

339
215

~~882~~

G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, A. PALVARINI

Polimerizzazioni stereospecifiche di diolefine coniugate

Nota V - Preparazione e proprietà del polibutadiene 1,2 isotattico

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO XLI - DICEMBRE 1959 - Pag. 1163

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

G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, A. PALVARINI

Polimerizzazioni stereospecifiche di diolefine coniugate

Nota V - Preparazione e proprietà del polibutadiene 1,2 isotattico

Viene riferito sulla polimerizzazione del butadiene mediante catalizzatori ottenuti da alluminio trietile e vari composti del cromo (cromo triacetilacetato, cromo esaisociantrile, cromo carbonile e suoi derivati). Tali catalizzatori, agenti in ambiente apparentemente omogeneo, permettono di ottenere, a seconda del rapporto Al/Cr e della durata della reazione tra composto di Al e composto di Cr, prodotti di polimerizzazione contenenti come frazione cristallina polibutadiene a struttura sindiotattica, od a struttura isotattica, o miscele di polibutadieni a struttura iso e sindiotattica rispettivamente. Oltre alla frazione cristallina i prodotti greggi contengono una frazione amorfa, prevalentemente a basso peso molecolare, avente anch'essa concatenamento 1,2.*

Il polibutadiene isotattico ottenuto con i catalizzatori qui esaminati presenta un tenore in unità 1,2 del 99% circa ed un valore della cristallinità intorno al 45%.

Introduzione.

Nella precedente Nota di questa serie (1) sono stati indicati alcuni sistemi catalitici che consentono di ottenere dal butadiene due differenti polimeri cristallini a concatenamento 1,2, aventi struttura rispettivamente iso e sindiotattica. In tale Nota è stata presa in esame la polimerizzazione mediante il sistema $Al(C_2H_5)_3-VA_3$ (*); è stato messo in evidenza come con questo sistema catalitico, per quanto si varino le condizioni di preparazione del catalizzatore (rapporto Al/V, durata e temperatura della reazione tra $Al(C_2H_5)_3$ e VA_3) si ottengano sempre prodotti contenenti come frazione cristallina polimero a struttura sindiotattica.

Desideriamo ora riferire sulla polimerizzazione del butadiene mediante quei sistemi catalitici che ci hanno consentito di ottenere il polibutadiene 1,2 isotattico. Esamineremo in particolare i sistemi ottenuti per reazione tra $Al(C_2H_5)_3$ e vari composti del cromo, come cromo triacetilacetato (CrA_3), cromo esaisociantrile [$Cr(CNR)_6$], cromo esacarbonile o suoi derivati. Tali sistemi mostrano un comportamento sostanzialmente diverso da quello del sistema $Al(C_2H_5)_3-VA_3$, perchè permettono di ottenere, variando le condizioni della reazione tra $Al(C_2H_5)_3$ e composto di cromo (in particolare il rapporto Al/Cr e la durata della reazione), prodotti di polimerizzazione contenenti come frazione cristallina polibutadiene a struttura sindiotattica oppure polibutadiene a struttura isotattica o miscele di macromolecole che presentano cristallinità corrispondente ad entrambi i tipi di struttura.

(*) Vanadio triacetilacetato.

L'impiego di questi catalizzatori ci aveva permesso di ottenere per la prima volta allo stato puro e quindi di riconoscere e caratterizzare il polibutadiene 1,2 isotattico (3).

All'esame con i raggi X dei polibutadieni ottenuti con altri sistemi, per es. con i sistemi $Al(C_2H_5)_3$ -acetil-acetonati od alcoolati di titanio o molibdeno, è stato talvolta riscontrato, oltre alla cristallinità dovuta a struttura sindiotattica, anche cristallinità dovuta a struttura isotattica; quest'ultima però, almeno nelle condizioni finora sperimentate, è risultata generalmente presente in quantità troppo piccola perchè i polimeri greggi si potessero prestare alla separazione ed allo studio del polibutadiene isotattico.

La presenza di polimero isotattico, sia pure in piccole quantità e mescolato col polimero sindiotattico,

Riferiremo in questa Nota su alcuni aspetti generali della polimerizzazione del butadiene con i sistemi $Al(C_2H_5)_3$ -composti di cromo sopra citati ed esamineremo inoltre alcune proprietà del polibutadiene isotattico non ancora descritte in precedenti nostri lavori.

Prodotti di polimerizzazione e loro frazionamento.

I prodotti ottenuti con i catalizzatori solubili in idrocarburi, preparati da alluminio trialchil-composti del cromo, sono risultati sempre costituiti da una miscela di polimeri amorfi a concatenamento 1,2 e di polimeri cristallini. I polimeri amorfi, che costituiscono in generale la frazione prevalente del prodotto di polimerizzazione, sono costituiti in larga per-

TABELLA 1

Polimerizzazione del butadiene col sistema $Al(C_2H_5)_3-Cr(CNC_6H_5)_3$.

Solvente (benzolo) 80 cm³; monomero 30 g; temp. polimerizzazione 15 °C; durata polimerizzazione 16 ore.

