

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

L16

GIULIO NATTA & ITALO PASQUON

**Meccanismo e cinetica di polimerizzazioni stereospecifiche
di olefine e diolefine**

R O M A

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

1 9 6 3

Del presente estratto sono state tirate 50+375+15 copie

Estratto dal volume
CHIMICA DELLE MACROMOLECOLE
Corso Estivo tenuto a
Varenna, Villa Monastero, 18-30 settembre 1961

Printed in Italy

S. A. Arti Grafiche Panetto & Petrelli - Spoleto - Settembre 1963

Meccanismo e cinetica di polimerizzazioni stereospecifiche di olefine e diolefine

GIULIO NATTA & ITALO PASQUON
Istituto Chimica Industriale - Politecnico di Milano

1 - Introduzione.

Gli studi fino ad ora effettuati nel campo delle polimerizzazioni stereospecifiche con catalizzatori metallorganici hanno consentito di rilevare che il meccanismo cinetico di questi processi si differenzia sensibilmente da quello dei processi di polimerizzazione più comuni.

Inoltre, da questi studi, che sono stati condotti in particolare su alfa-olefine, diolefine e monomeri vinilaromatici, si sono potute mettere in evidenza alcune caratteristiche comuni ai processi di polimerizzazione stereospecifica dei diversi tipi di monomeri. Questi risultati consentono di affermare che, anche per quanto concerne il loro meccanismo cinetico, i processi di polimerizzazione stereospecifica costituiscono una classe distinta dagli altri processi di polimerizzazione. Infine va tenuto presente che, a differenza di quanto si verifica in altri casi, nelle polimerizzazioni stereospecifiche lo studio degli aspetti puramente cinetici della reazione di polimerizzazione deve essere accompagnato dallo studio delle cause che condizionano la stereospecificità.

In questa lezione verrà presa in esame in particolare la polimerizzazione delle alfa-olefine, e verranno illustrati alcuni aspetti della cinetica della polimerizzazione stereospecifica delle diolefine a polimeri 1,4 cis.

2 - Cinetica della polimerizzazione stereospecifica delle alfa-olefine.

La polimerizzazione delle alfa-olefine a polimeri isotattici si effettua operando a bassa pressione (anche atmosferica) ed a temperature relativamente basse (per lo più $< 100^\circ$).

2.1 - Sistemi catalitici e formazione del catalizzatore.

Il primo stadio del processo complessivo di polimerizzazione è la formazione dei complessi cataliticamente attivi nella polimerizzazione. Come verrà meglio precisato qui di seguito, tali complessi, a differenza di quanto si verifica in altri processi di polimerizzazione ed in particolare in quelli radicalici, hanno un comportamento che si può ritenere realmente catalitico [1,2].

Per queste ragioni riteniamo opportuno richiamare in primo luogo alcuni aspetti concernenti i sistemi catalitici.

I sistemi catalitici maggiormente stereospecifici per la polimerizzazione delle alfa-olefine a polimeri isotattici, sono sistemi eterogenei che vengono preparati a partire da TiCl_3 violetto (in una delle sue modificazioni α , γ o δ) e da alluminio trialchile o da alluminio-dialchilmonoalogenuro, o da berillio dialchile [3,4]. La natura eterogenea di questi sistemi catalitici rende difficoltosa la loro caratterizzazione. Ciò è dovuto in particolare alla difficoltà di preparare campioni di TiCl_3 di una data modificazione cristallina, aventi una data granulometria ed esenti da titanio bivalente e tetravalente e da tracce di umidità. Per tale ragione ad alcuni dei risultati che riporteremo deve attribuirsi talvolta un significato solo qualitativo.

Si è osservato che i sistemi catalitici preparati con TiCl_3 violetto in una qualsiasi delle sue modificazioni (α , γ o δ) aventi reticolo a strati, presentano tutti la stessa stereospecificità nella polimerizzazione qualora vengano impiegati con uno stesso composto metallorganico [4, 5] - (Tab. 1, 2).

TABELLA 1 - Indici di stereospecificità (a) dei sistemi catalitici (α , γ o δ) TiCl_3 - con o senza AlCl_3 in soluzione solida - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$ - toluolo. Polimerizzazione del propilene a 70°C e $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 2000$ mmHg.

Composto metallorganico	α TiCl_3		γ TiCl_3	δ TiCl_3	
	senza AlCl_3	contenente AlCl_3 (b)	(c)	senza AlCl_3	contenente AlCl_3 (b)
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	92	91	93	93	94
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$	95	95	96	96	96
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$	96	96	98	97	97
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	84	82	80	83	81

(a) Espressi come % di polimero isotattico - non estraibile con n-eptano all'ebollizione.
 (b) Contenente 4,5 % di Al come AlCl_3 in soluzione solida.
 (c) Contenente 1 % di Al come AlCl_3 in soluzione solida.
 Cfr. bibl. [4].

Molto meno stereospecifici dei precedenti risultano invece i sistemi catalitici preparati da β - TiCl_3 (mod. bruna) [5].

Le cause di questo diverso comportamento si possono attribuire alle differenze che sussistono tra la conformazione dei reticoli cristallini dei diversi tipi di TiCl_3 [5, 6].

I reticoli dei TiCl_3 violetti sono tutti costituiti da una successione di strati ciascuno dei quali è composto da un piano di atomi di titanio contenuto a sandwich tra due piani di atomi di cloro [5, 6] (Fig. 1). Ciascuno strato può essere considerato come un polimero bidimensionale di TiCl_3 . La successione degli strati, che sono tutti uguali tra loro, può avvenire con ordinamento diverso dando luogo alle diverse modificazioni cristalline di TiCl_3 violetto (Fig. 2). Il TiCl_3 bruno (Fig. 3) non presenta invece un reticolo a strati: esso può essere considerato come un polimero lineare del TiCl_3 [5, 6].

TABELLA 2 - Indici di stereospecificità (a) di sistemi catalitici, preparati da (a, γ o δ) - $TiCl_3$ nella polimerizzazione del propilene (b).

Composto metallorganico	Indici di stereospecificità	
	temperatura di polimerizzazione 15 °C	70 °C
$Al(C_2H_5)_2I$	99-100	96-98
$Al(C_2H_5)_2Br$	97-98	94-96
$Al(C_2H_5)_2Cl$	96-98	91-94
$Al(C_2H_5)_3$	80-85	80-85
$Be(C_2H_5)_2$	94-96	93-95

(a) Espresso come % di polipropilene isotattico non estraibile con n-eptano all'ebollizione.
 (b) Prove condotte a diverse pressioni (1-10 atm) con diverse concentrazioni di reagenti ($TiCl_3$: 5-30 mmoli/l - composto metallorganico : 10-30 mmoli/l).
 Cfr. bibl. [4].

Questi risultati fanno supporre che la stereospecificità dei sistemi catalitici in esame, nella polimerizzazione delle alfa-olefine, sia strettamente connessa alla natura degli strati

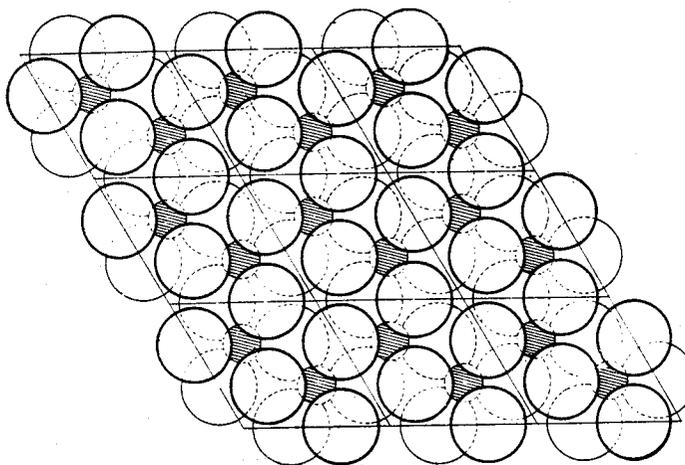


FIG. 1 - Proiezione sul piano 001 di uno strato di $TiCl_3$ (modificazione violetta, α , γ o δ).
 I cerchi di diametro maggiore rappresentano gli atomi di Cl, gli altri gli atomi di Ti.
 Cfr. G. NATTA [5].

elementari che costituiscono i $TiCl_3$ violetti [4, 5]. Si ritiene che portando a contatto il $TiCl_3$ con il composto metallorganico, quest'ultimo si adsorba in modo epitattico sulla superficie dei cristalli di $TiCl_3$ violetto in zone (ad es. sul bordo dei cristalli) ove sono ac-

cessibili atomi di titanio dando così luogo ai centri attivi per la polimerizzazione [4, 5, 7] (Fig. 4-5).

È stato dimostrato che questi centri contengono legami metallo-carbonio sui quali si inseriscono le unità monomeriche [2, 8, 9]. Si possono rappresentare nel modo se-

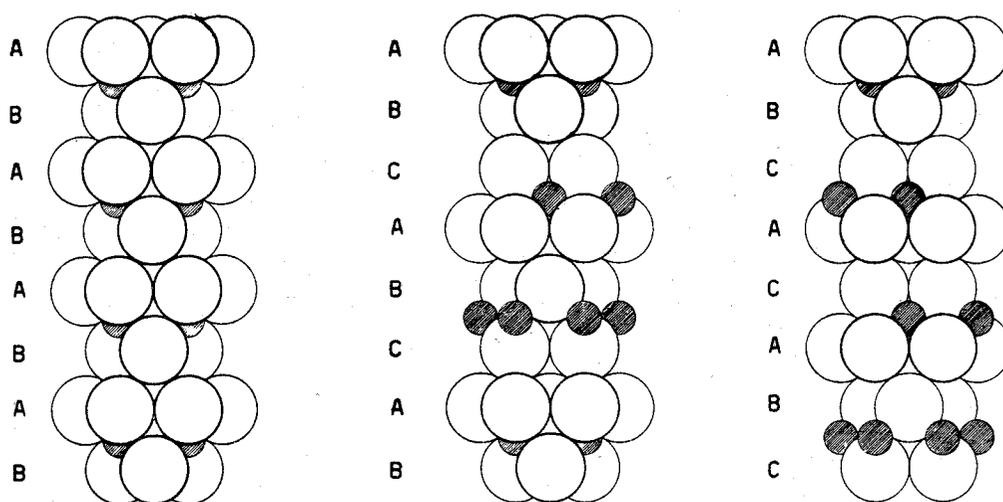


FIG. 2 - Modo di impacchettamento degli strati della Fig. 1 nei diversi tipi di TiCl_3 violetto (da sinistra verso destra: α - TiCl_3 , γ - TiCl_3 , δ - TiCl_3).
Cfr. G. NATTA [5].

guente $[\text{Cat}]^{\delta(+)} \text{R}^{\delta(-)}$, ove R è un gruppo alchilico legato ad un metallo del complesso indicato [Cat]. Il legame metallo-carbonio è polarizzato in modo che sull'atomo di carbonio sia localizzata una carica negativa parziale.

