

602

ENCICLOPEDIA DEL PETROLIO

E DEL GAS NATURALE

ENTE NAZIONALE IDROCARBURI

ENCICLOPEDIA DEL PETROLIO
E DEL GAS NATURALE

VOL. VIII

Pro-Zol

EDITORE CARLO COLOMBO

TABELLA 9. — Europa occidentale. Consumi di propilene per usi chimici.

Paesi	1965	1967
Germania (Rep. Fed.)	280	398
Austria	5	10
Spagna	—	30
Francia	218	292
Italia	170	190
Norvegia	—	—
Olanda	112	135
Svezia	2	3
Regno Unito	300	380

L'evoluzione dei consumi di propilene negli Stati Uniti per singolo derivato, nel periodo 1966-1975, è riportata nella tab. 8: a fronte di un tasso di incremento medio annuo del consumo totale di propilene per usi chimici del 7%, si prevedono saggi di sviluppo particolarmente elevati per gli elastomeri etilene-propilene (24%) e per il polipropilene (14%).

Il maggior impiego chimico del propilene è stato sempre l'isopropanolo che viene in gran parte convertito in acetone. Tuttavia l'aumento della produzione di cumene rende disponibili crescenti quantità di acetone; questo inoltre, è prodotto anche per diretta ossidazione del propilene, processo quest'ultimo per il quale, specialmente in Giappone, è previsto un notevole sviluppo. Ne risulta che il consumo di propilene per isopropanolo subirà un incremento moderato rispetto ad altri derivati e la sua incidenza sul consumo totale andrà gradualmente diminuendo. Anche per il propilene tetramero, finora una delle più importanti utilizzazioni del propilene, si prevede una diminuzione dei consumi causata dalla tendenza a sostituirlo nei detergenti con tensioattivi biodegradabili a catena lineare.

L'incidenza percentuale dei singoli derivati chimici del propilene sul fabbisogno globale statunitense è anche essa riportata nella tab. 8. In proposito si può osservare che per il 1975 si prevede un aumento di tale incidenza per il polipropilene, l'acrilonitrile, il cumene e una diminuzione oltre che per l'isopropanolo e il dodecene anche per il nonene e l'eptene.

Nel Regno Unito invece, ad una minore incidenza dell'isopropanolo fa riscontro un notevole incremento del polipropilene e dell'acrilonitrile. Queste due utilizzazioni rappresentano in Giappone oltre il 65% dell'intero consumo di propilene. Nella tab. 9 sono riportati i consumi del 1965 e del 1967 di propilene per usi chi-

mici, relativamente ai principali paesi dell'Europa occidentale. Va comunque osservato che alla luce dei risultati conseguiti negli ultimi anni e considerata la rapidità di sviluppo dei settori di consumo dei derivati del propilene, i dati previsionali riportati possano essere suscettibili di ulteriori incrementi.

In sintesi l'elevato tasso di sviluppo dell'industria dei derivati del propilene può essere attribuito ai seguenti fattori:

a) la vasta espansione dei consumi basati su materie plastiche, fibre sintetiche e gomme sintetiche;

b) lo sviluppo dell'industria della raffinazione in molti paesi industriali che ha reso disponibili abbondanti quantità di materie prime a basso costo per il *cracking* di olefine;

c) la facilità e l'economicità di trasformare gli idrocarburi ottenuti dal petrolio rispetto ad altre materie prime;

d) la tendenza a costruire *cracking* di maggiori dimensioni e quindi sempre più vantaggiosi considerando il crescente valore dei coprodotti - propilene, isobutilene e butilene - nelle applicazioni chimiche.

