

225 33A

G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, L. FIORE

---

# Polimerizzazioni stereospecifiche di diolefine coniugate

Nota IV - Preparazione del polibutadiene 1,2 sindiotattico

---

---

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO XLI - GIUGNO 1959 - Pag. 526

Soc. p. Az. EDITRICE DI CHIMICA  
MILANO - VIA S. TOMASO, 3

G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, L. FIORE

## Polimerizzazioni stereospecifiche di diolefine coniugate

### Nota IV - Preparazione del polibutadiene 1,2 sindiotattico

*Mediante il sistema catalitico alluminio trietile-vanadio triacetilacetato sono stati ottenuti dal butadiene polimeri cristallini a concatenamento 1,2 (> 90%) e struttura sindiotattica. I prodotti grezzi di polimerizzazione contengono, oltre ai polimeri cristallini, polimeri amorfi ai raggi X a temperatura ambiente, aventi anch'essi concatenamento prevalentemente 1,2 (70-80 %).*

*Variando il rapporto Al/V possono essere ottenuti prodotti costituiti prevalentemente da polimeri amorfi (Al/V < 5 circa) o prodotti costituiti prevalentemente da polimeri cristallini sindiotattici (Al/V > 9 circa). Catalizzatori invecchiati forniscono prodotti più ricchi di frazioni cristalline di quelli ottenuti con catalizzatori freschi. Le impurezze presenti nel monomero e nei reagenti impiegati diminuiscono sensibilmente la stereospecificità del processo.*

*Sono riportati alcuni dati sulla cristallinità del polibutadiene sindiotattico ottenuto con i catalizzatori preparati da vanadio triacetilacetato.*

#### Introduzione.

In precedenti Note su questo giornale è stata descritta la preparazione dei polimeri cristallini 1,4 *trans* del butadiene e di altre diolefine coniugate (<sup>1</sup>) ed è stato riferito sui metodi che ci avevano permesso di isolare, per la prima volta, polibutadieni 1,4 *cis* aventi la proprietà di cristallizzare sotto stiro a temperatura ambiente (<sup>2</sup>).

E' noto da comunicazioni preliminari (<sup>3</sup>) che nel corso delle ricerche sulla polimerizzazione stereospecifica delle diolefine coniugate sono stati da noi sintetizzati altri due polimeri cristallini del butadiene, aventi entrambi concatenamento 1,2, ma differenti tra di loro per gli spettri di diffrazione ai raggi X e per gli spettri nell'infrarosso. Finora era stata data solo notizia dell'esistenza di tali polimeri ed erano stati comunicati

dati completi solo sulla loro struttura cristallina (<sup>4</sup>); desideriamo ora riferire sui metodi che ci hanno consentito di prepararli.

Lo studio della struttura cristallina con i raggi X aveva permesso di stabilire che uno dei due polimeri risultava isomorfo col polibutene isotattico e presentava una struttura ed una cella elementare molto simile a quella di quest'ultimo; tale struttura era in accordo con una successione regolare di unità monomeriche della stessa configurazione sterica. L'altro polimero invece presentava una struttura cristallina ben diversa, di tipo allora completamente nuovo; dallo studio con i raggi X risultò che tale struttura derivava da una successione di unità monomeriche aventi configurazione sterica opposta.

Nel primo polimero le catene assumono allo stato cristallino una forma di elica a simmetria ternaria

ria, tipica dei polimeri isotattici (fig. 1). Le catene del secondo polimero, da noi chiamato sindiotattico, assumono invece allo stato cristallino una forma quasi planare (fig. 2), dovuta alla successione di unità

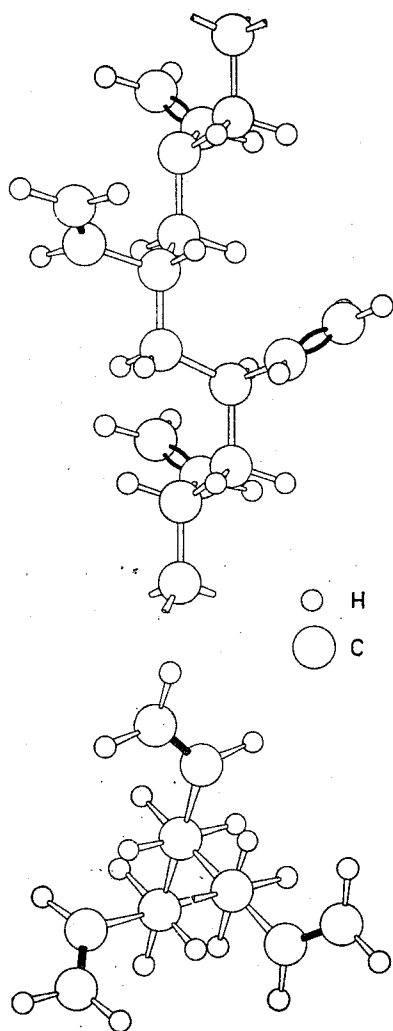


Fig. 1 - Forma assunta allo stato cristallino dalla catena del polibutadiene 1,2 isotattico.

strutturali enantiomorfe regolarmente alternantesi lungo la catena.

Quest'ultimo tipo di polimero è stato il primo sicuro esempio di polimero avente struttura sindiotattica. I due polimeri cristallini del butadiene a concatenamento 1,2 da noi sintetizzati, hanno costituito inoltre il primo esempio di due differenti polimeri cristallini, a struttura iso e sindiotattica rispettivamente, ottenuti da uno stesso monomero.

