

320
D. SIANESI, G. NATTA E F. DANUSSO

Polimeri isotattici di stiroli metilsostituiti

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, VOL. 89

ROMA 1959

40. Dario SIANESI, Giulio NATTA e Ferdinando DANUSSO. — Polimeri isotattici di stiroli metilsostituiti. (*)

Riassunto. — La polimerizzazione stereospecifica di alcuni monomeri, metilderivati dello stirolo, viene esaminata con particolare riguardo alla natura dei prodotti ottenibili.

E' risultata particolarmente interessante la possibilità di ottenere da questi monomeri, a seconda della loro struttura, polimeri lineari a struttura ordinata, di cui alcuni isotattici cristallizzabili, ad alto o medio grado di cristallinità, altri non cristallizzabili.

L'influenza che la posizione dei sostituenti esercita sulla velocità di polimerizzazione e sulla struttura del polimero, può essere messa in relazione con l'effetto del sostituente stesso sulla configurazione elettronica del monomero e con effetti di natura sterica sui possibili impacchettamenti delle macromolecole allo stato solido.

Gli eccezionali alti punti di fusione cristallina e, in alcuni casi, la facile orientabilità dei cristalli, lasciano prevedere, per i prodotti cristallizzabili, interessanti possibilità di impiego.

E' noto che con particolari processi di polimerizzazione stereospecifica sono stati ottenuti polimeri isotattici di alfa-olefine e dello stirolo (1-2).

Con gli stessi processi è possibile polimerizzare in modo stereospecifico anche monomeri derivati dallo stirolo per sostituzione, nel nucleo benzenico, di atomi o gruppi diversi.

In questa comunicazione si riportano i risultati più interessanti ottenuti con stiroli metilsostituiti. Questi risultati fanno parte di uno studio più generale da noi condotto sulla polimerizzazione stereospecifica di monomeri di varia struttura, tra cui soprattutto quelli vinilici aril-sostituiti.

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

(1) G. NATTA, « Atti Accad. Lincei » Mem., 8, 4 (1955); G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI e G. MORAGLIO, J. Am. Chem. Soc., 77, 1708 (1955); v. anche: J. Polymer Sci., 16, 143 (1955); Makromol. Chemie, 16, 77, 213 (1955); Chimica Industria, 37, 888 (1955); 38, 124, 751 (1956) ed altri.

(2) G. NATTA e F. DANUSSO, Chimica Industria, 40, 445 (1958); F. DANUSSO e D. SIANESI, idem., 40, 450 (1958).

Tra i metilstiroli verranno qui considerati i tre isomeri monosostituiti (orto, meta, para-metilstirolo) ed alcuni isomeri polisostituiti (2,4 e 2,5-dimetilstirolo e 2,4,6-trimetilstirolo). I monomeri sono stati preparati con metodi noti ed ottenuti ad elevato grado di purezza. Le polimerizzazioni sono state condotte mediante l'impiego di catalizzatori tipici per la polimerizzazione stereospecifica di alfa-olefine, ottenuti per reazione tra sali di metalli di transizione e composti metallorganici di elementi fortemente elettropositivi. Come nel caso dello stirolo, è risultato possibile determinare condizioni di reazione tali da portare alla formazione esclusiva, per catalisi anionica coordinata, di alti polimeri a struttura lineare ed ordinata, evitando che abbiano luogo nello stesso tempo altri meccanismi (cationici o radicalici) di polimerizzazione. Queste condizioni di reazione, che riguardano soprattutto il rapporto tra i reagenti catalitici impiegati e le modalità operative seguite nella preparazione del catalizzatore, sono del resto risultate praticamente coincidenti con quelle determinate per lo stirolo stesso (2). Ulteriori dettagli sulle tecniche sperimentali saranno pubblicati in prossime Note.

CARATTERISTICHE DEI POLIMERI

Nella tabella I sono riportate, accanto alla struttura monomerica, le principali caratteristiche dei polimeri ottenuti in uguali condizioni di polimerizzazione, e cioè la presenza o meno di cristallinità, la velocità di cristallizzazione, la temperatura di fusione e la viscosità intrinseca.