Prova no	$Cr(CNC_6H_5)_3$ moli 10 ⁻³	Al/Cr rapp. molare	Invecchia- mento catalizzatore minuti	Polimero ottenuto g	Frazionamento			
					estratto acetone % (1)	estratto etereo % (2)	residuo (3)	
							%	R X
1	1,49	2	2 ÷ 3	0,3				sindio
2	2,48	3	2 ÷ 3	14,1	27	50	23	sindio (> 50%) e iso
3	1,49	5	2 ÷ 3	14,5	73	13	14	sindio (> 50%) e iso
4	1,49	5	240	10,2	53,5	23	23,5	iso (tracce di sindio)
5	1,49	5	240	9,7	43	24,5	32,5	iso
6	1,49	5	480	9,9	31	22,5	46,5	iso
7	0,745	7,5	2 ÷ 3	6,4	43,1	41,5	15,4	sindio (> 50%) e iso
8	0,745	7,5	120	5,15	36,5	38,5	25	iso
9	0,745	7,5	240	5,3	34,2	38,8	27	iso
10	0,745	7,5	480	5,1	30	33	34	iso
11	0,745	10	2 ÷ 3	6,8	44	44	12	iso e sindio in quan- tità equivalente
12	0,745	10	120	6,3	36,1	43	20,9	iso; tracce di sindio
13	0,745	10	240	6,3	33,7	38,1	28,2	iso
14	0,745	10	480	6,3	32	37,5	30,5	iso
15	0,745	10	1440	5,9	31,5	34,5	34	iso
16	0,745	10	2880	6,1	29,4	29,1	41,5	iso
17	0,745	15	2 ÷ 3	7,2	49	37,5	13,5	iso (> 50%) e sindio
18	0,745	15	120	6,6	40	36	24	iso
19	0,745	15	240	6,8	34,4	31,6	34	iso

(1) Oleoso. Analisi IR: 1,4 *trans* 20-25%; 1,4 *cis* 0-5%; 1,2 70-80%.

(2) Amorfo ai raggi X. Analisi IR: 1,4 *trans* 5-8%; 1,4 *cis* 20-25%; 1,2 70-78%. $[\eta]$ in toluolo a 30 °C: 2,5-3 100 cm³/g.

(3) Il 30-45% del residuo all'etere è estraibile con benzolo all'ebollizione. Analisi IR: a) per i residui prevalentemente sindiotattici: 1,2 93-95%; 1,4 *cis* 4-5%; 1,4 *trans* 0-2%; b) per i residui prevalentemente isotattici: 1,2 97-100%; 1,4 *cis* 0-3%; 1,4 *trans* tracce.

nei prodotti ottenuti con catalizzatori a base di titanio o molibdeno o di altri metalli di transizione, dimostra che la possibilità di ottenere catalizzatori a stereospecificità isotattica non è limitata ai soli composti del cromo. I catalizzatori $Al(C_2H_5)_3$ -composti di cromo, tuttavia, permettono, a differenza di altri sistemi esaminati, di ottenere con relativa facilità prodotti la cui frazione cristallina è costituita soltanto da polibutadiene avente struttura isotattica, esente da cristallinità di tipo sindiotattico. In questo fatto risiede l'interesse di questi catalizzatori, senza il cui impiego sarebbe stato molto laborioso il riconoscimento del polibutadiene isotattico e la sua separazione in uno stato sufficientemente puro per una completa caratterizzazione.

centuale da macromolecole a basso peso molecolare, di consistenza oleosa.

Il frazionamento dei prodotti greggi di polimerizzazione è stato effettuato mediante estrazione con solventi all'ebollizione, usando successivamente acetone (che estrae i prodotti amorfi a basso peso molecolare, oleosi) ed etere dietilico (che estrae tutti i polimeri amorfi, anche se a peso molecolare elevato, ed eventuali prodotti a bassa cristallinità). Nell'estratto etereo è stata talvolta notata la presenza di polibutadiene sindiotattico a bassa cristallinità, ma non è stata mai notata presenza di cristallinità di tipo isotattico.

Il residuo all'estrazione eterea presenta, a seconda delle condizioni di preparazione del catalizzatore, cristallinità di tipo solo sindiotattico o isotattico o

di entrambi i tipi. Estraendo il residuo all'etere con benzolo solo una parte dei polimeri cristallini risulta estraibile. Nei casi in cui il residuo all'etere è costituito da miscela di polimeri iso e sindiotattici, la estrazione benzenica o con altro solvente non permette di solito di separare completamente l'uno dall'altro i due tipi di polimero; anche altri metodi di frazionamento hanno mostrato scarsa efficacia in questa separazione, complicata anche dalla bassa solubilità dei due polimeri.

Una stima orientativa della composizione delle miscele di polibutadiene iso e sindiotattico può essere effettuata attraverso l'esame dello spettro ai raggi X, confrontando l'intensità delle interferenze dovute a cristallinità iso e sindiotattica rispettivamente, o mediante l'esame dello spettro IR, confrontando l'intensità delle bande di cristallinità dovute ai due tipi di polimero.

usati per la preparazione del catalizzatore, poco solubili od insolubili nei solventi idrocarburi alifatici.

I catalizzatori sono stati preparati a temperatura ambiente (15-20 °C), di solito per introduzione di AlR_3 nella soluzione del composto di cromo; dopo un tempo variabile dall'introduzione dell' AlR_3 («invecchiamento» del catalizzatore) veniva aggiunto il monomero. Le polimerizzazioni sono state effettuate a 14-15 °C. Dettagli sulla tecnica usata nelle singole operazioni sono descritti nella parte sperimentale.

