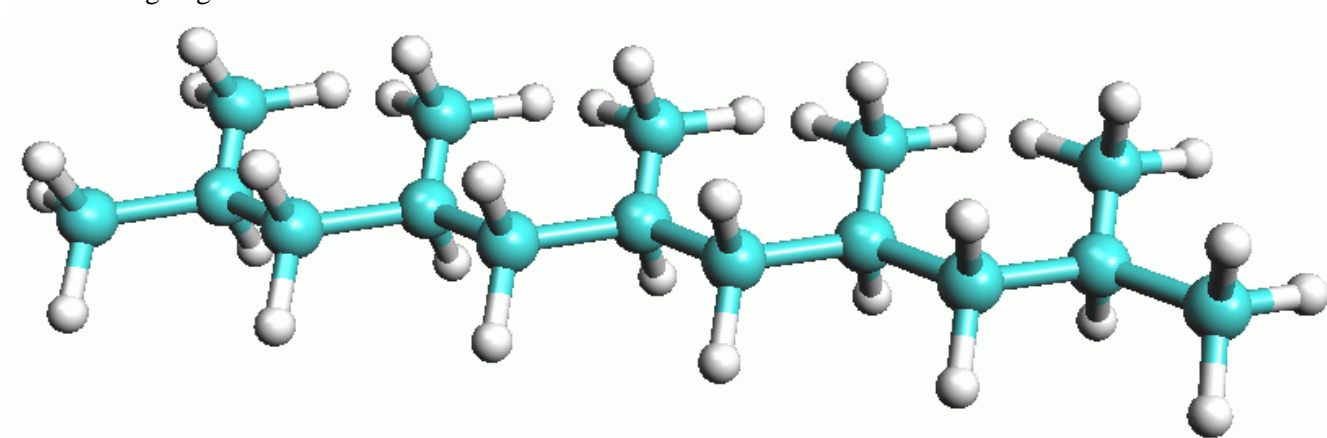


# POLIADDIZIONE ANIONICA COORDINATA Ziegler-Natta

## Introduzione

Questa tecnica di polimerizzazione è stata messa a punto negli anni 1950 da Giulio Natta e dai suoi collaboratori del Politecnico di Milano e ha permesso di ottenere polimeri altamente cristallini dalle ottime proprietà tecnologiche che hanno rivoluzionato il mondo delle materie plastiche.

Il gruppo di Natta, in particolare, ha lavorato sul polipropilene che fino a quel momento era ottenibile solo come polimero liquido. I ricercatori hanno usato dapprima catalizzatori del tipo Ziegler, opportunamente modificati, ottenendo un polimero in parte cristallino e in parte amorfo. Poi, dopo aver messo a punto specifici catalizzatori, hanno ottenuto **polipropilene isotattico** ad alta cristallinità le cui caratteristiche principali sono: rigidità, lucentezza, buona resistenza al calore anche oltre i 100 °C (p.f. 165 °C), alta resistenza agli agenti chimici.



Polipropilene isotattico

## Poliaddizione anionica coordinata

Le poliaddizioni anioniche coordinate decorrono con meccanismo anionico, però l'attacco al monomero non è portato direttamente dal polimero in crescita, come nelle poliaddizioni anioniche convenzionali, ma dal controione (**Con**, parzialmente positivo) che coordina e orienta il monomero (alchene, in questo caso propene) prima del suo inserimento nel legame tra controione e polo di accrescimento del polimero. Il meccanismo può essere schematizzato nel modo seguente:

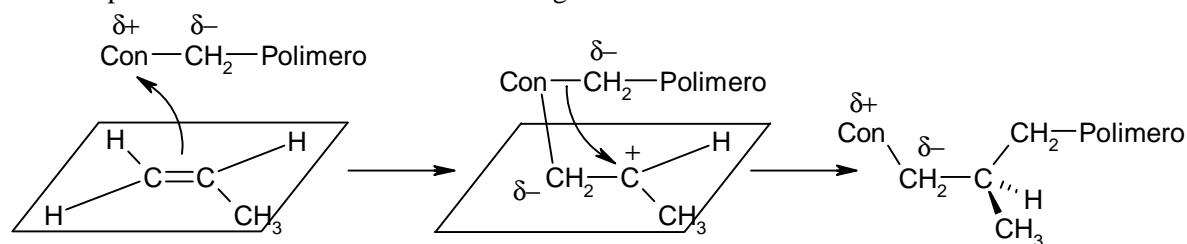


fig. 1

Il metallo che fa da catalizzatore e funge da controione (Con) impone un certo orientamento al monomero prima di legarlo obbligando così i gruppi CH<sub>3</sub> del monomero ad essere sempre dalla stessa parte e formando così polimeri ad alta regolarità sterica.

