

Chimica fisica. — *Transizioni isofasiche dei polimeri delle α -olefine della serie alifatica normale* (*). Nota di GIULIO NATTA, FERDINANDO DANUSSO e GIOVANNI MORAGLIO, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

Nello studio del comportamento dei polimeri alla temperatura è interessante, dal punto di vista teorico e pratico, la considerazione ed il rilevamento di transizioni o trasformazioni, che modificano in modo critico le proprietà del materiale in ristretti intervalli di temperatura.

Una delle trasformazioni più importanti è quella che si verifica nei materiali polimerici amorfi (o nella parte amorfa di materiali parzialmente cristallini), che è stata finora per lo più chiamata trasformazione vetrosa o transizione del 2° ordine.

Essa, secondo la maggioranza degli Autori, non avrebbe carattere termodinamico, ma prevalentemente cinetico, essendosi rivelata, sulla base di un notevole complesso di risultati, strettamente connessa con fenomeni di rilassamento macromolecolare (1). Noi la denomineremo, più genericamente, « transizione isofasica », poiché con essa non si hanno cambiamenti di fase e poiché non sempre si verifica un evidente passaggio, nel raffreddamento del materiale, a proprietà che dovrebbero essere tipiche di uno stato vetroso, almeno nel senso normalmente indicato.

Un esempio peculiare del modo non univoco, con cui tale transizione si manifesta in dipendenza del metodo di rilevamento, è stato messo in evidenza per il polietilene in un nostro recente lavoro (2), da cui tra l'altro risulta che la temperatura della transizione del tipo di quella vetrosa, determinata per via dilatometrica, è in tale caso di parecchie decine di gradi superiore alle temperature che si possono mettere in evidenza con altri metodi, tra cui quello basato su di una temperatura di infragilimento.

Prescindendo dai tentativi intesi a raggiungere una migliore comprensione della natura assai complessa di tali transizioni, il problema attualmente più interessante e significativo è senz'altro quello delle relazioni tra la temperatura della transizione isofasica sopra specificata e le proprietà strutturali del polimero. Prendendo in considerazione alti polimeri (cioè polimeri di grado di polimerizzazione superiore al migliaio circa) si elimina praticamente l'eventuale influenza del peso molecolare e le loro proprietà possono risultare dipendenti dalla sola struttura dell'unità monomerica costitutiva, cioè dalla sola natura del monomero, specie quando le macromolecole polimeriche hanno struttura lineare regolare.

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

(**) Nella seduta dell'8 marzo 1958.

(1) Ved. ad esempio: W. KAUFMANN, « Chem. Rev. », 43, 219 (1948).

(2) F. DANUSSO, G. MORAGLIO, G. TALAMINI, « J. Polymer Sci. », 21, 139 (1956).

Poiché in tempi recenti sono stati da noi sviluppati metodi di polimerizzazione stereospecifica, che consentono la preparazione di polimeri di α -olefine a struttura altamente regolare⁽³⁾, è interessante esaminare l'andamento della transizione isofasica, di cui sopra, in polimeri di olefine appartenenti ad un'unica serie omologa, per i quali la struttura chimica varia con gradualità ed in modo semplice.

In questa Nota presenteremo i risultati relativi all'andamento completo della temperatura di transizione isofasica dilatometrica dei polimeri delle α -olefine della serie alifatica normale. Alcuni risultati relativi ai polimeri dei primi termini della serie sono stati da noi anticipati, in via preliminare, in una precedente comunicazione⁽⁴⁾, inoltre, in un primo lavoro⁽²⁾ si erano effettuate determinazioni su polietileni di diversa struttura ed i relativi risultati saranno pure qui considerati a completamento e confronto.

