

48
LSS

449

ATTI
DELLA
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCLX

1963

SERIE OTTAVA

RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

ESTRATTO

dal vol. XXXIV, 1° sem., fasc. 2 - Febbraio 1963



ROMA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1963

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Estratto dai *Rendiconti della Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali*

Serie VIII, vol. XXXIV, fasc. 2. - Febbraio 1963

Chimica macromolecolare. — *Volumi specifici e cristallinità di polipropileni aventi struttura prevalentemente sindiotattica* (*). Nota di GIULIO NATTA e MARIO PEGORARO, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

RIASSUNTO. — Misure di densità e di un numero pur detto « indice sindio » uguale al rapporto moltiplicato per cento tra l'intensità della banda di assorbimento I.R. a $11,53 \mu$ e il valor medio delle due bande a $2,32$ e $2,35 \mu$ effettuate su campioni di polipropilene caratterizzati da cristallinità esclusivamente sindiotattica consentono di correlare a 20°C i volumi specifici v e gli « indici sindio » I_s , secondo l'equazione $v = 1,166 - 1,438 \cdot 10^{-4} I_s$. Viene data anche una correlazione valida solo in prima approssimazione tra « indici sindio » e cristallinità.

È noto che il volume specifico v di un polimero cristallino può essere espresso, in base al principio dell'additività dei volumi, come somma di due addendi. Il primo addendo è costituito dal prodotto del volume specifico v_c della cella cristallina elementare coincidente col volume specifico del polimero totalmente cristallino, per la percentuale in peso χ di cristallinità del campione in esame; il secondo addendo è costituito dal prodotto del volume specifico v_a del polimero considerato totalmente amorfo, per la percentuale in peso $(1 - \chi)$ di parti amorphe esistenti nel campione in esame. Si ha cioè la seguente equazione:

$$(1) \quad v = v_c \chi + v_a (1 - \chi)$$

da cui si ricava

$$(2) \quad \chi = \frac{v_a - v}{v_a - v_c}$$

che consente di calcolare la cristallinità di un campione in base a semplici misure di densità, ($d = 1/v$), una volta noti v_a e v_c .

Questa relazione è rigorosa solo nel caso (verificato già nei polipropileni isotattici) che la parte amorfa presenti la stessa densità qualunque sia la sua struttura sterica (sia che provenga da parti non cristallizzate a struttura sindiotattica sia da parti atattiche amorphe).

Nel caso di polipropilene sindiotattico, il valore della densità del polimero completamente cristallino era stato pubblicato in un precedente lavoro [1]. In base ai valori più probabili delle dimensioni della cella elementare, dedotti dalla Nota precedente [1], assumiamo come densità del polipropilene sindiotattico completamente cristallino il valore $d_c = 0,898 \text{ g/cm}^3$, a cui corrisponde il volume specifico $v_c = 1,114 \text{ cm}^3/\text{g}$. La densità risulta minore quindi di quella del polipropilene isotattico ($d_c = 0,938$).

Per quanto riguarda il volume specifico del polimero amorfo, v_a , non si aveva a disposizione prima del presente lavoro alcun dato sperimentale ricavato da misure effettuate su polipropilene amorfo ottenuto per frazionamento

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano e Sezione I del Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R.

(**) Nella seduta del 9 febbraio 1963.

di grezzi ottenuti con catalizzatori orientanti la struttura del polimero prevalentemente secondo la configurazione sindiotattica.

Era noto però [2] il volume specifico v_a del polipropilene amorfo ottenuto con catalizzatori non orientanti la struttura delle macromolecole secondo la configurazione prevalentemente sindiotattica. In particolare a 21°C si sa che $v_a = 1,165 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Per quanto riguarda la dipendenza di v_a e v_c dalla temperatura si conosce esattamente [2] solo la prima funzione $v_a = f(T)$, mentre non è attualmente nota la seconda $v_c = \varphi(T)$.

Un altro criterio per stabilire il valore della cristallinità a meno di una costante in polipropilene caratterizzati da cristallinità sindiotattica è quello di considerarla proporzionale ai coefficienti di assorbimento delle bande I. R. di questa fase che non interferiscono con bande della fase isotattica o amorfa, o atattica.

