

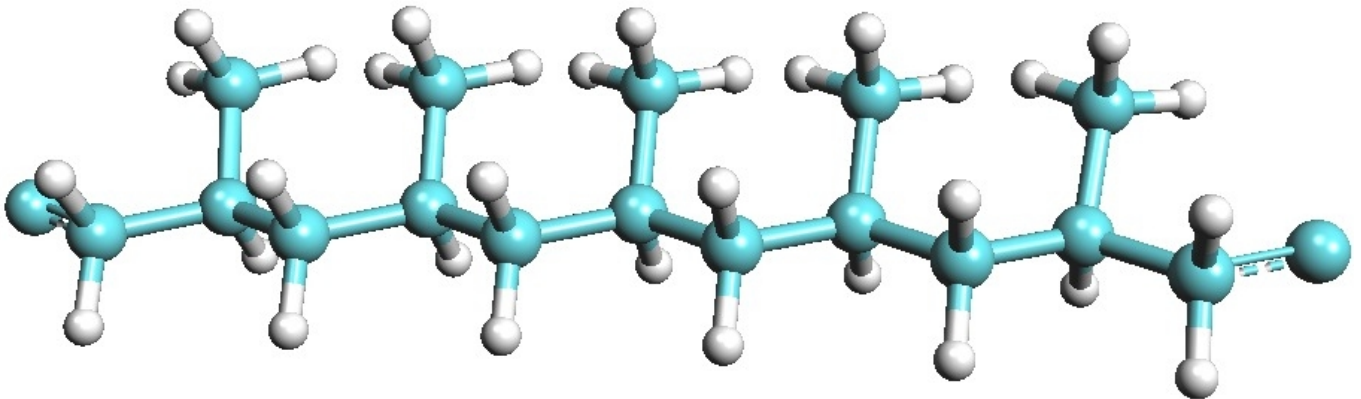
# POLIADDIZIONE ANIONICA COORDINATA

## 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.

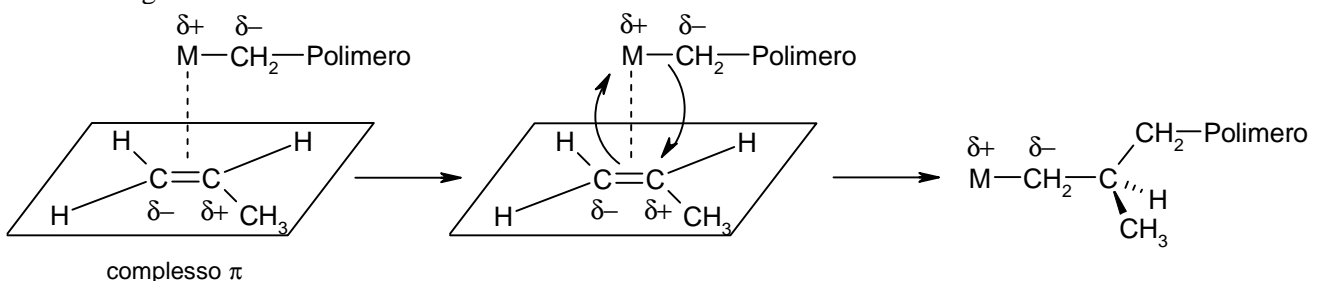
Il gruppo di Natta, in particolare, ha lavorato sul polipropilene che fino a quel momento era ottenibile solo come polimero liquido. I ricercatori hanno usato dapprima catalizzatori del tipo Ziegler, opportunamente modificati, ottenendo un polimero in parte cristallino e in parte amorfo. Poi, dopo aver 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.



Questa è un'immagine semplificata del polipropilene isotattico che mette bene in evidenza la regolarità dai centri chirali. In realtà il polipropilene isotattico ha una struttura ad elica simile a quella delle proteine, anche queste, infatti hanno centri chirali tutti uguali dato che gli amminoacidi sono tutti della serie L e le catene laterali si dispongono radialmente all'esterno dell'elica.