C. Piccone

4. Letteratura.

- U. S. Tariff Commission, *Synthetic Organic Chemicals*, Washington.
 Waddams A. L., *Chemicals from petroleum*, Londra (1962).
Chem. Eng. News, [13 giugno] (1966).
Chem. Eng. Progr., [febbraio] pag. 32 (1963).
Chem. Ind. (Düsseldorf), [8] pag. 537 e 550 (1968); [1] pag. 39 (1969).
Chem. Ind. Intern., [4] pag. 97 (1968).
Chem. Week, [22 aprile] pag. 135 (1967).
Eur. Chem. News, [5 maggio] pag. 8 (1967); [10 novembre] pag. 4 (1968); [14 marzo] (1969).
Eur. Chem. News, Survey, [25 febbraio] (1966); [1 marzo] (1968).
Hydrocarbon Process., [1] 46 (1967).
Inform. Chim., [10] pag. 197 (1968).
Oil, Paint Drug Rep., [17 aprile] (1967); [14 aprile] (1969).
Polymer Report (Tokyo), [126] pag. 11 [ottobre] (1968); [135] pag. 13 [luglio] (1969).

III. POLIPROPILENE

1. Generalità (28) - 2. Caratteristiche (29) - 3. Lavorazione e stampaggio (31) - 4. Fibre (31) - 5. Film (31) - 6. Bibliografia (31).

1. Generalità. Prima della scoperta dei processi di polimerizzazione stereospecifica, realizzati per la prima volta da G. Natta e collaboratori al Politecnico di Milano, si conoscevano

solo i polimeri del propilene ottenuti mediante processi cationici; tali polimeri sono prodotti amorfi costituiti da macromolecole contenenti molte irregolarità. I processi di polimerizzazione stereospecifica permettono di ottenere, a partire da monomeri semplici (ad es., il propilene), macromolecole lineari testa-coda aventi un'elevata regolarità non solo chimica ma, in alcuni casi, anche nella struttura sterica (1). Variando opportunamente le condizioni di polimerizzazione è possibile la preparazione, a partire da uno stesso monomero, di diversi polimeri stereoisomeri che differiscono fra loro in modo notevole per quanto riguarda le proprietà fisiche.

La polimerizzazione del propilene con processi anionici coordinati può portare all'ottenimento di diversi tipi fondamentali di polimeri lineari stereoisomeri fra di loro e precisamente: polipropilene isotattico cristallino, polipropilene atattico amorfo e polipropilene a stereoblocchi isotattici.

Inoltre sono stati ottenuti polimeri che hanno cristallinità solo di tipo sindiotattico. Tale varietà di prodotti è dovuta al fatto che ogni unità monomerică è asimmetrica e può esistere in due forme enantiomorfe (l'una immagine speculare dell'altra). Si hanno polimeri cristallizzabili solo se lunghe sequenze di unità monomerică successive presentano un ordinamento regolare per quanto riguarda la loro configurazione sterica.

Il polipropilene isotattico è costituito da macromolecole lineari in cui gli atomi di carbonio terziario presentano la medesima configurazione sterica, almeno per lunghi tratti della catena (fig. 1). Questo tipo di stereoisomerismo dà luogo a polimeri altamente cristallini, aventi un'elevata temperatura di fusione e dotati di una notevole rigidità e durezza superficiale.

Il polipropilene atattico invece è costituito da macromolecole lineari in cui gli atomi di carbonio presentano configurazioni steriche opposte e sono distribuiti in modo disordinato (ad es., statistico) lungo la catena. Esso si presenta come un polimero amorfo, simile ad una gomma non vulcanizzata ed ha una temperatura di transizione del II ordine di - 35 °C, al di sotto della quale assume un aspetto vetroso.

I polimeri a stereoblocchi sono caratterizzati dalla presenza nella stessa macromolecola di tratti stereoregolari alternati con tratti a diversa configurazione sterica: precisamente i polimeri a stereoblocchi isotattici sono costituiti da tratti cristallizzabili, aventi