In particolare si è trovato conveniente considerare il rapporto tra l'intensità della banda a 11,53 μ letta su una linea di base tracciata tra 11,4 e 11,7 μ e l'intensità media delle due bande a 2,32 e 2,35 μ , lette su una linea di base tracciata tra 2 e 5 μ . Quest'ultima è pressoché indipendente dalla cristallinità del polipropilene. Si è chiamato [3] « indice sindio » (simbolo I_s) il rapporto:

$$I_s = \frac{A_{11,53}}{\frac{1}{2}(A_{2,32} + A_{2,35})} \cdot 100.$$

L'equazione lineare:

$$(3) \quad \chi = k I_s$$

correla le due grandezze, di cui una (I_s) è accessibile sperimentalmente e l'altra (χ) è calcolabile una volta nota la costante di proporzionalità k .

Combinando la (3) con la (2) si ottiene:

$$(4) \quad v = v_a - k I_s \cdot (v_a - v_c) = v_a - a I_s$$

dove $a = k(v_a - v_c)$, che correla il volume specifico con l'« indice sindio ».

La (4) è l'equazione di una retta avente come coefficiente angolare il termine $a = k(v_a - v_c)$ e come ordinata all'origine il volume specifico del polimero amorfo, v_a .

La Tabella I e la fig. 1 riportano numerosi dati sperimentali di volumi specifici in funzione degli « indici sindio ». Le determinazioni sperimentali sono state eseguite su campioni di polipropilene aventi cristallinità praticamente dovuta soltanto a impacchettamento di macromolecole a struttura sindiotattica. Per calcolare dai dati sperimentali v_a e il coefficiente angolare a , abbiamo usato il metodo dei minimi quadrati utilizzando i sei dati delle densità misurate a 20° e 21,5°C in quanto la determinazione di v_c ai raggi X è stata effettuata nell'intorno di tale temperatura. Per trovare v_a è stata utilizzata l'equazione:

$$v_a = \frac{\sum_1^6 v + a \sum_1^6 I_s}{6}$$

e, per trovare a , l'equazione:

$$a = \frac{6 \sum_i^6 v I_s - \sum_i^6 v \sum_i^6 I_s}{-6 \sum_i^6 (I_s)^2 + (\sum_i^6 I_s)^2}$$

Si è così ricavato $v_a = 1,166 \text{ cm}^3/\text{g}$ in ottimo accordo con il valore dato, da Danusso e coll. [2] ($v_a = 1,165$), per l'amorfo proveniente da grezzi ottenuti con catalizzatori aventi stereospecificità di tipo isotattico. Ciò conferma l'ipotesi fatta all'inizio di questo lavoro che la densità dell'amorfo è indipendente dal tipo di cristallinità presente nel polimero greggio dal quale è stato ricavato per frazionamento. Inoltre si è trovato che $a = 1,438 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$.

TABELLA I.

Campione	Densità assoluta g/cm ³	Temperatura di misura della densità °C	Volume specifico cm ³ /g	Indice sindio misurato a 20°C	Osservazioni	Viscosità intrinseca in tetralina a 135°C 10 ⁻² [η] cm ³ /g
SM 39	0,8603	16	1,162	14,5		0,57
SM 53	0,8587	20	1,165	30	(*)	0,98
SM 22	0,8650	20	1,156	58	(*)	0,89
SM 21	0,8679	17,5	1,152	70		4,2
SM 4	0,8689	16	1,151	93		0,76
SM 17	0,8703	20	1,149	109	(*)	—
SM 11	0,8729	20	1,146	132	(*)	0,88
SM 5	0,8742	16	1,144	147		0,97
SM 13	0,8765	16	1,141	160		1,25
SM 14	0,8759	17,5	1,141	160		0,88
SM 77	0,8780	22,5	1,139	185	(*)	0,67
SM 109	0,8816	22,5	1,134	236	(*)	0,19
F. C.	0,8828	18,5	1,133	230		—

(*) Provenienti da grezzi sciolti in benzolo e riprecipitati con metanolo acidulato.