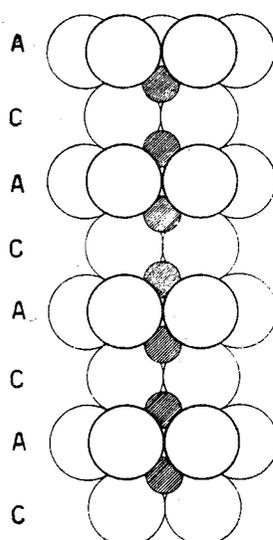


FIG. 3 - Modello della successione degli atomi di Ti e di Cl lungo l'asse c, nel β - TiCl_3 .
Cfr. G. NATTA [5].

Sulla natura del complesso catalitico si possono fare, allo stato attuale delle ricerche, soltanto ipotesi.

Si tratta verosimilmente di un complesso bimetallico contenente alluminio (o berillio) e titanio, innestato sul reticolo del TiCl_3 . Queste ipotesi sono in accordo con i ri-

sultati ottenuti nello studio della conformazione di alcuni composti metallorganici bi-metallici cristallizzabili, nei quali i metalli sono tra loro uniti da legami a ponte costituiti ad esempio da atomi di alogeno [5, 10], (Fig. 6), e con il comportamento di alcuni composti metallorganici nella reazione di formazione del catalizzatore.

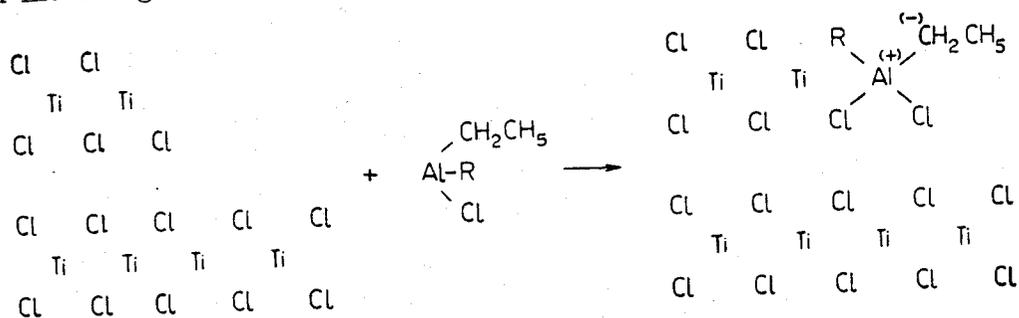


FIG. 4 - Schema dell'adsorbimento epitattico di AlR_2Cl sul bordo di un cristallo di $TiCl_2$.
Cfr. G. NATTA [7].

In particolare si è osservato che l'idoneità di un composto metallorganico a dare luogo, con il $TiCl_3$, ad un catalizzatore attivo e stereospecifico nella polimerizzazione delle olefine, è strettamente legata alla sua capacità di formare complessi.

Ciò risulta evidente dai seguenti dati sperimentali:

Lo zinco dietile che ha un elevato potere alchilante, ma la cui tendenza a formare complessi è molto debole (ad es. non addiziona etere etilico) non è praticamente attivo.

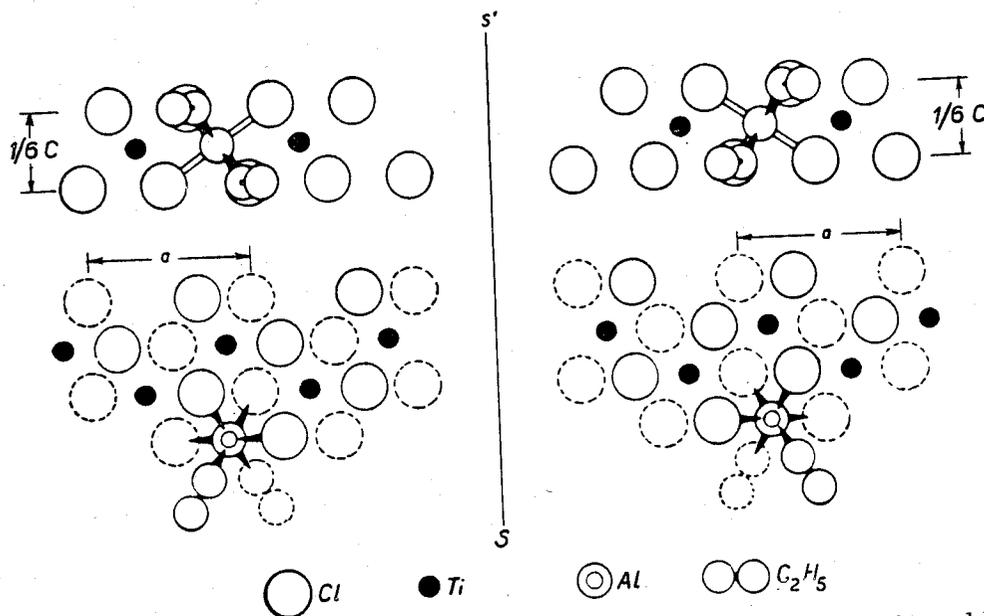


FIG. 5 - Centri attivi enantiomorfi dovuti all'adsorbimento di $AlCl(C_2H_5)_2$ sul bordo di un cristallo di $TiCl_3$ violetto ($a = 6,12 \text{ \AA}$, $c = 17,50 \text{ \AA}$).
Cfr. G. NATTA [7].

Né il sodio alluminio tetraetile, né i complessi ottenuti mediante aggiunta in rapporto molare 1:1 di una base di Lewis sufficientemente forte (ad es. piridina), ad una molecola di AlR_2X o AlR_3 sono attivi (1). In questi complessi l'atomo di Al è tetra-

(1) Nostri dati non pubblicati.

coordinato e fortemente complessato. Per queste stesse ragioni gli alluminio monoalcolati dialchili, le cui molecole in soluzione idrocarburica sono fortemente associate, non sono attivi nella polimerizzazione delle alfa-olefine. L'elevata energia di complessazione o di associazione di questi componenti è messa in evidenza dal fatto che nessuno di essi addiziona etere etilico.

I componenti attivi nella polimerizzazione delle alfa-olefine in presenza di TiCl_3 ,

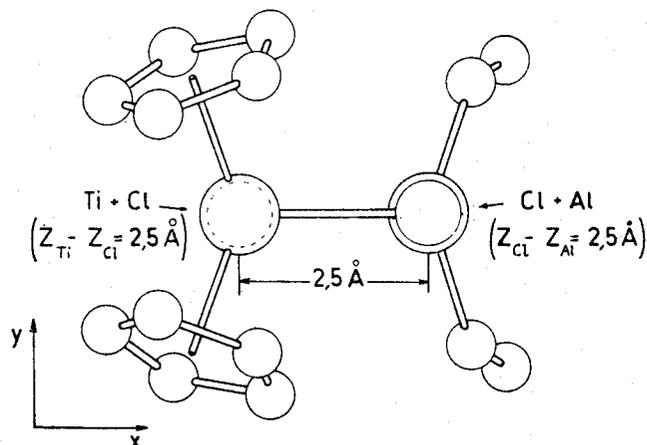


FIG. 6 - Struttura del complesso $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
Gli atomi di Ti e di Al sono legati tra di loro da ponti di atomi di cloro.
Cfr. G. NATTA [5].

quali l'alluminio trietile, gli alluminio dialchilmonoalogenuri, i complessi 1:1 di tali composti con basi di Lewis sufficientemente deboli (ad es. anisolo, etere etilico), sono anch'essi associati o complessati - almeno in parte -, ma sono tutti in grado di formare complessi ad esempio con basi di Lewis sufficientemente forti come la trimetilamina.

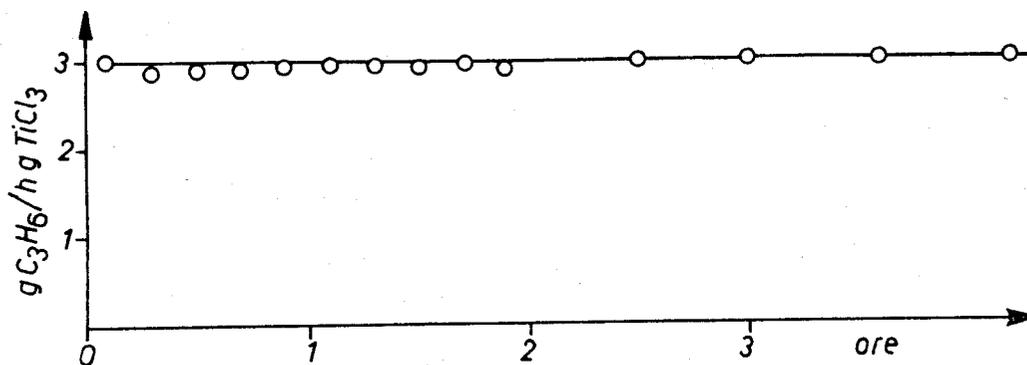


FIG. 7 - Velocità di polimerizzazione del propilene in funzione del tempo.
Sistema catalitico $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}$ -n-eptano $t = 70^\circ \text{C}$; $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 450 \text{ mm Hg}$.
Cfr. G. NATTA *et al.* [11].

Per quanto concerne le caratteristiche cinetiche della reazione di formazione del catalizzatore, si è osservato che il catalizzatore si forma in modo praticamente istantaneo quando si portano a contatto i due componenti il sistema catalitico. Ciò si è potuto rilevare dal fatto che - con opportuni campioni di TiCl_3 - la reazione di polimerizzazione inizia praticamente subito dopo aver portato a contatto il TiCl_3 con il composto metallorganico, e la velocità di polimerizzazione si mantiene sul valore iniziale per tempi

molto lunghi [2, 11] (Fig. 7). Questo risultato mette anche in evidenza il comportamento veramente catalitico dei centri di polimerizzazione.

Operando con alluminio alchili contenenti carbonio radioattivo si è potuto valutare in modo approssimato il numero dei centri di polimerizzazione che si formano per una data quantità di TiCl_3 [2, 9]. Per campioni di TiCl_3 utilizzati in pratica, tale numero, riferito alle moli di TiCl_3 , è dell'ordine delle unità per mille [2, 9].

Il numero dei centri di polimerizzazione e di conseguenza la velocità di polimerizzazione, dipendono dalla natura del composto metallorganico e dalle dimensioni dei cristalli di TiCl_3 .

Per un dato tipo di TiCl_3 l'attività catalitica in relazione al composto metallorganico, decresce all'incirca nel seguente ordine: $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} > \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br} > \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$ [4].