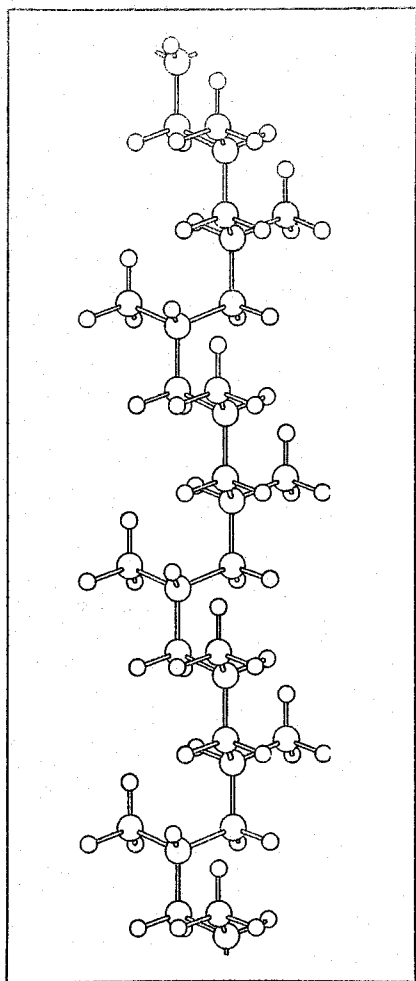


FIG. 1. Configurazione sterica del polipropilene isotattico.

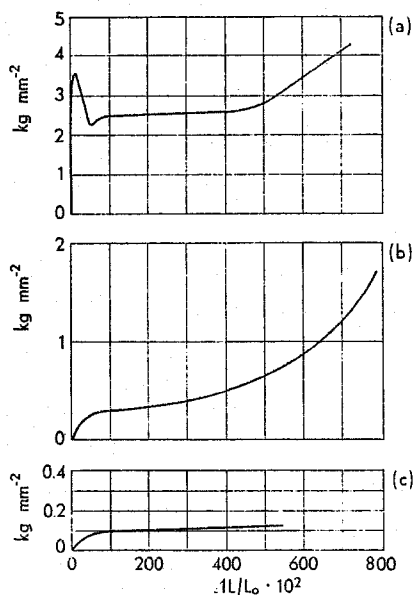


FIG. 2. Differenza fra i tre tipi di polipropilene: (a) isotattico; (b) a stereoblocchi; (c) atattico.

struttura isotattica, e da tratti aventi una struttura sterica irregolare e perciò non cristallizzabili. Le proprietà di questi polimeri variano con il loro grado di cristallinità; in particolare presentano una temperatura di fusione più bassa di quella del polimero isotattico e proprietà meccaniche singolari (2).

Le differenze fra le proprietà dei tre tipi di polimero risultano evidenti confrontando le loro curve sforzo-deformazione, come è mostrato nella fig. 2: la fig. 2-a si riferisce ad un polimero isotattico, la fig. 2-b ad un polimero a stereoblocchi avente una cristallinità del 25 % circa, la fig. 2-c ad un polipropilene atattico.

2. Caratteristiche. Il polipropilene ad elevato contenuto in polimero isotattico è un materiale termoplastico incolore ed inodore. È dotato di una densità relativamente bassa, pur aven-

do una notevole tenacità, rigidità e durezza superficiale.

Come materia plastica esso dimostra una combinazione di proprietà fisiche e chimiche tali da renderlo particolarmente pregiato. Infatti possiede ottime caratteristiche meccaniche, molto simili a quelle delle poliammidi, e caratteristiche elettriche tali da paragonarlo ai migliori materiali isolanti.

Le sue proprietà fisiche dipendono principalmente da due fattori: dal contenuto di polipropilene isotattico corrispondente alla parte cristallizzabile del polimero e dal peso molecolare medio.

Il contenuto di polimero isotattico viene determinato mediante estrazione con n-eptano bollente del polimero grezzo e corrisponde al residuo dopo tale estrazione.