### Poliaddizione anionica coordinata

Con i catalizzatori Ziegler-Natta si ottiene polipropilene con una poliaddizione anionica coordinata. Questa decorre con meccanismo anionico, però l'attacco al monomero non è portato direttamente dal polimero in crescita, come nella poliaddizione anionica convenzionale, ma dal controione metallico, indicato qui sotto con M, che è legato al carbanione con un legame fortemente polare. Il metallo M dapprima coordina e orienta il monomero (in questo caso propene) e solo poi lascia che l'anione del polimero in accrescimento attacchi il monomero formando un nuovo anione che resta legato al controione. Il meccanismo può essere schematizzato nel modo seguente:



Il metallo M, che fa da catalizzatore e funge da controione, impone un certo orientamento al monomero prima di legarlo così i gruppi  $\text{CH}_3$  del monomero sono obbligati ad essere sempre dalla stessa parte e formano polimeri ad alta regolarità sterica.

I catalizzatori utilizzati sono di due tipi:

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

I più usati sono senz'altro i primi.

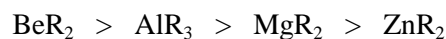
## Catalizzatori Ziegler-Natta

I catalizzatori Ziegler-Natta sono costituiti da due componenti:

- a) un **composto di un metallo di transizione** del IV, V, VI gruppo (Ti, V, Cr, Co) in uno stato di ossidazione inferiore al massimo. Generalmente si usa **TiCl<sub>3</sub>**.  
 b) un **composto metallorganico** con metalli del I, II e III gruppo con un **piccolo diametro ionico** (Li, Be, Mg, Al) e con una **elettronegatività non inferiore a 1,6** (quindi solo Be, Al). Generalmente si usa **Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>**.

Il TiCl<sub>3</sub> 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 TiCl<sub>3</sub> 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 TiCl<sub>3</sub> 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  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub> 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  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub>:



## Struttura del complesso catalitico

Il catalizzatore Ziegler-Natta più usato è formato da  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub> trattato con AlEt<sub>3</sub>. Nella struttura cristallina esagonale compatta di  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub>, il Ti<sup>3+</sup> è esacoordinato e si trova al centro di un ottaedro ai cui vertici sono disposti sei ioni Cl<sup>-</sup> (fig 2). Sulla superficie del cristallo gli ioni Ti<sup>3+</sup> sono pentacoordinati data l'interruzione della struttura cristallina e quindi, dove manca uno ione Cl<sup>-</sup>, hanno un orbitale *d* vuoto (fig 3).

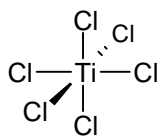


fig 2

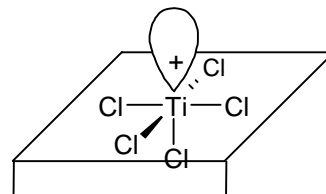


fig 3

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 Ti<sup>3+</sup> sono pentacoordinati, ma possono perdere un secondo ione Cl<sup>-</sup> e quindi dispongono di due orbitali *d* vuoti (fig 4a). Quando un gruppo alchilico R sostituisce uno ione Cl<sup>-</sup> si forma il centro attivo capace di catalizzare 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 4b).

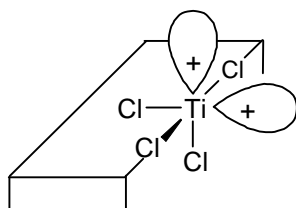


fig 4a

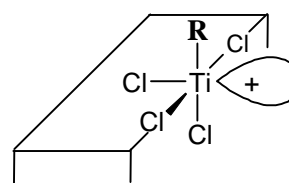


fig 4b

## 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 nei quali due carboni hanno coordinazione 5:

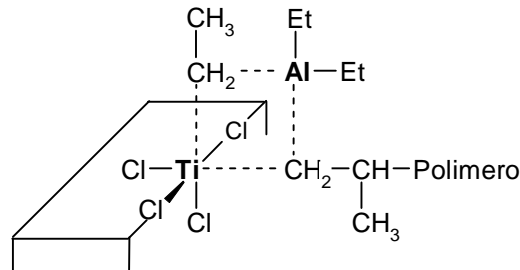


fig 5

b) teoria del **complesso monometallico**, secondo la quale il centro attivo è situato sui bordi del cristallo di  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$  ed è costituito soltanto dallo ione  $\text{Ti}^{3+}$  alchilato, con una vacanza elettronica.

