

250
G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI E P. LONGI

Polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine

Nota II. Prime sintesi di polimeri lineari isotattici
e non isotattici del propilene

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, VOL. 87

ROMA 1957

53. Giulio NATTA, Piero PINO, Giorgio MAZZANTI e Paolo LONGI. — Polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine. — Nota II. Prime sintesi di polimeri lineari isotattici e non isotattici del propilene.

Riassunto. — Vengono descritti alcuni esempi di polimerizzazione a bassa pressione del propilene ad alti polimeri lineari formati da miscele di stereoisomeri cristallizzabili (isotattici) e non cristallizzabili (atattici).

Tali miscele di stereoisomeri sono state preparate con l'impiego di catalizzatori eterogenei ottenuti per azione di un composto di un metallo di transizione fortemente elettropositivo con un composto metallo organico di un metallo pure fortemente elettropositivo.

Vengono considerati, in questa nota, i primi catalizzatori ottenuti per azione del tetracloruro di titanio sull'alluminio trietile, che presentano un particolare interesse storico, ma solo una limitata stereospecificità per la produzione di polimeri isotattici.

Viene esaminata la variazione di composizione del catalizzatore, della sua attività catalitica e della sua stereospecificità, in funzione del modo di preparazione, in particolare del rapporto tra le moli di alluminio trietile e di tetracloruro di titanio impiegate e del tempo.

Nella vasta letteratura sulla polimerizzazione del propilene anteriore al 1954 non risultava che fosse possibile ottenere degli alti polimeri cristallini del propilene.

I processi descritti prima di allora erano tutti di tipo radicalico ⁽¹⁾ o di tipo cationico ⁽²⁾ e conducevano in generale a polimeri costituiti da

(1) D. V. SICKMANN e O. K. RICE, *J. Chem. Phys.*, *4*, 608 (1936); F. ROMM *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, *10*, 1784 (1940); V. IPATIEFF, H. PINES, *Ind. Eng. Chem.*, *28*, 684 (1936); E. I. DU PONT DE NEMOURS, Brevetto Inglese 604 580, 6 luglio 1948; J. VAN PESKI, Brevetto Americano 2 478 066, 2 agosto 1949.

(2) M. OTTO, *Brennstoff Chem.*, *8*, 321 (1927); F. HOFFMANN, M. OTTO e W. STEGEMANN, Brevetto Inglese 313 067, 5 marzo 1928; J. A. REID, Brevetto Americano 2 315 080, 30 marzo 1943; C. L. THOMAS, Brevetto Americano 2 387 784, 30 ottobre 1945 - *J. Am. Chem. Soc.*, *37*, 543 (1945); J. D. KEMP, L. F. BROOKE, Brevetto Americano 2 592 428, 8 aprile 1952; F. GAYER, *Ind. Eng. Chem.*, *25*, 1122 (1933); M. TAMELO, *Disc. Farad. Soc.*, *8*, 270 (1950); C. M. FONTANA e G. A. KIDDER, *J. Am. Chem. Soc.*, *70*, 3745 (1948); C. M. FONTANA, A. G. OBLAD e G. A. KIDDER, Brevetto Americano 2 525 787, 17 ottobre 1950; C. M. FONTANA, G. A. KIDDER e R. J. HEROLD, *Ind. Eng. Chem.*, *44*, 1688 (1952); C. M. FONTANA, R. J. HEROLD, E. J. KIMMEY e R. C. MILLER, *Ind. Eng. Chem.*, *44*, 2955 (1952); C. M. FONTANA, Brevetto Americano 2 571 354, 16 ottobre 1951; C. M. FONTANA, R. J. HEROLD, Brevetto Americano 2 678 957, 18 maggio 1954.

olii più o meno viscosi a seconda del loro peso molecolare, aventi una struttura irregolare non completamente lineare, in quanto le catene principali presentavano ramificazioni di diversa lunghezza. A quanto ci risulta non era stato descritto alcun processo a cui fosse attribuito un meccanismo anionico, che consentisse di ottenere alti polimeri, non solo del propilene, ma nemmeno di altre α -olefine alifatiche.

In alcune comunicazioni preliminari ⁽³⁾ abbiamo riferito sull'ottenimento di stereoisomeri lineari cristallini del polipropilene (polipropilene isotattico) nonché sulla loro separazione da miscele con altri stereoisomeri, tutti altamente lineari, ma non cristallizzabili (polipropilene atattico) o contenenti catene solo in piccola parte cristallizzabili. Essi vennero ottenuti con processi particolari di catalisi eterogenea, a cui riteniamo si possa attribuire un meccanismo di tipo anionico ⁽⁴⁾.