Operando con cristalli di TiCl_3 di dimensioni relativamente elevate (dell'ordine delle decine di micron) la velocità iniziale di polimerizzazione è molto bassa; durante la polimerizzazione la velocità aumenta per effetto di uno sgretolamento di cristalli provocato dall'azione meccanica delle catene polimeriche in accrescimento, fino a raggiungere un valore di regime costante [12].

Operando con cristalli di $\alpha\text{-TiCl}_3$ premacinati la velocità di polimerizzazione assume praticamente sin dall'inizio valori elevati [2, 13].

La macinazione del TiCl_3 può anche dar luogo, oltreché a riduzione delle dimensioni dei cristalli, anche ad una modificazione del reticolo cristallino. Ad esempio macinando $\gamma\text{-TiCl}_3$ è possibile ottenere $\delta\text{-TiCl}_3$, più attivo del precedente, ma avente la stessa stereospecificità [4].

2.2 - Formazione delle catene polimeriche.

Il processo cinetico globale di polimerizzazione, fino al distacco delle catene polimeriche dai centri di polimerizzazione, può essere suddiviso nei seguenti stadi:

- (1) diffusione dell'olefina fino alla superficie del catalizzatore;
- (2) eventuale adsorbimento dell'olefina sulla superficie del catalizzatore e formazione di un complesso intermedio;
- (3) addizione dell'unità monomerica sul legame metallo-carbonio contenuto nel complesso catalitico.

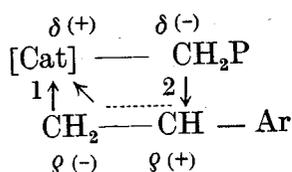
2.2.1 - Processi di diffusione.

L'importanza, dal punto di vista cinetico, dei processi fisici di diffusione, è stata messa in evidenza in uno studio della polimerizzazione del propilene con un sistema catalitico scarsamente stereospecifico preparato a partire da VOCl_3 e alluminio triisobutile [13]. Il polipropilene, debolmente isotattico, che si forma con questo sistema catalitico tende ad accumularsi attorno alla superficie del catalizzatore e, per tale ragione, il processo di diffusione dell'olefina influenza la cinetica di polimerizzazione. Nel caso della polimerizzazione delle α -olefine con i sistemi catalitici ad alta stereospecificità (a base di $\alpha\text{-TiCl}_3$) questi fenomeni non sono stati osservati. In effetti in tali casi, la velocità di polimerizzazione è di prim'ordine sia rispetto alla concentrazione del monomero, sia rispetto alle quantità dei centri attivi ed è indipendente dalla quantità di polimero prodotto [1, 2].

2.2.2 - *Stato di transizione.*

Nello studio della polimerizzazione stereospecifica dei monomeri vinilaromatici, con i sistemi catalitici considerati in questa lezione, è stato osservato che, per monomeri che diano luogo agli stessi ingombri sterici, la velocità di polimerizzazione aumenta all'aumentare della densità elettronica sul doppio legame [14]. Ciò fa ritenere che il monomero, prima di entrare nella catena polimerica, sia adsorbito o si coordini su siti della superficie del catalizzatore che presentano carica positiva o che possono comunque coordinare l'olefina.

Ad esempio, nel caso dei monomeri vinilaromatici è stata avanzata l'ipotesi che la molecola di monomero prima di unirsi al terminale negativo della catena in accrescimento, si coordini sulla parte positiva del complesso catalitico (controione), con polarizzazione del doppio legame. Secondo DANUSSO [15] si avrebbe il seguente stato di transizione:



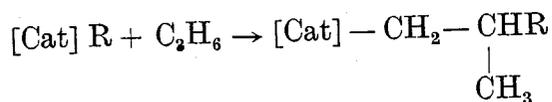
nel quale lo stadio 2 di formazione del legame covalente segue lo stadio 1 complessivo della polarizzazione del doppio legame e della formazione del legame coordinato con [Cat].

Un'ipotesi di questo genere era già stata avanzata alcuni anni addietro da uno di noi per interpretare il meccanismo di polimerizzazione del propilene [16]. Anche altri autori, come ad esempio UELZMANN [17], hanno formulato l'ipotesi che nella polimerizzazione del propilene l'olefina dia luogo ad un complesso intermedio con un centro positivo controionico, prima di entrare nella catena polimerica.

Si deve però osservare che i dati sperimentali attualmente a disposizione non permettono di escludere che l'influenza della densità elettronica sul doppio legame dell'olefina, sulla velocità di reazione, sia connessa semplicemente col processo di adsorbimento dell'olefina sulla superficie del catalizzatore.

2.2.3 - *Addizione delle unità monomeriche.*

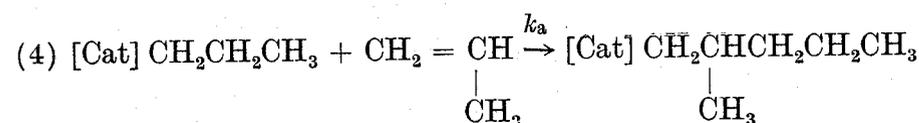
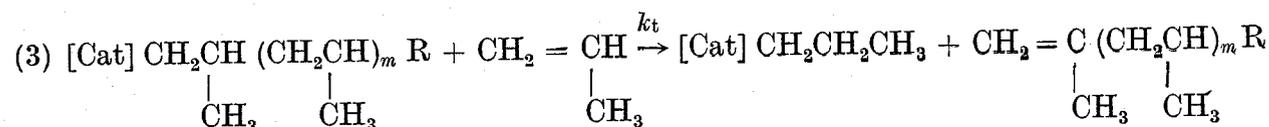
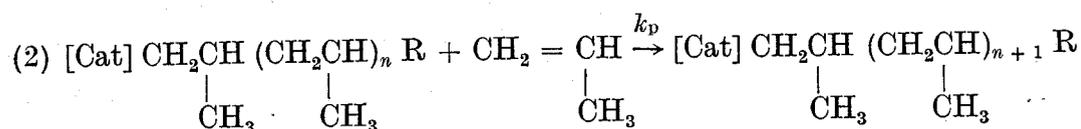
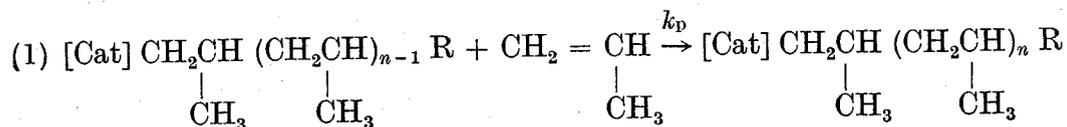
Le unità monomeriche entrano nella catena polimerica, addizionandosi al legame metallo-carbonio [8, 18].



Il gruppo metilenico è direttamente legato al complesso catalitico. Ciò è in accordo con le polarizzazioni rispettive del legame [Cat] R e del doppio legame dell'olefina. La dimostrazione sperimentale di questo orientamento è stata ottenuta, come verrà meglio precisato in seguito, dall'esame IR dei gruppi terminali delle catene polimeriche [18].

Tutti gli stadi elementari successivi di addizione delle unità monomeriche al legame metallo-carbonio sono chimicamente uguali tra di loro. Dal punto di vista cinetico si deve però distinguere il processo di addizione della prima unità monomerica al complesso [Cat]R, dai processi di addizione delle unità successive.

Consideriamo ad esempio i seguenti stadi del processo di polimerizzazione del propilene:



Le prime due reazioni rappresentano stadi elementari di propagazione; la terza uno stadio di terminazione di catena polimerica e la quarta uno stadio di addizione del monomero sul complesso formatosi nello stadio (3).

Il complesso catalitico sul quale cresce la catena polimerica, nello stadio (2), proviene da una reazione esotermica (l'addizione dell'unità monomerica precedente); il complesso $[\text{Cat}] \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ che reagisce nello stadio (4), proviene invece da un processo praticamente atermico. Si può ritenere che, per questa ragione, i due complessi in questione siano, per un breve intervallo di tempo, in stati di attivazione tra loro diversi e tali da giustificare una maggiore reattività del complesso che proviene dallo stadio (1) e reagisce nello stadio (2). Questo comportamento è in accordo con quanto è stato riscontrato nello studio della reazione della poliaddizione dell'ossido di etilene. In effetti anche in questo processo la velocità di addizione della prima unità monomerica è inferiore a quella delle unità monomeriche successive [19].

La velocità dello stadio (4) potrebbe essere diversa da quella degli stadi (1) e (2) anche per le differenze tra i radicali organici legati al complesso catalitico.

2.3 - Influenza degli effetti sterici sulla velocità di polimerizzazione.

Data l'eterogeneità dei sistemi catalitici utilizzati nella polimerizzazione delle alfa-olefine, e dato il diverso grado di solubilità delle diverse poliolefine nel diluente in cui si conduce la polimerizzazione, non è lecito a priori stabilire da sole prove di omopolimerizzazione la reattività relativa delle olefine.

Tale confronto può invece essere meglio stabilito dall'esame dei rapporti di reattività dei diversi monomeri nella loro copolimerizzazione. Da questi dati [20] e tenendo conto anche dei dati di omopolimerizzazione, si può dedurre che, utilizzando un dato sistema catalitico preparato a partire da TiCl_3 violetto e da un composto metallorganico dell'alluminio, la reattività, nel processo di polimerizzazione dei seguenti monomeri, decresce nell'ordine:



La velocità diminuisce quindi all'aumentare dell'ingombro sterico del sostituente e all'aumentare della polarità del doppio legame e della sua densità elettronica.

Come è già stato accennato, nel caso della polimerizzazione dei monomeri vinil-aromatici aventi ingombro sterico praticamente uguale, è stato invece osservato che la velocità aumenta all'aumentare della densità elettronica sul doppio legame.

Ciò fa ritenere che, nel caso delle olefine, l'influenza dei fattori sterici sulla velocità di polimerizzazione sia determinante.

Per questa ragione, con i sistemi catalitici qui esaminati, i 2-buteni non omopolimerizzano ma possono copolimerizzare con l'etilene, dando luogo a copolimeri che non contengono sequenze di unità monomeriche di β -olefina [21]. Anche in queste copolimerizzazioni l'influenza dei fattori sterici, agli effetti cinetici, è più importante dell'influenza della polarità del doppio legame. In effetti la velocità di copolimerizzazione del butene-2 (cis o trans) con l'etilene è superiore a quella corrispondente al pentene-2 [21].

2.4 - Caratteristiche principali della cinetica della polimerizzazione del propilene.

Gli studi cinetici effettuati nel campo della polimerizzazione delle α -olefine a polimeri isotattici sono stati condotti in gran parte con propilene. Molti risultati ottenuti con quest'olefina si possono però estendere ad altre α -olefine.

