Nuove copoliolefine da catalizzatori *ansa*-zirconocenici

di Giovanna Costa, Paola Stagnaro, Giovanni Carlo Alfonso, M. Carmela Sacchi, Simona Losio, Udo M. Wahner e Ioan Tincul

Sono stati preparati nuovi copolimeri del propilene con α -olefine superiori utilizzando due catalizzatori metallocenici isospecifici: *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ (EI) e *rac*-Me₂Si(2-MeBenz[e]Ind)₂ZrCl₂ (MBI). L'analisi microstrutturale indica che EI genera una distribuzione uniforme di stereoerrori e di comonomero, mentre MBI dà sequenze isotattiche alternate a sequenze atattiche iniziate da un'unità comonomerica. L'analogia del comportamento termico delle due serie di copolimeri suggerisce che i difetti costituzionali influenzano principalmente la cinetica di cristallizzazione.

a maggior parte dei copolimeri commerciali a base di propilene contiene comonomeri quali etilene, butene o altre αolefine superiori a numero pari di atomi di carbonio. Un'interessante novità nel settore è rappresentata da una nuova famiglia di copolimeri contenenti comonomeri non tradizionali a numero dispari di atomi di carbonio, quali per esempio 1-pentene e 1-eptene [1]. Tali copolimeri, prodotti con catalizzatori Ziegler-Natta eterogenei, mostrano un'eccellente combinazione di proprietà fisiche e meccaniche: per esempio i copolimeri con il pentene sono caratterizzati da trasparenza e lucentezza notevoli, sfruttabili per possibili applicazioni nel settore dell'imballaggio. Le proprietà finali dei materiali ottenuti possono quindi dipendere, oltre che dalla scelta del catalizzatore e dal contenuto e distribuzione dei comonomeri, anche dal tipo di comonomero utilizzato.

Per indagare l'origine delle speciali proprietà di questi copolimeri e per comprendere l'effetto del tipo di comonomero, è stata avviata una ricerca mirata ad individuare la relazione fra le caratteristiche microstrutturali e le proprietà finali di copolimeri del

propilene con una serie di α -olefine superiori a numero pari e dispari di atomi di carbonio, lineari e con ramificazioni. I tradizionali catalizzatori Ziegler-Natta "multi center", tuttora utilizzati negli impianti industriali, non si prestano per una ricerca microstrutturale di base in quanto producono materiali che di fatto

Tabella 1 - Caratterizzazione ¹³C Nmr di omo- e copolimeri ottenuti da differenti metalloceni

Prova	Cat.	Ст	Cm Cm incorporato (mol %) ^{a)}		Diadi ^{b)} PCm CmCm		[mmmm] ^{c)}	r _P r _{Cm} ^{d)}
1	Ele)	Polipropen	e 0		1 0111	omom	0,88	
2		Butene	6,84	86,87	12,57	0,56	0,86	1,23
3		Pentene	6,27	88,03	11,41	0,56	0,88	1,52
4		Esene	6,14	88,04	11,64	0,33	0,84	0,85
5		Eptene	5,65	89,02	10,67	0,31	0,85	0,98
6		Ottene	6,15	88,14	11,40	0,45	0,88	1,23
7		4M1Pe)	2,63	94,72	5,26	n.d.	0,88	n.d.
8	MBIe)	Polipropen	e 0				0,95	
9		Butene	7,48	85,82	13,41	0,78	0,82	1,48
10		Pentene	6,90	86,72	12,76	0,52	0,84	1,10
11		Esene	5,00	90,39	9,37	0,24	0,72	0,99
12		Eptene	6,05	88,29	11,32	0,38	0,77	1,06
13		Ottene	4,90	90,61	8,97	0,42	0,84	1,89
14		4M1Pe)	3,05	93,90	6,10	n.d.	0,44	n.d.

a) contenuto in comonomero calcolato dagli spettri ¹³C Nmr; b) abbondanza relativa di diadi composizionali PP, PCm e CmCm dove P = propene e Cm = comonomero; c) frazione molare di pentadi isotattiche [mmmm] determinate nella regione spettrale metilica del propene intorno ai 19,68 ppm; d) prodotti dei rapporti di reattività; e) EI = rac-Et(Ind)₂ZrCl₂; MBI = rac-Me₂Si(2-MeBenz-[e]Ind)₂ZrCl₂, 4M1P = 4-metil-1-pentene

sono miscele di copolimeri a diverso grado di tatticità e contenuto di comonomero. Pertanto, in questo studio sono stati utilizzati due catalizzatori metallocenici "single site" isospecifici, che consentono di ottenere copolimeri con microstruttura ben definita e con contenuto e distribuzione uniformi del comonomero: *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ (EI) e *ra*c-Me₂Si(2-MeBenz-[e]Ind)₂Zr-Cl₂ (MBI) [2]. Il primo, ritenuto ormai "classico", è uno dei più studiati essendo fra i primi catalizzatori metallocenici scoperti, mentre il secondo è molto promettente per la copolimerizzazione perché permette di ottenere pesi molecolari relativamente elevati ed alto contenuto di comonomero.

