

Chimica. — *Impostazione cinetica dello studio della formazione dei polimeri a stereoblocchi*^(*). Nota^(**) del Socio GIULIO NATTA.

INTRODUZIONE. — In un recente lavoro si era riferito sulla variazione, con la temperatura di polimerizzazione, della composizione stereoisomerica dei polipropileni ottenuti con catalizzatori diversi di differente stereospecificità⁽¹⁾.

Uno studio più approfondito sulla cinetica dei processi che influiscono sulla stereospecificità delle polimerizzazioni è attualmente in corso presso il nostro laboratorio e su di esso riferiremo dettagliatamente in seguito.

Mi limito per ora ad accennare alcuni aspetti interessanti del problema, deducibili dai dati sperimentali, già esposti nel primo lavoro sopracitato, che riportiamo nelle figg. 1 e 2. Essi si riferiscono a catalizzatori molto particolari, che hanno subito un trattamento termico prolungato (2 h a 175°), ossia ad una delle più alte temperature consentite, affinché il catalizzatore non risulti eccessivamente ridotto. I catalizzatori così trattati risultano stabilizzati per quanto riguarda la reversibilità della variazione di attività

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

(**) Presentata nella seduta dell'8 marzo 1958.

(1) G. NATTA, G. MAZZANTI e P. LONGI, «Chim. e Ind.». (in corso di pubblicazione nel numero di aprile del 1958).

e di stereospecificità con la variazione di temperatura e sono caratterizzati da una variazione apparentemente lineare delle percentuali delle frazioni isotattiche e di quelle a stereoblocchi con la temperatura di polimerizzazione.

Nel caso della fig. 1 la frazione, che consideriamo come prevalentemente isotattica, diminuisce linearmente con la temperatura; quella a stereoblocchi e quella atattica aumentano pure linearmente negli intervalli di temperatura considerati. Prolungando le rette tracciate nella fig. 1, sino all'intersezione con l'ascissa (o con la sua parallela corrispondente all'ordinata