Il peso molecolare medio del polipropilene può essere ricavato dalla misura della viscosità intrinseca in

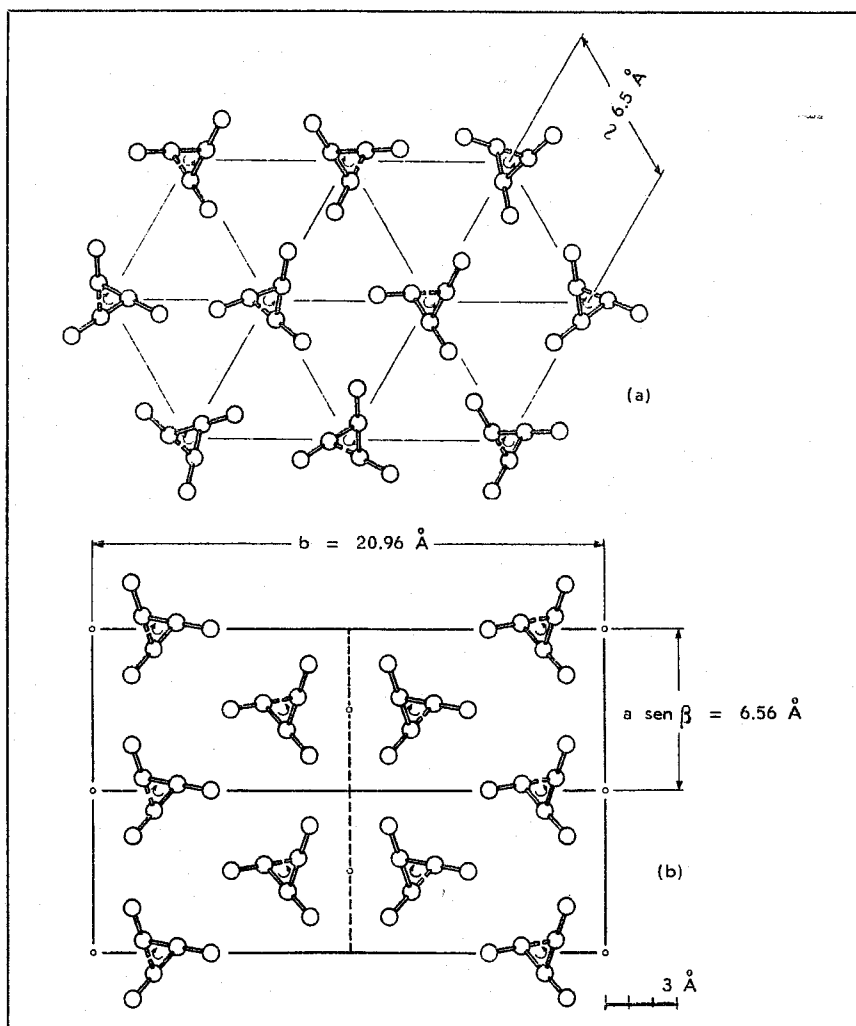


FIG. 3. Struttura del polipropilene: (a) paracrystallina (modificazione smettica); (b) cristallina (monoclinica).

TABELLA 1. — Proprietà fisiche e meccaniche del polipropilene cristallino.

Proprietà	Metodo di prova	Intervallo di valori
Densità, g cm ⁻³	ASTM D 792	0,90
Carico di snervamento (5 mm min ⁻¹), kg cm ⁻²	ASTM D 638	300 ÷ 360
Carico di rottura a trazione, kg cm ⁻²	ASTM D 638	300 ÷ 400
Allungamento a rottura, kg cm ⁻²	ASTM D 638	500 ÷ 700
Modulo elastico a trazione, kg cm ⁻²	—	12 000 ÷ 18 000
Rigidità flessionale, kg cm ⁻²	ASTM D 790	9 000 ÷ 15 000
Durezza, Rockwell scala R	ASTM D 785	85 ÷ 95
Resistenza all'urto (Izod senza intacco) kgcm cm ⁻²	ASTM D 256	> 80
Resistenza a compressione, kg cm ⁻²	ASTM D 695	700 ÷ 1 000
Assorbimento di acqua	ASTM D 570	praticamente nullo

TABELLA 2. — Proprietà elettriche del polipropilene.