La velocità di polimerizzazione del propilene con i sistemi catalitici: TiCl_3 violetto - composto metallorganico dell'alluminio o del berillio - è di prim'ordine sia rispetto alla concentrazione dell'olefina sia rispetto alla quantità di TiCl_3 [1, 2].

È opportuno osservare che l'ordine 1 rispetto alla concentrazione dell'olefina non consente di precisare se lo stadio determinante del processo globale di formazione delle catene polimeriche sia la diffusione, l'adsorbimento, la formazione di un complesso intermedio, o l'addizione vera e propria dell'olefina al complesso catalitico. Tuttavia l'elevato valore dell'energia di attivazione del processo globale di polimerizzazione e l'influenza dei fattori elettronici sulla velocità di polimerizzazione dei monomeri vinil-aromatici, consentono di escludere che (perlomeno nel caso di $\alpha\text{-TiCl}_3$) la velocità di polimerizzazione sia controllata solo dal processo di diffusione. In altri termini, anche uno dei processi chimici successivi alla diffusione è relativamente lento.

Per diversi tipi di TiCl_3 violetto la velocità di polimerizzazione è indipendente sia dalla concentrazione del composto metallorganico, sia dal rapporto Al/Ti, purché si operi al di sopra di una certa concentrazione e rispettivamente di un certo rapporto minimi [1,2]. Questi valori minimi dipendono dal tipo di TiCl_3 e dalla sua purezza chimica; in taluni casi il rapporto minimo Al/Ti è dell'ordine di alcune unità per cento. Ciò fa ritenere che sia significativo, agli effetti del comportamento cinetico del sistema catalitico, il rapporto Al/centri attivi del TiCl_3 , anziché il rapporto Al/Ti.

L'energia di attivazione apparente del processo globale di polimerizzazione, determinata per alcuni tipi di TiCl_3 violetto, è risultata uguale a 11-14 000 cal/mol [1, 2, 12]. È interessante osservare che valori praticamente uguali sono stati ottenuti per la polimerizzazione di altri monomeri quali stirolo [22] e isoprene [23], con sistemi catalitici preparati sia da TiCl_3 sia da TiCl_4 .

Dopo aver riferito sui processi di terminazione delle catene polimeriche, discuteremo il significato dell'energia apparente di attivazione ed esamineremo le differenze che sussistono a questo riguardo con i processi di polimerizzazione radicalici.

2.5 - Processi di terminazione delle catene polimeriche.

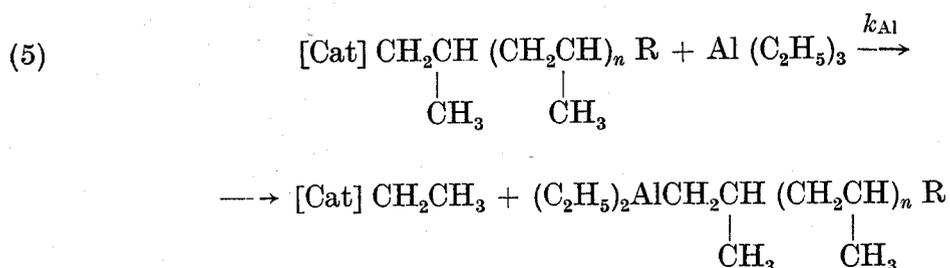
La crescita delle catene polimeriche è interrotta dai seguenti processi di terminazione [2]:

- <1> Processo di scambio con l'alluminio alchile in eccesso, presente in soluzione:
- <2> Processo equiparabile ad un trasferimento di catena con il monomero;
- <3> Processo di terminazione spontanea.

Inoltre la crescita delle catene polimeriche può essere interrotta con agenti estranei al sistema catalitico; i più interessanti, tra quelli che non avvelenano il catalizzatore, sono l'idrogeno [24] e lo zinco dietile [25].

2.5.1 - Scambio con l'alluminio alchile.

Operando con alluminio trietile, questo processo può essere rappresentato nel modo seguente:



Il complesso $\text{[Cat]} \text{CH}_2\text{CH}_3$ può dare inizio alla formazione di una nuova catena polimerica.

L'esistenza del processo di terminazione qui considerato è messa in evidenza dai seguenti dati sperimentali:

(1) Il peso molecolare del polimero decresce all'aumentare della concentrazione dell'alluminio trietile [2, 26, 27];

(2) Operando con alluminio trietile contenente carbonio radioattivo quest'ultimo si ritrova nelle catene polimeriche [2, 28];

(3) A fine polimerizzazione, molte catene polimeriche risultano legate ad atomi di alluminio [29];

(4) Le quantità di gruppi terminali $-\text{Al}$ e $-\text{C}_2\text{H}_5$ che si ritrovano a fine polimerizzazione per unità di peso di polimero sono indipendenti dalla durata della polimerizzazione.

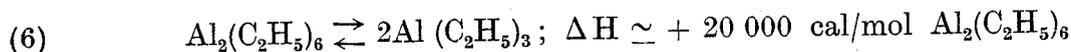
(5) I risultati ottenuti dalle diverse misure sono tutti in accordo tra loro, anche da un punto di vista quantitativo. In particolare, nello studio del processo di terminazione delle catene con zinco dietile si è constatato che la quantità di gruppi terminali $-\text{C}_2\text{H}_5$ è uguale alla quantità dei gruppi terminali costituiti dall'atomo di metallo (Tab. 3), come deve risultare in base allo schema (5) [30].

TABELLA 3 - Gruppi terminali delle catene di polipropilene isotattico, derivanti dal processo di terminazione dipendente dalla concentrazione dello zinco dietile. Sistema catalitico: α -TiCl₃ (0,31 g); Al(C₂H₅)₃ (0,45 cm³); Zn(C₂H₅)₂ (0,1-0,7 cm³); n. eptano (250 cm³); $p_{C_3H_6} = 450$ mmHg; $t = 70$ °C [31].

(P.M.) _v	gruppi terminali Zn/ moli C ₃ H ₆ polimerizzate	gruppi terminali -C ₂ H ₅ / moli C ₃ H ₆ polimerizzate
30000	$10,0 \times 10^{-3}$	—
31000	—	$9,0 \times 10^{-3}$
39000	$8,6 \times 10^{-3}$	—
50000	$7,0 \times 10^{-3}$	—
55000	—	$4,0 \times 10^{-3}$
69000	$2,7 \times 10^{-3}$	—

Cfr. bibl. [31].

La velocità del processo di terminazione in esame è di ordine $\frac{1}{2}$ rispetto alla concentrazione dell'alluminio trietile [2, 28]. Questo risultato si può interpretare tenendo presente che in soluzione idrocarburica l'alluminio trietile è associato e che sussiste l'equilibrio:



Per temperature inferiori a 100 °C il grado di dissociazione è molto piccolo e risulta

$$(7) \quad [Al(C_2H_5)_3] = K^{1/2} [Al_2(C_2H_5)_6]^{1/2}$$

ove K è la costante di equilibrio della (6).

Riteniamo che nella (5) intervenga l'alluminio alchile allo stato monomero. In tale caso la velocità del processo di terminazione in esame è data dalla relazione

$$(8) \quad v_{Al} = k_{Al} K^{1/2} [Al_2(C_2H_5)_6]^{1/2} C^*$$

ove: k_{Al} = costante di velocità

C^* = concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento.

Operando invece in presenza di zinco dietile, che non è associato, la velocità del processo di terminazione delle catene polimeriche in cui interviene lo zinco dietile è di primo ordine rispetto alla concentrazione di quest'ultimo [25] (Fig. 8).

Si è constatato che, anche operando in presenza di concentrazioni relativamente elevate di alluminio trietile, il peso molecolare del polipropilene ottenuto con il sistema catalitico α -TiCl₃-Al(C₂H₅)₃ aumenta relativamente poco al diminuire della temperatura [2, 26, 31] (Tab. 4). Pertanto il coefficiente di temperatura del processo qui in esame, la cui velocità è rappresentata dalla (8), deve essere solo di poco (alcune migliaia di calorie) superiore al coefficiente di temperatura del processo di propagazione vero e

proprio delle catene polimeriche; tenuto presente che il coefficiente di temperatura deducibile dalla (8) è somma di due termini (relativi rispettivamente a k_{Al} e $K^{1/2}$), uno dei quali è uguale a 10 000 cal/mol, ciò significa che l'energia di attivazione del processo di propagazione è relativamente elevata. Riteniamo, anche per questa ragione, che detta

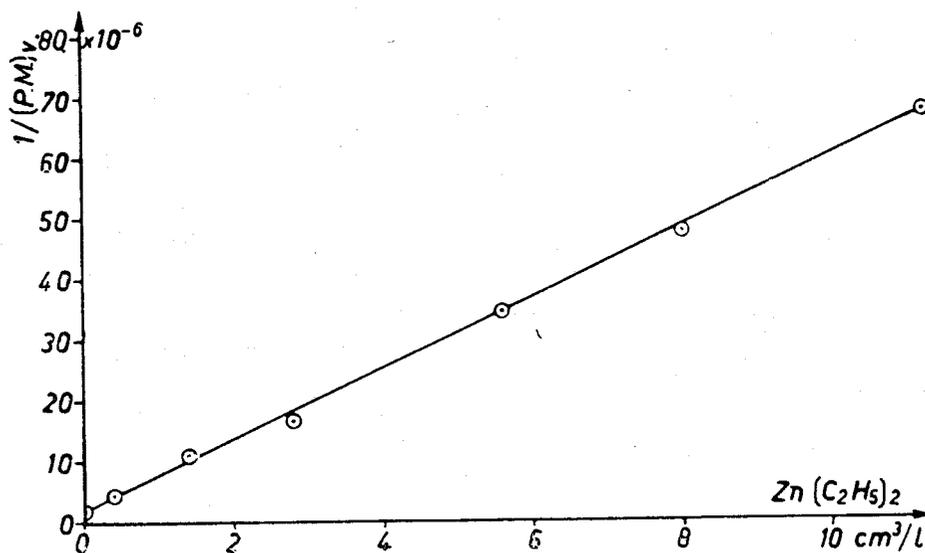


FIG. 8 - Inverso del peso molecolare del polipropilene residuo all'estrazione eterea, in funzione della concentrazione iniziale di $Zn(C_2H_5)_2$: $\alpha-TiCl_3$ 0,31 g; $Al(C_2H_5)_3$ 0,45 cm³; $p_{C_3H_6} = 950$ mm Hg; $t = 70$ °C; n-eptano 250 cm³; durata della polimerizzazione 1 ora.
Cfr. G. NATTA *et al.* [25].

energia di attivazione sia uguale al valore dell'energia di attivazione del processo globale - 11 ÷ 14 000 cal/mol - determinato dalle misure cinetiche.