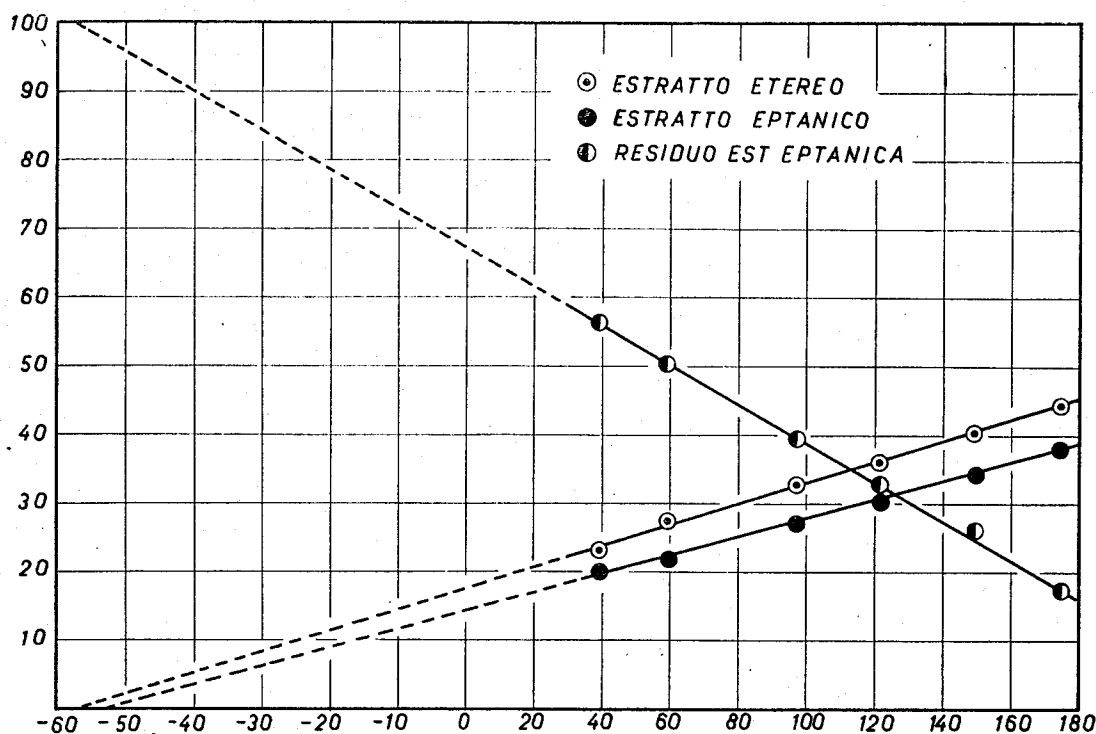


Fig. 1. - Variazione della composizione stereoisomerica, con la temperatura di polimerizzazione, di polipropileni preparati con catalizzatori prestabilizzati a 175°, ottenuti da TiCl_4 e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in rapporto 1 : 2.

100 %), si può rilevare una temperatura, alla quale si dovrebbe annullare la formazione dei polimeri atattici e di quelli tipicamente a stereoblocchi ed alla quale il polimero dovrebbe risultare tutto prevalentemente isotattico.

Nel caso della fig. 2 la stessa estrapolazione può essere fatta per la frazione considerata isotattica e per quella a stereoblocchi, mentre per quella atattica l'extrapolazione dei meno regolari punti sperimentali porta ad una intersezione a temperatura più bassa, a meno di non correggere tali dati attribuendo la formazione di una parte del polimero atattico alla presenza di una piccola quantità di un diverso catalizzatore non stereospecifico, che agisca indipendentemente da quello che provoca la produzione del polimero isotattico considerato.

Alla temperatura così estrapolata dovrebbero risultare estremamente lenti, per il catalizzatore considerato, quei processi che determinano all'istante

della polimerizzazione le inversioni di configurazione sterica nelle unità monomeriche del polimero provocando la formazione di polimeri a stereoblocchi, aventi limitata cristallinità, e di polimeri amorfi. Variazioni lineari di composizione sono state riscontrate solo per certi catalizzatori non molto stereospecifici, che hanno subito un opportuno trattamento ad alta temperatura, mentre per la massima parte dei catalizzatori, preparati a temperature più basse, anche per quelli più stereospecifici, la variazione della composizione