Proprietà	Metodo di prova	Intervallo di valori
Costante dielettrica (10 ⁶ Hz)	ASTM D 150	2,0 ÷ 2,1
Fattore di perdita (10 ⁶ Hz)	ASTM D 150	0,0002 ÷ 0,0003
Rigidità dielettrica, kV mm ⁻¹	ASTM D 495	30 ÷ 35
Resistività di volume, Ohm cm	ASTM D 257	> 10 ¹⁶

soluzione di tetralina a 135 °C, mediante la formula:

$$\eta = 1,93 \cdot 10^{-4} M_v^{-0,74}$$

Per scopi pratici, la determinazione del contenuto di polimero isotattico (indice di isotatticità) e dell'indice di fusione (grado o *melt index*) può caratterizzare un polimero grezzo del polipropilene, in relazione alle sue proprietà fisiche (3).

Bisogna però considerare che le proprietà fisiche del polipropilene dipendono anche dalla struttura cristallina che si forma durante la cristallizzazione. Un lento raffreddamento dallo stato fuso favorisce il massimo accrescimento dei cristalli monoclini, che si aggregano in grosse strutture sferulitiche, mentre un raffreddamento rapido dà origine ad una forma cristallina diversa, di tipo smettico, in cui le catene destre e sinistre del polimero sono disposte in modo statistico (fig. 3).

Proprietà meccaniche. Nella tab. 1 vengono riportate le principali caratteristiche meccaniche del polipropilene ad elevato contenuto di polimero isotattico (80 ÷ 95 %). Da tale tabella appare come questo materiale abbia ottime proprietà; di particolare interesse per gli usi pratici sono gli elevati valori di durezza superficiale e di rigidità flessionale e l'elevata resistenza all'urto.

Le proprietà possono variare in relazione al contenuto di polimero iso-

tattico ed al peso molecolare (3). Un incremento dell'indice di isotatticità porta all'aumento dei valori del carico di snervamento, della durezza superficiale, della rigidità flessionale.

Una diminuzione del peso molecolare porta ad una diminuzione della resistenza all'urto e ad un leggero incremento della durezza superficiale, della rigidità flessionale e del carico di snervamento.

L'appropriata scelta del polipropilene, in relazione al suo indice di isotatticità ed al suo peso molecolare, può dar luogo all'ottenimento di manufatti pienamente rispondenti a diverse esigenze di impiego.

Proprietà elettriche. Le proprietà elettriche del polipropilene sono alla pari di quelle dei migliori materiali isolanti (tab. 2). Poiché tale materiale ha un assorbimento di acqua praticamente nullo, tali proprietà sono solo percettibilmente influenzate dalle condizioni ambientali di impiego.

Proprietà termiche. Le proprietà termiche del polipropilene sono di estrema importanza; la sua elevata temperatura di fusione (170 ÷ 177 °C) rende possibile l'applicazione di tale materiale a temperatura elevata.

Nella tab. 3 vengono indicate le proprietà termiche del polipropilene ad elevato contenuto di polimero isotattico. Un aumento dell'indice di isotatticità porta ad una migliorata resistenza alle temperature elevate.

La resistenza all'urto del polipropilene diminuisce con la temperatura; l'uso di un appropriato tipo di polipropilene può però permetterne l'impiego corrente anche a basse temperature.

Per quanto riguarda la resistenza del polipropilene ad alta temperatura è significativo il diagramma (fig. 4) che riporta le pressioni di scoppio in funzione della temperatura per tubi di polipropilene (curve *a* e *b*), in confronto a tubi di polietilene ad alta pressione (curva *c*). Appare evidente come i tubi di polipropilene possano resistere a temperature finora precluse ad altri polimeri vinilici termoplastici.

Proprietà chimiche. La resistenza del polipropilene verso i comuni reagenti chimici (acido cloridrico, acido solforico, idrato sodico, ecc.) è ottima (4) e si mantiene tale anche a temperature elevate. La resistenza ai solventi idrocarburi ed agli idrocarburi clorurati dipende dalla purezza sterica. Polimeri completamente isotattici resistono agli

TABELLA 3. — Proprietà termiche del polipropilene.