I catalizzatori usati vennero ottenuti per azione di composti metallo alchilici di metalli molto elettropositivi su certi composti, quali ad es. gli alogenuri, gli alcoolati, ecc., di metalli di transizione molto elettropositivi.

Tale categoria di catalizzatori comprende un numero elevatissimo di sistemi capaci di fornire, adottando opportune condizioni di reazione, polimeri lineari del propilene più o meno ricchi di stereoisomeri isotattici.

Sistemi catalitici ottenuti per reazione di composti di metalli di transizione a valenza massima con composti metallo alchilici, in particolare con composti alluminio organici, sono stati proposti da Ziegler ⁽⁵⁾ per la polimerizzazione dell'etilene a bassa pressione.

Da un punto di vista generale è bene osservare che, mentre tutti i catalizzatori, capaci di polimerizzare le α -olefine, polimerizzano pure l'etilene a polimeri cristallini, non si verifica invece il reciproco. Infatti molti catalizzatori, che sono molto attivi nella polimerizzazione dell'etilene, non polimerizzano affatto le α -olefine, oppure forniscono bassi polimeri o polimeri per la massima parte amorfi.

I catalizzatori, capaci di produrre alti polimeri cristallini delle α -olefine, devono infatti possedere requisiti particolari di natura sterica,

⁽³⁾ a) G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI e G. MORAGLIO, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1708 (1955); b) G. NATTA, *Atti Accad. Lincei*, **4**, 61 (1955); c) G. NATTA, *Chimica Industria*, **37**, 888 (1955); d) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Chimica Industria*, **37**, 927 (1955); e) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, U. GIANNINI, *Rend. Accad. Lincei* (8), **19**, 397 (1955); f) G. NATTA, *Chimica Industria*, **38**, 751 (1956).

⁽⁴⁾ G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI e M. PERALDO, *Chimica Industria*, **38**, 124 (1956).

⁽⁵⁾ *Z. Angew. Chem.*, **67**, 541 (1955).

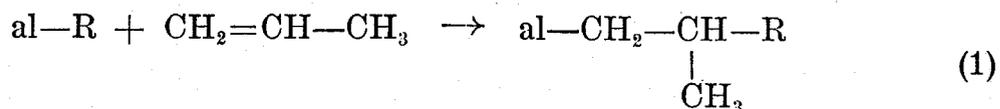
che non sono invece necessari per la polimerizzazione dell'etilene e che possono dipendere sia dalla composizione chimica sia dallo stato fisico dei catalizzatori.

Abbiamo pertanto ritenuto interessante iniziare la pubblicazione dei dati sperimentali da noi raccolti sulla polimerizzazione delle α -olefine, descrivendo dapprima le esperienze da noi eseguite impiegando il sistema catalitico $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, indicato da Ziegler e coll. (5) come uno dei più attivi per la polimerizzazione dell'etilene, e già ampiamente studiato da numerosi ricercatori (6).

Tale sistema, in particolari condizioni, può polimerizzare anche il propilene e meno facilmente altre α -olefine; esso presenta una limitata stereospecificità e pertanto non è tra i più adatti per la produzione dei polimeri delle α -olefine ad alta cristallinità. Lo studio di tale sistema catalitico può essere considerato come un punto di partenza nelle ricerche da noi compiute sulla polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine, che verranno esposte nelle note successive.

I. - POLIMERIZZAZIONE DEL PROPILENE CON CATALIZZATORI OTTENUTI DA $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ E COMPOSTI DI METALLI DI TRANSIZIONE

Era stato già osservato da Ziegler (7) che il propilene, a differenza dell'etilene, non reagisce con gli alluminio trialchili al di sotto dei 120°C , mentre a temperature superiori si addiziona in genere una sola molecola di propilene per ciascun legame $\text{Al}-\text{C}$ secondo lo schema:



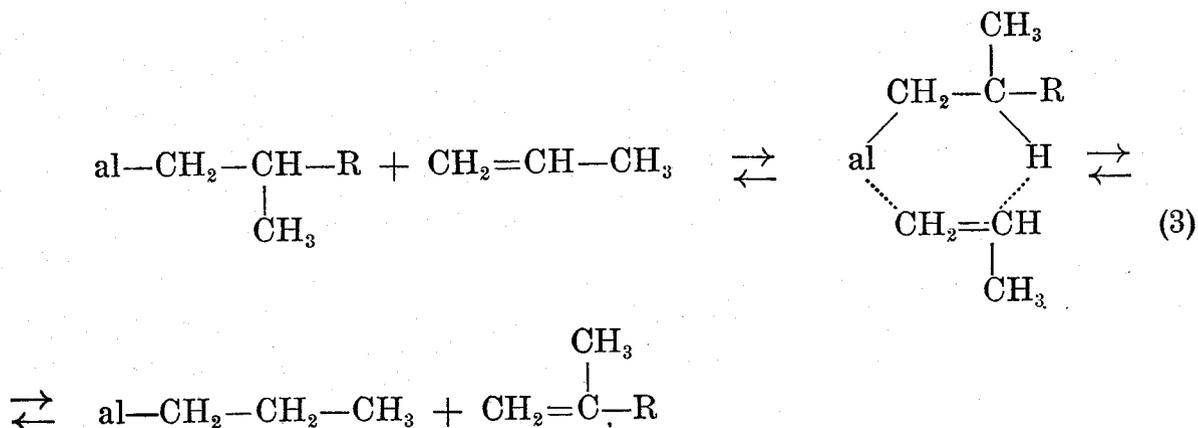
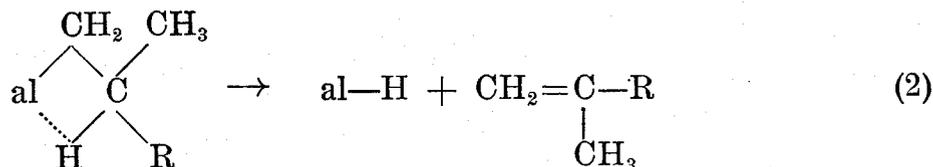
in cui, secondo Ziegler, viene indicato con $\text{al}-\text{R}$ uno dei tre legami metallo alchilici di un composto alluminio trialchilico AlR_3 . Mentre gli alluminio trialchili possono addizionare molte molecole di etilene fino a produrre catene paraffiniche polietileniche aventi peso molecolare di qualche migliaio, essi addizionano non più di 2 molecole di α -olefina consecutivamente per ogni catena alchilica e non forniscono in generale polimeri delle α -olefine superiori al dimero.

Si può pertanto ammettere che la velocità di addizione delle α -olefine al legame $\text{Al}-\text{C}$ sia inferiore a quella dell'etilene, mentre la velocità di distacco del gruppo alchilico sotto forma di olefina dal composto alluminio alchilico sia più elevata nel caso della formazione di una olefina 2-alchil sostituita, che nel caso della formazione di alcheni lineari.

(6) C. D. NENITZESCU, CIRESCAHUCH e A. HUCH, Z. Angew. Chem., 68, 438 (1956).

(7) Brennstoff Chem., 33, 193 (1952).

Per quanto riguarda la formazione delle α -olefine essa può avvenire (^{7, 8}) per trasferimento di uno ione idruro dal radicale alchilico all'alluminio (schema 2) o a un'altra molecola di olefina (schema 3).



La formazione di una olefina con un gruppo terminale vinilidenico che implica la rimozione dal radicale alchilico legato all'alluminio di un idrogeno legato ad un atomo di carbonio terziario, avviene più facilmente della formazione di una α -olefina per la quale si ha il distacco di un atomo di idrogeno da un gruppo metilenico dal radicale alchilico legato all'alluminio. Da un punto di vista termodinamico l'equilibrio (3) sopraindicato risulta fortemente spostato verso destra.

L'aggiunta di composti di metalli di transizione all'alluminio trietile permette di aumentare notevolmente la velocità di polimerizzazione dell'etilene e, operando a temperature più basse, di ottenere catene paraffiniche a peso molecolare molto elevato (⁵).

Nel caso del propilene e delle α -olefine in genere, l'aggiunta di composti di metalli di transizione provoca effetti assai diversi a seconda del tipo di metallo e di derivato metallico impiegato, ed a seconda delle condizioni adottate nel farlo reagire con il composto alluminio alchilico. Nella polimerizzazione delle α -olefine infatti non soltanto la velocità di polimerizzazione e il peso molecolare del polimero ottenuto variano a seconda del tipo di catalizzatore impiegato, ma variano anche, ed in modo notevole, i tipi di macromolecole stereoisomere prodotte e le loro proporzioni relative (⁹) nel prodotto di reazione.

(⁸) G. NATTA, P. PINO, M. FARINA, *Supplemento Ricerca Sci.*, 25, 120 (1955).

(⁹) G. NATTA e Coll., questo Volume pag. 528.