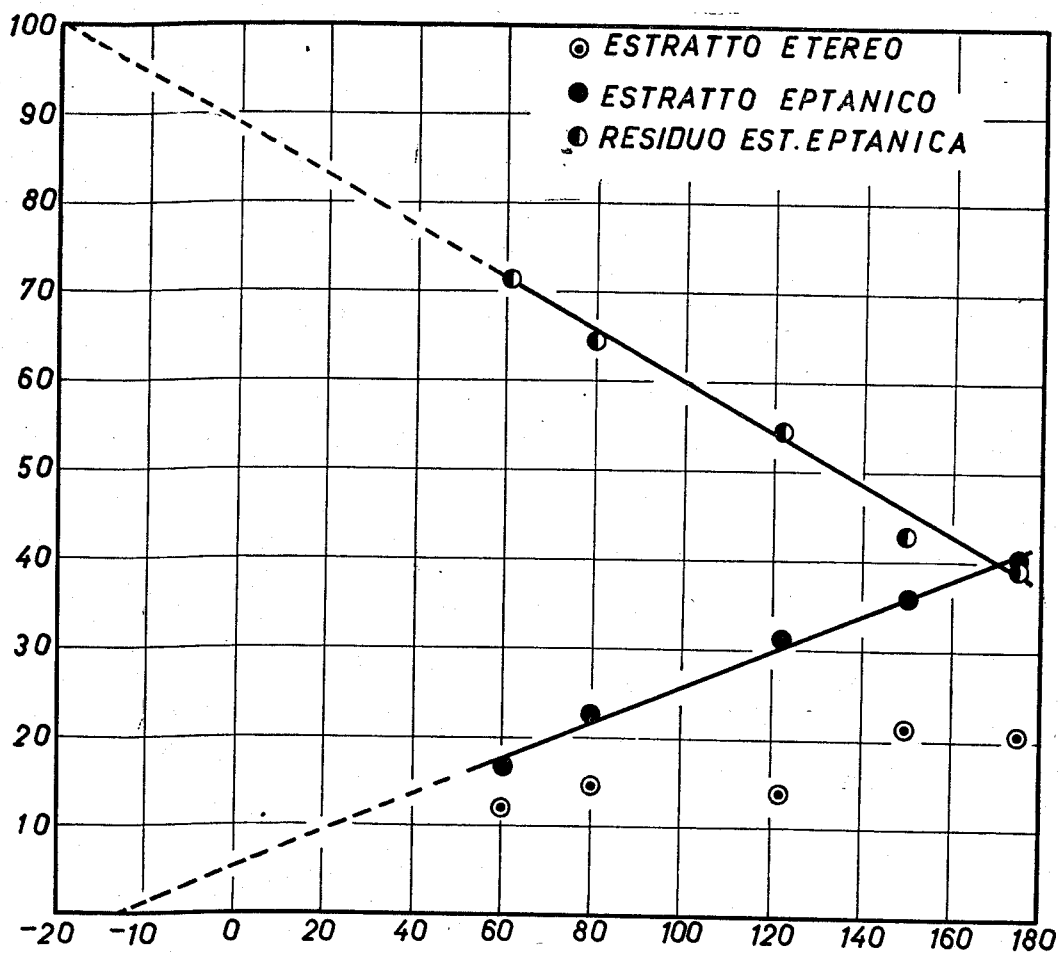


Fig. 2. - Variazione della composizione stereoisomerica, con la temperatura di polimerizzazione, di polipropileni preparati con catalizzatori prestabilizzati a 175° ottenuti da $TiCl_3$ (modificazione violetta) e $Al(C_2H_5)_3$ in rapporto 1 : 2.

stereoisomerica presenta un andamento complesso: talvolta si osserva un massimo di frazione isotattica ad una temperatura intermedia, che denota la complessità del fenomeno.

Sebbene l'extrapolazione da noi fatta per i catalizzatori stabilizzati non abbia, almeno per ora, che un significato puramente formale e non possa ricevere una conferma diretta sperimentale, a causa della bassa attività a bassa temperatura dei catalizzatori termicamente stabilizzati, ciò nondimeno la variazione lineare della composizione con la temperatura, osservata per i due sistemi catalitici riportati e nell'intervallo di temperatura esaminato, rappresenta un fatto sperimentale meritevole di ricevere una interpretazione.

IMPOSTAZIONE CINETICA DEL PROCESSO DI INVERSIONE DI CONFIGURAZIONE STERICA. - Abbiamo supposto che l'aumento di polimeri a stereoblocchi e di quelli atattici con la temperatura si possano attribuire ad un fattore cinetico che provochi durante la polimerizzazione un'inversione nella configurazione di qualche unità monomerica rispetto a quella che la precede. Se si ammette che tale fattore cinetico presenti una energia di attivazione E_i , il numero di inversioni nel tempo dovrebbe risultare una funzione di E_i e della temperatura. La velocità globale di polimerizzazione, ossia il numero di unità monomeriche che si addizionano, è invece funzione dell'energia di attivazione E_p del processo di propagazione.

Operando con catalizzatori eterogenei e con una quantità di catalizzatore costante, in un intervallo di temperatura in cui il numero di centri attivi si mantiene costante, possiamo semplificare la espressione cinetica che dà la velocità globale di polimerizzazione ⁽²⁾ nel seguente modo:

$$V_p = \frac{dN}{dt} = K_p C^* M \quad \text{dove } K_p = A e^{-E_p/RT}.$$

Se ammettiamo che il processo, che porta all'inversione della configurazione sterica delle unità monomeriche in accrescimento, sia monomolecolare ed equiparabile ad una certa probabilità di inversione, dipendente dalla temperatura, a cui sono soggette tutte le unità monomeriche nell'istante della loro formazione, possiamo scrivere:

$$V_i = \frac{dN_i}{dt} = K_i \frac{dN}{dt} = K_i K_p C^* M$$

$$K_i = B e^{-E_i/RT}$$

dove:

- N = numero di unità monomeriche totali;
- N_i = numero di unità invertite rispetto alla precedente;
- E_p = energia di attivazione del processo di propagazione;
- E_i = energia di attivazione del processo di inversione;
- n = N_i/N frequenza delle inversioni;
- M = concentrazione del monomero;
- C^* = numero di centri attivi nel sistema considerato.