La sintesi dei polibutadieni isotattico e sindiotattico è stata effettuata da noi mediante l'impiego di una serie di catalizzatori omogenei (od almeno apparentemente tali) ottenuti per reazione fra alluminio alchili e alcuni composti dei metalli di transizione. I primi catalizzatori da noi sperimentati sono stati ottenuti da alluminio trialchili ed alcolati od acetilacetonati dei metalli del 4, 5, 6 gruppo. Successivamente si è constatato che un gran numero di composti dei metalli di transizione può fornire, per reazione con metalli alchili, dei catalizzatori stereospecifici per la sintesi dei polibutadieni iso o sindiotattico; citiamo tra questi composti i metalli carbonili, i complessi con piridina, con

dipiridile, con isonitrili, con ammine, con fenoli. Anche alcuni cloruri solubili di metalli di transizione (per es.  $TiCl_4$ , da cui possono essere ottenuti catalizzatori stereospecifici per la preparazione di polidiolefine 1,4, come indicato nella Nota precedente) (\*) possono fornire catalizzatori stereospecifici per la preparazione di polibutadieni 1,2 cristallini, quando la reazione fra cloruro del metallo di transizione e metallo alchile venga effettuata in condizioni opportune (per es., introduzione del cloruro in un largo eccesso di  $Al(C_2H_5)_3$ , o impiego di riducenti come  $LiAlH_4$ ).

I catalizzatori preparati da composti del 4, 5 gruppo hanno dato di solito, nelle condizioni da noi sperimentate, prodotti di polimerizzazione contenenti come frazione cristallina polibutadiene sindiotattico. Non è stato finora possibile, con catalizzatori preparati a temperatura ambiente da composti di tali metalli, ottenere prodotti la cui frazione cristallina risulti costituita solo dallo stereoisomero isotattico.

Un comportamento diverso presentano i catalizzatori preparati da composti del cromo, mediante i quali è stato possibile ottenere facilmente prodotti contenenti come frazione cristallina solo polibutadiene isotattico o solo polibutadiene sindiotattico, a seconda delle condizioni di preparazione del catalizzatore.

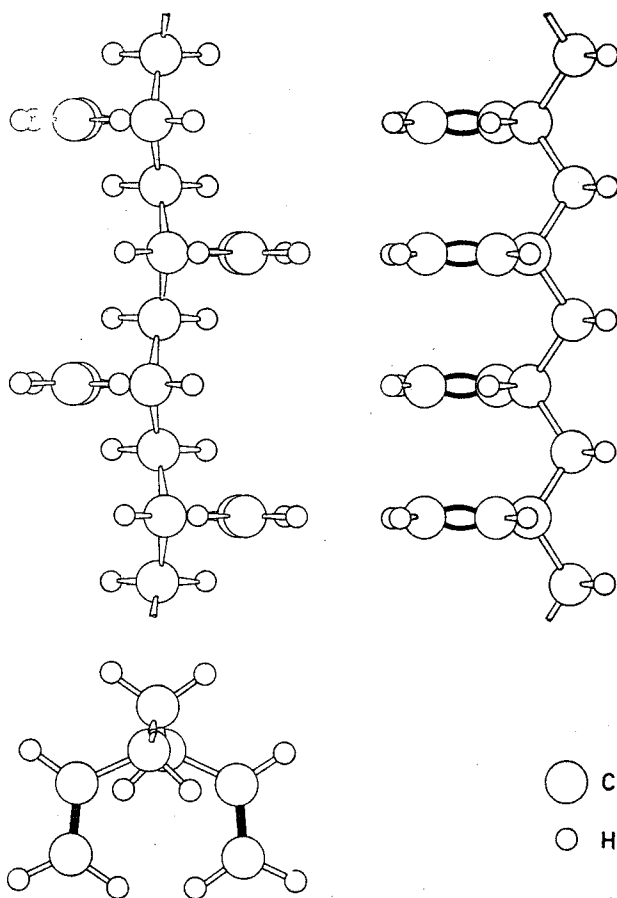


Fig. 2 - Forma assunta allo stato cristallino dalla catena del polibutadiene 1,2 sindiotattico.

In questa Nota riferiamo sulla polimerizzazione del butadiene mediante il catalizzatore alluminio trietilevanadio triacetilacetonato (\*), mentre riferiremo in al-

(\*) Per brevità indicheremo il vanadio triacetilacetonato con  $VA_3$ .

tro lavoro sulla polimerizzazione del butadiene mediante altri catalizzatori da noi esaminati.

#### Prodotti di polimerizzazione e loro frazionamento.

I prodotti di polimerizzazione ottenuti col sistema  $Al(C_2H_5)_3-VA_3$  risultano una miscela di polimeri di differente composizione stereoisomerica. Tali polimeri si possono distinguere in tre tipi fondamentali: a) polimeri a basso peso molecolare di consistenza oleosa; b) polimeri solidi amorfi ai raggi X a temperatura ambiente; c) polimeri solidi che ai raggi X, a temperatura ambiente, presentano cristallinità di tipo sindiotattico. Da questi ultimi è possibile isolare frazioni a diverso grado di cristallinità, ed è quindi da ritenere che essi risultino costituiti da macromolecole a diverso grado di tassa. Sia gli oli che i polimeri amorfi a temperatura ambiente hanno concatenamento prevalentemente 1,2, come la frazione cristallina. Il fatto che questi ultimi prodotti siano amorfi ai raggi X a temperatura ambiente non significa necessariamente che essi siano completamente atattici ossia corrispondano ad una distribuzione statistica degli atomi di carbonio terziari di differente configurazione; si hanno anzi evidenze, all'esame IR, che sia i polimeri solidi amorfi a temperatura ambiente come i polimeri a basso peso molecolare, di consistenza oleosa, presentano un certo grado di tassa.

Per il frazionamento del prodotto di polimerizzazione abbiamo seguito il metodo già descritto (1), delle estrazioni successive con solventi all'ebollizione, impiegando la serie: acetone, etere dietilico, benzolo. L'acetone estrae solo gli oli, mentre l'etere dietilico porta

in soluzione tutti i prodotti amorfi, anche se a peso molecolare elevato, ed inoltre i prodotti a cristallinità molto bassa.

L'estrazione con etere dietilico permette quindi di separare i polimeri amorfi e quelli a bassa cristallinità da quelli a cristallinità più elevata.

Il residuo all'estrazione eterea veniva di solito estratto con benzolo, il che permetteva un ulteriore frazionamento dei polimeri cristallini. Il residuo alla estrazione benzenica è cristallino sindiotattico e mostra in generale una cristallinità di poco superiore a quella dell'estratto benzenico.