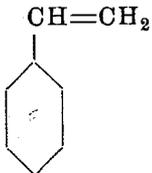
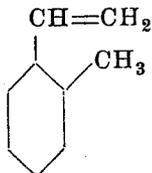
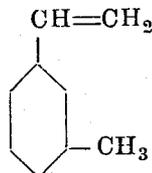
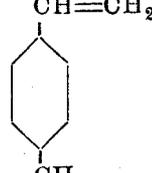
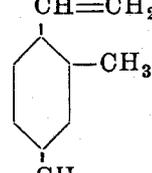
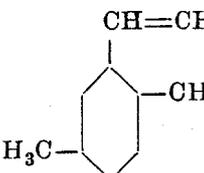
Si notano, innanzitutto, le straordinariamente elevate temperature di fusione dei polimeri cristallizzabili, raramente osservate in polimeri naturali o sintetici. Per quanto riguarda il grado di cristallinità e la velocità di cristallizzazione si è solo indicato un giudizio generico qualitativo, sufficiente però a mettere chiaramente in evidenza le forti variazioni prodotte, sulle proprietà dei polimeri, dalla sostituzione e dal luogo di sostituzione. Nella prima colonna si sono anche indicati dei valori approssimativi del grado di cristallinità, stimati in base ai diagrammi ai raggi X, di cui alcuni sono riportati in fig. 1.

L'aspetto più interessante dei risultati della tabella I consiste nel fatto che, mentre in genere i metilstiroli forniscono polimeri dotati di un elevato grado di cristallinità, superiore a quello del polistirolo isotattico, uno di essi, e precisamente il para metilstirolo, produce polimeri che risultano amorfi e che non possono essere cristallizzati neanche con prolungati trattamenti termici.

Questi polimeri del p-metilstirolo, benchè amorfi, sono sicuramente originati da una catalisi anionica coordinata, che in generale è stereospecifica. Essi infatti si ottengono solo in condizioni catalitiche tali da portare, con lo stirolo o con gli altri metilstiroli, esclusivamente a poli-

TABELLA I.

PROPRIETÀ DI POLIMERI DI STIROLI METILSOSTITUITI OTTENUTI
CON POLIMERIZZAZIONE STEREOSPECIFICA (*)

Monomero	Cristallinità	Velocità di cristallizzazione	Punto di fusione °C	Viscosità intrinseca (**)
	media (40-45%)	bassa	240°	3,9
	molto alta (65-75%)	molto alta	> 360°	n. d.
	media (30-40%)	bassa	215°	3,5
	assente	—	—	2,8
	media (40-50%)	media	340-350°	3,2
	alta (50-60%)	molto alta	330-340°	2,3

(*) Condizioni di reazione: solvente: benzolo; monomero: 2,5 moli/l; TiCl_4 : 0,06 moli/l; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4 = 3,0$; temperatura 40°C.

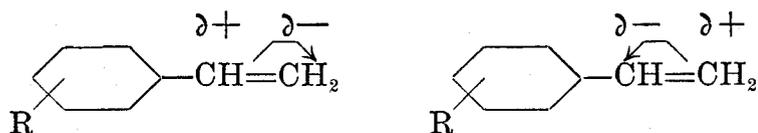
(**) In tetralina, a 100°C; espressa in $100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

meri cristallini. Inoltre, anche per il p-metilstirolo le caratteristiche della polimerizzazione sono in tutto corrispondenti a quelle osservate per la polimerizzazione stereospecifica dello stirolo. I polimeri presentano pesi molecolari elevatissimi, dello stesso ordine di grandezza di quelli del polistirolo cristallino e ben difficilmente raggiungibili con altri meccanismi di polimerizzazione. Rispetto ai corrispondenti polimeri ottenuti per polimerizzazione radicalica, presentano una minore solubilità nei più comuni solventi, densità ed indici di rifrazione differenti, una più elevata temperatura di rammollimento. Diverse appaiono anche le caratteristiche meccaniche in quanto i polimeri radicalici appaiono più fragili di quelli ottenuti con catalisi stereospecifica. Nè sembra possibile attribuire tali diverse proprietà soltanto ad una diversa grandezza e distribuzione di pesi molecolari.