N.B. - Tutti i campioni contrassegnati con la sigla SM sono prodotti grezzi di polimerizzazione. L'ultima determinazione di densità è stata eseguita su una frazione F.C. ottenuta per frazionamento cromatografico da un grezzo SM - I polimeri usati sono stati ottenuti impiegando sistemi catalitici costituiti da VCl₄-anisolo-AlR₂Cl (4).

L'equazione (4) può quindi essere scritta:

$$(4') \quad v = 1,166 - 1,438 \cdot 10^{-4} I_s.$$

La retta tracciata a tratto continuo in fig. 1 rappresenta graficamente questa equazione. Essa ha come coordinate iniziali $v = v_a$, $I_s = 0$ e come coordinate

finali $v = v_c$, $I_c = 362$. Questo valore limite di I_s dovrebbe quindi essere il valore massimo corrispondente alla cristallinità teorica del 100%. Se indichiamo con $P_s = \frac{I_s}{362}$ il rapporto tra il valore corrente I_s dell'«indice sindio» e quello dell'«indice sindio» limite, l'equazione (4') viene trasformata nella

$$(5) \quad v = 1,166 - 0,052 \cdot P_s,$$

che è pure rappresentata in fig. 1.

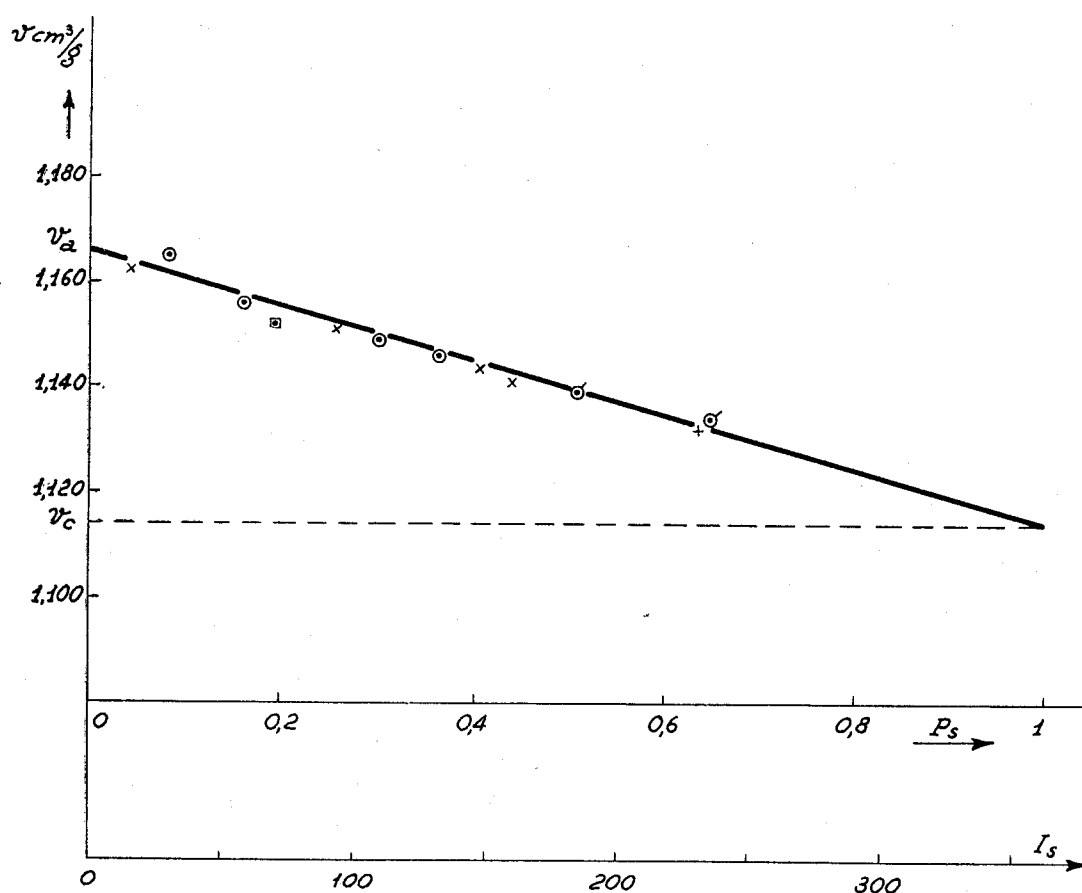


Fig. 1. - Volumi specifici di polipropilene sindiotattici in funzione dell'indice sindio I_s e in funzione del rapporto P_s .