Il frazionamento mediante estrazione con solventi all'ebollizione, che viene normalmente usato per le poliolefine, presenta in genere degli inconvenienti se applicato ai polimeri delle diolefine, poichè l'elevata temperatura durante l'estrazione può provocare formazione di legami a ponte che rendono il polimero reticolato. Questi inconvenienti sono forse maggiormente avvertibili nel caso dei polibutadieni 1,2 che nel caso dei polibutadieni a concatenamento 1,4. Occorre anche tener presente che eventuali geli insolubili formati durante la polimerizzazione non vengono estratti dai vari solventi e rimangono nel residuo all'estrazione, insieme con la frazione cristallina non disciolta dal benzolo, e ciò altera i rapporti quantitativi tra le varie frazioni estratte. Abbiamo notato tuttavia che tali inconvenienti non si presentano in misura tale da togliere valore pratico al metodo di frazionamento da noi seguito. Infatti col catalizzatore  $Al(C_2H_5)_3-VA_3$ , operando a bassa temperatura ( $< 20^\circ C$ ), la reticolazione non si verifica in maniera apprezzabile durante la

TABELLA 1

Polimerizzazione del butadiene col catalizzatore  $Al(C_2H_5)_3-VA_3$ , a vari rapporti Al/V ( $VA_3$  0,5 g; solvente 80 cm<sup>3</sup>; temp. polimerizzaz. 15°C; durata polimerizz. 16 ore)

n.	Al/V	Butadiene g (1)	Polimero g	Analisi IR			Frazionamento			
				1,4 trans %	1,4 cis %	1,2 %	Estratto acetone % (2)	Estratto etereo % (3)	Estratto benzenico % (4)	Residuo %
1	3	30	2,6	12	9	78	—	99	1	—
2	3	30	0,5	10	11	79	—	99	1	—
3	3,5	30	3,2	8	12	80	—	94	6	—
4	3,5	30	4,1	2,5	10,5	81	—	96	4	—
5	4	30	12,8	6	16	78	22	71	7	—
6	4	30	13,2	5	14	81	21,5	67,5	9	2
7	5	30	12	4,5	13,5	81	23	62	12	3
8	6	30	10,2	4	16	80	24	51	20	5
9	8	30	9,3	5	10	85	20	44	33	3
10	10	30	9,3	4,5	7,5	87	23	37	34	6
11	10	50	12,1	4	12	84	21	39,5	21,5	18
12	10	50	11,6	3,5	11,5	85	21,5	37,5	13	28
13	15	30	8,6	4,5	12,5	83	23	36	38	3
14	20	30	8,5	3	13	84	20	41	16	23
15	30	30	8,7	3	11	86	22	37	32	9

(1) Da decomposizione del solfene.

(2) Analisi IR: 1,4 trans 15-22%; 1,4 cis 10-13%; 1,2 68-72%. Nelle prove 1-4 il prodotto veniva estratto subito con etere, saltando l'estrazione con acetone.

(3) Analisi IR: 1,4 trans 3-7%; 1,4 cis 16-22%; 1,2 75-80%.

Analisi RX: tracce di cristallinità nei prodotti ottenuti a rapp. Al/V 3-5 circa, 10-15% di cristallinità nei prodotti ottenuti a più alti rapporti. Temperatura di fusione  $\sim 90^\circ C$ .  $[\eta]$  in toluolo a  $30^\circ C$  0,8-1,2 100 cm<sup>3</sup>/g.

(4) Analisi IR: 1,4 trans 2-4%; 1,4 cis 3-6%; 1,2 90-95%.

Cristallinità ai raggi X 30-35%. Temperatura di fusione  $\sim 156^\circ C$ .  $[\eta]$  in toluolo a  $30^\circ C$  1,8-2 100 cm<sup>3</sup>/g (determinato sulla parte solubile a  $30^\circ C$ ).

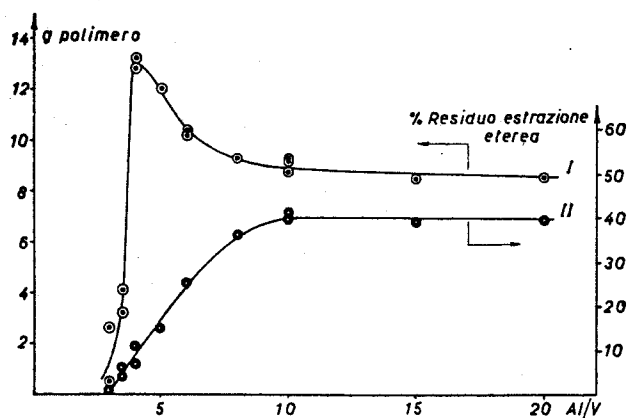


Fig. 3 - (I) Quantità di polimero ottenute a vari rapporti  $Al/V$ ; (II) Percentuale di frazione insolubile in etere al variare del rapporto  $Al/V$ . ( $VA_3$  0,5 g; monomero 30 g; solvente 80  $cm^3$ ; temperatura di polimerizzazione 15°; durata 16 ore).

polimerizzazione, mentre durante il frazionamento la reticolazione, almeno usando solventi basso bollenti, può essere impedita operando rigorosamente sotto azoto. Nelle estrazioni con acetone e con etere dietilico si sono ottenuti risultati sufficientemente riproducibili (scarto medio  $\sim 3$  unità percentuali); risultati meno riproducibili si sono invece ottenuti nelle estrazioni con benzolo (ed in genere con tutti i solventi alto bollenti) data la maggiore facilità con cui il polimero reticola a temperatura più alta. Per questa ragione la estrazione con benzolo o con altri solventi come etano, ottano, non consente una accurata separazione di frazioni a differente cristallinità, separazione che invece risulta possibile nel caso di polimeri saturi quali le poli- $\alpha$ -olefine.

#### Risultati delle polimerizzazioni.

Tutte le polimerizzazioni sono state effettuate in benzolo o toluolo, essendo l'acetilacetato di vanadio insolubile in idrocarburi alifatici. Il catalizzatore è stato sempre preparato a 15-20°C, introducendo lo

$Al(C_2H_5)_3$  nella soluzione di  $VA_3$ . L'apparecchiatura usata e la tecnica di polimerizzazione sono descritti nella parte sperimentale.