Il fatto che i polimeri ottenuti dal p-metilstirolo non riescano a cristallizzare può dipendere da due possibilità: che non siano sostanzialmente isotattici (ad esempio siano costituiti da blocchi isotattici corti) oppure che, pur essendo isotattici, la loro cristallizzazione sia impedita per fattori di natura sterica. Queste due possibilità si ricollegano all'effetto che il gruppo metilico, od un sostituente in genere, può esercitare in due momenti ben distinti e cioè o all'atto della formazione del polimero oppure all'atto dell'assestamento del polimero allo stato solido.

Dal punto di vista chimico si può pensare che il gruppo metilico legato all'anello benzenico possa influenzare, per effetto induttivo e di iperconiugazione, il processo di polarizzazione del doppio legame, che avviene all'atto dell'addizione di una molecola di monomero al centro attivo nella polimerizzazione ionica coordinata.

In generale un sostituente potrà favorire o stabilizzare l'una o l'altra delle due strutture possibili per la molecola polarizzata:



oppure potrà rendere il monomero ancor più indifferente, di quanto non sia lo stirolo stesso, rispetto alla direzione preferita di polarizzazione. In questo caso potranno risultare tanto più probabili, nella macromolecola finale, le irregolarità originate da atti di addizione diversi da quello testa-coda, indispensabile al verificarsi dell'isotassia. Aumentando oltre un certo limite il numero di simili irregolarità strutturali, la cristallizzazione del polimero può divenire del tutto impossibile.

Un esame più generale, da noi condotto sulla cristallizzabilità di numerosi polimeri di stiroli sostituiti con atomi o gruppi diversi, ci ha però

permesso di escludere con una certa sicurezza la probabilità che un sostituente possa alterare, almeno mediante un'azione di questo genere, la sostanziale regolarità della macromolecola. Un tale effetto dovrebbe infatti dipendere essenzialmente dall'influenza elettronica esercitata dal sostituente sul gruppo vinilico, mentre si è potuto invece accertare che la