Sono stati sperimentati numerosi catalizzatori, ottenuti da diversi composti del cromo. Riferiamo dapprima sulle polimerizzazioni effettuate con il sistema alluminio trietile - cromofenilisonitrile [$Cr(CNC_6H_5)_3$], con cui è stato condotto uno studio più sistematico. Nella tabella 1 sono riportati alcuni risultati ottenuti con tale sistema, che mettono in evidenza l'influenza del rapporto Al/Cr e della durata della reazione

TABELLA 2

Polimerizzazione del butadiene col sistema $Al(C_2H_5)_3-CrA_3$.
Solvente (benzolo) 80 cm³; CrA_3 0,5 g; monomero 30 g;
temp. di polimerizzazione 15 °C; durata polimerizzazione 16 ore.

Al/Cr rapporto molare	Invecchia- mento catalizzatore minuti	Polimero ottenuto g	Frazionamento			
			estratto acetone % (1)	estratto etereo % (2)	residuo (3)	
					%	R X
2	2+3	0,2	—	—	—	sindio
2,5	2+3	0,3	—	—	—	sindio
3	2+3	6	58	27	15	sindio
3	120	5,7	56	17	27	sindio e iso (equiv.)
3	240	4	55	15	30	iso (> 50%) e sindio
3	360	3	55	15	30	iso (> 50%) e sindio
5	2+3	10,3	89	2	9	iso (> 50%) e sindio
5	240	4,1	65	11,5	23,5	iso e sindio (equiv.)
7	2+3	13,2	82	8	10	iso (> 50%) e sindio
7	240	5,6	71,5	15	13,5	iso (> 50%) e sindio
8	240	8,5	84,2	7,4	8,4	iso (> 50%) e sindio
10	2+3	12,74	97	0,5	2,5	iso
10	120	9,85	97	1	2	iso

(1) Oleoso. Analisi IR: 1,2 82-86%; 1,4 *trans* 12-16%; 1,4 *cis* 2-3%.

(2) Parzialmente cristallino, di tipo sindiotattico, ai raggi X; cristallinità 5-10%. Analisi IR: 1,2 89-90%; 1,4 *trans* 9-10%; 1,4 *cis* 1%. $[\eta]$ in toluolo a 30 °C \sim 2 100 cm³/g.

(3) Il 40% circa del residuo all'etere è estraibile con benzolo all'ebollizione. Per l'analisi IR cfr. tabella 1.

Come è stato già indicato nella precedente Nota (1), i polibutadieni cristallini a concatenamento 1,2 reticolano facilmente a temperatura elevata e ciò impedisce di estendere il processo di frazionamento all'impiego di solventi ad alta temperatura di ebollizione. Tuttavia le estrazioni con acetone e con etere, dato il punto di ebollizione non elevato di questi solventi, hanno dato risultati riproducibili e, operando su prodotti ottenuti a temperatura inferiore a 20 °C (e quindi contenenti quantità limitate di geli insolubili), hanno consentito una separazione praticamente completa della frazione amorfa dalla frazione cristallina iso e sindiotattica. Risultati poco riproducibili si sono ottenuti invece nelle estrazioni con benzolo o con altri solventi alto bollenti.

Risultati delle polimerizzazioni.

Le polimerizzazioni sono state di solito effettuate in benzolo o toluolo, essendo i composti di cromo

tra $Al(C_2H_5)_3$ e $Cr(CNC_6H_5)_3$ sulla attività e stereospecificità dei catalizzatori.

Esaminiamo dapprima il comportamento dei catalizzatori non invecchiati (*) (Tabella 1, prove 1, 2, 3, 7, 11, 17). A basso rapporto Al/Cr (< 6 circa) essi danno prodotti contenenti come frazione cristallina polibutadiene prevalentemente sindiotattico; aumentando il rapporto Al/Cr aumenta nella frazione cristallina la percentuale di polimero iso, finché a rapporti elevati (\sim 15) il polimero isotattico è nettamente prevalente, risultando il polimero sindio presente solo in tracce all'esame con i raggi X. Si osserva quindi una variazione graduale della stereospecificità, da sindio a isotattica, al variare del rapporto Al/Cr .

(*) Chiamiamo « non invecchiati » i catalizzatori impiegati subito dopo la loro preparazione; ad essi corrisponde in realtà un tempo di invecchiamento di 2-3' (come è riportato nelle tab. 1-4), poiché tale era il tempo necessario, nelle nostre prove, per trasferire la soluzione del catalizzatore dal pallone in cui veniva preparata in autoclave e poi introdurre il butadiene.

Solo a rapporti Al/Cr molto bassi, circa 2, è possibile ottenere con questi catalizzatori un polimero avente solo cristallinità di tipo sindiotattico; a questi rapporti tuttavia la resa in polimero è estremamente bassa. A rapporto Al/Cr poco più alto, circa 3, già comincia a comparire nella frazione cristallina polibutadiene a struttura isotattica, per quanto quello sindio sia largamente prevalente. Il sistema $Al(C_2H_5)_3-Cr(CNC_6H_5)_6$ (ed in genere tutti i sistemi ottenuti da composti del cromo, come vedremo) non appare quindi molto adatto per l'ottenimento di polibutadiene di tipo sindiotattico.