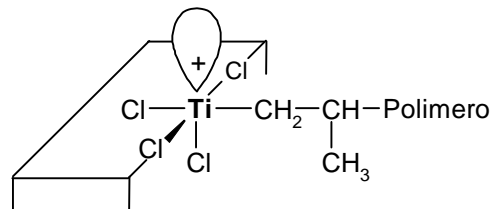


fig 6

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. Appare strano, però, come un legame così instabile come quello che coinvolge il carbonio a coordinazione 5, possa resistere inalterato durante il lungo processo di polimerizzazione.

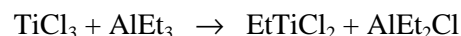
La seconda e più recente teoria del complesso monometallico è concettualmente più semplice e non prevede la formazione di legami multicentrici. La dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione del metallo alchile viene spiegata con la diversa concentrazione di centri attivi da questo generati per alchilazione di ioni  $\text{Ti}^{3+}$  sul bordo dei cristalli. Una prova a favore di questa teoria è che la reazione può essere iniziata anche sostituendo il metallo alchile con  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  cioè con del titanio già alchilato.

Per semplicità qui prenderemo in considerazione solo la teoria del complesso monometallico.

Esaminiamo 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: inizio, propagazione, terminazione.

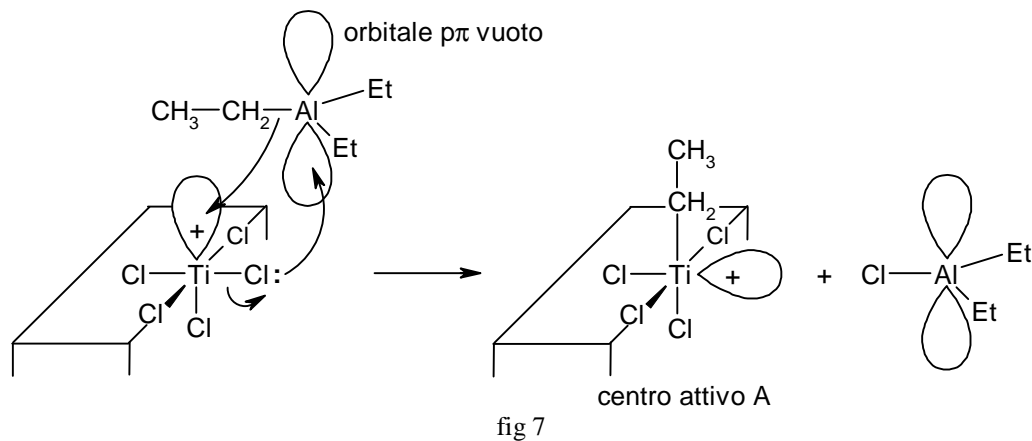
### Inizio: formazione del complesso catalitico

L'iniziatore utilizzato è  $\text{Al}(\text{Et})_3$  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  $\text{TiCl}_3$  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 perchè il titanio 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  $\text{Cl}^-$  attacca l'orbitale  $p\pi$  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  $p\pi$  dell'alluminio.

Si è formato quello che chiameremo **centro attivo A**.