I catalizzatori utilizzati sono di due tipi:

- catalizzatori Ziegler-Natta
- catalizzatori a base di ossidi dei metalli di transizione.

I più usati sono senz'altro i primi.

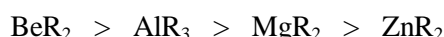
## Catalizzatori Ziegler-Natta

I catalizzatori Ziegler-Natta sono costituiti da due componenti:

- Un composto di un metallo di transizione del IV, V, VI gruppo come Ti, V, Cr, Co, presente in uno stato di ossidazione inferiore al massimo. Generalmente si usa  $\text{TiCl}_3$ .
- Un composto metallorganico con metalli del I, II, III gruppo come Li, Be, Mg, Al. Generalmente si usa  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Il  $\text{TiCl}_3$  può esistere in più forme cristalline e queste hanno notevole influenza sia sulla velocità di polimerizzazione che sulle caratteristiche strutturali del prodotto ottenuto. Le forme  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , del  $\text{TiCl}_3$  che sono caratterizzate da un reticolo a strati alternati di Ti e Cl, si sono rivelate più stereospecifiche della forma  $\beta$  che non è costituita da strati. La forma  $\beta$  può essere considerata un polimero lineare di  $\text{TiCl}_3$  con una struttura cristallina meno regolare dove il titanio sulla superficie del catalizzatore possiede un numero variabile di vacanze elettroniche. La più usata è la forma  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$  con struttura esagonale compatta.

I metallo alchili si possono ordinare nel modo seguente in base alla loro efficienza nel dare luogo a polimeri stereoregolari nella reazione con  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$ :



Si osserva che i composti organometallici più efficienti sono quelli più reattivi cioè con un maggior rapporto carica/raggio e quindi con una maggiore densità di carica. Si pensa che solo i composti organometallici più reattivi possano trasferire in modo efficiente il gruppo alchilico sul titanio per iniziare la reazione coordinata, mentre gli altri tendano almeno in parte a reagire direttamente col monomero dando luogo ad una poliaddizione ionica convenzionale.

## Struttura del complesso catalitico

Il catalizzatore Ziegler-Natta più usato è formato da  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$  trattato con  $\text{AlEt}_3$ . Nella struttura cristallina esagonale compatta di  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$ , il  $\text{Ti}^{3+}$  è esacordinato e si trova al centro di un ottaedro ai cui vertici sono disposti sei ioni  $\text{Cl}^-$  (fig. 2). Sulla superficie del cristallo gli ioni  $\text{Ti}^{3+}$  sono pentacoordinati data l'interruzione della struttura cristallina e quindi possiedono una vacanza di  $\text{Cl}^-$  cioè hanno un orbitale  $d$  disponibile (fig. 3).

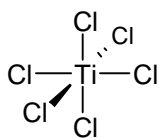


fig. 2

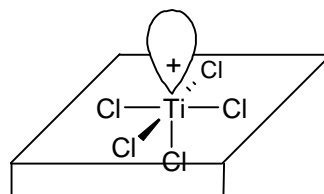


fig. 3

Studi al microscopio elettronico hanno rivelato, però, che i centri catalitici sui quali avviene la crescita delle catene di polimero si trovano sui bordi del cristallo. Il titanio deve infatti possedere oltre ad una vacanza elettronica anche un altro sito disponibile non ingombrato stericamente, dato che durante la reazione deve legare attorno a sé sia il monomero che il polimero in crescita. Sui bordi del cristallo gli ioni  $\text{Ti}^{3+}$  sono pentacoordinati, ma possono perdere un secondo ione  $\text{Cl}^-$  e quindi dispongono di due orbitali  $d$  (fig. 4-a). Quando un gruppo alchilico R sostituisce uno ione  $\text{Cl}^-$  si forma il centro attivo su cui avverrà la reazione. Infatti il titanio in questo centro attivo possiede un orbitale  $d$  libero per la coordinazione del monomero e un gruppo R con carattere carbanionico che può reagire col monomero coordinato (fig. 4-b).