Quest'ultimo aspetto del problema, ovvero la stereospecificità del processo di polimerizzazione, ci è apparso del massimo interesse e le nostre ricerche vennero pertanto indirizzate a chiarire il meccanismo d'azione di tali sistemi catalitici per migliorarne la stereospecificità.

In primo luogo vennero esaminati da questo punto di vista gli agenti catalitici ottenuti da TiCl_4 e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ e ciò forma l'oggetto della presente nota.

In lavori successivi verrà invece esaminata la stereospecificità dei catalizzatori in relazione con il tipo e lo stato fisico del composto del metallo di transizione e con il tipo del composto alluminio alchilico impiegati per la formazione del catalizzatore.

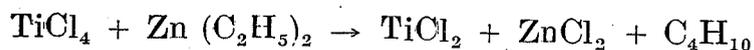
Tali fattori hanno dimostrato una influenza decisiva al fine di indirizzare la polimerizzazione del propilene verso polimeri altamente cristallini o completamente amorfi.

II. - RICERCHE PRELIMINARI SULLA REAZIONE FRA TiCl_4 E $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

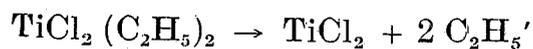
a) *Generalità.* — Il chimismo delle reazioni fra composti di titanio e composti metallorganici non è molto conosciuto.

Diversi autori, nel tentativo di isolare composti metallorganici del titanio, hanno studiato la reazione del tetracloruro di titanio con composti metallorganici.

Secondo Levy ⁽¹⁰⁾ la reazione fra TiCl_4 e zinco dietile decorre a 100°C nel modo seguente:



Si potrebbe quindi ammettere la formazione intermedia di un titanio dicloruro dietile, e decomposizione immediata di questo con formazione di radicali liberi i quali unendosi potrebbero formare l'idrocarburo saturo trovato.



Sempre secondo Levy, in modo analogo decorrerebbe la reazione fra TiCl_4 e mercurio difenile. Risultati analoghi, ma con formazione finale di TiCl_3 anzichè di TiCl_2 sono stati ottenuti anche da Challenger e coll. ⁽¹¹⁾.

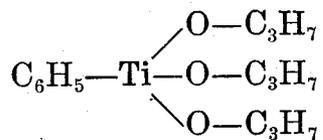
Solo molto più recentemente, in base ai lavori di D. F. Herman e W. K. Nelson ⁽¹²⁾, sono stati isolati composti metallorganici del titanio.

⁽¹⁰⁾ Ann. Chim. Phys., 25, 477 (1892).

⁽¹¹⁾ J. Chem. Soc., 125, 864 (1924).

⁽¹²⁾ J. Am. Chem. Soc., 74, 2693 (1952); *ibid.*, 75, 3877 (1953).

Questi Autori hanno studiato dapprima la reazione fra litio fenile e titanio tetraisopropilato, e sono riusciti ad isolare il composto



Questo composto già a temperatura ambiente si decompone sebbene molto lentamente, dando triisopropilato di titanio ed il radicale fenile.

Herman e Nelson hanno studiato inoltre ⁽¹³⁾ la reazione tra TiCl_4 e bromuro di fenilmagnesio, e quella tra TiF_4 e litio fenile. In questi casi si ha la formazione di un titanio trialogeno monoarile, che, anche a basse temperature, perde il gruppo arilico come radicale e si trasforma in TiCl_3 o, rispettivamente, in TiF_3 .

Come già descritto da Ziegler ⁽⁵⁾ il TiCl_4 reagisce con l'alluminio trietile a temperatura ambiente. Operando in soluzione di idrocarburi si osserva immediatamente la formazione di un precipitato di colore variabile tra il bruno e il nero, a seconda delle condizioni impiegate per la reazione, accompagnata da svolgimento di calore e di prodotti gassosi: per la massima parte etano accompagnato da quantità minori di etilene e talvolta da butano ⁽¹⁴⁾.

Per filtrazione si può separare la massima parte del precipitato dai prodotti di reazione liquidi, che contengono l'eventuale eccesso di alluminio trietile, oltre che tracce di precipitato estremamente suddivise non trattenute dal filtro ⁽¹⁵⁾.

Lo studio della natura del precipitato, che contiene, oltre a gruppi idrocarburei, cloro, Al e Ti, presenta notevoli difficoltà.

Infatti la composizione chimica e l'attività catalitica del precipitato, che si ottiene nella reazione, si modificano notevolmente, non solo se si varia il rapporto tra le moli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ e TiCl_4 e le condizioni di rea-

⁽¹³⁾ J. Am. Chem. Soc., 75, 3882 (1953).