I polimeri delle α -olefine sono stati da noi preparati per polimerizzazione a temperatura di 40–50° con catalizzatori da TiCl_3 ed $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, usando benzolo come solvente. Decomposto il catalizzatore con alcool metilico, si ridiscioglieva il polimero prodotto in *n*-eptano, si trattava la soluzione con acqua ed HCl, per eliminare impurezze catalitiche, ed infine si precipitava il polimero a bassa temperatura in acetone. Dopo digestione di alcune settimane nell'acetone, che veniva spesso rinnovato, il polimero veniva essiccato sotto vuoto, per tempi da uno a più giorni, ed infine riscaldato, sempre sotto vuoto, fino ad assumere consistenza gommosa e quindi lasciato raffreddare. Il campione, così preparato, veniva introdotto, a piccoli pezzi, in normali dilatometri a capillare e ad esso veniva aggiunto alcool metilico od etilico come liquido di riempimento, fino all'altezza voluta nel capillare.

I dilatometri venivano immersi in un recipiente Dewar contenente una miscela di alcool metilico e ghiaccio secco. La temperatura veniva stabilita in ascesa mediante riscaldamenti intermittenti con resistenza elettrica immersa e in discesa mediante aggiunte regolate di ghiaccio secco. Una moderata agitazione assicurava una sufficiente uniformità di temperatura. Questa veniva misurata con una termocoppia rame-costantana, collegata ad un potenziometro.

Il campo di temperatura effettivamente ed in ogni caso esplorato era così compreso tra -60° e 0° circa. La curva dilatometrica (volume specifico-temperatura) presentava in tale campo un «ginocchio» in corrispondenza della transizione isofasica, la cui temperatura veniva determinata per intersezione dei due tratti di curva rettilinei, al disopra ed al disotto dell'intervallo di transizione.

Per ognuno dei campioni esaminati si sono effettuate varie esperienze, con temperature ascendenti e discendenti, a velocità medie di circa $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$ ed effettuando determinazioni di temperatura ogni 3° circa.

(3) 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); Ved. 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.

(4) G. NATTA, F. DANUSSO, G. MORAGLIO, «J. Polymer Sci.», 25, 119 (1957).

Nella Tabella I sono raccolti i valori delle temperature di transizione isofasica dilatometrica T_d ottenuti in ognuna delle esperienze ed in colonna a parte si è indicato il valore medio di esse per ogni tipo di polimero. Per ogni campione si è anche indicata la presenza o meno di cristallinità (con eventualmente specificato tra parentesi il grado approssimativo) e la viscosità intrinseca in opportuni solventi.

I valori medi delle temperature T_d sono stati infine riportati nel diagramma di fig. 1, in funzione del numero di atomi di carbonio dell'olefina di partenza