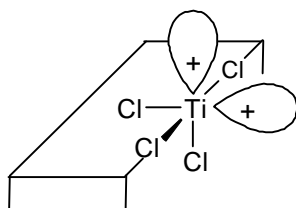


fig. 4-a

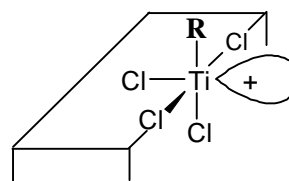


fig. 4-b

## Meccanismo di reazione

L'esatta struttura dei centri attivi durante la reazione non è stata ancora determinata in modo definitivo; esistono due teorie in proposito:

a) Teoria del **complesso bimetallico**, secondo la quale il centro attivo è costituito da un complesso al quale partecipano i due metalli titanio e alluminio uniti da un legame a ponte nel quale si formano legami multicentrici con il carbonio a coordinazione 5:

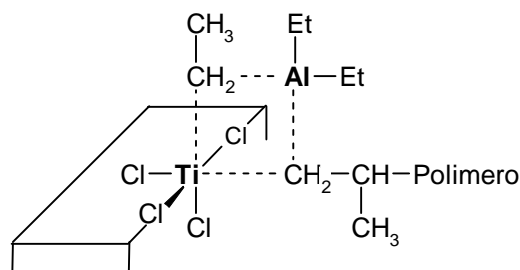


fig. 5

b) Teoria del **complesso monometallico**, secondo la quale il centro attivo è costituito soltanto dallo ione  $Ti^{3+}$  alchilato, con una vacanza elettronica, situato sui bordi del cristallo di  $\alpha-TiCl_3$ .

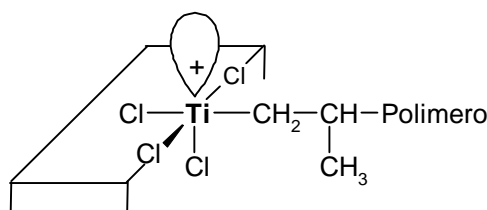


fig. 6

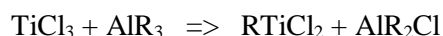
La prima teoria è stata proposta dai collaboratori di Natta per giustificare il fatto che la velocità di reazione dipende anche dalla concentrazione del metallo alchile. Risulta poco chiaro, però, come un legame così instabile come quello che coinvolge il carbonio a coordinazione 5, possa resistere inalterato durante il lungo processo di polimerizzazione.

La seconda e più recente teoria del complesso monometallico risulta concettualmente più semplice in quanto non prevede la formazione di legami multicentrici. La dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione del metallo alchile viene spiegata con la diversa concentrazione di centri attivi da questo generati per alchilazione di ioni  $Ti^{3+}$  sul bordo dei cristalli. Esiste infine una prova a favore di questa teoria: la reazione può essere iniziata anche sostituendo il metallo alchile con  $CH_3TiCl_3$  cioè con del titanio già alchilato e questo dimostra che l'alluminio non entra a far parte del complesso catalitico. Per semplicità qui prenderemo in considerazione solo la teoria più recente del complesso monometallico rimandando a testi specialistici l'approfondimento dell'altra teoria. Esaminiamo quindi ora nei dettagli il meccanismo monometallico di reazione prendendo come esempio la poliaddizione del propilene. Come in tutte le reazioni a catena il meccanismo si articola in tre fasi distinte:

a) inizio, b) propagazione, c) terminazione.

### Inizio: formazione del complesso catalitico

L'iniziatore utilizzato è  $Al(Et)_3$ , un composto organometallico usato anche nella poliaddizione anionica convenzionale per la sua capacità di generare carbanioni. La formazione dei centri attivi sul bordo dei cristalli di  $TiCl_3$  si realizza con l'alchilazione del titanio da parte del composto organometallico:



Questa reazione si verifica anche sulle facce principali del cristallo, ma qui non dà origine a centri di polimerizzazione perché il titanio risulta ingombrato (fig. 3) e non possiede i due siti di coordinazione necessari per legare il polimero e coordinare il monomero. Il meccanismo di inizio con formazione del centro attivo è mostrato in figura 7. Il gruppo etilico, come carbanione, attacca il titanio positivo alchilandolo e contemporaneamente uno ione  $Cl^-$  attacca l'orbitale *pp* vuoto dell'alluminio. Il composto organometallico si comporta da base di Lewis con i suoi gruppi alchilici e da acido di Lewis grazie all'orbitale vuoto *pp* dell'alluminio. Si è formato quello che chiameremo **centro attivo A**.