⁽¹⁴⁾ La determinazione quantitativa dei gas che si svolgono sia durante la reazione tra TiCl_4 e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, sia nella decomposizione del precipitato, non fornisce, nelle condizioni da noi impiegate, risultati riproducibili. Come è noto, nelle reazioni suddette può avere luogo la formazione di radicali etilici, i quali possono trasformarsi rapidamente in butano e in etano ed etilene; l'etilene, a sua volta, può polimerizzare a prodotti solidi o liquidi. In accordo con quanto sopra, noi abbiamo verificato qualitativamente la presenza di etano ed etilene nei gas che si svolgono nella reazione tra $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ e TiCl_4 .

Per decomposizione con acidi del precipitato ottenuto è stato più volte riscontrato lo svolgimento di etano e la presenza di piccole quantità di polimeri, per lo più solidi, dell'etilene.

⁽¹⁵⁾ G. NATTA, P. PINO e G. MAZZANTI, Brevetto Italiano 526 101, 4 dicembre 1954.

zione (temperatura, concentrazione dei reattivi impiegati nella preparazione, loro purezza, ecc.), ma anche e fortemente in funzione del tempo.

b) *Composizione del precipitato ottenuto per reazione a 60° C fra $TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$.* — Nelle nostre esperienze ci siamo limitati a consi-