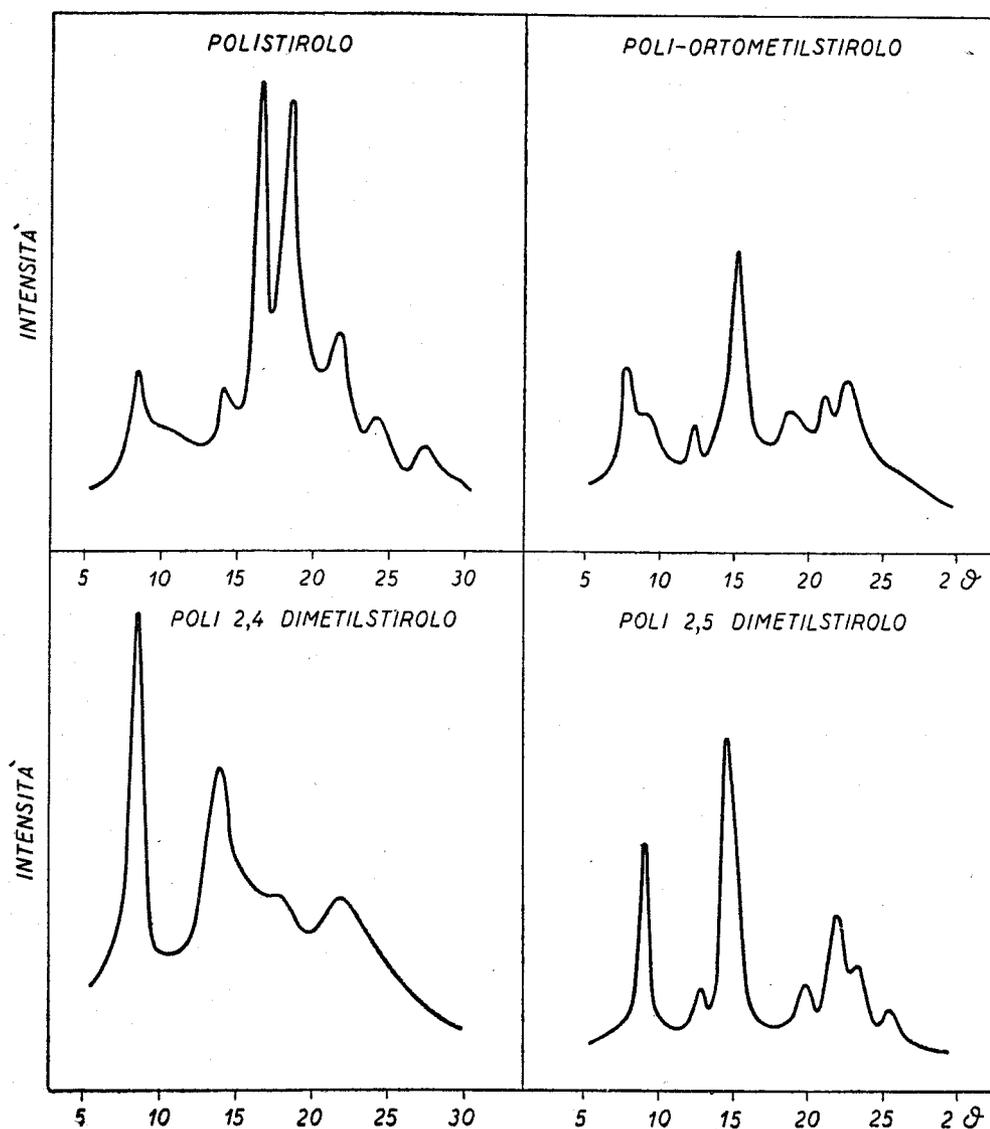


FIG. 1. - Spettro ai raggi X di polimeri cristallini di stiroli metilsostituiti.

presenza o l'assenza di cristallinità nel polimero non dipende in genere dalle caratteristiche elettroniche del sostituente, ma dipende invece solo dalle caratteristiche di ingombro sterico del sostituente e dalla posizione in cui esso è legato al nucleo aromatico.

Tutto ciò permette di ritenere più probabile che l'influenza, esercitata dal sostituente sulla cristallinità del polimero, si verifichi essenzialmente all'atto dell'ordinamento delle macromolecole, isotattiche, allo stato solido.

Il sostituente, in relazione al suo ingombro spaziale ed alla posizione in cui è sostituito nell'anello benzenico, può interferire sia nel processo di spiralizzazione di una macromolecola, sia nel processo di impacchettamento di varie macromolecole a configurazione elicoidale, sia in entrambi questi processi. Nel poli orto-metilstirolo, ad esempio, la presenza del gruppo metilico nella posizione orto costituisce un impedimento intramolecolare alla spiralizzazione secondo una struttura analoga a quella del polistirolo, ossia secondo un'elica avente il passo di tre unità monomeriche. In questo caso la macromolecola assume la configurazione, energeticamente più favorita, di un'elica avente passo maggiore, di quattro