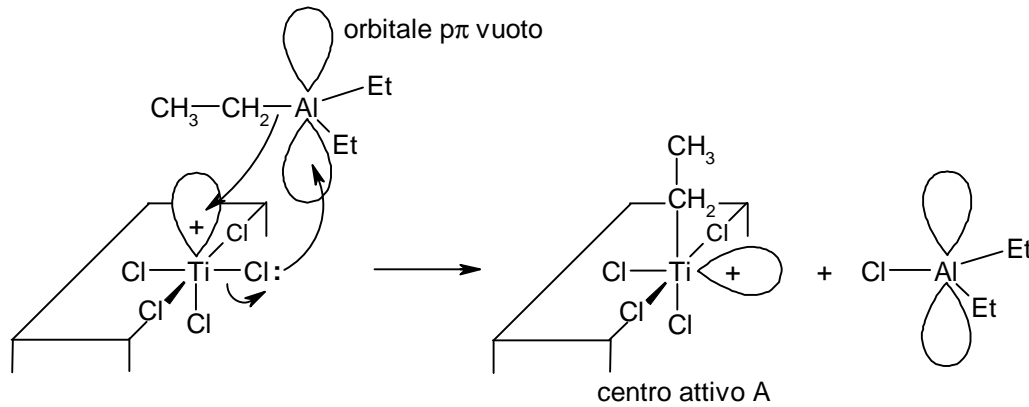


fig. 7

## Propagazione

La propagazione consiste in tre fasi distinte che si susseguono nell'ordine:

- 1) adsorbimento del monomero sulla superficie del catalizzatore con formazione di un complesso  $\pi$
- 2) addizione del monomero
- 3) migrazione della catena formata verso la sua posizione originale con ripristino del sito vacante iniziale.

1) **Adsorbimento e formazione del complesso p.** Prima della formazione del legame tra monomero e titanio, il monomero viene adsorbito sulla superficie del catalizzatore formando un complesso  $\pi$  che spiega come il propilene si avvicini al metallo di transizione sempre con una ben precisa orientazione disponendo il gruppo più ingombrante, il metile, sempre dalla stessa parte dove è minore l'ingombro sterico.

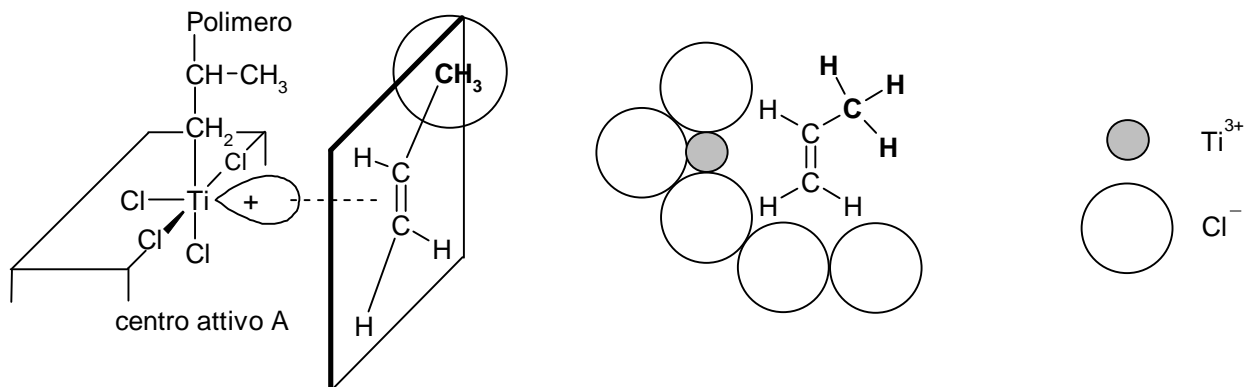


fig. 8

2) **Addizione del monomero.** Si realizza attraverso due passaggi che avvengono contemporaneamente, ma che qui, per motivi di chiarezza, mostreremo separati. Dapprima il doppio legame del propene attacca il metallo positivo formando un carbocatione (fig 9-a). Poi si ha la trasposizione del polimero in crescita che migra come carbanione sul vicino carbocatione (fig. 9-b). Dopo questi passaggi, la vacanza elettronica non è più sullo stesso orbitale (fig. 9-c). Chiameremo questa nuova struttura **centro attivo B**.