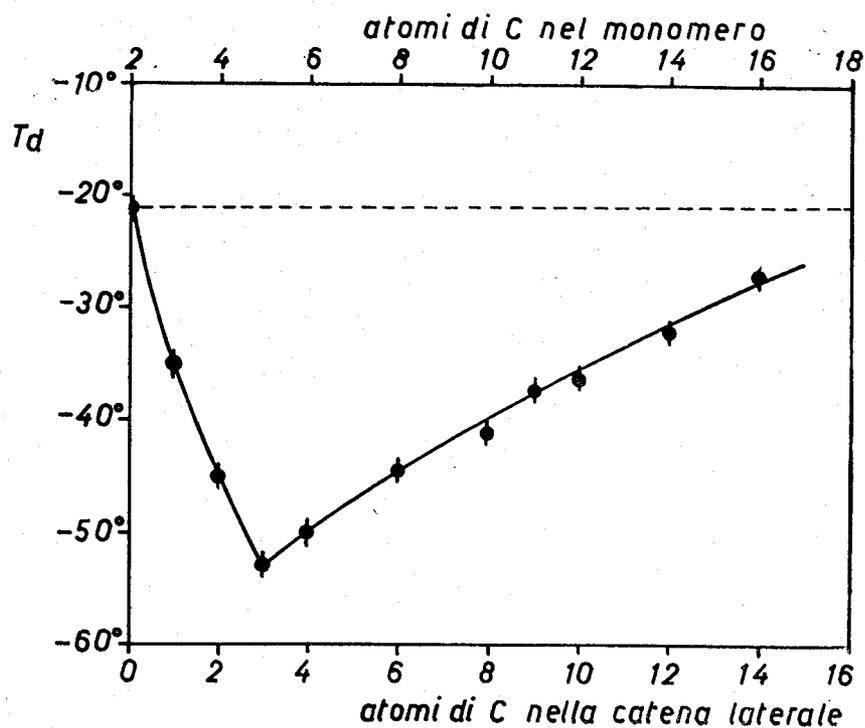


Fig. 1.

o della catena normale laterale dell'unità strutturale (sostituente del gruppo vinilico nell'olefina).

I risultati relativi a singoli tipi di strutture polimeriche (come ad esempio quelli sui polipropileni) dimostrano che si ottengono gli stessi valori della temperatura di transizione sia per polimeri completamente amorfi, sia per polimeri altamente cristallini. Inoltre l'intensità del fenomeno della transizione è decrescente all'aumentare della cristallinità⁽²⁾. Queste due osservazioni sono in completo accordo sia col fatto, già riscontrato e dimostrato in precedenti lavori⁽³⁻⁵⁾, che le proprietà di polimeri isotattici e non isotattici di uno stesso monomero, allo stato amorfo o di soluzione diluita, sono assai simili tra loro, sia col fatto che la transizione isofasica considerata è peculiare della parte amorfa del polimero e non della parte cristallina.

(5) G. NATTA, F. DANUSSO, G. MORAGLIO, «Makromol. Chemie», 20, 37 (1956); F. DANUSSO, G. MORAGLIO, «J. Polymer Sci», 24, 161 (1957).

TABELLA I.

Polimero	Campione	$[\eta]$ ($100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) (*)	Stato fisico (**)	T_d (°C) (sperimentale)	T_d (°C) (media)
Polipropilene	A	0,11	am.	— 34,5 — 35	— 35
	B	0,28	cr. (0,8)	— 35,5 — 34,5 — 36 — 34 — 34,5 — 35	
	C	0,43	cr. (0,65)	— 37 — 37	
	D	0,65	cr. (0,5)	— 34 — 39 — 35	
	E	0,78	cr. (0,45)	— 35,5 — 33,5	
	F	0,86	am.	— 35 — 36,5	
	G	0,96	cr. (0,35)	— 37 — 35	
	H	2,82	cr. (0,80)	— 34,5	
	I	3,47	cr. (0,75)	— 36 — 35	
Polibutilene	J	0,76	am.	— 48 — 43	— 45
	K	2,00	cr. (0,6)	— 45 — 44	
Polipentene	L	n. d.	am.	— 53 — 51,5	— 53
	M	2,65	cr.	— 53 — 52,5 — 53	
	N	2,96	cr.	— 52 — 53,5	
Poliesene	O	1,99	am.	— 49 — 51	— 50
	P	1,99	am.	— 51 — 50	

Segue: TABELLA I.

Polimero	Campione	$[\eta]$ (100 cm ³ g ⁻¹) (*)	Stato fisico (**)	T _d (°C) (sperimentale)	T _d (°C) (media)
Poliottene	Q	1,6	am.	— 41 — 46 — 46 — 44 — 49 — 45	— 45
Polidecene	R	1,6	am.	(— 45) — 42 — 41 — 41,5 — 40,5	— 41
Poliundecene	S	4,3	cr.	— 36 — 37 — 37,5 — 36 — 38,5 (— 25) — 38	— 37
Polidodecene	T	2,7	cr.	— 35 — 35,5 — 37,5 — 38	— 36
Politetradecene	U	2,0	cr.	— 30 — 31 — 31 — 35 — 33 — 33 — 30 — 34	— 32
Poliesadecene	V	0,8	cr.	— 27,5 — 23,5 — 29 — 26,5 — 26,5 — 27 — 27,5	— 27

(*) Da A a K in tetralina a 135 °C; da M a P in toluolo a 30 °C; da Q a V in tetracloruro di carbonio a 30 °C.