#### INFLUENZA DEL RAPPORTO $Al/V$ .

I risultati di una serie di polimerizzazioni effettuate a vari rapporti  $Al/V$  sono riportati nella tabella 1. La quantità di polimero ottenuta a tempi di polimerizzazione costanti, con catalizzatori preparati a vari rapporti  $Al/V$ , varia secondo la curva I della fig. 3. Da tale curva si nota che il sistema  $Al(C_2H_5)_3-VA_3$  presenta una attività catalitica rilevabile solo a rapporti  $Al/V > 3$ ; ciò indica che per la formazione del catalizzatore sono necessarie almeno tre moli di alluminio per mole di vanadio e questo limite inferiore sembra in relazione col numero di gruppi acetilacetonicati legati al metallo di transizione.

Prendendo come indice della stereospecificità del sistema la percentuale di polimero non estraibile con etere (costituito da polimeri a più alta cristallinità), si nota che la stereospecificità aumenta in modo continuo passando da rapporto  $Al/V$  3 a rapporto 10, mentre rimane praticamente costante a rapporti superiori (fig. 3, curva II). A bassi rapporti il prodotto è praticamente tutto solubile in etere e risulta amorfo o pochissimo cristallino ai raggi X a temperatura ambiente, mentre a rapporti superiori a 10 esso contiene intorno al 40% di frazione cristallina insolubile in etere; inoltre a rapporti elevati anche l'estratto etereo presenta una certa cristallinità. L'andamento della curva II indica che nella reazione tra  $Al(C_2H_5)_3$  e  $VA_3$  si forma a bassi rapporti un catalizzatore debolmente stereospecifico e che quest'ultimo per ulteriore reazione con  $Al(C_2H_5)_3$  dà luogo a catalizzatori che presentano maggiore stereospecificità.

Dal confronto tra la curva I e la curva II appare che esiste una relazione tra la quantità di polimero ottenuto e la composizione di questo, nel senso che più elevata è la percentuale di frazione amorfa, maggiore è la quantità totale di polimero ottenuta. Non abbiamo esaminato se ciò dipenda dal fatto che i ca-

TABELLA 2

Influenza dell'invecchiamento del catalizzatore sulla polimerizzazione (Solvente benzolo 80  $cm^3$ ;  $VA_3$  0,5 g; durata polimerizz. 16 ore; temp. di polimerizz. 15°C)

$Al/V$	Durata invecchiamento, minuti	Butadiene (1) g	Polimero g	Analisi IR			Residuo estrazione eterea %
				1,4 trans %	1,4 cis %	1,2 %	
6	2-3	30	10,2	4	18	78	25
6	60	30	10,1	7,5	18	74,5	29,1
6	120	30	10,35	5	14	81	36,5
6	180	30	10,3	4	14	82	40,2
6	300	30	10,0	4	13	83	40
6	420	30	9,6	5	13	82	38,6
10	2-3	50	11,1	3,5	13	83,5	41,2
10	60	50	8,5	3	11	86	51,9
10	120	50	7,6	4	11	85	55
10	180	50	7,0	5	12	83	60,6
10	270	30	4,3	4,5	11	84,5	60,5
10	360	50	4,1	5	12	83	60,3

(1) Da decomposizione del solfone.

talizzatori a bassa stereospecificità sono più attivi di quelli a più alta stereospecificità o semplicemente dal fatto che con questi ultimi, data la minore solubilità dei polimeri cristallini, intervengono fenomeni fisici (occlusione del catalizzatore, impedita diffusione del monomero) a determinare l'abbassamento di resa.

#### INVECCHIAMENTO DEL CATALIZZATORE.

In alcune prove, eseguite a rapporti  $Al/V$  6 e 10, è stata verificata l'influenza dell'invecchiamento del catalizzatore (effettuato a circa 20 °C) sulla composizione e quantità dei prodotti di polimerizzazione; i risultati ottenuti sono riportati nella tabella 2.

L'effetto dell'invecchiamento del catalizzatore, per i rapporti  $Al/V$  da noi considerati, si può così riassumere:

- a) la stereospecificità del sistema catalitico aumenta gradualmente con l'invecchiamento fino ad invecchiamento di 2,5 ÷ 3 ore, mentre ad invecchiamento superiore rimane praticamente costante. Le cur-

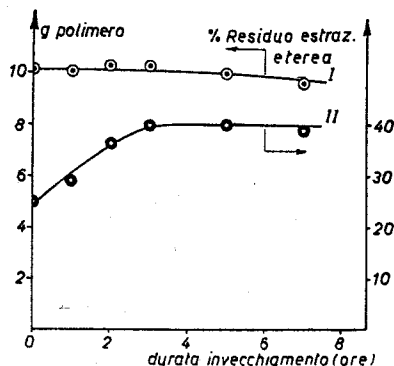


Fig. 4 - Variazione della quantità di polimero (I) e della percentuale di residuo all'estrazione eterea (II) al variare del tempo di invecchiamento del catalizzatore preparato a rapporto  $Al/V$  6. ( $VAl_3$  0,5 g; butadiene 30 g; solvente 80 cm<sup>3</sup>; temperatura di polimerizzazione 15 °C; durata polimerizzazione 16 ore).

ve II delle figure 4 e 5, nelle quali è riportata la percentuale del residuo all'estrazione eterea al variare dell'invecchiamento, indicano che per effetto di quest'ultimo la percentuale di frazione cristallina aumenta dal 25 al 40 % a rapporto  $Al/V$  6, dal 40 al 60 % a rapporto  $Al/V$  10;

- b) la quantità di polimero ottenuto, a parità di tempo di polimerizzazione, è poco influenzata dall'invecchiamento a rapp. 6, mentre essa diminuisce rapidamente all'aumentare dell'invecchiamento a rapporto 10 (curve I delle figure 4 e 5).