L'invecchiamento del catalizzatore ha un duplice effetto. In primo luogo esso porta ad un aumento della percentuale di frazione cristallina nel prodotto di

polimero isotattico; catalizzatori invecchiati per 8 ore danno polibutadiene isotattico praticamente puro. I catalizzatori ottenuti ad elevato rapporto Al/Cr , che anche impiegati subito dopo la loro preparazione danno polimero prevalentemente isotattico, contenente ancora però piccole quantità di polimero sindio, dopo invecchiamento danno prodotti in cui è completamente scomparsa, anche all'esame IR, ogni traccia di polimero sindio. Proprio con catalizzatori preparati ad alto rapporto Al/Cr ed invecchiati è possibile ottenere polibutadiene isotattico ad alta purezza.

Un comportamento sostanzialmente analogo a quello del sistema $AlR_3-Cr(CNC_6H_5)_6$ presentano tutti gli altri sistemi omogenei ottenuti da composti del cromo che noi abbiamo sperimentato. Nella tabella 2

TABELLA 3

Polimerizzazione del butadiene con catalizzatori ottenuti da $Al(C_2H_5)_3$ e $Cr(CO)_6$ o suoi derivati.
Temperatura di polimerizzazione 15°C.

Composto di cromo moli 10^{-3}	Al/Cr rapp. molare	Invecchiamento minuti	Monomero g	Solvente cm ³	Durata polimerizzazione ore	Polimero ottenuto g	Frazionamento			
							estratto acetonico % (1)	estratto etereo % (2)	Residuo (3)	
									%	R X
$Cr(CO)_6$ 4,1	7	2+3	70	eptano 110	17	13,4	70,5	11,5	18	iso
$Cr(CO)_3(NH_3)_3$ 4,7	14	2+3	30	eptano 100	18	2	70	13	17	iso
$Cr(CO)_5py$ 1,84	3	2+3	30	benzolo 80	16	5,4	49	20	31	iso e sindio equiv.
$Cr(CO)_3py$ 1,84	5	2+3	30	benzolo 80	16	5,75	79	6	15	iso
$Cr(CO)_5py$ 1,84	10	2+3	30	benzolo 80	16	7,8	86	2,5	11,5	iso
$Cr(CO)_3py$ 1,84	10	120	30	benzolo 80	16	6,7	87	2,5	10,5	iso
$Cr(CO)_4py_2$ 5,0	6	2+3	70	eptano 120	22	10,35	52	6	42	iso e sindio equiv.
$Cr(CO)_4py_2$ 2,4	8	2+3	50	eptano 80	5	6	62	9	29	iso
$Cr(CO)_3py_3$ 3,6	3,5	2+3	20	eptano 100	2	4	50	5	45	sindio (> 50%) + iso
$Cr(CO)_3py_3$ 5,3	10	2+3	30	eptano 70	6	7	50	8	42	iso
$Cr(CO)_3py_3$ 4,0	12	2+3	50	eptano 150	180	3,45	70	12	18	iso

(1) Oleoso. Analisi IR: 1,4 *trans* 20%; 1,4 *cis* 0-2%; 1,2 78-80%.

(2) Amorfo ai raggi X. Analisi IR: cfr. tabella 1.

(3) Circa il 30% estraibile con benzolo all'ebollizione. Analisi IR: cfr. tabella 1.

polimerizzazione. Infatti mentre con catalizzatori non invecchiati si sono ottenuti prodotti contenenti non più del 15% di polibutadiene cristallino, con catalizzatori invecchiati per alcune ore tale percentuale sale al 37-38%. L'invecchiamento del catalizzatore provoca inoltre una variazione di stereospecificità. Si osservino, per es., i risultati ottenuti a rapporto Al/Cr 5. A questo rapporto i catalizzatori non invecchiati danno polimero prevalentemente di tipo sindio, contenente solo piccole quantità di polimero iso. Catalizzatori invecchiati per 2 ore danno prodotti in cui appare netta ai raggi X, nella frazione cristallina, la presenza di polibutadiene iso, che risulta ora prevalente sullo stereoisomero sindio. Aumentando ancora l'invecchiamento aumenta la percentuale di

sono riportati alcuni risultati di polimerizzazioni effettuate col sistema $Al(C_2H_5)_3-CrA_3$. Anche con questo sistema i catalizzatori non invecchiati danno prodotti la cui frazione cristallina è prevalentemente sindiotattica a bassi rapporti Al/Cr , prevalentemente isotattica ad alti rapporti; inoltre anche in questo caso l'invecchiamento provoca la trasformazione completa dei catalizzatori a stereospecificità sindiotattica in catalizzatori a stereospecificità isotattica.

Altri catalizzatori che abbiamo sperimentato sono quelli ottenuti da cromo esacarbonile o suoi derivati. Il $Cr(CO)_6$ reagisce in maniera estremamente lenta, a temperatura ambiente, con gli alluminio trialchili ed è necessario perciò effettuare la preparazione del catalizzatore a temperatura più elevata (50-60°C); la

TABELLA 4

Polimerizzazioni con catalizzatori preparati in presenza di monomero.
Durata polimerizzazione 16 ore.

Composto di cromo molli 10 ⁻³	Al/Cr rapp. mol.	Monomero g	Solvente benzolo cm ³	Polimero g	Frazionamento				
					estratto acetone % (1)	estratto etero % (2)	Residuo (3)		
							%	I R	R X
CrA ₃ 1,43	5	80	100	21	74	16	10	vin. 88% cis 2% trans 10%	sindio
CrA ₃ 1,43	10	80	100	46	71,5	19,5	9	vin. 92% cis — trans 8%	sindio
CrA ₃ 1,43	20	80	100	12,5	95	3,5	1,5	vin. 99% cis — trans 1%	iso; tracce di sindio
Cr(CNPh) ₆ 0,75	15	30	80	7,5	—	98 (4)	2	vin. 96% cis 1% trans 3%	iso e sindio (equiv.)