G. Costa, P. Stagnaro, Istituto per lo Studio delle Macromolecole CNR - Sez. di Genova; G.C. Alfonso, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale - Università di Genova; M.C. Sacchi, S. Losio, Istituto per lo Studio delle Macromolecole del CNR - Milano; U.M. Wahner, I. Tincul, Sasol Technology - Sasolburg (Sud Africa). costa@ge.ismac.cnr.it

Tabella 2 - Abbondanza relativa in pentadi steriche ^{a)} di omo- e copolimeri preparati con El e MBI											
Prova	Cat.	Ст	mmmm	mmmr	rmmr	mmrr	mrmm + rmrr	rmrm	rrrr	rrrm	mrrm
1	EI ^{b)}	Propene	0,881	0,053	-	0,045	-	-	-	-	0,021
2		Butene	0,860	0,082	-	0,041	-	-	-	-	0,017
3		Pentene	0,879	0,057	-	0,037	-	-	-	-	0,027
4		Esene	0,840	0,096	-	0,045	-	-	-	-	0,019
5		Eptene	0,847	0,096	-	0,040	-	-	-	-	0,017
6		Ottene	0,9	0,931		0,049	-	-	-	-	0,020
7		4M1P ^{b)}	0,879	0,061	-	0,037	-	-	-	-	0,023
8	MBI ^{b)}	Propene	0,95	0,023	-	0,02	-	-	-	-	0,007
9		Butene	0,825	0,051	0,011	0,030	0,028	0,018	0,010	0,013	0,014
10		Pentene	0,842	0,060	0,015	0,022	0,022	0,012	0,006	0,012	0,009
11		Esene	0,719	0,054	0,024	0,037	0,056	0,038	0,021	0,028	0,023
12		Eptene	0,773	0,055	0,021	0,036	0,039	0,028	0,014	0,019	0,015
13		Ottene	0,840	0,050	0,016	0,028	0,025	0,016	0,007	0,011	0,007
14		4M1P ^{b)}	0,442	0,089	0,041	0,076	0,121	0,088	0,040	0,064	0,039
a) l'abbondanza relativa delle pentadi steriche è determinata nella regione metilica del propilene intorno ai											

 a) l'abbondanza relativa delle pentadi steriche è determinata nella regione metilica del propilene intorno ai 19,69 ppm;
 b) EI = rac-Et(Ind)₂ZrCl₂; MBI = rac-Me₂Si(2-MeBenz-[e]Ind)₂ZrCl₂, 4M1P = 4-metil-1-pentene

Caratterizzazione microstrutturale

Sono state sintetizzate due serie di copolimeri del propilene con i catalizzatori El e MBI utilizzando come comonomeri: 1butene, 1-pentene, 1-esene, 1-eptene, 1-ottene e 4-metil-1pentene (4M1P). La scelta dei comonomeri permette di valutare l'effetto della lunghezza del comonomero e della sua ramificazione sulle caratteristiche del copolimero. La Tabella 1 riassume i dati analitici relativi ai copolimeri e ai corrispondenti omopolimeri, presi come riferimento.

La composizione dei copolimeri, le distribuzioni delle diadi composizionali (P e Cm indicano rispettivamente propilene e comonomero) e le tatticità sono dedotte dall'analisi ¹³C Nmr. I principali segnali dei copolimeri sono stati assegnati in accordo alla letteratura e utilizzando le regole di additività di Grant e Paul [3]. L'assegnazione delle sequenze steriche e composizionali è basata sull'approccio utilizzato per copolimeri del propilene con esene e pentene [4]. I prodotti dei rapporti di reattività sono stati calcolati con la seguente equazione basata sulla distribuzione sperimentale delle diadi [5]:

$r_{P} \cdot r_{Cm} = 4[PP] \cdot [CmCm]/[PCm]^{2}$

Appare evidente che ci sono notevoli differenze fra le due serie di copolimeri. I copolimeri preparati con El presentano tutti all'incirca la stessa composizione (il contenuto di comonomero varia dal 6,8% con 1-butene al 5,7% con 1-eptene); l'unica eccezione è rappresentata, come atteso, dal più ingombrato 4M1P, il cui contenuto nel copolimero è del 2,6%. Al contrario, nella serie sintetizzata con MBI, si osservano maggiori differenze di composizione (dal 7,5% con 1-butene al 4,9% con 1-ottene). Anche in questo caso il minor contenuto in comonomero si osserva con 4M1P (3%). Il confronto fra i prodotti dei rapporti di reattività indica una distribuzione guasi-random dei comonomeri indipendentemente dalla struttura del metallocene e dalla lunghezza e ramificazione dell'olefina. Il risultato più sorprendente è tuttavia rappresentato dalla significativa differenza di tatticità che si osserva tra le due serie di copolimeri. Infatti, nelle condizioni di polimerizzazione usate, El mantiene praticamente lo stesso valore

Copolimeri ottenuti con El

Come già osservato, i copolimeri ottenuti con El sono altrettanto isotattici quanto l'omopolimero di riferimento. Inoltre si può notare che in tutti i campioni sono presenti, oltre al segnale principale delle pentadi isotattiche (mmmm), solo le tre pentadi steriche (mmmr, mmrr e mrrm) che corrispondono agli errori sterici isolati. Questi errori sono indicativi del controllo sterico detto dei "siti enantiomorfi" caratteristico dei catalizzatori metal-

di isotatticità, mentre con MBI l'isotatticità dei copolimeri è sempre più bassa rispetto a quella dell'omopolimero di riferimento e varia sensibilmente da un comonomero all'altro. Questi risultati sono in accordo con la bassa isotatticità osservata precedentemente in poli- α -olefine superiori ottenute in analoghe condizioni di

polimerizzazione [6].

L'analisi ¹³C Nmr dettagliata delle pentadi steriche (Tabella 2) ha messo in luce che il diverso grado di tatticità è in realtà indice di una profonda differenza microstrutturale esistente fra le due serie di copolimeri. Di seguito sono discussi i risultati ottenuti con

i due diversi catalizzatori.



Figura 1 - Spettri ¹³C Nmr di polipropilene (a), copolimero propene/1-butene (b) e propene/1-eptene (c) ottenuti da El

Chimica e... Polimeri

locenici isospecifici. La distribuzione delle tre pentadi è simile in tutti i copolimeri e nel corrispondente omopolimero, come è evidente dalla Figura 1, in cui lo spettro del polipropilene è confrontato con quelli dei copolimeri con 1-butene e 1-eptene. Da questi dati si può dedurre che il catalizzatore El esercita lo stesso tipo di controllo sterico nell'omo- e nella copolimerizzazione.

Copolimeri ottenuti con MBI

Contrariamente alla serie sintetizzata con EI, nell'intera serie di copolimeri ottenuti con MBI l'isotatticità è inferiore a quella dell'omopolimero di riferimento. Il dato più significativo, tuttavia, risiede nel fatto che in

tutti i copolimeri, anche in quelli ad isotatticità relativamente alta (propilene/1-pentene, propilene/1-ottene), si osserva, oltre all'aumento delle tre pentadi mmmr, mmrr e mrrm, anche la costante presenza dell'intera serie di pentadi irregolari. In altre parole, questi copolimeri contengono, oltre a lunghe sequenze di polipropilene isotattico, dei blocchetti più o meno lunghi e più o meno frequenti di sequenze atattiche. L'ipotesi che appare più ragionevole è che l'inserzione di un'unità di comonomero produca nel catalizzatore una perdita di controllo sterico che va oltre l'inserzione del monomero successivo (altrimenti si osserverebbe solo l'aumento degli errori isolati) e permane per diverse successive inserzioni. L'entità del fenomeno dipende



Figura 2 - Spettri ¹³C Nmr di copolimeri propene/1-pentene (prova 10, contenuto in comonomero 6,9%) e propene/4M1P (prova 14, contenuto in comonomero 3%) ottenuti da MBI



Figura 3 - Profili Dsc di fusione di campioni ottenuti da El dopo condizionamento di un mese a temperatura ambiente

dal tipo di comonomero ed è particolarmente evidente in presenza di una ramificazione. La Figura 2 mostra il confronto fra gli spettri del copolimero del propilene con 1-pentene e con 4M1P. È sufficiente un contenuto del 3% di unità isolate di 4M1P (non si osservano diadi CmCm) per provocare una caduta di isotatticità dal 95 al 44%, dando quindi origine alla formazione di lunghe sequenze atattiche. Un contenuto più che doppio di 1-pentene (6,9%) produce un abbassamento molto più modesto dell'isotatticità del copolimero (84%).