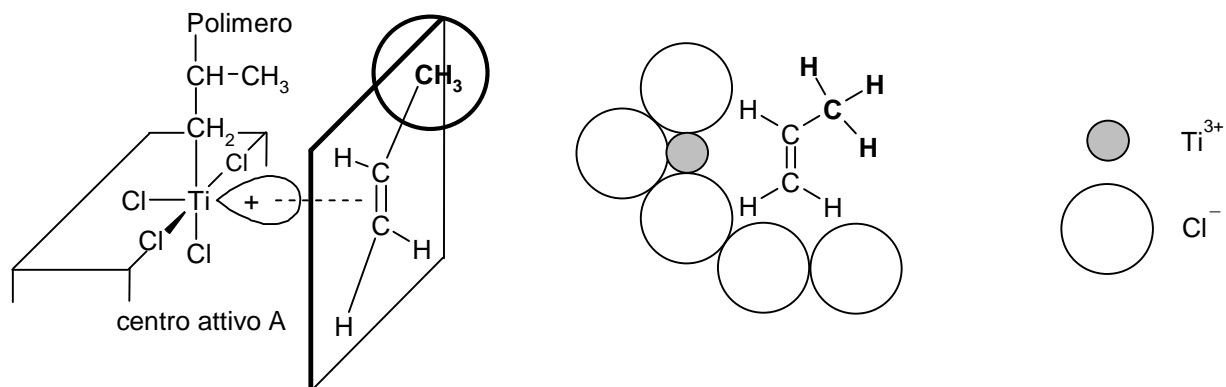


## Propagazione

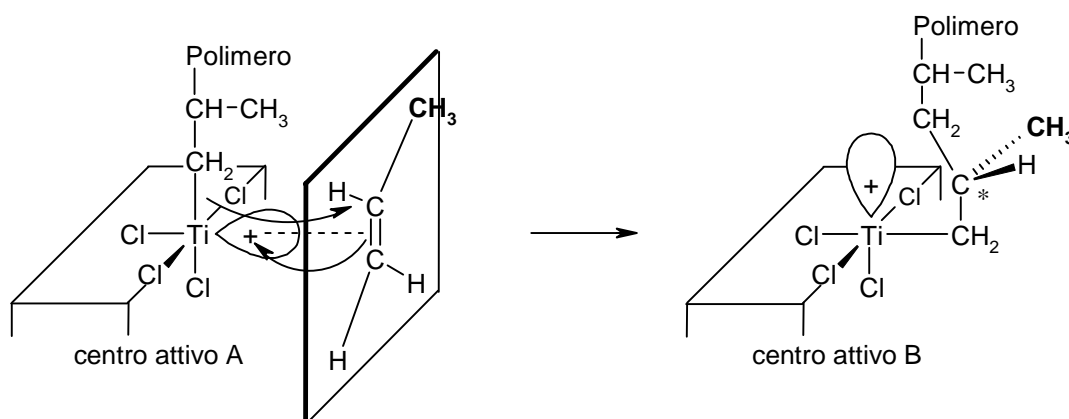
La propagazione consiste in tre fasi distinte che avvengono nell'ordine:

- 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.

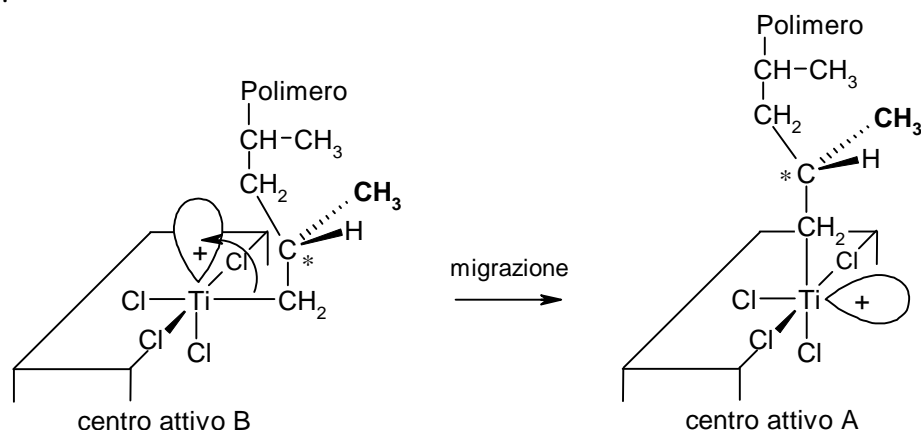
1) **Adsorbimento** e formazione del complesso  $\pi$ . Prima della formazione del legame tra monomero e titanio, il monomero viene adsorbito sulla superficie del catalizzatore formando un complesso  $\pi$  che spiega come il propilene si avvicini al metallo di transizione sempre con una ben precisa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