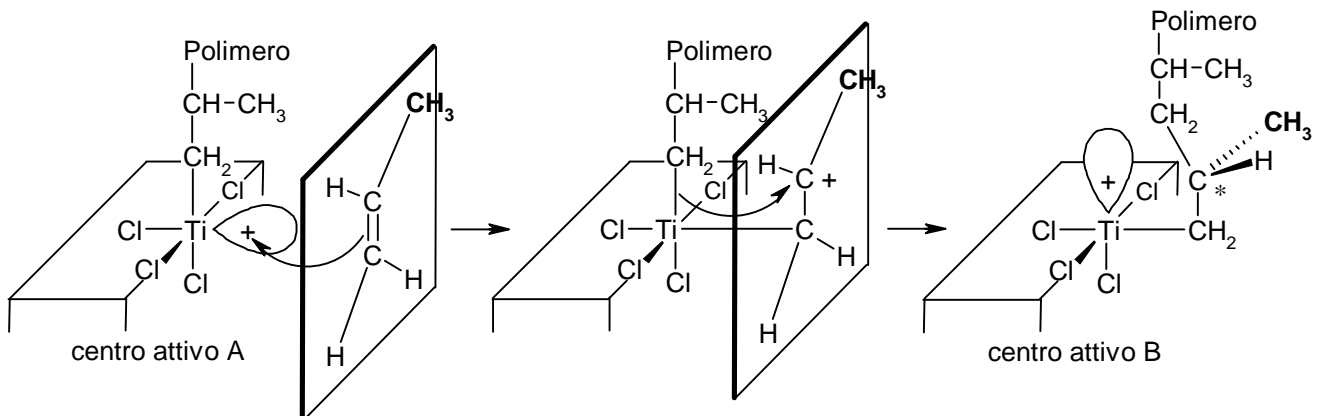


fig. 9

3) **Migrazione.** Nell'ultima fase, la catena del polimero accresciuto migra verso la sua posizione originale, la meno ingombrata stericamente, rigenerando il **centro attivo A** sul quale continuerà poi la catena di reazioni.

In questo modo tutte le addizioni di monomero possono avvenire sempre su un centro catalitico di struttura costante A-A-A-A-A ecc.

