

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

GIULIO NATTA, MARIO PEGORARO

## Volumi specifici e cristallinità di polipropileni aventi struttura prevalentemente sindiotattica

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.2, p.  
110–114.*

Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1963\\_8\\_34\\_2\\_110\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_2_110_0)

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

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

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  $\chi$  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 amorfe 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 amorfe).

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

(\*) 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.

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  $\mu$  letta su una linea di base tracciata tra 11,4 e 11,7  $\mu$  e l'intensità media delle due bande a 2,32 e 2,35  $\mu$ , lette su una linea di base tracciata tra 2 e 5  $\mu$ . 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 ( $\chi$ ) 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 <sup>3</sup>	Temperatura di misura della densità °C	Volume specifico cm <sup>3</sup> /g	Indice sindio misurato a 20° C	Osservazioni	Viscosità intrinseca in tetralina a 135° C 10 <sup>-2</sup> [η] cm <sup>3</sup> /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 VCl<sub>4</sub>-anisolo-AlR<sub>2</sub>Cl (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.

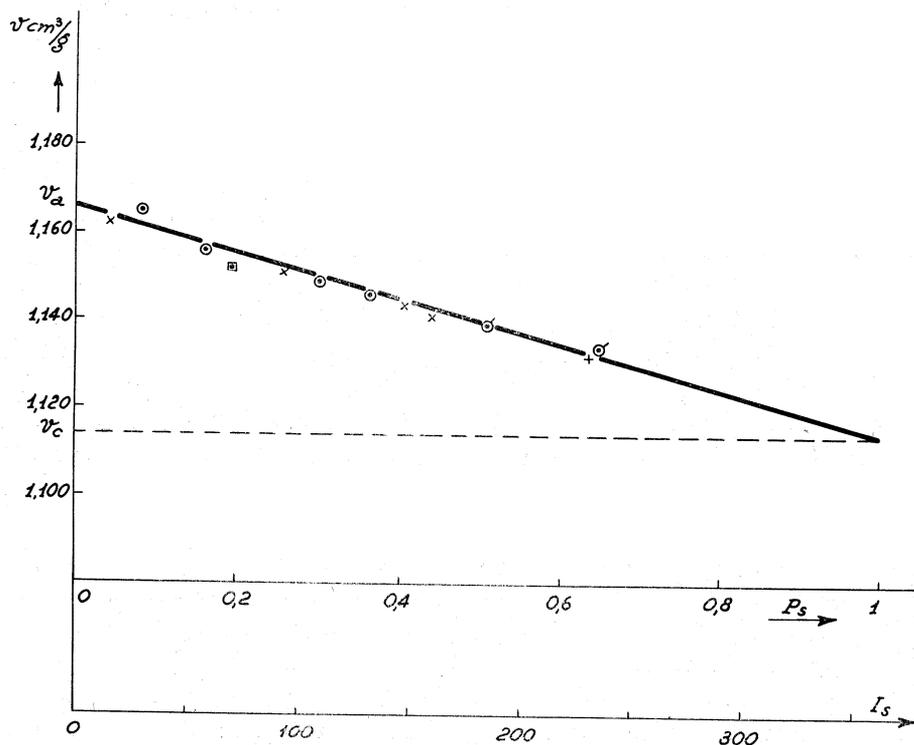


Fig. 1. - Volumi specifici di polipropilene sindiotattici in funzione dell'indice sindio  $I_s$  e in funzione del rapporto  $P_s$ .

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  $\chi$ , 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).