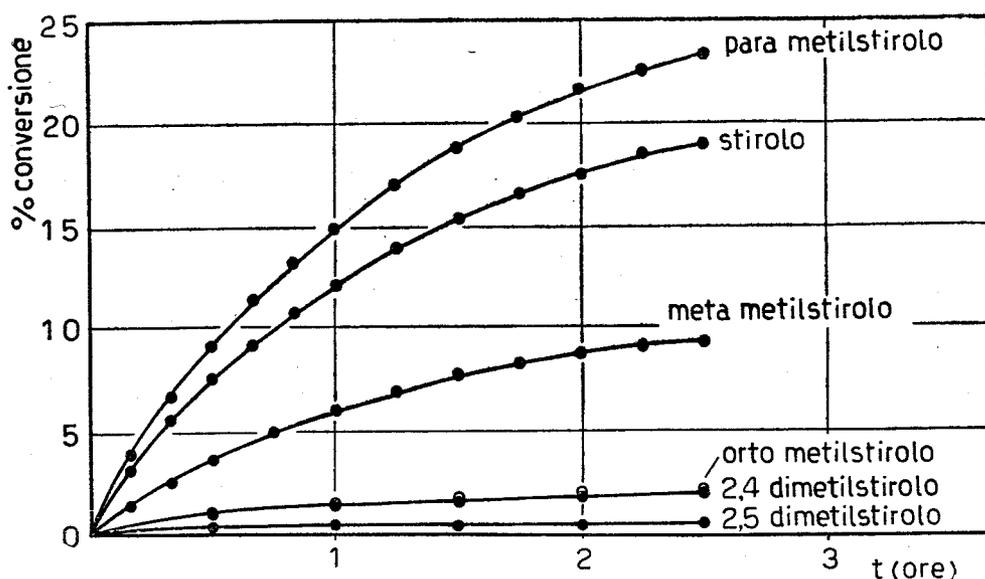


FIG. 2. - Curve di conversione, ottenute per via dilatometrica, di stiroli metilsostituiti (60°C; monomero: 1,8 moli/l; $TiCl_4$: 0,048 moli/l; $Al(C_2H_5)_3/TiCl_4 = 3,1$; solvente: benzolo).

unità monomeriche, e le macromolecole, così spiralizzate, non incontrano poi alcun impedimento nell'impacchettarsi in una struttura solida altamente ordinata, come è dimostrato dall'alta cristallinità del polimero.

Nel poli para-metilstirolo, il gruppo metilico rappresenta un ostacolo probabilmente non per la spiralizzazione della macromolecola, data la posizione periferica del sostituente rispetto all'asse della molecola, ma per il processo di impacchettamento delle macromolecole spiralizzate in una struttura compatta ordinata.

Nel caso dei dimetilstiroli e del meta metilstirolo, la concorrenza dei vari fattori porta a strutture cristalline più complesse, in cui si osservano anche interessanti casi di sovrspiralizzazione, analoghi a quelli osservati in proteine naturali.

La presenza dei sostituenti ed il luogo di sostituzione provocano notevoli effetti anche sulla velocità di cristallizzazione. Si è osservato che

i tempi di semicristallizzazione, a temperature comprese tra la temperatura di transizione vetrosa e quella di fusione, variano dall'ordine di grandezza dell'ora (polistirolo) a quello di pochi secondi (poli-orto-metilstirolo e poli 2,5-dimetilstirolo). Conseguenza diretta di tali differenze è, ad esempio, il fatto che il polistirolo isotattico, se viene fuso e poi raffreddato rapidamente, rimane amorfo, passando poi allo stato cristallino solo per ricottura a temperature di qualche decina di gradi inferiori al punto di fusione. Il poli-orto-metilstirolo, invece, anche con molto rapidi raffreddamenti dallo stato fuso passa direttamente allo stato cristallino.

E' chiaro che questi diversi comportamenti possono rivestire un notevole interesse nel campo dell'applicazione pratica, determinando metodi di lavorazione ed impieghi particolari per ogni polimero.

REATTIVITÀ DEI MONOMERI

Un'altra interessante conseguenza della presenza dei sostituenti è la differenza di reattività dei vari monomeri nella polimerizzazione stereospecifica.

Noi abbiamo determinato e confrontato le velocità globali di polimerizzazione dei monomeri qui considerati, sotto l'azione di un eguale catalizzatore stereospecifico ed in identiche condizioni di reazione. Nella fig. 2 vi sono le curve di conversione, ottenute per via dilatometrica, nelle condizioni indicate, per ogni monomero. Con esse sono state determinate le velocità iniziali di polimerizzazione e quindi calcolate, per i vari monomeri, i valori delle costanti K della velocità globale, in base alla relazione: $v_0 = K m_0 r_0$ (dove m_0 ed r_0 sono, rispettivamente, le concentrazioni iniziali di monomero e di reagenti catalitici), che si è dimostrata valida per la polimerizzazione stereospecifica qui considerata, con monomeri diversi ⁽³⁾.

Nella tabella II si riportano, come misura della reattività di ogni monomero, il rapporto tra la costante di reazione K del monomero e quella dello stirolo.

Particolarmente interessante risulta l'alta attività del para-metilstirolo, superiore a quella dello stirolo stesso.