2) **Addizione del monomero**. Si realizza attraverso due passaggi che avvengono contemporaneamente. Dapprima l'**anione del polimero** in crescita si stacca dal controione titanio e **attacca il carbonio più sostituito** del propene, poi il carbonio terminale del propene, diventato **anione**, **attacca il titanio positivo**. Dopo questi passaggi, la vacanza elettronica non è più sullo stesso orbitale, ma si trova nella posizione che prima ospitava il polimero. Chiameremo questa nuova struttura **centro attivo B**.



3) **Migrazione.** Nell'ultima fase, la catena del polimero accresciuto migra verso la sua posizione originale, la meno ingombra stericamente, rigenerando il **centro attivo A** che poi continuerà la catena di reazioni. In questo modo tutte le addizioni di monomero avvengono sempre su un centro catalitico di struttura costante A-A-A-A-A ecc.



E' importante osservare che ogni addizione di monomero crea un **nuovo carbonio asimmetrico** (indicato con asterisco in fig 9 e 10) che può avere due diverse configurazioni R o S. Il polimero, infatti, può attaccare l'alchene da un lato o dall'altro del piano molecolare. Dato, però, che il propene si avvicina al centro attivo sempre con la stessa orientazione a causa dell'ingombro sterico del metile (fig 8 e 9), rivolge sempre la stessa faccia del piano molecolare verso il polimero che traspone. 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 ingombra (fig 10). Si forma così **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 prima pagina.

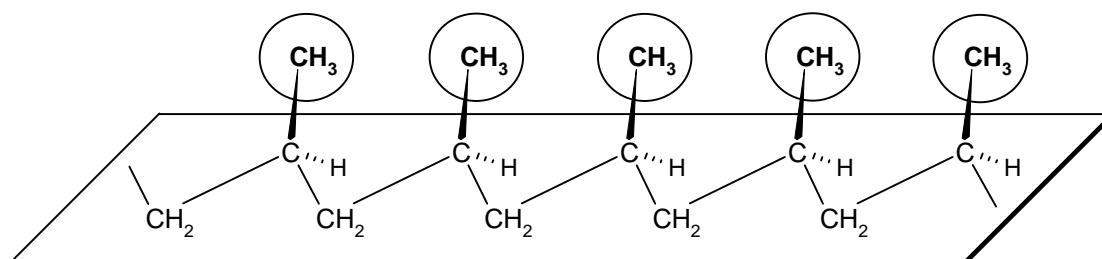


fig 11 – Polipropilene isotattico

Se, invece, dopo l'addizione del monomero non avvenisse la migrazione che rigenera il centro attivo A (fig 10), ma la nuova addizione avvenisse sul centro attivo B, la struttura del catalizzatore cambierebbe ad ogni addizione. Le addizioni di monomero avverrebbero su un catalizzatore di 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.

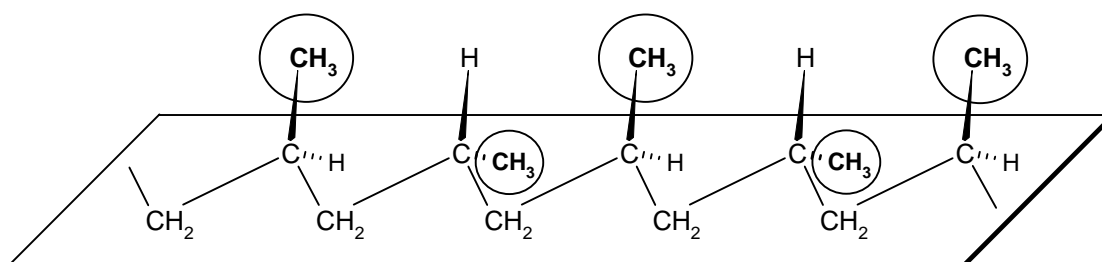


fig 12 – Polipropilene sindiotattico

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	$V(\text{mig}) < V(\text{add})$	polipropilene sindiotattico

Le catene di polipropilene **isotattico** e **sindiotattico**, a causa della loro forma regolare, producono delle lunghe catene polimeriche lineari e avvolte ad elica in modo compatto che quindi sono in grado di **impaccarsi molto strettamente** e danno luogo a polimeri di **grande cristallinità** che presentano ottime caratteristiche meccaniche e di resistenza ai solventi.