(1) Oli. Analisi media IR: 1,2 80%; 1,4 *trans* 15%; 1,4 5%.

(2) Analisi media IR: 1,2 7%; 1,4 *trans* 18%; 1,4 *cis* 5%; $[\eta]$ in toluolo a 30 °C 0,3-0,4 100 cm³/g.

(3) $[\eta]$ in toluolo a 30 °C: 0,4-0,6 100 cm³/g (determinato sulla frazione solubile).

(4) Non è stata effettuata l'estrazione con acetone.

riproducibilità dei risultati però, in queste condizioni, è piuttosto scarsa e le rese in polimero piuttosto basse. Per questa ragione sono stati preferiti al Cr(CO)₆ alcuni suoi derivati in cui uno o più gruppi CO sono sostituiti da piridina (*py*), ammoniacca, od altre

TABELLA 5

Alcune proprietà fisiche dei polibutadieni cristallini 1,2.

	Densità	Periodo di identità A	Temp. di fusione °C
Sindiotattico	0,96	5,14	156
Isotattico	0,96	6,5	126 (*)

(*) In una nota preliminare (7) era stato riportato 120 °C come temperatura di fusione del polibutadiene isotattico; si è successivamente ottenuto un prodotto più puro che fonde a 126 °C, come il polibutene isotattico.

basi, come per es. Cr(CO)₃(NH₃)₃, Cr(CO)₃py₃, Cr(CO)₄py₂, Cr(CO)₅py. Questi composti reagiscono prontamente con AlR₃ a temperatura ambiente. Eccetto il Cr(CO)₃py, essi sono poco solubili od insolubili in solventi aromatici tuttavia per reazione con AlR₃ essi danno prodotti solubili. Dai risultati delle polimerizzazioni effettuate con questi catalizzatori (tabella 3) appare che anche questi sistemi presentano la caratteristica di potere fornire prodotti contenenti, come frazione cristallina, polibutadiene sindio od isotattico a seconda del rapporto Al/Cr e della durata dell'invecchiamento del catalizzatore.

I vari sistemi precedentemente esaminati, pur presentando una fondamentale analogia di comportamento, mostrano tuttavia sensibili differenze tra di loro; per es., le rese in polimero, a parità di condizioni,

sono diverse da sistema a sistema e diversa è anche la percentuale di frazione cristallina nei vari prodotti di polimerizzazione. L'invecchiamento in alcuni catalizzatori provoca un abbassamento pronunciato dell'attività, in altri meno; così pure la variazione di stereospecificità con l'invecchiamento è più o meno rapida nei diversi sistemi. Questi fatti indicano che i vari sistemi catalitici, ottenuti dai diversi composti del cromo, non sono identici tra di loro.

In alcune prove è stato variato il modo di preparazione del catalizzatore, che invece di essere preparato prima dell'aggiunta del monomero, è stato ottenuto in presenza di quest'ultimo, per aggiunta di una soluzione del composto di cromo ad una soluzione dell'Al(C₂H₅)₃ in butadiene (tabella 4). In queste condizioni (che corrispondono ad un tempo di invecchiamento zero del catalizzatore) si ottengono prodotti prevalentemente amorfi (> 90% di frazione estraibile con etere) ed in genere a peso molecolare più basso di quelli ottenuti con catalizzatori preparati col precedente metodo; la frazione cristallina mostra ancora la stessa variazione di composizione da sindio ad isotattica al variare del rapporto Al/Cr, come precedentemente osservato, ma in un intervallo di rapporti molto più ampio. Si osservino, per es., i risultati ottenuti col sistema Al(C₂H₅)₃CrA₃; preparando il catalizzatore come prima descritto, cioè in assenza di monomero, esso fornisce, a rapporto Al/Cr 5, un prodotto contenente quantità equivalenti di polimero iso e sindio, a rapporto Al/Cr 10 polimero iso puro, sia pure con rese molto basse. Preparando il catalizzatore in presenza di monomero lo stesso sistema fornisce, sia a rapporto 5 che a rapporto 10, polimero sindiotattico puro, esente da polimero isotattico; solo a rapporto Al/Cr 20 circa si ottiene polimero isotattico.

E' da notare che mentre preparando il catalizzatore come prima riferito, cioè in assenza di monomero,

i sistemi AlR_3 -composti di cromo forniscono, anche a bassi rapporti e senza invecchiamento, polimero sindio di solito impuro per polimero iso, preparando il catalizzatore in presenza di butadiene è possibile ottenere, entro intervalli di rapporti che variano a seconda del composto di cromo usato, polibutadiene avente esclusivamente cristallinità di tipo sindio.

I risultati riportati nelle tabelle 1-4, sono stati ottenuti usando butadiene purissimo, ottenuto per decomposizione del solfene cristallizzato. Usando monomero meno puro si ottengono in genere prodotti contenenti percentuali più basse di frazione cristallina. Un effetto analogo delle impurezze sulla stereospecificità del processo catalitico è già stato notato nel caso della polimerizzazione del butadiene col sistema $Al(C_2H_5)_3-VA_3$ (4).