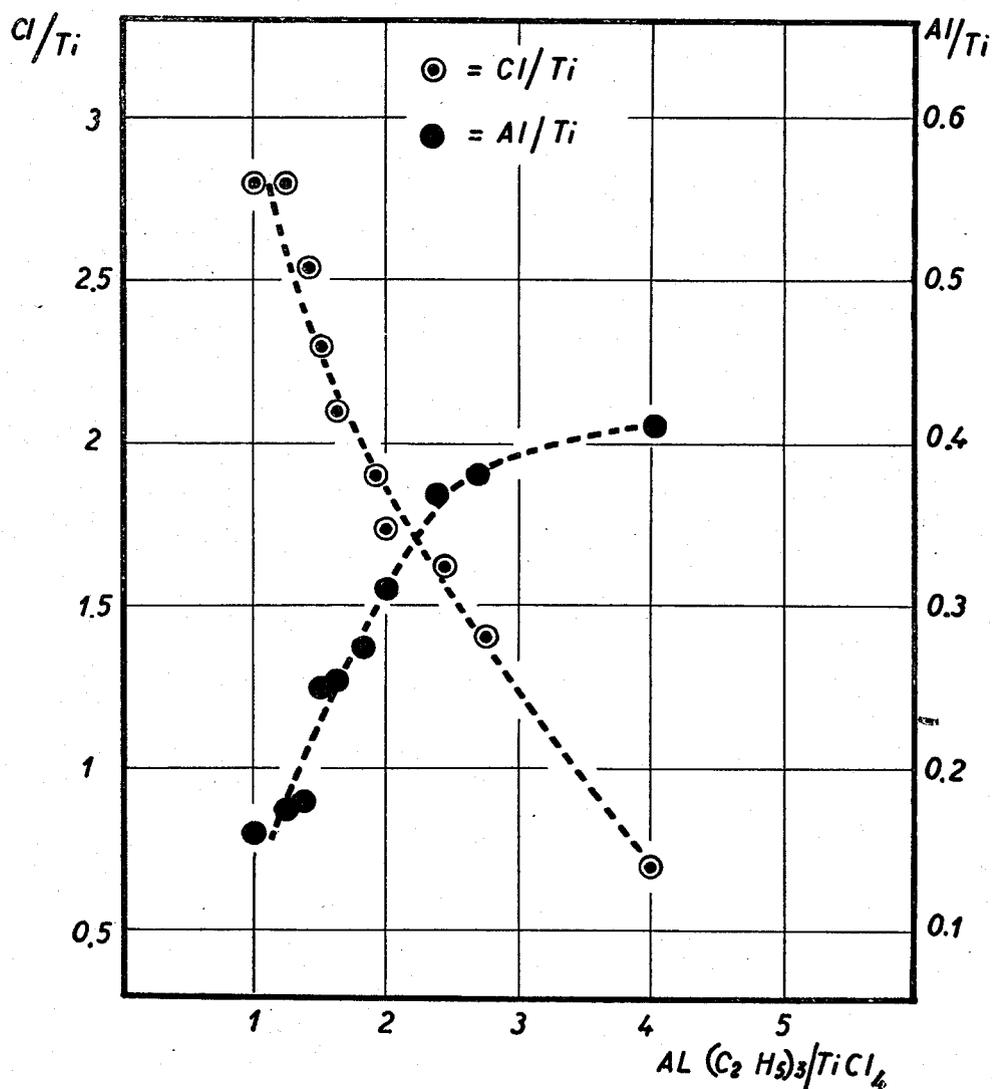


FIG. 1. - Composizione del precipitato ottenuto per reazione fra $Al(C_2H_5)_3$ (in soluzione in 50 cm³ di eptano: da 0,091 a 0,729 moli/l) e $TiCl_4$ (in soluzione in 100 cm³ di eptano: 0,0455 moli/l) alla temperatura di 60°C, filtrato dopo 2 minuti dal mescolamento dei reattivi.

Il rapporto fra grammoatomi di cloro e grammoatomi di titanio ed il rapporto fra grammoatomi di alluminio e grammoatomi di titanio presenti nel precipitato sono espressi in funzione del rapporto molare tra i reattivi.

derare l'influenza sulla composizione del precipitato, dei rapporti tra i reattivi impiegati e del tempo trascorso fra l'inizio della reazione fra $TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$ e l'isolamento del precipitato stesso per l'analisi. Abbiamo invece traslasciato lo studio sistematico dell'influenza della concentrazione dei reattivi sulla composizione del precipitato. Per quanto riguarda

l'influenza della temperatura, a cui si fa avvenire la reazione, sulle caratteristiche fisiche e sulla composizione del precipitato, essa è risultata notevole e sarà oggetto di una nota successiva.

A causa della notevole instabilità del precipitato sono stati determinati analiticamente soltanto i rapporti $\frac{Cl}{Ti}$ e $\frac{Al}{Ti}$, presenti nel precipitato stesso, ottenuto alla temperatura di 60° C partendo da $TiCl_4$ e