Da questi fatti si può dedurre quanto segue:

- 1) l'eccesso di alluminio trietile, in assenza di monomero, ha nel tempo una azione distruttiva sul catalizzatore (il che spiega come l'attività catalitica diminuisca notevolmente con l'invecchiamento a rapporto 10 ma molto meno a rapporto 6); questo fenomeno è già stato osservato con altri catalizzatori preparati da  $Al(C_2H_5)_3$  e composti solubili dei metalli di transizione;

- 2) la formazione del catalizzatore stereospecifico non è immediata, ma richiede per completarsi, sia a rapporto 6 che a rapporto 10, almeno 2,5-3 ore, operando a temperatura ambiente. L'effetto dello invecchiamento sulla stereospecificità è in accordo con quanto detto per spiegare la curva II della fig. 1, che cioè il catalizzatore più stereospecifico è il risultato della ulteriore reazione del  $Al(C_2H_5)_3$  con il catalizzatore a bassa stereospecificità.

#### INFLUENZA DELLA PUREZZA DEL MONOMERO.

Impiegando differenti tipi di butadiene si sono notate variazioni nella percentuale di frazione cristallina contenuta nel prodotto grezzo; la purezza del monomero influenza quindi la stereospecificità del processo di polimerizzazione. Sulla stereospecificità non ha però influenza il titolo del monomero usato (almeno per titoli > 98 %) ma piuttosto il genere di impurezze in esso contenute. Ciò spiega come monomeri a titolo elevato possano in certi casi fornire prodotti meno ricchi

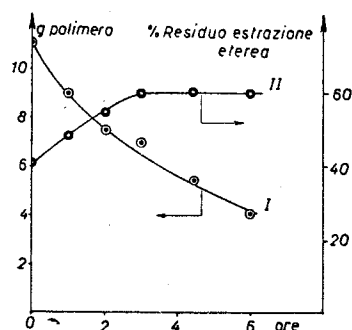


Fig. 5 - Variazione della quantità di polimero (I) e della percentuale di residuo all'estrazione eterea (II) al variare del tempo di invecchiamento del catalizzatore preparato a rapporto  $Al/V$  10. ( $VAl_3$  0,5 g; butadiene 50 g; solvente 80 cm<sup>3</sup>; temperatura di polimerizzazione 15 °C; durata polimerizzazione 16 ore).

di frazione cristallina di quelli ottenuti con monomeri a titolo più basso e come monomeri di egual titolo possano dare prodotti che contengono percentuali diverse di frazione cristallina.

I risultati di alcune polimerizzazioni effettuate con differenti tipi di butadiene sono riportati nella tabella 3; essi mostrano che le oscillazioni dovute alla diversa qualità del monomero sono in genere abbastanza sensibili.

Per questa ragione, allo scopo di ottenere una completa riproducibilità dei risultati, si è sistematicamente impiegato, nello svolgimento di questo lavoro, butadiene purissimo ottenuto per decomposizione del solfone cristallizzato. I prodotti ottenuti con questo tipo di monomero, rispetto a quelli ottenuti con monomeri meno puri, sono i più ricchi di residuo all'estrazione eterea. Inoltre mentre nei prodotti ottenuti con butadiene del commercio (a titolo 98-99 %) l'estratto etereo, a qualunque rapporto  $Al/V$ , è amorfo o pochissimo cristallino ai raggi X a temperatura ambiente, nei prodotti ottenuti con butadiene da solfone l'estratto etereo

TABELLA 3

Influenza della purezza del butadiene sulla polimerizzazione ( $VA_3$  0,5 g;  $Al/V$  10; solvente 80  $cm^3$ ; monomero 50 g; temp. polimerizz. 15°C; durata polimerizz. 16 ore)

Tipo di monomero usato	Polimero ottenuto g	Frazionamento		
		estratto acetico %	estratto etereo %	Residuo %
Butadiene da solfone	11,1	29,2	30,7	40,1
Butadiene Phillips « pure grade », 99%	11,0	24,6	50,4	25,0
Butadiene Phillips « rubber grade », 98% (1)	10,8	14,3	45,4	40,3
Butadiene Phillips « rubber grade », 98% (1)	10,3	20,3	39,3	40,4
Butadiene Phillips « rubber grade », 98% (1)	8,0	30,0	53,0	17,0
Butadiene (98%) separato dalla frazione $C_4$ dello Stabilimento di Ferrara (Soc. Montecatini)	7,5	41,5	41,5	17,0

(1) Sono state usate differenti partite ricevute in tempi diversi.

risulta sempre parzialmente cristallino a temperatura ambiente (cristallinità  $\sim 10\%$ ). L'impiego di monomero puro provoca quindi un aumento generale della stereospecificità.

Una così marcata dipendenza della stereospecificità dalle impurezze presenti nel monomero non è stata notata nella preparazione dei polimeri 1,4 *trans* ed 1,4 *cis* del butadiene.

#### INFLUENZA DELLA PUREZZA DELL'ALLUMINIO TRIETILE.

Nella prima fase del nostro lavoro si notò che con differenti partite di  $Al(C_2H_5)_3$ , impiegate si avevano variazioni nella percentuale di frazione cristallina del prodotto di polimerizzazione e nella quantità di polimero ottenuto.

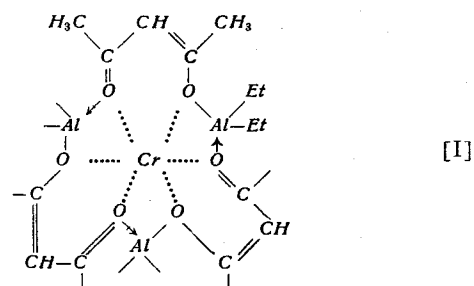
Poichè le impurezze più comuni dell'alluminio trietile (allora ottenuto col metodo indicato come *a*) nella parte sperimentale) sono il dietilmonoalcolato e il dietilmonoidruo di alluminio, è stata esaminata l'influenza di questi ultimi sulla polimerizzazione.

E' risultato (tabella 4) che sia  $Al(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$  che  $AlH(C_2H_5)_2$  abbassano la resa in polimero e diminui-

scono inoltre la stereospecificità del sistema. Usando  $Al(C_2H_5)_3$  esente da  $AlH(C_2H_5)_2$  e contenente solo quantità limitate di  $Al(OC_2H_5)(C_2H_5)_2$  ( $< 7-8\%$ ) [quale è possibile ottenere, per es., per scambio tra  $Al$  (isobutile)<sub>3</sub> puro ed etilene] si sono ottenuti risultati riproducibili, sia per quanto riguarda la stereospecificità che la resa in polimero.