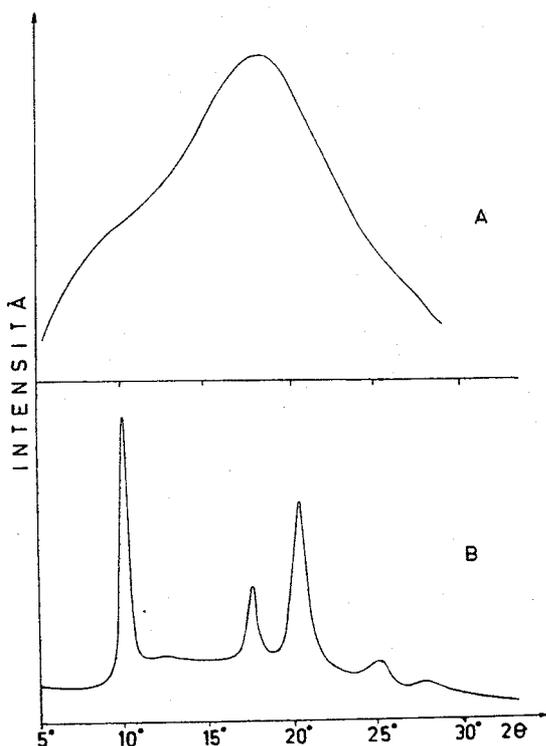


Fig. 1 - Registrazione con contatore GEIGER dello spettro ai raggi X ($CuK\alpha$) di un polibutadiene 1,2 ottenuto col sistema $Al(C_2H_5)_3-Cr(CNC_6H_5)_6$ (Al/Cr 10; 4 ore di invecchiamento).
A) Estratto etero.
B) Estratto benzenico, a struttura isotattica.

Discussione dei risultati.

Il comportamento dei sistemi catalitici qui esaminati indica che la reazione tra AlR_3 e composti di cromo procede attraverso successivi stadi ai quali corrispondono complessi catalitici aventi differente stereospecificità nella polimerizzazione del butadiene; si formerebbe dapprima un catalizzatore stereospecifico per la sintesi di polibutadiene sindiotattico, il quale poi, col progredire della reazione con AlR_3 , si trasformerebbe in un nuovo catalizzatore stereospecifico per la sintesi di polibutadiene isotattico. Ciò rende conto dell'effetto dell'invecchiamento e anche dell'effetto dell'aumento del rapporto Al/Cr ; a rapporti elevati infatti la reazione è più veloce che a bassi rapporti e arriva quindi, anche dopo 2-3 minuti (tale è il tempo minimo di solito intercorrente nelle nostre prove tra preparazione del catalizzatore e introduzio-

ne del monomero) ad uno stadio avanzato che corrisponde alla formazione di un catalizzatore per isotattico.

Il fatto che anche con catalizzatori non invecchiati e ottenuti a bassi rapporti Al/Cr si abbiano di solito prodotti contenenti piccole quantità di polimero isotattico, mostra che la trasformazione da catalizzatore a stereospecificità sindiotattica a catalizzatore a stereospecificità isotattica avviene facilmente, a temperatura ambiente. La velocità di questa trasformazione dipende, oltre che dal rapporto Al/Cr e dalla temperatura, anche dal particolare composto di cromo usato. Per es. il sistema $Al(C_2H_5)_3-Cr(CO)_2py$, rapporto Al/Cr 5, senza invecchiamento (tabella 3), dà polimero iso puro; altri sistemi esaminati (tabelle 1, 2) danno, nelle stesse condizioni, miscele di polimero iso e sindio, in rapporti variabili a seconda del composto di cromo usato.

Poiché con catalizzatori non invecchiati, ottenuti a bassi rapporti Al/Cr , si ottiene, anche in polimerizzazioni di 15-16 ore, polimero prevalentemente sindio si deve ammettere che la reazione tra $Al(C_2H_5)_3$ e composto del cromo si arresta, od almeno proceda in maniera molto lenta non appena il monomero viene introdotto nella soluzione del catalizzatore. Verosimilmente il butadiene si complessa con tali catalizzatori impedendone la trasformazione che ha luogo in assenza di monomero.

L'aspetto più interessante dei catalizzatori qui esaminati è la differenza di comportamento che essi presentano rispetto al sistema $Al(C_2H_5)_3-VA_3$ esaminato nella precedente Nota (4). Quest'ultimo sistema anche a rapporto Al/V 80 e dopo invecchiamento del catalizzatore di diverse ore ha sempre dato polibutadiene a struttura sindiotattica, il quale sia all'esame con i raggi X che nell'infrarosso è risultato esente da polibutadiene a struttura isotattica.

E' stato però osservato che anche con catalizzatori ottenuti da VA_3 , quando si impieghi come metallo alchile, non $Al(C_2H_5)_3$, ma $Al(C_2H_5)_2H$ oppure $Al(C_2H_5)_2$ contenente $Al(C_2H_5)_2H$ si ottengono prodotti nella cui frazione cristallina è presente polibutadiene isotattico. Questo conferma quanto detto all'inizio di questa Nota, che cioè la capacità di dare catalizzatori stereospecifici per la sintesi di polibutadiene isotattico non è caratteristica dei soli composti del cromo.