Un effetto favorevole sulla reattività, provocato dall'introduzione di un gruppo metilico, apparirebbe a prima vista contrario a quanto prevedibile per una polimerizzazione di tipo anionico, intesa come attacco di un reagente nucleofilo al doppio legame. Tale attacco dovrebbe infatti essere reso difficile dall'alta densità elettronica del doppio legame, aumentata dall'effetto induttivo positivo del sostituente. In questo senso

⁽³⁾ G. NATTA, F. DANUSSO e I. PASQUON, Coll. Czechoslovak Chem. Comm., 22, 191 (1957).

TABELLA II.

REATTIVITÀ DEI MONOMERI

	$\frac{K_{\text{monomero}}}{K_{\text{stirolo}}}$
Stirolo	1
para-metilstirolo	1,18
meta-metilstirolo	0,49
orto-metilstirolo	0,11
2,4-dimetilstirolo	0,10
2,5-dimetilstirolo	0,03
2,4,6,-trimetilstirolo	0

potrebbe essere interpretata la maggior reattività relativa dell'etilene rispetto al propilene, nella copolimerizzazione condotta con analoghi catalizzatori (4).

La maggiore reattività globale, qui osservata, del para-metilstirolo rispetto allo stirolo, diviene invece comprensibile, trattandosi di polimerizzazione anionica coordinata (5), se si ammette che nell'addizione di una molecola di monomero sia cineticamente determinante l'attivazione prodotta da una fase iniziale di chemiosorpzione o di associazione coordinata, a cui partecipano gli orbitali d del metallo di transizione e gli elettroni π del doppio legame. Un simile processo deve essere favorito dalla presenza, nel nucleo benzenico, di sostituenti, come il gruppo metilico, donatori di elettroni.

La diminuzione di reattività osservata per i monomeri sostituiti nelle posizioni meta ed orto, particolarmente sensibile in quest'ultimo caso, fa ritenere che all'effetto polare positivo esercitato dal sostituente si sovrappone, in questi casi, un'azione contraria determinata da fattori di natura sterica.

Ingombri sterici notevoli in vicinanza del doppio legame rappresentano, in generale, un impedimento alla polimerizzazione anionica coordinata. Lo dimostra, ad esempio, anche la difficoltà di polimerizzazione del 3,3-dimetil-butene-1.

L'effetto deprimente della sostituzione in meta sulla reattività si osserva anche per il 2,5-dimetil-stirolo, con una diminuzione di reattività,

(4) G. MAZZANTI, A. VALVASSORI e G. PAJARO, *Chimica Industria*, 39, 743 (1957); *Id.*, 39, 825 (1957).

(5) V. ad es.: G. NATTA, *Experientia*, Suppl. 7, 21 (1957).

rispetto all'orto-metilstirolo, di grado paragonabile a quella che si ha passando dallo stirolo al meta-metilstirolo.

La reattività del 2,4-dimetilstirolo è simile a quella dell'orto-metilstirolo, in quanto l'effetto favorevole della sostituzione in para viene praticamente annullato dalla presenza del gruppo metilico nella posizione orto.

L'introduzione di gruppi metilici in entrambe le posizioni orto dello stirolo, così come nella posizione alfa, impedisce la polimerizzazione anionica coordinata. Monomeri aventi simili sostituzioni (2,4,6-trimetilstirolo; α -metilstirolo) sono infatti risultati, in queste condizioni di polimerizzazione, del tutto indifferenti ai catalizzatori stereospecifici.

Queste nostre osservazioni si basano, con le assunzioni fatte, su reattività determinate dalla reazione globale. E' da notare che la velocità globale non dipende in genere soltanto dallo stadio di addizione di una nuova unità monomerica alla catena in accrescimento e può risentire di altri processi elementari, connessi anche con la catalisi eterogenea, che potrebbero rivelarsi cinematicamente determinanti per il processo complessivo.

Abbiamo in corso lo studio di altri stiroli sostituiti allo scopo anche di esaminare se le reattività dei diversi monomeri, nella polimerizzazione con processi di catalisi ionica coordinata eterogenea, possono essere interpretate in base alle note regole generali dell'influenza della natura chimica e posizione dei sostituenti sulla polarizzabilità del doppio legame vinilico.

Milano. — Istituto di Chimica Industriale del Politecnico.