(**) Am.=amorfo; cr.=cristallino; ai raggi X, a temperatura ambiente. Tra parentesi il grado approssimativo di cristallinità.

I risultati sui polipropileni dimostrano, inoltre, che la temperatura di transizione è la stessa sia per alti che per relativamente bassi pesi molecolari. Ciò può essere dovuto alla relativa omogeneità chimica e strutturale dei polimeri ed all'assenza di gruppi terminali non idrocarburici, che, in fenomeni tipici della parte amorfa, potrebbero creare sensibili eterogeneità d'interazione nel polimero complessivo.

Esaminando in fig. 1 l'andamento delle temperature di transizione nell'intera serie polimero-omologa, si osserva che la temperatura del polietilene (-21°) viene dapprima diminuita per inserzione di catene laterali corte (metiliche, etiliche e propiliche) e raggiunge così con una certa legge il valore minimo -53° col polipentene. Da questo valore minimo essa cresce poi, con altra legge, in modo graduale, tendendo per i termini più alti nuovamente al valore tipico del polietilene, messo in evidenza nella fig. 1 con una retta orizzontale tratteggiata.

Questo andamento è evidentemente connesso con la predominanza, nei primi termini della serie, delle proprietà dipendenti dalle configurazioni delle catene principali e con la prevalenza, nei termini successivi, delle proprietà e della struttura delle catene laterali lineari che, al limite, tendono a riprodurre nuovamente la struttura polietilenica.

Anche se tale andamento appare essenzialmente logico, è pur sempre peculiare il fatto che si passi per una zona critica, corrispondente alla struttura con catene laterali a tre atomi di carbonio.

Un andamento analogo si manifesta anche, come risulta da prove in corso, nei riguardi della temperatura di fusione della parte cristallina degli stessi polimeri, pur con differenze rispetto all'andamento della temperatura di transizione isofasica. Tali andamenti costituiscono un fenomeno degno di considerazione per lo studio e la determinazione di nuove proprietà utili di materiali polimerici.

CONCLUSIONI. - La temperatura di transizione isofasica di polimeri, cristallini ed amorfi, della serie delle α -olefine alifatiche normali, preparati con processi a cui attribuiamo un meccanismo di polimerizzazione anionica coordinata ⁽⁶⁾, è stata determinata per via dilatometrica.

Il valore di essa, per polimeri di uno stesso monomero, è praticamente indipendente dal peso molecolare, dal grado di cristallinità e dalla struttura stereoisomerica del campione esaminato. Inoltre la transizione si dimostra, una volta di più, connessa con trasformazioni della sola parte amorfa del polimero.

La temperatura di transizione è, nell'intera serie polimero-omologa considerata, sempre inferiore a quella del polietilene (-21°), varia in modo regolare con il variare del numero di atomi di carbonio della catena laterale del monomero ed assume un valore minimo (-53°) per il polipentene. Nei termini più alti essa tende asintoticamente al valore del polietilene in

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

virtù delle proprietà imposte al polimero dalla prevalenza strutturale delle lunghe catene laterali, proprietà che nei termini più bassi sono invece prevalentemente determinate dalla catena principale. Questo duplice aspetto si ritrova anche nelle proprietà strutturali delle parti cristalline dei polimeri della stessa serie. I primi termini, infatti, hanno, allo stato cristallino, una configurazione delle macromolecole di tipo elicoidale, mentre per termini sufficientemente alti la forma cristallina viene imposta dalle catene laterali che tendono ad assumere la configurazione a zig-zag planare del polietilene.