#### Discussione.

Non ci risulta che la reazione tra  $Al(C_2H_5)_3$  e  $VA_3$  sia stata oggetto di studio fino ad oggi; un esame di questa reazione, allo scopo di cercare di chiarire la natura del catalizzatore di polimerizzazione, è ora in corso nel nostro laboratorio. Recentemente è stato pubblicato da G. SARTORI e G. COSTA (6) uno studio sulla reazione tra  $Al(C_2H_5)_3$  e cromotriacetilacetato ( $CrA_3$ ), che sotto certi aspetti si può ritenere analoga a quella tra  $Al(C_2H_5)_3$  e  $VA_3$ . Secondo questi Autori la reazione avviene mediante addizione di 3 moli di  $Al(C_2H_5)_3$  ad ogni mole di  $CrA_3$ , seguita dal distacco di un gruppo  $-C_2H_5$ , per ogni mole di  $Al(C_2H_5)_3$  e formazione di legami  $-C-O-Al-$ . Il prodotto finale sarebbe un complesso del tipo



in cui il cromo ha valenza formale zero. Non si può escludere che la reazione tra  $Al(C_2H_5)_3$  e  $VA_3$  segua un andamento analogo. Resta comunque da chiarire se un eventuale complesso del tipo [1] sia l'effettivo catalizzatore o non piuttosto un composto intermedio capace di trasformarsi nel catalizzatore.

Usando  $Al(C_2H_5)_3$  segnato è stata notata presenza di  $^{14}C$  nel polimero; è stato inoltre osservato che nelle condizioni sperimentate il  $^{14}C$  nel polimero non proviene che in limitata misura da « transfer » fra la catena polimerica in accrescimento e l' $Al(C_2H_5)_3$ . Ciò significa che nella polimerizzazione è inizialmente interessato

TABELLA 4

Influenza della purezza del metallo alchile sulla polimerizzazione ( $Al(C_2H_5)_3/VA_3$  10;  $VA_3$  0,5 g; butadiene da solfone 30 g; benzolo 80  $cm^3$ ; durata polimerizz. 16 ore; temp. 15°C)

Composizione metallo alchile			Polimero ottenuto g	Frazionamento		
$Al(C_2H_5)_3$ %	$AlH(C_2H_5)_2$ %	$Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$ %		Estratto acetico %	Estratto etereo %	Residuo %
95,5	—	4,5	9,3	23	37	40
80	—	20	8,6	17,9	55,1	27
70	—	30	6,1	20,5	52,5	27
85,5	10	4,5	7	19	50,5	30,5
83	12,5	4,5	6,2	20	50	30

un legame metallo-etile, su cui si inserisce la prima unità monomerica. Non si hanno elementi per stabilire se il gruppo etile iniziatore sia legato all'alluminio, come nel complesso [I], oppure al vanadio, o sia legato a ponte tra V e Al. Questi ultimi due casi sono i più probabili; la polimerizzazione potrebbe avvenire attraverso una prima coordinazione del monomero al V, seguita da «transfer» dell'etile al butadiene e formazione di un nuovo legame metallo-carbonio. Un meccanismo analogo è stato supposto nel caso della polimerizzazione dell'etilene con catalizzatori solubili a base di titanio (6). Il concatenamento 1,2 del polimero dipenderebbe dal modo in cui il butadiene si coordina al metallo di transizione, dal fatto cioè che alla coordinazione è interessato uno solo dei gruppi insaturi; il modo di coordinarsi è probabilmente condizionato da fattori di carattere sterico. A differenza della polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine, non sembra invece avere influenza determinante sul tipo di concatenamento lo stato fisico del catalizzatore, il fatto cioè che esso sia presente in fase omogenea od in fase eterogenea; si è infatti constatato che polibutadieni 1,2 possono essere ottenuti anche da catalizzatori eterogenei (od almeno inizialmente tali) così come polibutadieni 1,4 possono essere ottenuti da catalizzatori omogenei, oltre che da catalizzatori eterogenei.

Se il tipo di concatenamento sembra determinato dal modo di coordinarsi del butadiene al metallo di transizione, poco possiamo dire sulla causa della stereospecificità, cioè dell'ordinarsi delle unità monomeriche in modo che le configurazioni degli atomi di carbonio terziari si succedano con una distribuzione regolare.

Si possono pensare vari schemi di addizione delle unità monometriche, che possono portare ad un ordinamento di tipo iso o sindiotattico; alcuni di questi sono stati esaminati in un lavoro pubblicato nel 1955 da C. L. ARCUS (7).

Allo stato attuale dei nostri studi non si hanno elementi sicuri per stabilire quale dei vari schemi possibili corrisponde al meccanismo d'azione dei catalizzatori stereospecifici da noi esaminati.

Analogamente a quanto è stato supposto nel caso dei vinileteri (8) la stereospecificità può essere dovuta al fatto che ogni molecola di monomero presenta due gruppi datori di elettroni che possono entrambi coordinarsi, su centri diversi, al complesso catalitico. Uno solo di questi gruppi partecipa al processo di polimerizzazione, mentre il secondo può restare coordinato al complesso catalitico. Se esso impedisce che la successiva unità monomerica si coordini nello stesso modo della precedente, ma consente che si coordini in altra posizione del complesso in modo da assumere una configurazione enantiomorfa, si può intravedere un meccanismo di formazione di un polimero sindiotattico.

#### Cristallinità dei polimeri.

Sulla struttura cristallina del polibutadiene sindiotattico è già stato riferito in altra comunicazione (4); desideriamo riportare qui alcuni dati che riguardano la cristallinità di questi polimeri.