Proprietà	Metodo di prova	Intervallo di valori
Temperatura di fusione (transizione del I ordine), °C	microscopio cristallografico	170 ÷ 175
Temperatura di transizione del II ordine, °C	metodo dilatometrico	— 35 °C
Temperatura di rammollimento Vicat (5 kg), °C	DIN 57302	85 ÷ 105
Temperatura di rammollimento Vicat (1 kg), °C	DIN 57302	140 ÷ 160
Coefficiente di dilatazione termica, cm cm ⁻¹ °C ⁻¹	ASTM D 696	120 · 10 ⁻⁶
Calore specifico, cal g ⁻¹ °C ⁻¹	—	0,44
Conduttività termica, cal cm ⁻¹ sec ⁻¹ °C ⁻¹	ASTMD 570	3,3 · 10 ⁻⁴

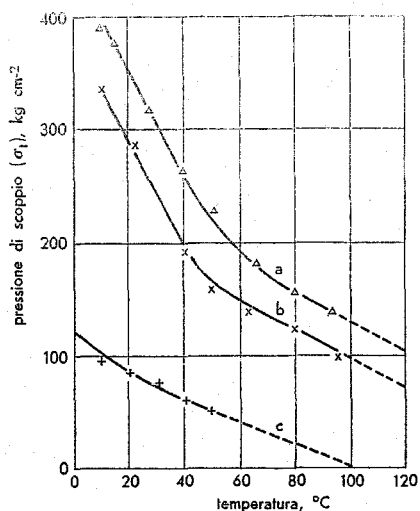


FIG. 4. Pressioni di scoppio in funzione della temperatura.

idrocarburi alifatici sino a 100 °C ed agli idrocarburi clorurati fino a temperature di 60 ÷ 70 °C.

Interessante per numerose applicazioni è invece la sua eccellente resistenza all'infragilimento quando è sottoposto a sforzi pluriassiali in presenza di liquidi polari (*environmental stress cracking*) (4). La struttura molecolare del polipropilene fa prevedere una debole resistenza agli agenti di degradazione; per effetto esclusivamente termico, in assenza di ossigeno, non si ha alcun effetto di degradazione fino a temperature di 250 °C, se non dopo lunga permanenza. L'incorporazione di un adatto antiossidante inibisce la depolimerizzazione, anche quando il materiale venga lavorato per diverso tempo, in presenza di ossigeno a temperatura elevata.

3. Lavorazione e stampaggio. Le attrezzature e la tecnica di stampaggio e di lavorazione del polipropilene sono generalmente simili a quelle usate per altri termoplastici. Tutte le operazioni di estrusione, presso-fusione, presso-iniezione sono economicamente possibili con il solo ausilio di taluni accorgimenti operativi atti a determinare le condizioni *optimum* di lavorazione, quali la temperatura, la pressione e le caratteristiche costruttive delle macchine da impiegare (3). In genere il polipropilene richiede una protezione contro la depolimerizzazione termico-ossidativa che può avvenire alle temperature impiegate per la sua lavorazione. L'impiego di alcuni particolari antiossidanti è in genere sufficiente ad eliminare o a rendere trascurabile tale fenomeno. La facilità di stampaggio, la brillantezza e la durezza superficiale

di questo materiale, nonché le sue ottime proprietà fisiche e chimiche, permettono un vasto campo di applicazione ai più diversi tipi di manufatti.

4. Fibre. Il polipropilene isotattico si presta in modo eccellente per la produzione di fibre tessili aventi un'alta cristallinità ed ottime caratteristiche fisiche (5). Tali fibre presentano un estremo interesse pratico per le loro ottime caratteristiche di tenacità ($5 \div 8$ gr/den), di elasticità e per la loro bassa densità ($0,90 \div 0,91$), minore di quella di qualsiasi altra fibra tessile sia naturale sia sintetica. Il basso prezzo del monomero di partenza, la facilità di polimerizzazione, la semplicità della filatura, unite alle ottime caratteristiche della fibra, ne hanno consentito ampie ed importanti applicazioni nel campo tessile.

5. Film. Un altro campo di impiego di notevole interesse è costituito dai film di polipropilene; ottenuti per estrusione, essi presentano un insieme di proprietà tali da renderli particolarmente pregiati. Sono dotati di eccellenti proprietà meccaniche, di una notevole trasparenza ed inoltre sono sterilizzabili per riscaldamento a 100 °C ed oltre. I film di polipropilene si rendono così particolarmente adatti nel campo dell'imbballaggio, anche in condizioni in cui i film di altri materiali termoplastici non possono essere normalmente impiegati.