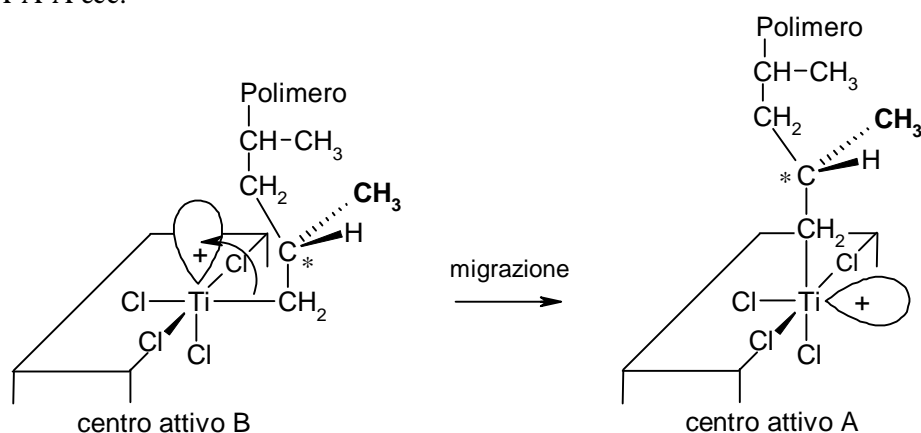


fig. 10

E' importante osservare che ogni addizione di monomero crea un **nuovo carbonio asimmetrico** che potrebbe avere configurazione R o S (indicato con l'asterisco in fig. 9-c). Il polimero potrebbe infatti attaccare il carbocatione da un lato o dall'altro del piano molecolare. In realtà, però, il propene si avvicina al centro attivo sempre con la stessa orientazione a causa dell'ingombro sterico del metile (fig. 8 e 9-a), quindi anche il carbocatione che si forma (fig. 9-b) rivolge sempre la stessa faccia del suo piano molecolare verso il polimero che traspone dato che addizione e trasposizione avvengono contemporaneamente. Quindi i carboni asimmetrici del polimero che si formano durante la propagazione hanno tutti la stessa configurazione a patto però che anche la struttura del centro attivo resti sempre la stessa A-A-A-A-A, cioè che ad ogni passaggio avvenga sempre anche la terza fase, la migrazione del polimero verso la posizione meno ingombrata (fig. 10). In questo caso si forma **polipropilene stereoregolare isotattico** cioè con carboni asimmetrici **tutti di uguale configurazione** la cui struttura è mostrata in figura 11 e nell'immagine a colori in copertina.

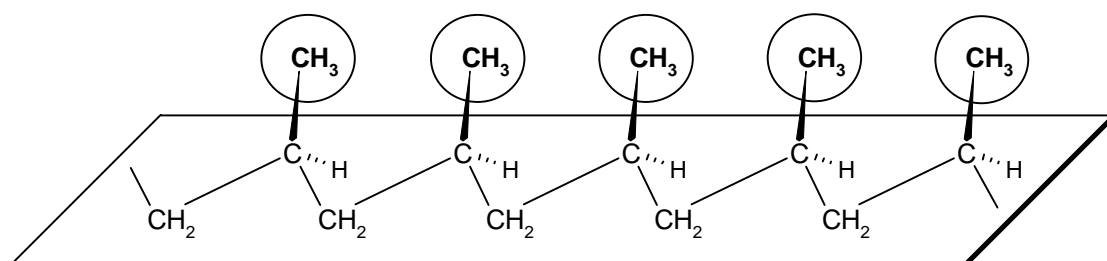


fig. 11 – Polipropilene isotattico

Se, invece, dopo l'addizione del monomero non avvenisse la migrazione che rigenera il centro attivo A (fig. 10), ma avvenisse subito una nuova addizione sul centro attivo B, la struttura del catalizzatore cambierebbe ad ogni addizione. Le addizioni di monomero avverrebbero su un catalizzatore con struttura A-B-A-B-A-B ecc. In questo caso si avrebbe la formazione di **polipropilene sindiotattico** cioè con carboni asimmetrici di **configurazione alternata R-S-R-S-R-S** ecc. la cui struttura è mostrata in figura 12.

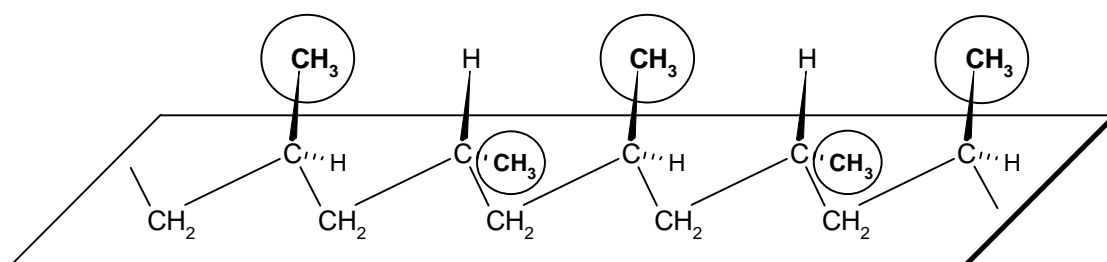


fig. 12 – Polipropilene sindiotattico

In realtà le due reazioni di migrazione del polimero e di addizione del monomero sono competitive e a seconda di quella che prevale si otterrà polipropilene isotattico o sindiotattico. Nelle normali condizioni di reazione, a circa 65 °C, si ottiene polipropilene isotattico, mentre solo operando a temperature molto basse, -70 °C, si è ottenuto polipropilene sindiotattico.

temperature normali	$V(\text{mig}) > V(\text{add})$	polipropilene isotattico
temperature molto basse	$V(\text{add}) > V(\text{mig})$	polipropilene sindiotattico

Le catene di polipropilene **isotattico** e **sindiotattico**, a causa della loro forma regolare, sono in grado di **impaccarsi molto strettamente** e quindi danno luogo a polimeri dalla **grande cristallinità** che presentano ottime caratteristiche meccaniche.