Il processo schematizzato con la (5), è simile a diversi altri processi di scambio di alchili tra composti metallorganici di metalli uguali o diversi tra loro.

TABELLA 4 - Influenza della temperatura sul peso molecolare del polipropilene ottenuto con il sistema catalitico $\alpha-TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$ in n.eptano

Temp. di polimerizz. °C	$p_{C_3H_6}$ mmHg	C_3H_6 moli/l	$Al(C_2H_5)_3$ moli/l	$TiCl_3$ g/l	$[\eta]$ del polimero non atattico (100 cm ³ /g)
70	1450	0,62	$2,94 \times 10^{-2}$	3,0	3,57
70	1450	0,62	$2,94 \times 10^{-2}$	1,5	3,83
51	1110	0,63	$2,36 \times 10^{-2}$	0,6	4,00
51	1110	0,63	$2,94 \times 10^{-2}$	1,5	4,16
30	700	0,57	$2,94 \times 10^{-2}$	1,5	4,34
30	700	0,57	$2,94 \times 10^{-2}$	1,5	4,40

Cfr. bibl. [32].

Ad esempio i gruppi alchilici dello zinco dietile e dell'alluminio trietile si scambiano rapidamente tra di loro, in soluzione idrocarburica, anche a bassa temperatura [25].

In studi effettuati recentemente con il sistema catalitico $\gamma\text{-TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$, si è osservato che anche $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$ prende parte al processo di terminazione delle

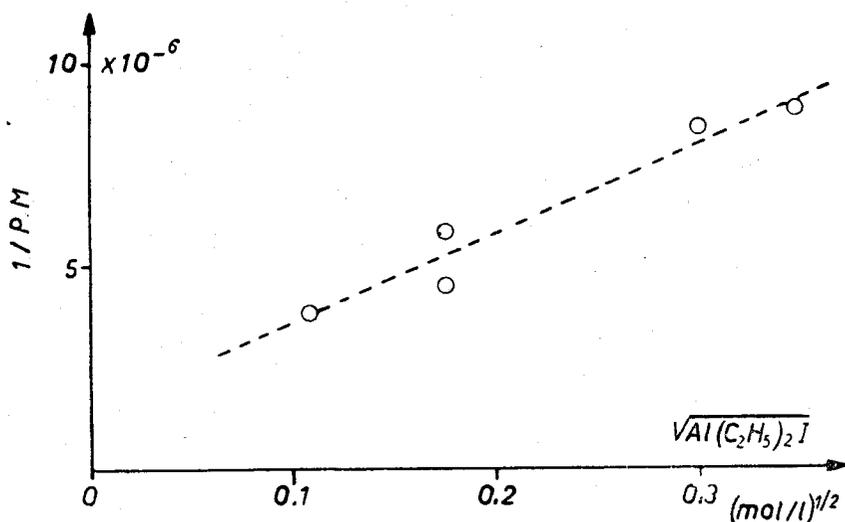
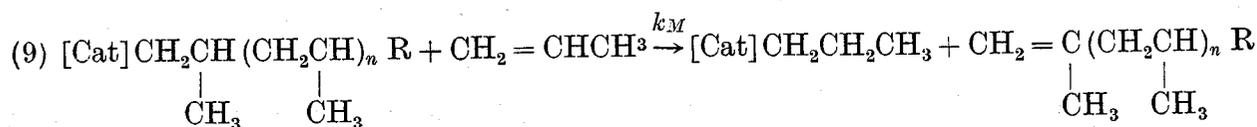


FIG. 9 - Dipendenza dell'inverso del peso molecolare del polipropilene isotattico dalla radice quadrata della concentrazione di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$. Sistema catalitico $\gamma\text{-TiCl}_3$ (13 mmoli/l) $t = 96 \pm 1$ °C; $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 2,5$ atm; diluente toluolo, durata della polimerizzazione 2 ore. Cfr. G. NATTA *et al.* [4].

catene polimeriche; la velocità del processo di scambio essendo di ordine $1/2$ rispetto a $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$ (Fig. 9), in questo caso il coefficiente (apparente) di temperatura del processo globale di terminazione è alquanto elevato: supera di 25 000 cal/mol quello del processo di propagazione.

2.5.2 - Processo di trasferimento con il monomero.

Questo processo può essere così schematizzato:



la sua velocità è data dalla relazione:

$$(10) \quad v_M = k_M [\text{C}_3\text{H}_6] \text{C}^*$$

L'esistenza di questo processo è stata rilevata da misure cinetiche.

Mediante esami IR del polimero sono stati osservati i gruppi terminali vinilidenici [18]. Ciò conferma anche l'orientamento delle unità monomeriche all'atto della loro addizione sul legame $[\text{Cat}]\text{R}$.

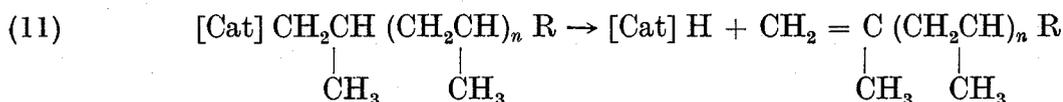
Anche il processo schematizzato con la (9) trova riscontro in altre reazioni. Si possono citare ad esempio i processi di scambio tra olefine e alluminio alchili [32].

Da studi effettuati con il sistema catalitico α -TiCl₃-Al(C₂H₅)₃ si è potuto concludere che l'energia di attivazione della (9), è poco diversa dall'energia corrispondente al processo di propagazione delle catene polimeriche.

Per il sistema catalitico γ -TiCl₃-Al(C₂H₅)₂I, il valore dell'energia di attivazione apparente del processo in esame è risultato superiore di circa 2000 cal/mol al valore corrispondente al processo di propagazione (2).

2.5.3 - Rottura spontanea.

Il processo di rottura spontanea del legame tra catalizzatore e catena polimerica avviene mediante trasferimento di uno ione idruro dall'atomo di carbonio terziario al complesso catalitico, dando luogo alla formazione di un idruro:

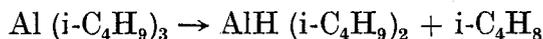


Il complesso [Cat]H può aggiungere un'unità monomerica con conseguente formazione del complesso: [Cat] CH₂CH₂CH₃ sul quale può iniziare una nuova catena polimerica.

L'esistenza di questo processo è stata messa in evidenza da misure cinetiche [2].

Con il sistema catalitico γ -TiCl₃-Al(C₂H₅)₂I, la differenza tra l'energia apparente di attivazione del processo in esame e quella relativa al processo di propagazione, è risultata uguale a 3000 cal/mol (3).

Analogamente ai processi precedenti, il processo di terminazione a idruro può essere paragonato a reazioni note, come ad esempio la seguente [32, 33]:



In ricerche effettuate in un primo tempo si era constatato che il peso molecolare del polipropilene ottenuto con il sistema catalitico α -TiCl₃-Al(C₂H₅)₃, dipendeva anche dalla quantità di TiCl₃ [28]. In misure effettuate recentemente con il sistema γ -TiCl₃-Al(C₂H₅)₂I (3), si è invece osservato che, ferme restando le altre condizioni, il peso molecolare del polipropilene è indipendente dalla quantità di TiCl₃ utilizzato per preparare il sistema catalitico; poiché il γ -TiCl₃ da noi utilizzato era chimicamente più puro di quanto non lo fosse il α -TiCl₃ nel caso precedente, riteniamo che il fenomeno riscontrato in un primo tempo sia di importanza secondaria per quanto riguarda il meccanismo della polimerizzazione.

Concludendo, i diversi processi di terminazione esaminati, che sono tutti delle reazioni caratteristiche di composti metallorganici, condizionano il peso molecolare del polimero, il cui inverso è dato dalla seguente relazione:

$$(12) \quad \frac{1}{P \cdot M} = \frac{k_1 + k_2 P_{C_3H_6} + k_3 C_{Al}^{1/2}}{k_p P_{C_3H_6}}$$

ove $P_{C_3H_6}$ = pressione parziale dell'olefina e C_{Al} = concentrazione dell'alluminio alchile.

(2) (3) Nostri dati non pubblicati.

2.5.4 - *Importanza relativa dei diversi processi di terminazione.*

L'importanza relativa dei processi di terminazione dipende da numerosi fattori quali ad esempio: temperatura, tipo di TiCl_3 , natura e concentrazione del composto metallorganico, pressione dell'olefina.

Nel caso del sistema $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ preparato con concentrazioni di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ utilizzate nella pratica industriale, ed operando a temperature di 70-80 °C ed a pressione di olefina di qualche atmosfera, le velocità dei processi di terminazione interessati dall'alluminio alchile e rispettivamente dal monomero, sono dello stesso ordine di grandezza. Ciò si può osservare dai dati riportati in Tab. 5, ove il rapporto gruppi terminali $\text{-C}_2\text{H}_5/$ gruppi terminali vinilidenici, è proporzionale al rapporto: velocità di terminazione interessata dall'alluminio alchile/velocità di terminazione interessata dal monomero [2].

TABELLA 5 - *Gruppi terminali delle catene di polipropilene atattico (a) ottenuto con il sistema catalitico $\alpha\text{-TiCl}_3$ ($1,5 \times 10^{-2}$ mol/l); $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (3×10^{-2} mol/l) in n. eptano; $t = 70$ °C.*

$P_{\text{C}_3\text{H}_6}$ mm Hg	gruppi terminali $\text{-}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2/$ moli C_3H_6 polimerizz.	gruppi terminali $\text{-C}_2\text{H}_5/$ moli C_3H_6 polimerizz.	rapporto $\text{-C}_2\text{H}_5/$ $\text{-}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$
450	$2,5 \times 10^{-3}$	$10,3 \times 10^{-3}$	4,15
950	$2,3 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$	2,05

(a) La frazione di polipropilene atattico (estraibile con etere etilico all'ebollizione) che si ottiene accanto al polipropilene isotattico, con il sistema catalitico esaminato, corrisponde a circa il 10 % del polimero totale.

Cfr. bibl. [2].

Per tale sistema catalitico, utilizzato nelle condizioni sopra riportate, la velocità del processo di terminazione spontanea è molto piccola rispetto a quella degli altri processi.

Con altri sistemi catalitici, contenenti sempre TiCl_3 violetto, il processo di terminazione spontanea predomina invece su tutti gli altri, come è stato osservato da BIER *et al.* [34].

In studi effettuati recentemente con il sistema catalitico $\gamma\text{-TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$ (4), che è altamente stereospecifico nella polimerizzazione del propilene, si è osservato che per temperature di polimerizzazione superiori a 80-90 °C la velocità del processo di terminazione a cui partecipa $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$ è nettamente superiore a quella di tutti gli altri processi di terminazione considerati.