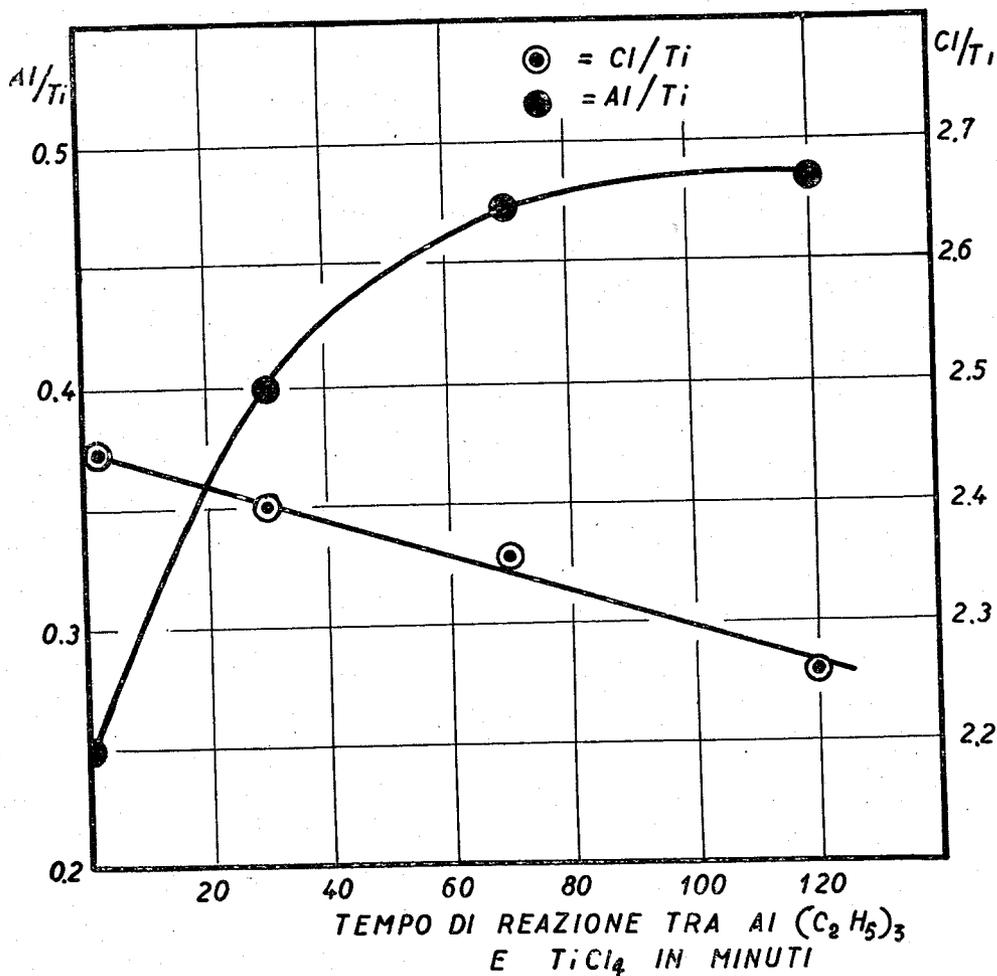


FIG. 2. - Variazione della composizione, espressa come rapporto tra i grammoatomi di cloro e di alluminio e quelli di titanio del precipitato, ottenuto per reazione fra 0,00683 moli di $Al(C_2H_5)_3$ in soluzione di 50 cm³ di eptano e 0,00455 moli di $TiCl_4$ in soluzione di 100 cm³ di eptano a 60°C, in funzione del tempo durante il quale i reattivi sono lasciati a contatto prima dell'inizio della filtrazione.

$Al(C_2H_5)_3$ in rapporti molari diversi ⁽¹⁵⁾. Le determinazioni vennero eseguite su campioni lavati con benzolo fino a scomparsa degli ioni cloro e alluminio nel liquido di lavaggio.

I valori trovati per i rapporti Cl/Ti e Al/Ti presenti nel precipitato, filtrato dopo 2 minuti dalla sua formazione, in funzione dei rapporti $Al(C_2H_5)_3/TiCl_4$ impiegati nella preparazione del catalizzatore, sono riportati in fig. 1.

Si osserva che con l'aumentare del rapporto $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ iniziale diminuisce fortemente il rapporto Cl/Ti nel precipitato ed aumenta invece il contenuto in alluminio del precipitato stesso.

Se la filtrazione del precipitato viene eseguita dopo tempi maggiori di quelli usati nella precedente serie di esperienze, ossia se si lascia reagire più lungamente il precipitato con la soluzione alluminio alchilica, si osserva che si modificano i rapporti fra Cl/Ti e Al/Ti presenti nel precipitato (fig. 2). Ad es. operando con rapporti iniziali $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ di 1,5 si ha col tempo un aumento del contenuto in alluminio e una leggera diminuzione del contenuto in cloro nel precipitato.

III. - ATTIVITÀ DEI CATALIZZATORI DI POLIMERIZZAZIONE PREPARATI DA $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ E TiCl_4

a) *Invecchiamento del catalizzatore.* — Corrispondentemente alla variazione di composizione del precipitato si ha una diminuzione di attività del catalizzatore in funzione del tempo.

In fig. 3 è riportata, in funzione del tempo, la velocità di polimerizzazione del propilene a 60°C e pressione costante di 5 ata per un catalizzatore preparato da alluminio trietile e tetracloruro di titanio, con rapporto $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4 = 2,5$.

Tale velocità decresce rapidamente nei primi 30 minuti dalla formazione del catalizzatore ed assai più lentamente in tempi successivi. La diminuzione con il tempo dell'attività catalitica dei prodotti della reazione tra TiCl_4 e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ si verifica in ogni caso, sia che essi vengano o non vengano usati nel frattempo come catalizzatori. Ciò significa che tale diminuzione è dovuta prevalentemente ad una modificazione del catalizzatore con il tempo piuttosto che ad una sua alterazione direttamente connessa al processo di polimerizzazione.

Come risulta dalla fig. 3, effettuando una serie di prove di polimerizzazione in cui, a parità di tutti gli altri fattori, viene variato soltanto il tempo intercorrente fra la preparazione del catalizzatore e l'introduzione del monomero da polimerizzare, si osserva che le velocità istantanee di polimerizzazione assumono valori pressochè identici in tutte le prove, purchè i tempi, ai quali si effettua il confronto, siano misurati dal momento in cui si fanno reagire $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ e TiCl_4 e non dal momento in cui si pone il monomero a contatto con il catalizzatore. La stereospecificità del catalizzatore non appare molto influenzata dal tempo di invecchiamento, come risulta dalla tabella I, nella quale vengono riportate le percentuali di residuo all'estrazione con n-eptano bollente effettuata sui polimeri ottenuti nelle prove di cui sopra.

g C₃H₆
assorbiti
in 1'