Il polipropilene ottenuto senza catalizzatori Ziegler-Natta, invece, ha i gruppi CH<sub>3</sub> disposti in modo casuale da un lato e dall'altro della catena e quindi le sue catene non si possono avvicinare strettamente e non danno legami di Van der Waals intensi. Questo polimero viene chiamato **polipropilene atattico**, non è in grado di formare polimeri cristallini e, a temperatura ambiente, è liquido.

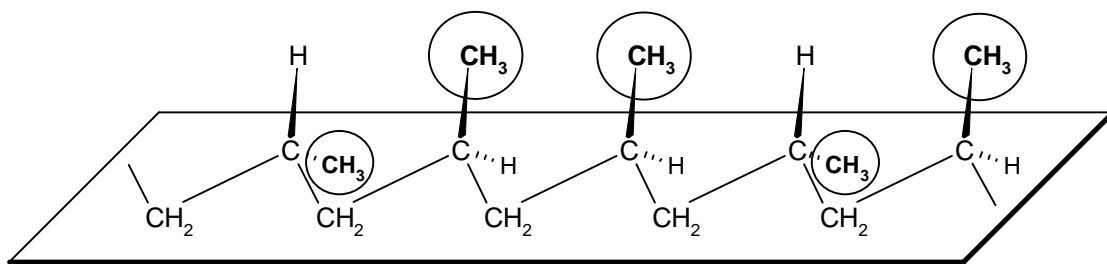


fig. 13 – Polipropilene atattico

## Terminazione

Esamineremo qui i tre principali modi di terminazione:

- 1) trasferimento di idruro al monomero,
- 2) trasferimento di idruro al catalizzatore,
- 3) trasferimento al metallo alchile.

1) **Trasferimento di idruro al monomero.** Si tratta di una eliminazione che può avvenire al posto della normale trasposizione del polimero come anione sul carbocatione. Il polimero si stacca dal catalizzatore e termina con un doppio legame, sul catalizzatore rimane il gruppo n-propilico che inizia una nuova catena.

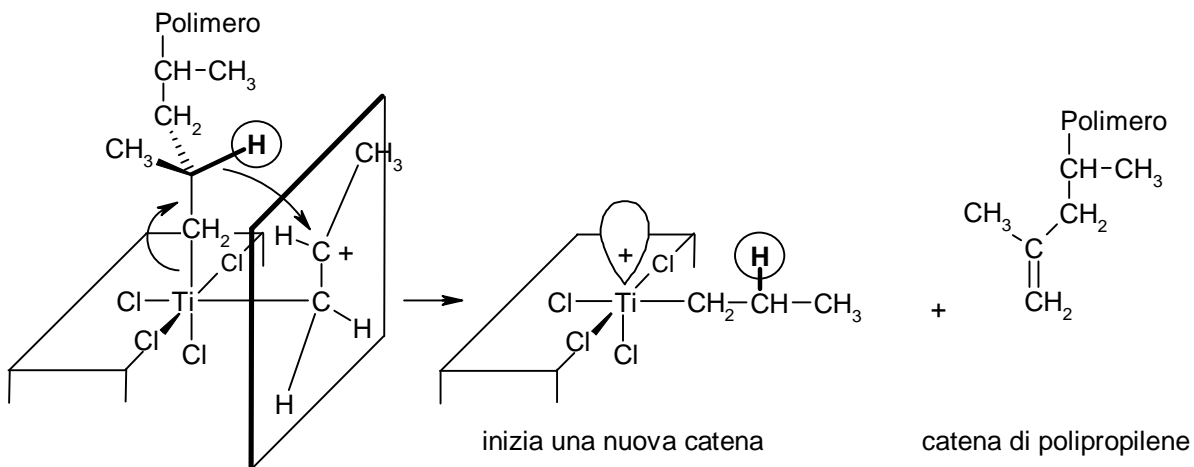


fig. 14

2) **Trasferimento di idruro al catalizzatore.** Anche questa è una eliminazione che però avviene prima che un nuovo monomero sia legato al centro attivo. Il polimero si stacca dal catalizzatore e termina con un doppio legame, sul catalizzatore rimane un idruro che inizia una nuova catena.