Il polipropilene ottenuto senza catalizzatori Ziegler-Natta, invece, ha i gruppi  $\text{CH}_3$  disposti in modo casuale da un lato e dall'altro della catena e quindi le sue catene hanno una forma tridimensionale disordinata e 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.

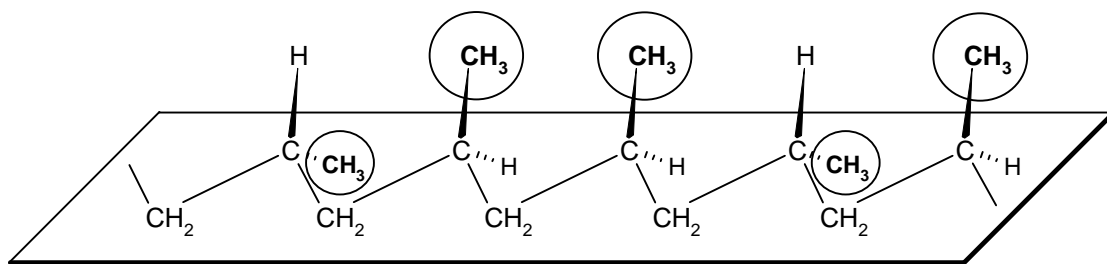


fig 13 – Polipropilene atattico

## 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.** E' la terminazione più probabile. Si tratta di una eliminazione che può avvenire al posto della normale attacco anionico del polimero sull'alchene. Il polimero si stacca dal catalizzatore e termina con un doppio legame. Sul catalizzatore rimane il gruppo n-propilico che inizia una nuova catena di reazioni dopo aver migrato per regenerare il centro attivo A.

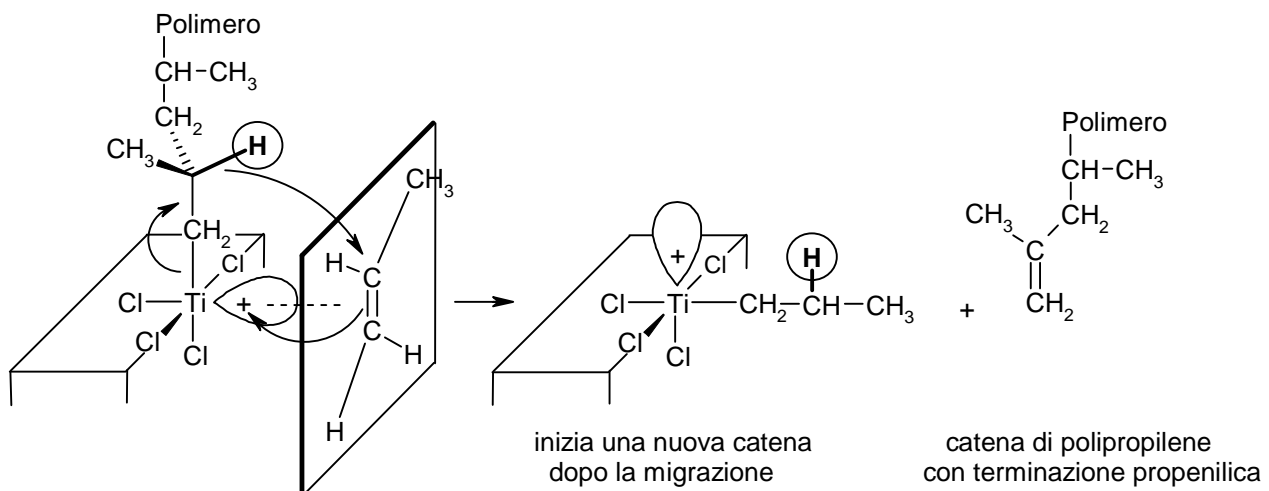


fig 14

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.