Il numero relativo di inversioni sulla catena polimerica, riferito al numero totale di unità monomeriche, sarà dato da:

$$\frac{dN_i}{dN} = \frac{N_i}{N} = K_i.$$

Tale ipotesi è confermata dal fatto che, nelle polimerizzazioni condotte a temperatura costante, la composizione stereoisomera è praticamente indipendente non solo dal tempo, ma anche dalla pressione del monomero e dalla concentrazione del catalizzatore, fattori questi ultimi che influiscono sulla

(2) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, «Makromol. Chem.», 24, 258 (1957); Chim. e Ind., 39, 993, 1002 (1957).

velocità globale, ed è pure praticamente indipendente dalla concentrazione degli alchili, fattore che influisce sul peso molecolare.

Ne consegue che alle temperature T_1 e T_2

$$(1) \quad \lg \frac{n_2}{n_1} = \frac{E_i(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}.$$

A risultati praticamente identici si arriverebbe ammettendo che il processo di inversione sia un processo concomitante ma indipendente da quello di polimerizzazione e di prim'ordine rispetto a M ed al catalizzatore.

In tal caso risulterebbe a concentrazione di catalizzatore costante:

$$V_i = K_i MC^* \quad \text{dove } K_i = B e^{-E_i/RT}$$

$$\frac{V_i}{V_p} = n = \frac{B}{A} e^{(-E_i + E_p)/RT} \quad \frac{dN_i}{dN} = \frac{K_i MC^*}{K_p MC^*} = \frac{K_i}{K_p}$$

$$\lg \frac{n_2}{n_1} = \frac{(E_i - E_p)(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

che equivale alla (1), ponendo $E_i = (E_i - E_p)$.

Quest'ultima ipotesi può essere messa in relazione, ad esempio, con un processo di inversione che sia connesso con una dissociazione del complesso catalitico bimetallico, attivata in concomitanza con la reazione di propagazione fortemente esotermica.

Dal valore medio di n e dalla sua dispersione dipende la composizione stereoisomerica.

TEMPERATURA DI FUSIONE DI POLIMERI IN FUNZIONE DELLA FREQUENZA DELLE INVERSIONI DI CONFIGURAZIONE. - Il numero n di irregolarità in una catena provoca una riduzione della cristallinità ed un abbassamento della temperatura di fusione del polimero. Quest'ultimo può essere calcolato applicando la teoria che Flory⁽³⁾ ha proposto per i copolimeri. Noi possiamo infatti ammettere che le irregolarità dovute ad inversioni di configurazione sterica abbiano un effetto, nell'abbassare la temperatura di fusione, equiparabile a quello delle irregolarità dovute ad unità monomeriche diverse. Almeno in prima approssimazione, per percentuali piccole di irregolarità, si può infatti prescindere dall'entità delle perturbazioni laterali causate da tali irregolarità, che possono risultare in molti casi della stessa entità per dei copolimeri di unità stereoisomere chimicamente eguali che per quelli costituiti da unità monomeriche chimicamente diverse.

L'espressione di Flory consente di calcolare n dall'abbassamento ΔT della temperatura di fusione:

$$\Delta T = \frac{RT_{f_0} \cdot T_f}{\Delta H_f} \lg (1 - n)$$

(3) P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell Univ. Press, New York 1953), p. 237.

dove n è la frazione di irregolarità rispetto al numero di unità monomeriche nella catena principale, è stata applicata al polipropilene ponendo

$$\Delta H_f = 1.650 \text{ cal}$$

$$\Delta T = T_{f_0} - T_f$$

$$T_{f_0} = 448^\circ \text{ K.}$$

Il valore di ΔH_f sopraindicato risulta da determinazioni fatte presso questo Istituto su cui verrà riferito dettagliatamente in altra sede.

