation stéréospécifique du styrène a été réalisée jusqu'ici seulement avec des catalyseurs à mécanisme anionique coordonné. A la classe susdite appartiennent aussi les catalyseurs alfiniques, qui donnent toutefois des polystyrènes stériquement peu ordonnés, cristallisables avec difficulté. Avec des catalyseurs contenant un élément de transition, un élément fortement électropositif à petit rayon ionique et des liaisons métallorganiques, on obtient au contraire des polystyrènes facilement cristallisables à de hauts degrés de cristallinité. En ce cas, toutefois, bien que les catalyseurs possèdent une haute stéréospécificité on n'obtient pas dans le polystyrène les hauts degrés de cristallinité remarquables dans les polypropylènes ou dans les polymères d'autres monomères cycloalcoyl- ou aryl-substitués.

Les AA. examinent et discutent les possibles causes, d'ordre physique dans la cristallisation ou d'ordre chimique dans la polymérisation afin de poser le problème dans le but d'une recherche systématique.

G. NATTA, F. DANUSSO

Stereospecific Polymerization of Styrene

I - Information and Questions on Crystalline Polystyrenes

Possible developments in the field of polymers produced by stereospecific polymerization of styrene, and, more generally, of aryl substituted vinyl monomers, are examined.

Stereospecific polymerization of styrene has been carried out only with catalysts acting through a coordinated anionic mechanism. Alfin catalysts too belong to this class; however, they produce polystyrenes of little steric order, which are difficult to crystallize. Easily crystallizable polystyrenes with a good crystallinity degree can be produced with catalysts containing a transition element, a strongly electropositive element of small ionic radius, and organometallic bondings.

In this case, however, despite of the high stereospecificity of the catalysts, the very high degree of crystallinity, observed in polypropylenes and in polymers of other cycloalkyl- or aryl-substituted vinyl monomers, has not yet been reached in polystyrenes.

Possible causes, of physical nature in crystallization or of chemical nature in polymerization, are examined and discussed as ground for a systematic research.

G. NATTA, F. DANUSSO

Stereospezifische Polymerisation des Styrols

I. Mitteilung: Angaben und Probleme der kristallinen Polystyrole.

Es werden einleitend die Aussichten geprüft, die sich der Klasse der durch stereospezifische Polymerisation des Styrols gewonnenen Polymeren und im Allgemeinen der arylsubstituierten Monomeren eröffnen.

Die stereospezifische Polymerisation des Styrols bisher nur mit Katalysatoren mit anionischem koordinierten Mechanismus ausgeführt. Zu dieser Klasse gehören auch die alfinischen Katalysatoren, die jedoch sterisch wenig geordnete, daher schwer kristallisierbare Polystyrole liefern. Mit einem Transitionselement, einem stark elektropositiven Element mit kleinem Ionenradius und mit metallorganischen Bindungen werden leicht kristallisierbare Polystyrole mit gutem Kristallisationsgrad gewonnen. In diesem Falle jedoch, obwohl die Katalysatoren stark stereospezifisch sind, wird im Polystyrol nicht jener hohe Kristallisationsgrad erreicht, der in den Polypropylenen oder in den Polymeren von einigen anderen cycloalkyl- oder arylsubstituierten Monomeren beobachtet wird.

Die möglichen Ursachen, physikalischer Natur in Bezug auf die Kristallisation und chemischer Natur in Bezug auf die Polymerisation, werden für die Einstellung des Problems zum Zwecke einer systematischen Untersuchung geprüft und besprochen.

G. NATTA, F. DANUSSO