2.6 - *Osservazioni sulla cinetica del processo di polimerizzazione del propilene.*

L'insieme dei risultati ottenuti consente di giustificare anzitutto il comportamento catalitico dei centri di polimerizzazione. Questi centri, dopo essersi formati nell'interazione tra il TiCl_3 ed il composto metallorganico, non vengono più distrutti (a meno che non si verifichino dei fenomeni secondari: avvelenamento, etc.).

(4) Nostri dati non pubblicati.

Ciascun processo di terminazione delle catene polimeriche rigenera un nuovo centro di polimerizzazione.

Con riferimento ai componenti il sistema catalitico, il processo di polimerizzazione risulta strettamente catalitico solamente rispetto al TiCl_3 ; l'alluminio alchile, (a basso p. m.) reagisce nel processo di scambio di alchili con le catene polimeriche in accrescimento per dare luogo ad alluminio alchili polimerici. Tuttavia, poiché l'alluminio alchile utilizzato per preparare il catalizzatore è sempre in notevole eccesso rispetto alla concentrazione dei centri attivi della superficie del TiCl_3 , si comprende come la velocità di polimerizzazione possa mantenersi su un valore praticamente costante, per numerose ore, sin dall'inizio della polimerizzazione.

Questo comportamento differenzia nettamente i processi di polimerizzazione in esame da altri più comuni, come ad esempio i processi di polimerizzazione a catena che procedono con meccanismo radicalico e per i quali l'agente iniziatore delle catene polimeriche non è un catalizzatore poiché si consuma e lo si ritrova - a fine polimerizzazione - legato alle catene polimeriche.

Un'altra differenza fondamentale si può riscontrare dal confronto tra il significato delle energie apparenti di attivazione del processo globale di polimerizzazione.

Nei processi radicalici la concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento - e quindi la velocità di polimerizzazione - dipendono dal comportamento cinetico dei processi di iniziazione e rispettivamente di terminazione delle catene di reazione. Pertanto l'energia apparente di attivazione del processo globale di polimerizzazione è una funzione lineare delle energie di attivazione del processo di iniziazione, del processo di propagazione e del processo di terminazione.

Nel caso della polimerizzazione stereospecifica del propilene non vi è uno stadio vero e proprio che dia luogo a perdita di attività dei complessi catalitici. In questo caso, per i particolari sistemi catalitici per i quali la velocità di polimerizzazione è indipendente dal tempo, la concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento può essere dedotta dalla seguente relazione:

$$(13) \quad dC^*/dt = k_1CM - \sum_j k_{t,j} C^* X_j = 0$$

ove: C^* = concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento

M = concentrazione del monomero

C = concentrazione dei complessi catalitici che intervengono nel primo stadio del processo di propagazione, la cui velocità è data da k_1CM .

$\sum_j k_{t,j} C^* X_j$ = somma delle velocità dei processi di terminazione delle catene polimeriche provocati dall'agente di terminazione X_j (per il processo di terminazione spontanea $X_j = 1$)

Tenuto presente che la somma $C + C^*$ è proporzionale alla quantità di TiCl_3 , ossia

$$(14) \quad C + C^* = \lambda [\text{TiCl}_3];$$

(ove: λ = costante di proporzionalità)

si deduce dalla (13) e dalla (14)

$$(15) \quad C^* = \frac{\lambda [\text{TiCl}_3]}{1 + \sum_j k_{t,j} X_j / k_1 M}$$

Pertanto la velocità di polimerizzazione dovrebbe essere rappresentata dalla relazione:

$$(16) \quad v_p = k_p C^* M = \frac{k_p \lambda [\text{TiCl}_3] M}{1 + \sum_j k_{t,j} X_j / k_i M}$$

In pratica si è osservato – a meno che non si operi a bassissima concentrazione di M o ad alta concentrazione di AlR_3 – che v_p è di prim'ordine rispetto ad M ed a TiCl_3 ed è indipendente dalla concentrazione dell'alluminio alchile, il quale è un agente di terminazione.

Ciò significa che, nelle condizioni in esame, il denominatore della (16) è praticamente costante; riteniamo sia uguale ad 1. In tale caso, supposto che per l'intervallo di temperatura considerato il coefficiente di proporzionalità λ sia indipendente dalla temperatura stessa, l'energia di attivazione del processo globale di polimerizzazione sarebbe uguale al coefficiente di temperatura relativo al processo di propagazione vero e proprio (comprensivo eventualmente dello stadio di adsorbimento dell'olefina).

Pertanto l'energia di attivazione del processo di propagazione dovrebbe essere uguale a 11-14 000 cal/mol. Questa conclusione è in accordo con quanto abbiamo già osservato discutendo i risultati ottenuti nello studio dei processi di terminazione delle catene polimeriche.

Questo elevato valore dell'energia di attivazione mette in evidenza la relativa lentezza del processo di formazione delle catene di polipropilene. La lentezza di questo processo è stata rilevata dal fatto che, operando in opportune condizioni, il peso molecolare del propilene aumenta durante la polimerizzazione [2,34]; inoltre è stato possibile preparare dei copolimeri a eteroblocchi di due o più olefine (ad es. etilene e propilene). Questi copolimeri sono stati ottenuti alimentando alternativamente nel sistema catalitico etilene, propilene e così via [2, 34] e degasando completamente il monomero non polimerizzato, alla fine di ogni stadio.

Abbiamo calcolato che a 70 °C il valore della costante di velocità di propagazione delle catene polimeriche (k_p) è dell'ordine delle unità (espresso in $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$). Questo valore è alquanto inferiore a quello corrispondente per la maggior parte dei processi radicalici, anionici o cationici, per i quali k_p è generalmente dell'ordine delle centinaia.

Abbiamo osservato che la relativa lentezza del processo di polimerizzazione del propilene si ritrova in diversi altri processi di polimerizzazione stereospecifici. Questo comportamento può essere spiegato se si tiene presente che i processi di polimerizzazione del propilene e quelli di altri monomeri a polimeri stericamente ordinati, sono processi di poliaddizione veri e propri, a differenza dei processi tipici di polimerizzazione a catena, come ad esempio i più noti processi di polimerizzazione radicalica.

Si deve però osservare che nel caso del sistema catalitico $\text{VOCl}_3\text{-Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$, che polimerizza il propilene dando luogo a polimeri a basso tenore in polimero isotattico, la energia apparente di attivazione del processo di polimerizzazione è uguale a circa 2 000 2 500 cal/mol [13].

2.7 – Distribuzione dei pesi molecolari del polipropilene isotattico.

Il sistema in cui si conduce la polimerizzazione del propilene a polimero isotattico essendo eterogeneo, non ci si deve aspettare che la distribuzione dei pesi molecolari sia ristretta. Tale distribuzione non può essere calcolata con le usuali relazioni valide per i sistemi omogenei. In effetti non si può ritenere a priori che i centri attivi della superficie

del $TiCl_3$ siano tutti tra loro cineticamente equivalenti. Inoltre anche i processi di diffusione delle catene polimeriche dalla superficie del catalizzatore, possono influenzare la distribuzione dei pesi molecolari [35]; entrambi questi fattori potrebbero contribuire ad allargare sensibilmente la curva di distribuzione dei pesi molecolari, rispetto a ciò che si avrebbe in un processo omogeneo.

Misure di frazionamento del polipropilene isotattico, effettuate recentemente [36-37], hanno consentito di precisare che il rapporto $r_w = \bar{x}_w/\bar{x}_n$ è compreso tra a circa 10-15, ove \bar{x}_w e \bar{x}_n = rispettivamente, gradi di polimerizzazione medi ponderali e numerici.

Questi risultati sono in accordo con quelli ottenuti nello studio della cinetica dei processi di terminazione delle catene polimeriche ad opera di $Zn(C_2H_5)_2$ [30], in cui si è trovato:

$$r_v = \bar{x}_v/x_n \cong 8,$$

(ove \bar{x}_v = grado di polimerizzazione medio viscosimetrico). Si ricorda che $r_v < r_w$.

3 - Alcuni aspetti cinetici della polimerizzazione delle diolefine a polimeri 1,4 cis.

In quanto segue verrà riferito in modo riassuntivo su alcuni aspetti riguardanti la cinetica della polimerizzazione dell'isoprene e del butadiene a polimeri 1,4 cis.

Ciascuna diolefina, per dare luogo ad un polimero avente configurazione 1,4 cis, richiede di essere polimerizzata con un sistema catalitico particolare [5]; pertanto le trattazioni relative a ciascuna diolefina devono essere distinte.

3.1 - Polimerizzazione dell'isoprene.

L'isoprene può essere polimerizzato a polimero prevalentemente 1,4 cis con uno dei seguenti sistemi catalitici:

- <1> Sistema eterogeneo preparato a partire da $TiCl_3$ e AlR_3 ($Al/Ti = 1-1,2$) [23].
- <2> Sistema preparato a partire da litio metallico [38-39].
- <3> Sistema preparato a partire da litio alchili [39].

In uno studio sulla polimerizzazione dell'isoprene con il primo di questi sistemi catalitici, SALTMAN *et al.* [23] hanno osservato che la velocità di polimerizzazione è prim'ordine rispetto alla concentrazione dell'alluminio alchile, alla concentrazione del monomero e alla quantità di $TiCl_4$. Questi autori interpretano i risultati ottenuti ammettendo che lo stadio determinante del processo di formazione delle catene polimeriche sia una reazione tra il monomero e l'alluminio alchile, entrambi adsorbiti in modo competitivo su centri attivi della superficie del substrato solido presente nel sistema catalitico.

Maggiore interesse presentano per i nostri scopi, i risultati ottenuti da TOBOLSKY *et al.* [40, 47], STEARNS e FORMAN [39] nello studio della polimerizzazione dell'isoprene a polimero 1,4 cis con sistemi catalitici preparati da litio o da litio-alchili in diversi solventi.

Questi autori hanno osservato che l'attività catalitica e la stereospecificità di tali sistemi variano sensibilmente al variare della polarità del legame metallo-carbonio del litio alchile. Ad esempio effettuando la polimerizzazione in solventi basici secondo LEWIS o in solventi idrocarburici contenenti piccole quantità di basi di Lewis che aumentano la polarità del legame metallo-carbonio, la velocità di polimerizzazione aumenta [40]. Per

la stessa ragione, il sodio metallico, che è più basico del litio e per il quale il legame Na-C è più polarizzato, è più attivo del litio nella polimerizzazione delle diolefine. La polarità del legame metallo-carbonio, oltre ad influenzare la velocità di polimerizzazione, influenza anche la stereospecificità del catalizzatore nel senso che all'aumentare della polarità diminuisce la percentuale di unità isopreniche polimerizzate aventi configurazione 1,4 cis [40].