Applicando tale ipotesi, possiamo distinguere certe frazioni di polimeri ad alto peso molecolare $[\eta] > 1$, in funzione del valore medio di n e delle loro temperature di fusione:

$n=0$ polimero isotattico ideale (insolubile in n -ottano bollente) $T_f=175^\circ$;

$n < 0,02$ polimeri altamente isotattici (insolubili in eptano bollente), aventi proprietà poco diverse da quelle del polimero isotattico ideale $T_f = 170-175^\circ$;

$n = 0,04-0,2$ polimeri tipici a stereoblocchi (solubili in eptano, insolubili in etere), aventi temperatura di fusione notevolmente minore e solubilità maggiore dei polimeri altamente isotattici: $T_f < 165^\circ$;

$n > 0,25$ polimeri amorfi (solubili in etere) costituiti da stereoblocchi a tratti regolari molto corti, aventi praticamente proprietà eguali a quelle dei polimeri atattici ideali.

Il polimero atattico ideale corrisponde ad una distribuzione statistica di unità delle due configurazioni steriche possibili e non deve essere confuso con quello sindiotattico ideale per il quale $n = 1$.

La cristallinità, misurata coi raggi X, dipende da molti fattori, quali i trattamenti termici, ed in particolare dal peso molecolare, ma a parità di altri fattori decresce con il diminuire della temperatura di fusione⁽⁴⁾.

Per un determinato valore medio di n è possibile avere differenti proporzioni delle diverse frazioni stereoisomere (isotattiche, stereoblocchi, atattiche) a seconda delle dispersioni dei valori singoli di n rispetto al valore medio.

METODO PROPOSTO PER LA DETERMINAZIONE DELL'ENERGIA DI ATTIVAZIONE DEL PROCESSO DI INVERSIONE. - La variazione lineare con la temperatura di polimerizzazione, osservata per le percentuali delle frazioni indicate nelle figure, è un fenomeno che, contrariamente a quanto può a prima vista sembrare, non è in contrasto con l'ipotesi che il valore medio di n sia funzione esponenziale di T .

È da tener presente che il frazionamento dei diversi stereoisomeri è stato effettuato per estrazione con solventi, impiegati alla loro temperatura di ebollizione, e che la solubilità di una frazione in queste condizioni è funzione della sua temperatura di fusione, compresa entro un certo intervallo.

Un metodo, che abbiamo perciò pensato di adottare, per la determinazione sia pure approssimata di E_i , è quello di determinare la variazione della

(4) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI e G. MORAGLIO, «Chim. Ind.», 39, 275 (1957).

temperatura media di fusione di polimeri, ottenuti a temperature diverse. Come temperatura media di fusione verrebbe assunta la media ponderale delle temperature di fusione T_f delle singole frazioni.

Per ogni frazione, T_f può diminuire con l'aumentare della temperatura di polimerizzazione. Alla temperatura estrapolata in figura, alla quale dovrebbero scomparire le frazioni atattica ed a stereoblocchi tipici, T_f media dovrebbe risultare $> 170^\circ$ ed $n < 0,02$.

Un frazionamento più accurato con un numero maggiore di estrazioni, rispetto a quelle riportate nelle figure, potrebbe portare alla possibilità di calcolare tale temperatura media di fusione. La frazione considerata come polimero isotattico (quello insolubile in eptano bollente) ha ad esempio una temperatura di fusione di circa 170° . I polimeri a stereoblocchi insolubili in pentano od etere ed estraibili successivamente con esano ed eptano presentano temperature di fusione comprese tra 110° e 165° . Al polimero amorfo contenente un numero di inversioni tali da abbassare la temperatura di fusione al di sotto di 100° e da rendere irrilevabile coi raggi X una sia pur minima cristallinità, si dovrebbe attribuire una temperatura di fusione convenzionale minore di 100° .

Un valore medio più accurato di n potrebbe essere determinato dalla media ponderale dei valori di n trovati per molte singole frazioni.

Dal valore medio di T_f si calcolerebbe il valore di n per ogni temperatura di polimerizzazione ed introducendo i valori di n così calcolati per diverse temperature nella (1) si dovrebbe poter calcolare E_i . A tale scopo abbiamo in corso alcuni frazionamenti accurati di polimeri ottenuti a diverse temperature di polimerizzazione.

Da un primo esame orientativo, basato sui vecchi frazionamenti e su prodotti ottenuti con catalizzatori stabilizzati di media stereospecificità, si sono calcolati valori orientativi E_i piuttosto bassi (1.000-3.000 cal.). Naturalmente per E_i si calcolerebbe un valore superiore in dipendenza del valore di E_p essendo $E_i = E_i + E_p$. Per il $TiCl_3$ al disotto di 70° risulta $E_p = 14.000$ ma per i catalizzatori meno stereospecifici, quale quelli qui esaminati, il valore di E_p risulta inferiore.