Allo stato attuale delle nostre conoscenze non abbiamo elementi sicuri per stabilire quale sia la natura dei catalizzatori presentanti stereospecificità di tipo sindio e isotattico, e quale sia la causa del loro diverso comportamento. Qualcosa potrà essere chiarito dallo studio delle reazioni tra $Al(C_2H_5)_3$ e i vari composti del cromo; per ora è noto solo uno studio sulla reazione tra AlR_3 e CrA_3 (5), dal quale tuttavia non sono emersi elementi atti a chiarire i risultati sperimentali esposti in questa Nota.

Sembra da escludere che la variazione di stereospecificità osservata nei sistemi AlR_3 -composti di cromo sia attribuibile ad una variazione di solubilità dei catalizzatori, al passaggio cioè del sistema da omogeneo ad eterogeneo; sia i catalizzatori che danno polimero sindio come quelli che danno polimero iso sembrano infatti omogenei, almeno ad un primo esame. D'altra parte, tutta l'esperienza finora acquisita sulla polimerizzazione stereospecifica del butadiene porta ad escludere una influenza determinante dello stato fisico dei catalizzatori sulla loro stereospecificità.

E' più probabile che la differente stereospecificità, sindio od isotattica, sia unicamente connessa con una differente struttura geometrica dei complessi catalitici, la quale consentirebbe di coordinare le successive unità monomeriche, in un caso secondo due configurazioni enantiomorfe, nell'altro secondo una unica configurazione.

Caratteristiche fisiche dei polimeri.

Alcune caratteristiche fisiche del polibutadiene 1,2 isotattico sono riportate nella tabella 5, insieme con quelle del polibutadiene sindiotattico.

Dallo spettro IR di campioni di polibutadiene isotattico completamente purificati dalla parte amorfa abbiamo calcolato per tale polimero un tenore in unità 1,2 del 99-100%. Il polibutadiene sindiotattico ottenuto con i sistemi AlR_3 -composti di cromo è risultato invece, nei campioni più puri da noi esaminati, a titolo in unità 1,2 non superiore al 96% circa. Anche il polibutadiene sindiotattico ottenuto col sistema $Al(C_2H_5)_3 \cdot VA_3$, come riportato nella precedente Nota (1), non è mai risultato a titolo superiore al 96% circa. Inoltre, mentre è stato possibile isolare, sia dai prodotti ottenuti col sistema $Al(C_2H_5)_3 \cdot VA_3$ che da quelli ottenuti con i sistemi $Al(C_2H_5)_3$ -composti di cromo, polibutadiene sindiotattico a bassa cristallinità, avente titolo in unità 1,2 inferiore al 90%, non abbiamo finora riscontrato, nei prodotti di polimerizzazione, polibutadiene isotattico a bassa cristallinità, avente titolo in unità 1,2 inferiore al 99% circa.

La struttura cristallina del polibutadiene 1,2 isotattico è già stata esaminata da uno di noi in un precedente lavoro (4); riportiamo qui qualche dato sulla cristallinità di questo polimero.

Il polibutadiene isotattico fornisce ai raggi X uno spettro caratterizzato da quattro righe intense in corrispondenza a distanze reticolari di 8,76; 5,00; 4,31; 3,54 Å (fig. 1, B); la parte amorfa fornisce uno spettro caratterizzato da un largo alone, nell'intervallo angolare $2\theta = 5$, $2\theta = 30$ ($CuK\alpha$) (fig. 1, A). Una valutazione approssimata della cristallinità del polimero è stata effettuata misurando il rapporto tra l'intensità diffratta della parte cristallina e l'intensità globale diffratta dalla parte amorfa e dalla parte cristallina nell'intervallo angolare $2\theta = 5$ e $2\theta = 30$, correggendo le intensità per i soliti fattori angolari e per un fattore dipendente dal potere di diffrazione degli atomi di carbonio (5). Con tale metodo di misura, il polibutadiene isotattico presenta una cristallinità del 45% circa, che non aumenta dopo alcune ore di ricottura a 100°C circa. Questo valore si deve considerare approssimato e potrà subire delle correzioni quando sarà messo a punto un metodo più accurato per la misura della cristallinità di questi polimeri.

PARTE SPERIMENTALE

1) Prodotti.

SOLVENTI DI POLIMERIZZAZIONE.

Sono stati usati benzolo o toluolo disidratati per ebollizione a ricadere su lega sodio-potassio e mantenuti dopo distillazione sotto N_2 .

MONOMERO.

E' stato usato di solito butadiene puro ottenuto da decomposizione del solfene cristallizzato. In alcune prove, effettuate allo scopo di verificare l'effetto delle impurezze sulla polimerizzazione, è stato usato butadiene Phillips « pure grade » 99%.

ALLUMINIO TRIETILE.

E' stato ottenuto per reazione tra alluminio triisobutile (prodotto Montecatini) ed etilene (6); titolo medio del prodotto usato 92-95%.

COMPOSTI DEL CROMO.

Preparati secondo le indicazioni della letteratura (*).

2) Polimerizzazione.

APPARECCHIATURA.

Le polimerizzazioni sono state effettuate in un'autoclave oscillante da 250 cm³, del tipo già descritto (6).

MODO DI OPERARE.