Il polibutadiene sindiotattico fornisce uno spettro ai

raggi X caratterizzato da quattro righe intense in corrispondenza a distanze reticolari di 6,6; 5,49; 4,20; 3,8 Å (fig. 6, C); la parte amorfa del polimero fornisce uno spettro caratterizzato da un largo alone nelle regioni angolari tra  $2\theta = 10$  e  $2\theta = 30$  (raggi X da anticatodo di rame) con un andamento dell'intensità diffratta analogo a quello mostrato nella fig. 6, A.

Una valutazione della cristallinità del polimero ottenuto col catalizzatore  $Al(C_2H_5)_3-VAl_3$  è stata effettuata misurando il rapporto tra l'intensità diffratta dalla parte cristallina e l'intensità globale diffratta dalla parte amorfa e dalla parte cristallina nell'intervallo angolare tra  $2\theta = 10$  e  $2\theta = 30$ . Le intensità sono state corrette per i consueti fattori angolari e per un fattore dipendente dal potere di diffrazione degli atomi di carbonio.

E' stato dimostrato per altri polimeri che in questo modo il rapporto sopra citato è molto prossimo al valore della frazione cristallina presente nel polimero (9).

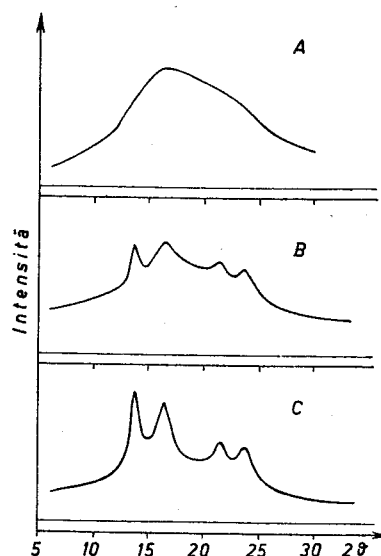


Fig. 6 - Registrazione con contatore GEIGER dello spettro ai raggi X ( $Cu K\alpha$ ) di polibutadieni 1,2 ottenuti col catalizzatore  $Al(C_2H_5)_3-VAl_3$ ;

A, estratto etero amorfo; B, estratto etero debolmente cristallino; C, estratto benzenico.

Nei prodotti di polimerizzazione ottenuti usando monomero puro, con catalizzatori preparati a rapporto  $Al/V$  10, l'estratto etero mostra il 10-15 % di cristallinità, l'estratto benzenico il 35 % circa, il residuo alla estrazione benzenica il 35-40 %. Questi valori sono approssimati e non è escluso che siano suscettibili di variazioni quando sarà messo a punto un metodo più accurato per la misura della cristallinità dei polibutadieni a concatenamento 1,2. Dopo ricottura per 1 ora a  $140^\circ C$  circa non si è notato aumento della cristallinità dei polimeri.

Polibutadieni sindiotattici sensibilmente più cristallini, come sarà indicato in un prossimo lavoro, sono stati ottenuti con catalizzatori diversi da quelli esaminati in questa Nota.



## PARTE SPERIMENTALE

## I - Prodotti.

## VANADIO TRIACETILACETONATO.

Preparato aggiungendo ad una soluzione acquosa di  $VCl_3$ , un leggero eccesso di acetilacetone e neutralizzando successivamente con una soluzione di  $Na_2CO_3$ . Il precipitato rosso bruno del triacetilacetato, dopo filtrazione e lavaggio con acqua, veniva cristallizzato una volta da acetilacetone ed una volta da toluolo. Il prodotto veniva preparato e conservato sotto  $N_2$ .

## SOLVENTI DI POLIMERIZZAZIONE.

Sono stati impiegati benzolo o toluolo parzialmente purificati da tiofene; i solventi venivano disidratati per ebollizione su lega sodio-potassio e conservati, dopo distillazione, sotto  $N_2$  su lega sodio-potassio.

## MONOMERO.

E' stato usato butadiene di diversa provenienza: a) butadiene Phillips, tipo « rubber grade » (98 %) e tipo « pure grade » (99 %); b) butadiene « Montecatini » (98 %); c) butadiene da solfone. Quest'ultimo all'analisi cromatografica è risultato esente da impurezze. Il monomero veniva distillato immediatamente prima di ogni polimerizzazione.

## ALLUMINIO TRIETILE.

E' stato preparato per due diverse vie: a) per reazione tra  $C_2H_5Br$  e lega  $Al-Mg$ , e successiva dealogenazione con sodio degli alluminio-bromo-alchili ottenuti (10). Con questo metodo si è ottenuto un prodotto a titolo 85-90 %, contenente come impurezza, oltre ad  $Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$ , quantità variabili (5-12 %) di  $Al(C_2H_5)_2H$ ; b) per reazione tra alluminio triisobutile ed etilene in presenza di nichel diacetilacetato (11). Il prodotto ottenuto per questa via (a titolo 93-95 %) è risultato esente da  $Al(C_2H_5)_2H$ . L'analisi del  $Al(C_2H_5)_3$  è stata effettuata mediante titolazione potenziometrica (12).

## II - Preparazione del catalizzatore.

Il catalizzatore veniva preparato in un pallone, operando in atmosfera di  $N_2$ . Nel pallone, contenente la soluzione del  $VA_3$  in benzolo, si introduceva, mediante una siringa, la quantità calcolata di  $Al(C_2H_5)_3$ , agitando subito dopo per omogeneizzare. Immediatamente dopo aggiunto  $Al(C_2H_5)_3$  la soluzione nel pallone diventa di colore bruno scuro; non si nota apparentemente formazione di fase solida. Nelle prove effettuate con catalizzatore non invecchiato la soluzione così ottenuta veniva subito usata nella polimerizzazione. Nelle prove effettuate con catalizzatore invecchiato, la soluzione, dopo l'aggiunta del  $Al(C_2H_5)_3$ , veniva lasciata a temperatura ambiente per il tempo desiderato prima di essere introdotta in autoclave.