I valori di E_i sopraindicati sono da considerarsi puramente orientativi e suscettibili di subire notevoli variazioni, qualora fossero calcolati in base a dati di frazionamenti più accurati. Sono prevedibili inoltre valori più alti nel caso di catalizzatori molto stereospecifici.

Qualora si supponesse che l'inversione della configurazione sterica fosse connessa con la desorbzione e con la dissociazione di un complesso bimetallico, contenente titanio ed alluminio chemiosorbito sulla superficie del catalizzatore, il valore indicato per E_i potrebbe corrispondere all'energia di attivazione di tale desorbzione o dissociazione.

INTERPRETAZIONE DEI PROCESSI DI INVERSIONE. - È probabile che vi sia una certa connessione tra la cinetica dei processi che provocano l'inversione di configurazioni e certi processi di rottura di catena. In alcuni casi dei fattori che provocano un abbassamento del peso molecolare per trasferi-

mento di alchili provocano anche un aumento del polimero a stereoblocchi. È perciò possibile che, analogamente a quanto si verifica per i processi di rottura di catena ⁽⁵⁾, più di un processo cineticamente distinto sia responsabile della inversione di configurazione nei polimeri a stereoblocchi.

L'ipotesi che la dissociazione di un complesso, tra il composto del metallo di transizione ed il composto metallorganico, a cui è legata la catena polimerica in accrescimento, sia un fattore connesso con la frequenza delle inversioni di configurazione, è confermata dal fatto che sperimentalmente era stato osservato che la stereospecificità diminuisce con il diminuire della tendenza del metallo alchile a formare complessi.

La massima stereospecificità si ha con composti metallorganici dei metalli aventi più piccolo raggio ionico, che sono quelli che più facilmente formano complessi stabili ⁽⁶⁾, ed inoltre la stereospecificità diminuisce con l'aumentare della lunghezza dei gruppi alchilici legati al composto metalloalchilico usato per la preparazione del catalizzatore.

Si deduce da queste osservazioni che tutto ciò che favorisce la dissociabilità o la solubilità del complesso che si forma sul centro attivo, riduce la stereospecificità.

Ammettendo, come è logico, che esista un equilibrio tra molecole metalloalchiliche in soluzione e molecole associate in un complesso sui centri attivi del substrato cristallino e supponendo che a tale equilibrio partecipino anche le molecole metallorganiche contenenti una catena polimerica, è logico ritenere che la velocità di scambio tra molecole in soluzione e molecole chemisorbite sia maggiore a temperature alte che a temperature basse.

Se la configurazione sterica del polimero dipende, come è logico supporre, dalla configurazione sterica del complesso di cui fanno parte atomi della superficie del reticolo cristallino e se quindi essa dipende da condizioni topologiche dei singoli centri attivi, si deve concludere che l'aumento della frequenza delle inversioni e perciò la diminuzione della lunghezza dei segmenti isotattici nel polimero derivino dall'accrescimento delle catene successivamente su centri attivi diversi, sui quali si sposta, per un equilibrio associazione-dissociazione, il composto metallorganico contenente la catena in accrescimento.

Alla stessa conclusione si giunge se si ammette che la forma anionica terminale della catena in accrescimento coordinata al complesso fissato al centro attivo, possa dissociarsi e riassociarsi al catione di un altro complesso facente parte di un centro attivo diverso.

I due processi considerati, entrambi favoriti dalla temperatura, l'uno di desorbzione o di dissociazione termica del composto metallorganico facente parte del complesso superficiale cataliticamente attivo, l'altro di dissociazione elettrolitica di una parte ionica dello stesso complesso, possono egualmente spiegare l'accorciamento della lunghezza dei tratti isotattici di ogni macromolecola a stereoblocchi e quindi la diminuita stereospecificità ad alte temperature.

(5) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, «Chim. e Ind.», 40, 97 (1958).

(6) G. NATTA, «Experientia», Supplementum VII, 21 (1957).