Il catalizzatore veniva preparato introducendo con una siringa l' $Al(C_2H_5)_3$ nella soluzione del composto del cromo contenuta in un provettone, in ambiente di azoto. L'aggiunta di $Al(C_2H_5)_3$ provoca un annerimento della soluzione, senza formazione apparente di precipitato. Nelle prove effettuate con catalizzatori indicati come non invecchiati, la soluzione del catalizzatore, subito dopo aggiunto l' $Al(C_2H_5)_3$, veniva aspirata nell'autoclave previamente evacuata, in cui subito dopo veniva introdotto il butadiene. In tali casi di solito passavano 2-3' dall'inizio della reazione tra $Al(C_2H_5)_3$ e composto del cromo e l'introduzione del butadiene. I catalizzatori indicati come invecchiati venivano preparati mantenendo la soluzione del catalizzatore a 15-20° per il tempo desiderato prima di introdurla in autoclave. Le polimerizzazioni venivano effettuate a 14-15° e venivano arrestate mediante introduzione in autoclave di 10-15 cm³ di metanolo. Il prodotto scaricato dall'autoclave veniva purificato mediante ripetuti trattamenti con una soluzione acquosa diluita di acido cloridrico; successivamente esso veniva trattato con metanolo per coagulare il polimero, il quale veniva ancora lavato più volte con metanolo. Veniva tenuto conto solo del polimero solido, trascurando gli oligomeri solubili nel metanolo di coagulo e di lavaggio.

3) Frazionamento ed esami fisici.

I metodi sono stati già descritti nelle precedenti Note.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano, 12 ottobre 1959.

G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, A. PALVARINI

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, L. FIORE, *Chimica e Industria* 41, 526 (1959).
- (2) G. NATTA, L. PORRI, A. PALVARINI - *Brev. It.* 563507 (14 aprile 1956).
- (3) G. SARTORI, G. COSTA, *Z. Elektrochem.* 63, 105 (1959).
- (4) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), 23, 363 (1957).
- (5) W. M. D. BRYANT e coll., Comunicazione al 118° Congresso dell'Am. Chem. Soc., settembre 1950.
- (6) G. NATTA, P. CORRADINI, M. CESARI, *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8) 22, 11 (1957).
- (7) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, *Chimica e Industria*, 40, 362 (1958).
- (8) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8) 20, 560 (1956).

(*) Il $Cr(CO)_5py$ ci è stato gentilmente fornito dal prof. R. ERCOLI del nostro Istituto, che ringraziamo.

Polymérisations stéréospécifiques de dioléfines conjuguées

Note V. Préparation et propriétés du polybutadiène 1,2 isotactique

On réfère sur la polymérisation du butadiène en présence de catalyseurs obtenus à partir d'aluminium triéthyl et de différents composés du chrome (chrome triacétylacétonate, chrome exaiso-nitrile, chrome carbonyle et ses dérivés). Ces catalyseurs homogènes en apparence permettent d'obtenir, selon le rapport Al/Cr et selon la durée de la réaction entre composé de Al et composé de Cr , des produits de polymérisation contenant, comme fraction cristalline, du polybutadiène à structure syndiotactique, ou à structure isotactique, ou des mélanges de polybutadiènes à structure respectivement iso et syndiotactique. Outre la fraction cristalline, les produits bruts contiennent une fraction amorphe, en prévalence ayant un poids moléculaire bas, et ayant elle-aussi un enchaînement 1,2.

G. NATTA, L. PORRI, C. ZANINI, A. PALVARINI

Chimica Industria 41, 1163 (1959)

Stereospecific Polymerizations of Conjugated Diolefins

V - Preparation and Properties of Isotactic 1,2-Polybutadiene

This paper reports on the polymerization of butadiene using apparently homogeneous catalysts prepared from $Al(C_2H_5)_3$ and various chromium compounds. Depending on the Al/Cr mole ratio and the time of reaction between the catalyst components, polymerization products are obtained, having a crystalline fraction of either isotactic or syndiotactic structure, or a mixture of the two.

The isotactic polybutadiene obtained presents a 1,2 enchainment of about 99% and is approximately 45% crystalline.

The amorphous fraction of the polymerization product has about 75 + 80% enchainment and is of essentially low molecular weight.

G. NATTA, L. PORRI, C. ZANINI, A. PALVARINI

Chimica Industria 41, 1163 (1959)

Stereospezifische Polymerisationen von konjugierten Diolefinen

Mitteilung V - Darstellung und Eigenschaften des isotaktischen Poly-1,2-butadiens

Es wird über die Polymerisation des Butadiens mit Katalysatoren, die aus Aluminium-triäthyl und verschiedenen Chrom-Verbindungen (Chrom-triacetylacetonat, Chrom-hexaiso-nitril, Chrom-carbonyl und seine Derivate) erhalten wurden, berichtet. Diese Katalysatoren, die offenbar in homogener Phase reagieren, erlauben, je nach Al/Cr -Molverhältnis und Dauer der Reaktion zwischen Aluminium- und Chrom-Verbindung, Polymerisationsprodukte zu erhalten, die als kristalline Fraktion, Polybutadien mit syndiotaktischer oder isotaktischer Struktur oder Gemische von Polybutadienen der beiden genannten Formen enthalten. Ausser der kristallinen enthalten die Rohpolymerisate eine amorphe Polymerfraktion mit niedrigem Molekulargewichte, die ebenfalls 1,2-Verkettung besitzt.

Das mittels der hier untersuchten Katalysatoren erhaltene Polybutadien besitzt einen Gehalt von etwa 99% an 1,2-Einheiten und einen Kristallinitätsgrad von etwa 45%.

G. NATTA, L. PORRI, C. ZANINI, A. PALVARINI