Comportamento termico

L'influenza della microstruttura e del contenuto e tipo di comonomero sulle proprietà delle due famiglie di copolimeri è stata valutata mediante analisi termica. In una prima fase è stato verificato che la stabilità termica in N₂ risulta in tutti i casi elevata, confrontabile con quella degli omopolimeri (T_p>400 °C) e indipendente dal tipo di catalizzatore e di comonomero. Differenze notevoli emergono, invece, dall'esame del comportamento termico studiato, sia in fusione sia in cristallizzazione, mediante calorimetria differenziale a scansione (Dsc). Tutti i campioni sono stati sottoposti alla stessa storia termica.

La cristallizzazione dallo stato fuso è stata effettuata in condizioni non-isoterme (velocità di raffreddamento -20 °C/min.) dopo aver portato il sistema a 220 °C, ossia ben al di sopra della temperatura di fusione dell'omopolimero. Il comportamento in fusione, invece, è stato esaminato sia dopo il raffreddamento controllato sia dopo raffreddamento veloce e condizionamento a temperatura ambiente per tempi diversi utilizzando la velocità di riscaldamento di 20 °C/min.

Come esempio, in Figura 3 vengono riportati i profili termici relativi ai campioni della serie ottenuta col catalizzatore El dopo condizionamento di un mese. In tutti i casi si osserva che la curva di fusione è di tipo bimodale. Il picco dell'endoterma ad alta temperatura (endoterma I) appare a temperature via via decrescenti e la sua intensità diminuisce progressivamente all'aumentare della lunghezza dell'α-olefina. Esso è sempre accompagnato da un picco intorno a 50 °C (endoterma II), la cui importanza aumenta notevolmente con il numero di atomi di carbonio nel comonomero. I risultati delle prove condotte su campioni condizionati per vari tempi a temperatura ambiente mostrano che il picco alto-fondente non subisce alcuna modifica mentre il picco basso-fondente aumenta in intensità e si sposta leggermente verso temperature più alte.

Pertanto le due endoterme possono essere attribuite, rispettivamente, alla fusione dei cristalli originati dalla cristallizzazione primaria durante il raffreddamento e alla fusione di quelli derivanti dalla lenta cristallizzazione secondaria a bassa temperatura. In quest'ottica si deduce che l'aumento dell'ingombro sterico del comonomero determina un impedimento via via crescente alla cristallizzazione riducendo la quantità di cristalli primari e, parallelamente, lasciando più materiale disponibile per il processo di cristallizzazione secondaria. In ogni caso, la quantità totale di cristalli che si formano diminuisce all'aumentare della lunghezza dell'α-olefina.

Chimica e... Polimeri

In Figura 4 sono riportate le temperature corrispondenti ai picchi delle due endoterme, rilevate sia sui campioni raffreddati velocemente e condizionati per tempi diversi sia su quelli raffreddati in modo controllato nel Dsc, e la temperatura di cristallizzazione; i dati sono riferiti ai campioni ottenuti con il catalizzatore EI. Il grafico dimostra che le caratteristiche termodinamiche delle strutture ordinate che si formano nella cristallizzazione secondaria sono indipendenti dalla natura dell'a-olefina, mentre la cristallizzazione primaria è fortemente rallentata dalla presenza di unità comonomeriche lungo la catena.

L'impedimento alla cristallizzazione, dedotto dall'abbassamento della temperatura del picco corrispondente, aumenta al crescere della lunghezza dell' α -olefina; l'effetto è marcato per i primi termini della serie e diventa trascurabile per gli omologhi superiori all'esene. L'andamento della curva relativa alla temperatura dell'endoterma I rispecchia direttamente quello della temperatura di cristallizzazione.