Un fenomeno dello stesso genere è stato riscontrato da TOBOLSKY *et al.* nella copolimerizzazione isoprene-stirololo: all'aumentare della polarità del legame metallo-carbonio la percentuale di stirololo copolimerizzato aumenta; parallelamente diminuisce la percentuale di unità isopreniche aventi configurazione 1,4 [41].

Secondo STEARNS e FORMAN [39] le differenze di comportamento che si riscontrano tra litio alchili e sodio alchili o litio alchili in presenza di basi di Lewis, sono per lo più dovute alla capacità del litio di formare complessi. Le basi di Lewis aggiunte al sistema catalitico si complessano con il litio alterando così la natura del complesso intermedio: diolefina-litioalchile.

Va ricordato che gli autori sopracitati sono concordi nell'ammettere che il processo di polimerizzazione avvenga mediante inserzione delle unità monomeriche sul legame metallo-carbonio.

Effettuando la copolimerizzazione isoprene stirololo in trietilammina, TOBOLSKY ha osservato che la composizione del copolimero non varia nel tempo ed è uguale a quella della miscela dei monomeri introdotta nel sistema di reazione [40]. Ciò fa ritenere, come verrà meglio precisato più avanti, che la velocità di addizione di una data unità monomerica sia condizionata solo dalla natura dell'unità monomerica che l'ha immediatamente preceduta nella catena polimerica.

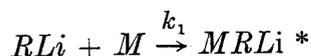
Questi diversi risultati mettono in evidenza l'influenza di numerosi fattori (potere coordinante, fattori sterici e fattori ionici) sul comportamento globale della reazione di polimerizzazione.

Lo studio della cinetica della reazione di polimerizzazione dell'isoprene con litio alchili in solventi idrocarburi è stato effettuato da KOROTKOV *et al.* [42]. Questi A. trovano che la velocità di reazione è all'incirca di ordine due rispetto alla concentrazione del monomero e, per concentrazioni sufficientemente elevate di litio alchile, indipendente dalla concentrazione del litio alchile stesso.

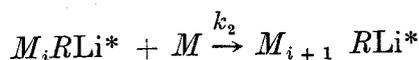
La distribuzione dei pesi molecolari è molto ristretta.

I risultati sono stati interpretati con il seguente meccanismo, non meglio precisato da un punto di vista chimico:

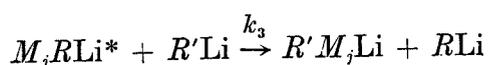
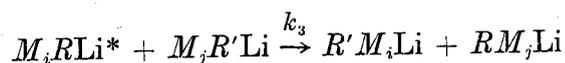
<1> Stadio di iniziazione:



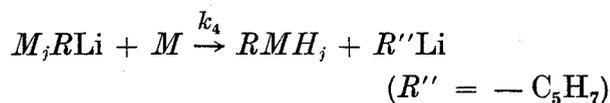
<2> Stadio di propagazione:



<3> Stadi di terminazione che danno luogo a composti metallorganici capaci di iniziare nuove catene di reazione:



<4> Trasferimento di catena:



KOROTKOV *et al.* avanzano quindi l'ipotesi, in contrasto con quelle di TOBOLSKY, STEARNS *et al.*, che la polimerizzazione dell'isoprene con litio alchile, non sia una reazione di poliaddizione.

3.2 - Polimerizzazione del butadiene.

I sistemi catalitici usati per la polimerizzazione del butadiene a polimero prevalentemente 1,4 *cis* possono essere preparati a partire da TiI_4-AlR_3 [43], oppure da un composto di cobalto e da alluminio dietilmonocloruro in un solvente aromatico [5, 44]. Il primo di questi sistemi - che è eterogeneo - dà luogo ad un polimero avente un tenore in unità butadieniche 1,4 *cis* non superiore a 95 % [45]. Il secondo sistema può essere omogeneo ed è più stereospecifico del precedente, in effetti il polimero ottenuto con esso può contenere fino al 99 % di unità butadieniche 1,4 *cis* [5, 44].

Gli studi sistematici più interessanti fino ad ora compiuti in questo campo, sono stati effettuati con i sistemi catalitici preparati a partire da alluminio dietilmonocloruro e da un composto di cobalto solubile nel solvente aromatico in cui si conduce la reazione [44] ⁽⁵⁾. Questo composto può essere ad es. il complesso $CoCl_2$. piridina, oppure cobalto diacetilacetato [44].

Nel corso di questi studi è stato isolato allo stato cristallino un complesso che presenta attività catalitica nella polimerizzazione del butadiene a polimero 1,4 *cis*. In tale complesso, che corrisponde alla formula



il cobalto risulterebbe a valenza formale uno [46].

Un aspetto interessante di questi sistemi catalitici è costituito dal fatto che la concentrazione del composto di cobalto nel mezzo in cui si conduce la polimerizzazione, può essere molto bassa: dell'ordine di $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}$ moli/l [44].

La temperatura di reazione preferita è generalmente inferiore alla temperatura ambiente.

Gli studi cinetici fino ad ora effettuati hanno mostrato che, analogamente a quanto è stato visto per la polimerizzazione del propilene, la velocità di polimerizzazione - riferita ad una data concentrazione di monomero - si mantiene su un valore praticamente costante per la durata di diverse ore ⁽⁵⁾. Ciò fa ritenere che anche in questo caso i complessi che iniziano la polimerizzazione abbiano un comportamento catalitico.

L'influenza dei fattori sterici sul comportamento globale della reazione di polimerizzazione è stata messa in evidenza dallo studio della copolimerizzazione isoprene-butadiene, effettuata con il sistema catalitico: cobalto diacetilacetato-alluminio dietilmonocloruro-toluolo.

⁽⁵⁾ Nostri dati non pubblicati.

In questo processo, i rapporti di reattività $r_1 = k_{11}/k_{12}$ e $r_2 = k_{22}/k_{21}$, relativi ad entrambe le diolefine, sono risultati uguali ad uno (Fig. 10), anche se la velocità di omopolimerizzazione dell'isoprene è notevolmente inferiore a quella del butadiene [47]. Ciò significa che i valori delle costanti di velocità di addizione del butadiene e dell'isoprene alla catena polimerica in accrescimento, dipendono solamente dalla natura dell'ultima unità monomerica entrata nella catena polimerica.

Si è constatato inoltre che la percentuale di unità monomeriche nel copolimero aventi una data configurazione sterica dipende dalla composizione chimica del copolimero stesso. Ad esempio – operando a 0 °C – le unità monomeriche nell'omopolimero del bu-

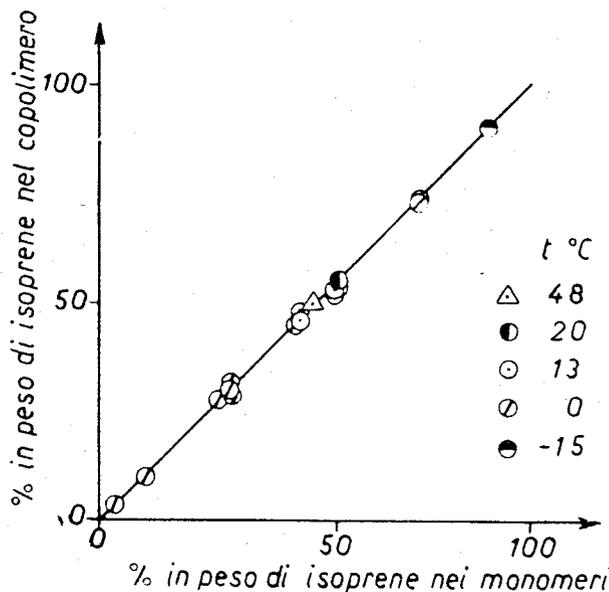


Fig. 10 - Relazione tra composizione del copolimero e composizione della miscela di monomeri alimentati nella copolimerizzazione butadiene-isoprene.

Sistema catalitico: cobalto diacetilacetato $7,5 \times 10^{-5}$ mol/l toluolo; alluminio dietilmonocloruro $8,5 \times 10^{-3}$ mol/l toluolo.

Cfr. bibl. [47].

tadiene sono per il 95-98 % 1,4 cis; nell'omopolimero dell'isoprene tale percentuale raggiunge invece solo il 60 %. Nei copolimeri butadiene-isoprene le percentuali di unità monomeriche di butadiene e di isoprene aventi configurazione 1,4 cis diminuiscono rispettivamente all'aumentare del tenore in isoprene e al diminuire del tenore in butadiene (Fig. 11 e 12) [47]. Ciò significa che anche la configurazione sterica che assume una data unità monomerica all'atto della polimerizzazione è condizionata almeno in parte – dalla natura dell'unità monomerica (isoprenica o butadienica) che l'ha immediatamente preceduta nella catena polimerica.

Il confronto tra questi risultati e quelli ottenuti da TOBOLSKY nello studio della polimerizzazione dell'isoprene e della copolimerizzazione isoprene-stirolo con litio o litioalchili, mettono in evidenza diverse analogie tra i due tipi di polimerizzazione.

Un altro aspetto singolare del comportamento cinetico della reazione di polimerizzazione del butadiene a polimero 1,4 cis, è costituito dalla relativa lentezza del processo di propagazione delle catene polimeriche. In effetti è stato constatato che il peso molecolare del polimero aumenta all'aumentare della durata della polimerizzazione, analogamente a quanto si può verificare anche nella polimerizzazione del propilene, e nel caso della polimerizzazione dell'isoprene con litio alchili [39].

Nel caso del butadiene la natura omogenea del sistema in cui si conduce la polimerizzazione consente di calcolare le curve di distribuzione e la dispersione del polimero, noto il meccanismo cinetico.

Si è dimostrato con il calcolo che, anche in presenza di processi di terminazione delle catene polimeriche, il rapporto \bar{x}_w/\bar{x}_n relativo al polimero ottenuto a fine polimerizzazione operando in modo discontinuo, può assumere valori relativamente bassi – anche 1,1 – 1,2 a seconda del meccanismo e del valore dei parametri cinetici [48].

In questi processi la distribuzione dei p.m. delle catene polimeriche in accrescimento è sempre molto ristretta, anche per lunghi tempi di polimerizzazione. La percentuale di

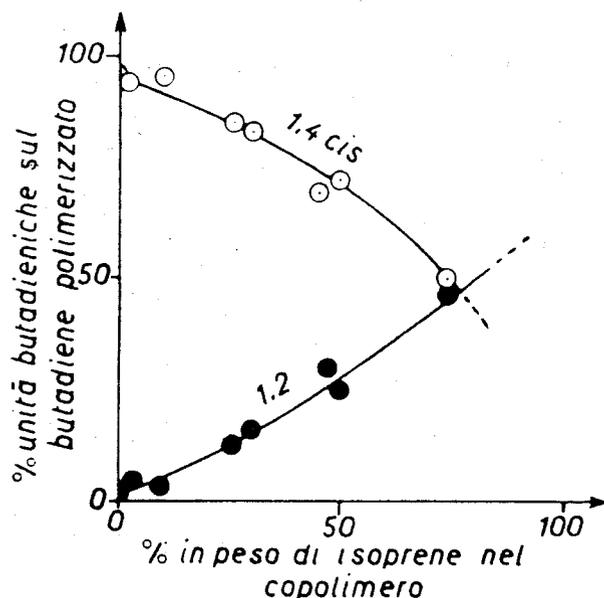


FIG. 11 – Dipendenza della configurazione delle unità butadieniche polimerizzate, dalla composizione del copolimero.