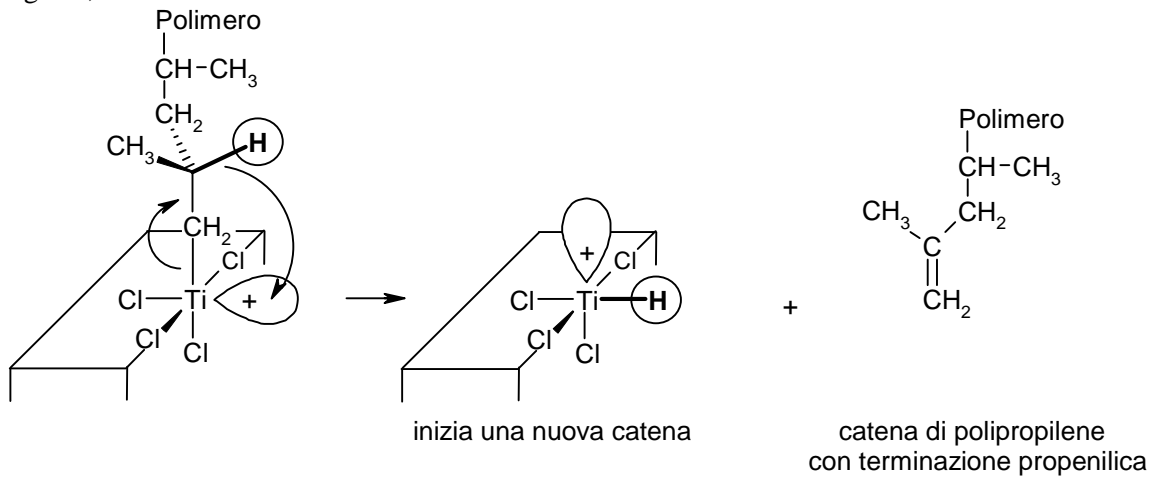


fig 15

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.

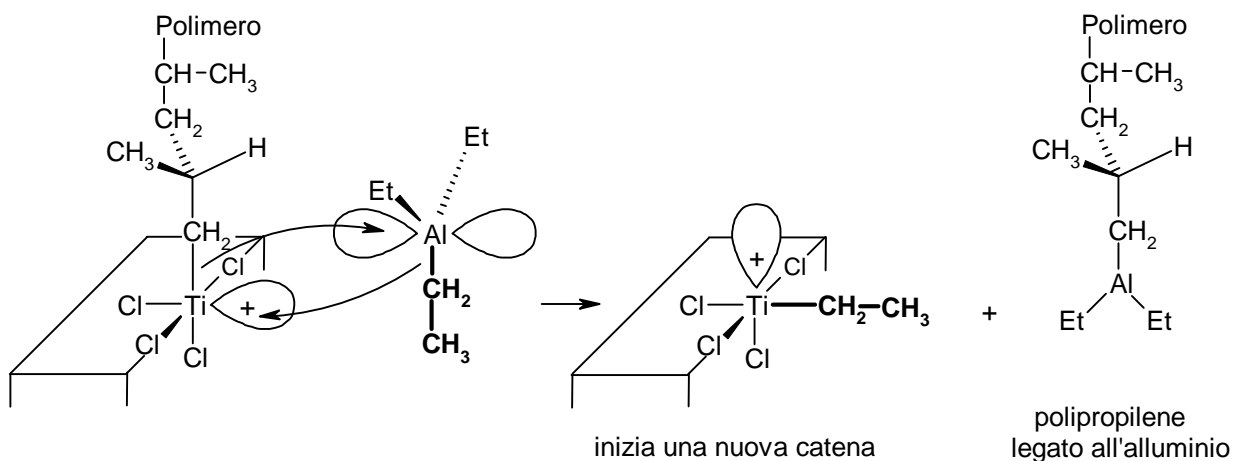


fig 16