Il presente lavoro consente inoltre di dare una correlazione, valida peraltro solo in prima approssimazione, tra cristallinità e «indice sindio».

Infatti noto a , ammesso $v_a - v_c = 1,166 - 1,114 = 0,052$ si ricava numericamente:

$$k = \frac{a}{v_a - v_c} = 2,76 \cdot 10^{-3}$$

che consente di assegnare il coefficiente all'equazione (3).

Il coefficiente k così determinato non consente una elevata approssimazione nel calcolo della cristallinità perché non è ancora nota con l'elevata precisione necessaria a ridurre almeno all'ordine dei percento gli errori relativi di χ , la differenza $v_a - v_c$, che è molto piccola e minore di quella corrispondente al caso del polipropilene isotattico.

PARTE SPERIMENTALE.

Il polipropilene sindiotattico è stato ottenuto per sintesi da propilene usando come catalizzatori VCl_4 , AlR_2Cl in presenza di anisolo secondo quanto descritto in letteratura [4].

I campioni di polipropilene sindiotattico usati per le misure di densità sono stati preparati per stampaggio a compressione a $150^\circ C$ e successivamente sottoposti a un trattamento di ricottura per 16 ore a $100^\circ C$ in un termostato mantenuto a pressione ridotta (15 tor) per evitare le ossidazioni. Terminato questo periodo si lasciava raffreddare lentamente sino a temperatura ambiente. I campioni venivano quindi sottoposti a esame ottico con l'ausilio di una lente a 20 ingrandimenti e ne venivano scartate le parti irregolari per soffiature o impurità.

Le misure di densità venivano eseguite contemporaneamente su 3 pezzi ricavati dallo stesso campione originario, che avevano dimensioni, in genere, di qualche decina di mm^3 .

La densità venne misurata con il metodo della ricerca dell'equilibrio indifferente dei campioni di una soluzione di CH_3OH e H_2O di cui si variava per tentativi la composizione. La densità della soluzione, relativa a quella dell'acqua alla stessa temperatura, veniva misurata con una bilancia di Westphal. Moltiplicando i valori trovati sperimentalmente, per la densità dell'acqua alla stessa temperatura, si sono ottenuti i valori della densità assoluta dei campioni, riportati in Tabella I.

La percentuale media di ceneri nei campioni risultò 1 ‰. Nessuna correzione è stata perciò apportata ai valori della densità riportata in Tabella I, per tener conto delle ceneri. I campioni esaminati erano praticamente esenti da cristallinità isotattica. La misura dell'« indice sindio » I_s , venne effettuata con la tecnica IR sui medesimi polimeri che servirono per la preparazione dei campioni usati per la misura della densità. La tecnica di preparazione e la ricottura dei campioni usati per la misura di I_s , era in tutto uguale a quella seguita nel caso delle misure di densità.

Ringraziamo il dr. A. Zambelli per la collaborazione svolta nella preparazione dei polimeri, il dr. M. Cambini per l'esecuzione degli spettri I.R. e il dr. M. Peraldo che ha proposto la definizione di « indice sindio ».

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA e coll., « Acc. Naz. Lincei », Rend. Cl. Sc. fis. mat. nat., serie VIII, vol. 28' 540 (1960).
- [2] F. DANUSSO e coll., « La Chimica e l'Industria », 41, 748 (1959).
- [3] G. NATTA, A. ZAMBELLI, I. PASQUON, Domanda Brev. italiano n. deposito 18109 del 22 dicembre 1961.
- [4] G. NATTA e coll., « J. Am. Chem. Soc. », 84, 1488 (1962).