Di fatto, con il rallentamento della cinetica di transizione, la maggior parte di cristalli si forma a temperature via via decrescenti e, quindi, con spessori lamellari sempre più piccoli. Pertanto, la fusione







Figura 5 - Temperatura di fusione (I) in funzione della temperatura di cristallizzazione e confronto con la curva di equilibrio termodinamico

ha luogo a temperature che sono determinate da quella a cui si sono accresciuti i cristalli. Il comportamento dei copolimeri ottenuti con il catalizzatore MBI è del tutto analogo a quello sopra discusso e questo risultato è piuttosto sorprendente se si considerano le sostanziali differenze microstrutturali che caratterizzano le due famiglie di copolimeri; ciò suggerisce che le unità di comonomero non entrino, se non marginalmente, nell'edificio cristallino.

In Figura 5 vengono riportate, per entrambe le serie, le temperature di fusione dei cristalli corrispondenti all'endoterma I in funzione della temperatura del picco di cristallizzazione, a cui tali cristalli si sono formati dallo stato fuso durante il raffreddamento a 20 °C/min. È interessante osservare che, indipendentemente dalla natura dell'unità comonomerica e dal tipo di catalizzatore impiegato, tutti i punti sono ragionevolmente allineati nonostante le differenti percentuali di comonomero incorporato. Ciò indica che il ruolo dei difetti costituzionali si manifesta essenzialmente sulla cinetica di cristallizzazione, con un effetto marginale sulla termodinamica di transizione di fase. Di fatto, adottando un procedimento di estrapolazione del tipo Hoffman e Weeks [7], si ottiene il valore di circa 200 °C per la temperatura termodinamica di fusione, in ragionevole accordo con i valori riportati in letteratura per il polipropilene omopolimero.

Bibliografia

[1] a) D.J. Joubert, I. Tincul, Propylene/1-Pentene Copolymers, 6th SPSJ International Polymer Conference, 1997, Kusatsu, Japan; b) I. Tincul *et al.*, Impact Fracture Toughness of Propylene/1-Pentene Random Copolymers, PMSE Division, ACS Fall Meeting, 1998; c) I. Tincul *et al.*, 1-Pentene Copolymers with Ethylene and Propylene, Polymer '98, 1998, Brighton, UK; d) I. Tincul *et al.*, Propylene Copolymers with Fischer-Tropsch Olefins, PMSE Division, Spring Meeting, 2001, San Diego (Usa).

Considerazioni

I due catalizzatori isospecifici,

nelle condizioni sperimentali

impiegate, producono due di-

versi tipi di copolimeri. Con El

si ottengono copolimeri caratte-

rizzati da una distribuzione uniforme di stereoerrori e co-

monomero lungo la catena. I ri-

sultati dell'analisi ¹³C Nmr indi-

cano che i copolimeri ottenuti

con MBI sono, invece, costituiti

da lunghe sequenze isotattiche

di polipropilene spaziate da se-

quenze atattiche più o meno

lunghe originate dall'inserzione

Il comportamento termico dei

copolimeri mostra che, indipen-

dentemente dal tipo di α -olefina

e di catalizzatore utilizzati, le

sequenze polipropileniche ste-

reoregolari sono in grado di cri-

stallizzare, anche in corrispon-

denza dei più bassi valori di

isotatticità riscontrati, ad esem-

pio, con il 4M1P ottenuto con

MBI. L'insieme dei risultati evi-

denzia che la capacità del si-

stema a cristallizzare non è im-

mediatamente correlabile a ca-

ratteristiche medie della micro-

struttura, ma dipende dal detta-

glio della distribuzione dei difet-

ti sterici e costituzionali lungo la

catena polipropilenica.

di un'unità comonomerica.

 [2] a) H.-H. Brintzinger et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995,
 34, 1143; b) S. Jüngling et al., J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem., 1995, 33, 1305.

[3] a) D.M. Grant, E.G. Paul, J. Am. Chem. Soc., 1964, 86, 2984;
b) J.C. Randall, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1975, 13, 901.

[4] a) J.C. Randall, *Macromolecules*, 1978, **11**, 592; b) H.N. Cheng, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 1983, **21**, 573; c) A. Aoki *et al., Macromolecules*, 1992, **25**, 155; d) F. Forlini *et al., Macromol. Chem. Phys.*, 2000, **201**, 401; e) M.C. Sacchi *et al., Macromol. Chem. Phys.*, sottoposto per la pubblicazione.

[5] T. Uozumi, K. Soga, Makromol. Chem., 1992, 193, 823.

[6] a) R. Brüll *et al., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2000, **38**, 2333; b) U.M. Wahner *et al., Angew. Makromol. Chem.*, 1999, **270**, 49.
[7] J.D. Hoffman, J.J. Weeks, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 1962, **66A**, 13.