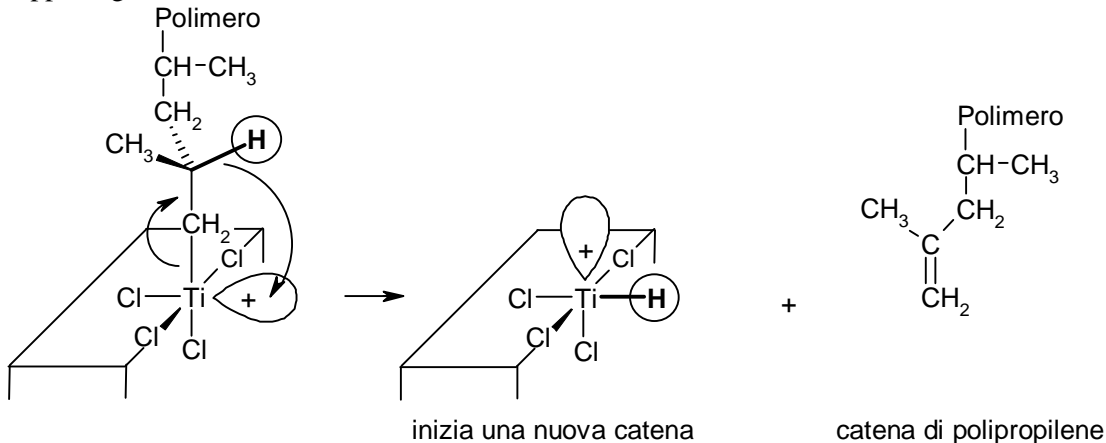


fig. 15

3) **Trasferimento al metallo alchile.** Questo tipo di terminazione dipende dalla concentrazione di metallo alchile. Non si tratta di una eliminazione, ma di un trasferimento del polimero come anione sull'orbitale  $p\pi$  dell'alluminio e contemporaneo trasferimento di un etile sul titanio. Il centro attivo può iniziare una nuova catena; sul polimero è rimasto legato l'alluminio che sarà liberato alla fine della sintesi per trattamento in solventi acquosi. Il polimero termina come alcano.

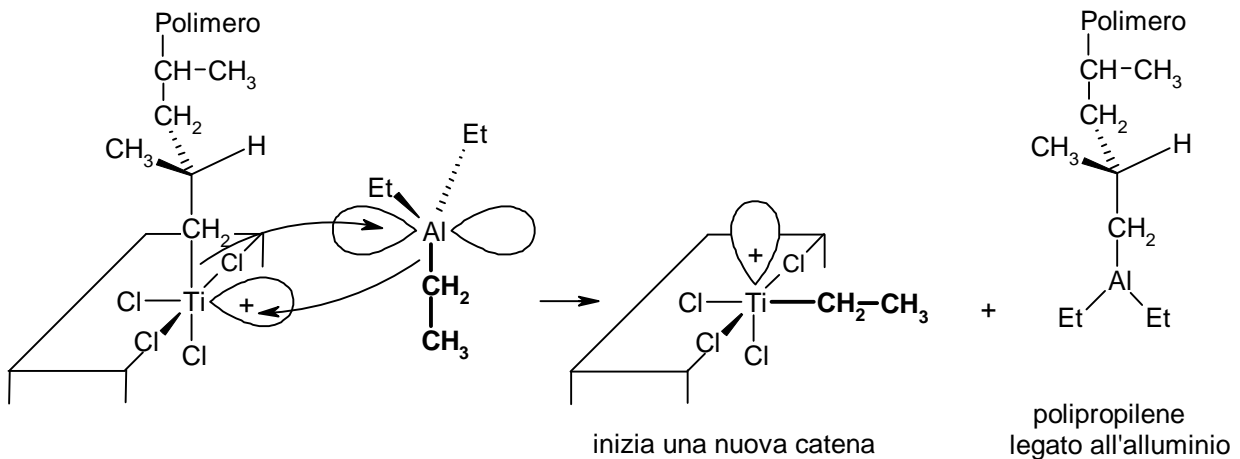


fig. 16