G. Natta

6. Bibliografia.

- (1) Natta G., *Atti Accad. Nazl. Lincei, Mem.*, [8] 4, 61 (1955).
Natta G., *J. Polymer Sci.*, 16, 143 (1955).
Natta G., *Makromol. Chem.*, 16, 213 (1955).
Natta G., *Proc. 4th World Petrol. Congr.*, sez. IV, C. 13, Roma (1955).
Natta G. e coll., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1708 (1955).
Natta G., Corradini P., *Atti Accad. Nazl. Lincei, Mem.*, [8] 4, 73 (1955).
Natta G., Pino P., Mazzanti G., *Chim. e ind.*, 37, 927 (1955).
Natta G., *Angew. Chem.*, 68, 393 (1956); *Chim. e ind.*, 38, 751 (1956).
- (2) Natta G., Mazzanti G., Crespi G., Moraglio G., *Chim. e ind.*, 39, 275 (1957).
- (3) Crespi G., Ranalli F., *Plastics Inst. (London), Trans. J.*, 27, [aprile] (1959); *Materie plastiche*, 25, 181 (1959).
- (4) Bosoni A., Guzzetta G., Sabbioni F., Ronzoni I., *Materie plastiche*, 22, 1010 (1956).
- (5) Natta G., *Chim. e ind.*, 41, 647 (1959).

IV. SITUAZIONE PRODUTTIVA E DI MERCATO DEL POLIPROPILENE

1. Generalità (31) - 2. Capacità produttive (32) - 3. Produzione (32) - 4. Consumi (34) - 5. Principali impieghi (35) - 6. Bibliografia (36).

1. Generalità. Fra le numerose date che compongono la cronologia storica di questo prodotto va ricordata, prima fra tutte, quella relativa all'anno della sua scoperta: il 1954. Fu infatti nel dicembre di tale anno che Giuseppe Natta, nella seduta della classe di Scienze Fisiche e Naturali dell'Accademia Nazionale dei Lincei, comunicò la scoperta scientifica di una nuova classe di polimeri, tra cui il polipropilene isotattico, caratterizzati da un ordine elevatissimo non solo nel concatenamento delle unità monomeriche, ma anche nella configurazione spaziale.

Un «polimero» del propilene era già stato ottenuto da Léon Prunier fin dal 1873; si trattava però di un polimero a basso peso molecolare amorfo che non trovò nessuna pratica applicazione. Soltanto quando si riuscì a produrre un polipropilene stereoregolare a struttura isotattica, quel pessimo polimero che tanti ricercatori avevano tentato invano di modificare e di migliorare per renderlo utilizzabile, si rivelò un plastomero di enorme interesse e di alto pregio.

Tale risultato fu raggiunto dopo lunghe e laboriose ricerche condotte presso il Centro di Studio per la Chimica Industriale del Politecnico di Milano, diretto da Giulio Natta, con la partecipazione della Società Montecatini Edison che vi contribuì con un gruppo di ricercatori e tecnici.

Si approfondì sotto l'aspetto stereochimico la conoscenza degli alti polimeri e della loro formazione, allo scopo di poter dominare alcuni fenomeni connessi alla configurazione spaziale delle macromolecole; si giunse così, dopo una lunga serie di studi e di ricerche, a risultati di eccezionale valore teorico e pratico.

Il propilene, considerato per diversi anni un incomodo residuo da bruciare e un gas di raffineria da calcolare fra le inevitabili perdite di lavorazione del petrolio grezzo, dopo aver dato inizio alla era della petrolchimica con la sintesi ad isopropanolo, si presentò come protagonista di una innovazione fondamentale nel campo della chimica macromolecolare.

Emersero subito evidenti i vantaggi che la scoperta del polipropilene offriva: utilizzazione di una olefina di scarso valore, produzione di manufatti dotati di particolari caratteristiche.