Le copolimerizzazioni sono state condotte a 0 °C con il sistema catalitico indicato in Fig. 10.
Cfr. bibl. [47].

tali catene in accrescimento rispetto al polimero globale (costituito da macromolecole in accrescimento e da macromolecole terminate) risulta relativamente elevata, anche per produzioni di polimero relativamente elevate. Solo per produzioni di polimero molto elevate (teoricamente infinite) per una data quantità di catalizzatore, la distribuzione dei pesi molecolari ed il rapporto \bar{x}_w/\bar{x}_n , raggiungono i valori che si riscontrano nel caso delle polimerizzazioni a catena comuni [48].

Ciò costituisce un altro aspetto singolare delle polimerizzazioni stereospecifiche, che contribuisce a differenziarle ulteriormente dalle polimerizzazioni a catena di tipo radicalico o cationico convenzionali.

Questi ultimi risultati sono in accordo con l'ipotesi, confermata da numerosi dati sperimentali, che i processi di polimerizzazione stereospecifici siano – almeno in molti casi – da considerarsi come dei processi di poliaddizione di unità monomeriche su un legame metallorganico reattivo.

La velocità di questi processi di polimerizzazione è lenta rispetto alle polimerizzazioni a catena convenzionali, ma è rapida rispetto ad altri processi di poliaddizione, come ad esempio la poliaddizione dell'ossido di etilene.

Polimerizzazioni stereospecifiche, con altri meccanismi, si hanno solo a temperature molto basse e danno luogo per lo più a polimeri sindiotattici.

D'altra parte una differenza sostanziale che esiste tra i processi di polimerizzazione stereospecifici ed i classici processi di poliaddizione (come la poliaddizione dell'ossido di

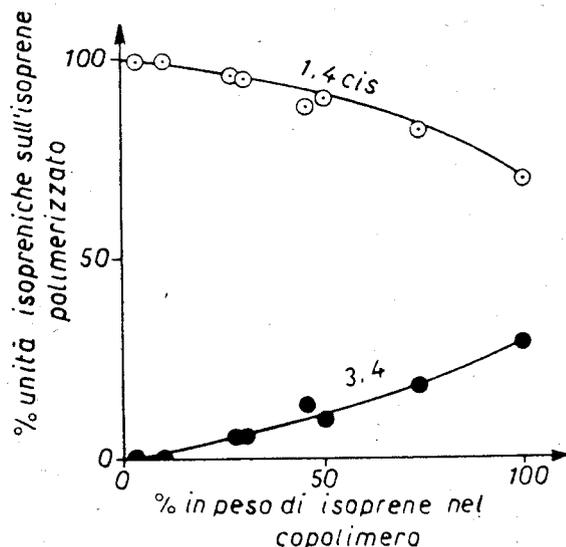


FIG. 12 - Dipendenza della configurazione delle unità isopreniche polimerizzate, dalla composizione del copolimero.

Le copolimerizzazioni sono state condotte a 0 °C con il sistema catalitico indicato in Fig. 10. Cfr. bil. [47].

etilene) è costituita dalla elevata reattività del legame che lega la catena polimerica al complesso catalitico; questa reattività è causa dell'esistenza, nei processi di polimerizzazione stereospecifici, dei fenomeni di terminazione delle catene polimeriche, che spesso sono assenti nelle pure e semplici reazioni di poliaddizione.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] G. NATTA, I. PASQUON & E. GIACHETTI: in *Angew. Chemie*, **69**, 213 (1957); in *Chimica e industria*, **39**, 993 (1957).
- [2] G. NATTA & I. PASQUON: in *Advances in Catalysis*, **11**, 1 (New York, Academic Press Inc. (1959).
- [3] G. NATTA: in *Atti Accad. Naz. Lincei*, **4** (8), 61 (1955); G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI & P. LONGI: in *Gazz. chim. ital.*, **87**, 570 (1957).
- [4] G. NATTA, I. PASQUON, A. ZAMBELLI & G. GATTI: in *J. Polymer Sci.*, **51**, 387 (1961).
- [5] G. NATTA: in *Chimica e industria*, **42**, 1207 (1960).
- [6] G. NATTA, P. CORRADINI & G. ALLEGRA: in *J. Polymer Sci.*, **51**, 399 (1961).
- [7] G. NATTA: «Stereospecific polymerizations by means of coordinated anionic catalysis», in *Convegno Internazionale sulla Chimica dei Composti di Coordinazione, Roma, 1957*, p. 589-611 (Roma, CNR, 1958).
- [8] G. NATTA: in *Chimica e industria*, **38**, 751 (1956).
- [9] G. NATTA, G. PAJARO, I. PASQUON & V. STELLACCI: in *Rend. Accad. Naz. Lincei*, (8) **24**, 479 (1958).
- [10] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI & U. GIANNINI: in *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2975 (1957).
- [11] G. NATTA, I. PASQUON, G. PAJARO & E. GIACHETTI: in *Chimica e industria*, **40**, 556 (1958).
- [12] G. NATTA, I. PASQUON & E. GIACHETTI: in *Chimica e industria*, **39**, 1002 (1957).

- [13] I. PASQUON, M. DENTE & F. NARDUZZI: in *Chimica e industria*, **41**, 387 (1959).
- [14] G. NATTA, F. DANUSSO, D. SIANESI & A. MACCHI: in *Chimica e industria*, **41**, 968 (1959).
- [15] F. DANUSSO: in *Chimica e industria*, **44** 611 (1962).
- [16] G. NATTA: in *Experientia supplementum*, **7**, 21 (1957).
- [17] H. UELZMANN: in *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5833 (1957); in *J. Polymer Sci.*, **32**, 457 (1958).
- [18] G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI & M. PERALDO: in *Chimica e industria*, **38**, 124 (1956).
- [19] G. NATTA & M. SIMONETTA: in *Rend. Ist. Lomb. Sci. e Lettere*, **78**, 336 (1945).
- [20] G. NATTA, A. VALVASSORI, G. MAZZANTI & G. SARTORI: in *Chimica e industria*, **40**, 896 (1958).
- G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI & G. PAJARO: in *Chimica e industria*, **41**, 764 (1959).
- G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI & G. PAJARO: in *Chimica e industria*, **42**, 469 (1960).
- [21] G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, I. PASQUON, A. VALVASSORI & A. ZAMBELLI: in *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3343 (1961).
- [22] F. DANUSSO, B. CALCAGNO & D. SIANESI: in *Chimica e industria*, **41**, 13 (1959).
- [23] W. M. SALTMAN, W. E. GIBBS & J. LAL: in *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5615 (1958).
- [24] G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI & F. BERNARDINI: in *Chimica e industria*, **41**, 519 (1959).
- [25] G. NATTA, E. GIACHETTI, I. PASQUON & G. PAJARO: in *Chimica e industria*, **42**, 1091 (1960).
- [26] G. NATTA, I. PASQUON & E. GIACHETTI: in *Makromol. Chemie*, **24**, 258 (1957).
- [27] G. NATTA, I. PASQUON & E. GIACHETTI: in *Chimica e industria*, **49**, 97 (1958).
- [28] G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI & G. PAJARO: in *Chimica e industria*, **49**, 267 (1958).
- [29] G. NATTA, L. GIUFFRÈ & I. PASQUON: in *Rend. Accad. Naz. Lincei*, (8), **25**, 417 (1958).
- [30] G. NATTA, I. PASQUON & L. GIUFFRÈ: in *Chimica e industria*, **43**, 871 (1961).
- [31] G. NATTA, I. PASQUON & E. GIACHETTI: in *Chimica e industria*, **49**, 103 (1958).
- [32] K. ZIEGLER, W. R. KROLL & W. LARBIIG: in *O. W. Stendel Ann.*, **629**, 53 (1960).
- K. ZIEGLER: in *Angew. Chemie*, **64**, 323 (1952).
- G. PAJARO & L. BALDI: in *Gazz. chim. ital.*, **91**, 493 (1961).
- [33] J. E. KNAP, R. E. LERCH, A. J. REID & I. S. TEMPLIN: in *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 374 (1957).
- [34] G. BIER, A. GUMBOLDT & G. LEHMANN: in *Plastics Inst. Transactions*, **28**, n. 75 (1960).
- [35] M. GORDON & RYONG-IOON ROE: in *Polymer*, **2**, n. 1, 41 (1961).
- [36] E. THOMAS, D. L. TOBIAS & R. L. TOBIAS: in *J. Polymer Sci.*, **50**, 227 (1961).
- [37] M. PEGORARO: in *Chimica e industria* **44**, 18 (1962).
- [38] E. W. STAVELY *et al.*: in *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 778 (1956).
- F. C. FOSTER & J. L. BINDER: in *Advances in Chemistry Series*, **19**, 26 (1957).
- [39] R. S. STEARNS & L. E. FORMAN: in *J. Polymer Sci.*, **41**, 381 (1959).
- [40] D. J. KELLEY & A. V. TOBOLSKY: in *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1597 (1959) [Cfr. anche bibliogr. ivi citate].
- [41] A. V. TOBOLSKY & C. E. ROGERS: in *J. Polymer Sci.*, **38**, 205 (1959).
- [42] A. A. KOBOTHOV, N. N. CHESNOKOVA & L. B. TRUKHMANOVA: in *Vysokomol. Soedin*, **1**, n. 1, 4656 (1959).
- [43] *Anon.*, *Rubber Age*, **85**, 1018 (1959).
- [44] C. LONGIAVE, R. CASTELLI & G. F. CROCE: in *Chimica e industria*, **43**, 625 (1961).
- [45] G. LANZAVECCHIA: in *Compt. Rend. 31 Congrès de Chimie industrielle, Liège*, 1959 vol. 2, p. 347.
- [46] G. NATTA, L. PORRI & A. CARONARO: in *Rend. Accad. Naz. Lincei*, (8), **29**, 491 (1960).
- [47] I. PASQUON, L. PORRI, A. ZAMBELLI & F. CIAMPELLI: in *Chimica e industria*, **43**, 509 (1961).
- [48] G. NATTA, I. PASQUON & M. DENTE: in *Chimica e industria*, **44**, 1 (1962); **44**, 10 (1962).