## III - Polimerizzazione.

E' stata usata una autoclave oscillante da 250 cm<sup>3</sup>, del tipo già descritto nella I Nota (13). Nell'autoclave, in cui era stato fatto il vuoto, veniva introdotta per aspirazione la soluzione del catalizzatore e, subito dopo, il butadiene, aggiunto liquido da una bomboletta. Durante la polimerizzazione la autoclave, termostattata a 15°C, veniva mantenuta in agitazione. Si arrestava la reazione mediante introduzione in autoclave di metanolo. Il prodotto di polimerizzazione veniva coagulato e purificato mediante ripetuti trattamenti con metanolo acido per acido cloridrico; è necessario spezzettare finemente il polimero in metanolo per favorirne la completa coagulazione. Il polimero veniva infine lavato con metanolo puro ed essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente.

A seconda del rapporto  $Al/V$  il polimero ottenuto si presenta come una massa gommosa (bassi rapporti) o come un prodotto fibroso (rapporti più elevati).

## IV - Frazionamento.

Veniva effettuato su 5-10 g di polimero secco, impiegando l'apparecchiatura già descritta (14). Le estrazioni venivano effettuate in atmosfera di gas inerte e nelle operazioni di essiccamento e di pesata tra una estrazione e l'altra si cercava di evitare il più possibile il contatto del polimero con l'aria.

## V - Misure fisiche.

Si sono seguiti in genere i metodi già illustrati (15). Le temperature di fusione sono state determinate roentgenograficamente.

G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, L. FIORE

## BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, *Chimica e Industria* 40, 362 (1958).
- (2) G. NATTA, L. PORRI, A. MAZZEI, D. MORERO, *Chimica e Industria* 41, 398 (1959).
- (3) Cfr. per es., G. NATTA: Conferenza al XVI Congresso Internazionale di Chimica pura ed applicata - Parigi, luglio 1957; *Experientia Suppl.* VII, 1957.  
G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, (8), 20, 560 (1956).
- (4) G. NATTA, P. CORRADINI, *J. Polymer Sci.* 20, 251 (1956).  
G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), 23, 363 (1957).
- (5) G. SARTORI, G. COSTA, *Z. Elektrochem.* 63, 105 (1959).
- (6) D. S. BRESLOW, N. R. NEWBURG, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 81 (1959).  
J. C. W. CHIEN, *ibid.* 81, 86 (1959).
- (7) C. L. ARCUS, *J. Chem. Soc.* 1955, 2801.
- (8) G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, S. CESCA, *Angew. Chem.* 71, 205 (1959).
- (9) W. M. D. BRYANT e coll.: Comunicazione al 118° Congresso dell'American Chem. Soc., Settembre 1950.  
G. NATTA, P. CORRADINI, M. CESARI, *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), 22, 11 (1957).
- (10) A. V. GROSSE, J. H. MAVITY, *J. Org. Chem.* 5, 106 (1940).

## Polymérisations stéréospécifiques des dioléfines conjuguées

### Note IV - Préparation du polybutadiène 1,2 syndiotactique

En employant le système catalytique aluminium triéthylvanadium triacétylacétoné, on a obtenu à partir du butadiène, des polymères cristallins qui ont un enchaînement 1,2 (> 90%) et une structure syndiotactique. Les produits bruts de polymérisation obtenus par ce système contiennent, en plus des polymères cristallins, des polymères amorphes aux rayons X à température ambiante qui, eux aussi, ont un enchaînement en prévalence 1,2 (70-80%). En variant le rapport Al/V on peut obtenir des produits constitués en prévalence par des polymères amorphes ( $Al/V < 5$ ) ou des produits constitués en prévalence par des polymères cristallins syndiotactiques ( $Al/V > 9$ ). Les catalyseurs vieillissent des produits plus riches en fractions cristallines que les produits obtenus avec des catalyseurs employés immédiatement après leur préparation. Les impuretés contenues dans le monomère et dans les réactifs employés, abaissent sensiblement la stéréospécificité du catalyseur. On reporte quelques données sur la cristallinité du polybutadiène syndiotactique obtenu par les catalyseurs préparés à partir du vanadium triacétylacétoné.

G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, L. FIORE

## Stereospecific Polymerizations of Conjugated Diolefins

### IV - Preparation of 1,2 syndiotactic polybutadiene

Using soluble aluminum triethylvanadium triacetylacetonate catalysts, crystalline 1,2 polybutadienes having syndiotactic structure have been obtained.

The crude polymerization product contains, besides crystalline polymers, amorphous polymers, having prevalently 1,2 enchainment (70-80%).

By varying the Al/V mole ratio products mainly constituted of amorphous fraction ( $Al/V < 5$ ) or of crystalline fraction ( $Al/V > 9$ ) may be obtained.

Aged catalysts give products richer of crystalline fraction than fresh catalysts. The impurities contained in the monomer and in the reagents lower the stereospecificity of the process. Some data on the crystallinity of the syndiotactic polybutadiene obtained with the  $AlEt_3-VAc_3$  system are reported.

G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, L. FIORE

## Stereospezifische Polymerisationen konjugierter Diolefine

### Mitteilung IV - Darstellung des syndiotaktischen Poly-1,2-butadiens

Mit Hilfe des katalytischen Systems Aluminiumtriäthylvanadiumtriacetylacetonat sind aus Butadien kristalline Polymere mit 1,2-Verkettung (> 90%) und syndiotaktischer Struktur erhalten worden. Die mittels dieses Systems erhaltenen rohen Polymerisationsprodukte enthalten, ausser den kristallinen, auch Polymere die bei Zimmertemperatur amorph sind und ebenfalls vorwiegend 1,2-Verkettung (70-80%) besitzen. Durch Variieren des Al/V-Verhältnisses kann man Produkte erhalten, die hauptsächlich amorphe Polymere enthalten ( $Al/V < 5$ ) oder die vorwiegend aus kristallinen isotaktischen Produkten bestehen ( $Al/V > 9$ ). Gealterte Katalysatoren liefern Produkte, die reicher an kristallinen Fraktionen sind als die mit frischen Katalysatoren erhaltenen. Die im Monomeren und in den angewandten Reagentien enthaltenen Verunreinigungen erniedrigen die Stereospezifität des Prozesses erheblich. Einige Daten über die Kristallinität des mit Hilfe obiger Katalysatoren hergestellten syndiotaktischen Polybutadiens werden angegeben.

G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, L. FIORE