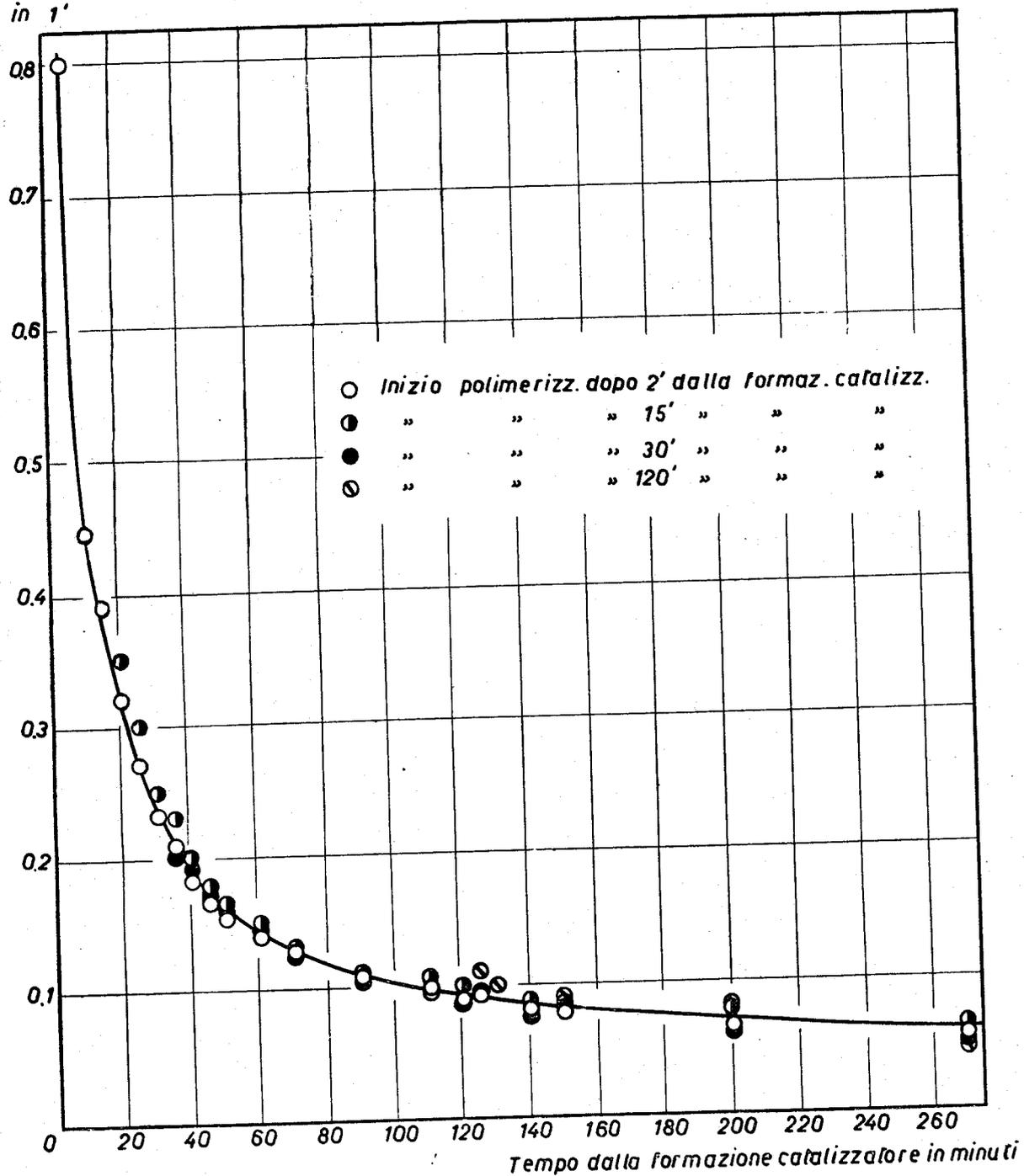


FIG. 3. - Diminuzione di attività dei catalizzatori preparati per reazione fra 0,01148 moli di Al(C₂H₅)₃ in soluzione di 50 cm³ di eptano e 0,00455 moli di TiCl₄ in soluzione di 100 cm³ di eptano alla temperatura di 60°C. Esperienze iniziate introducendo il propilene a tempi diversi dopo la formazione del catalizzatore.

TABELLA I.

Stereospecificità del processo di polimerizzazione del propilene
impiegando catalizzatori invecchiati per tempi diversi

Tempo intercorrente tra la formazione del catalizzatore e l'inizio della polimerizzazione in minuti	Indice di stereospecificità (g residuo alla estrazione eptanica per 100 g di polimero)
2	37,3
15	36,9
30	38,2
120	37,8

b) *Influenza del rapporto $Al(C_2H_5)_3/TiCl_4$, impiegato nella preparazione del catalizzatore, sull'attività e sulla stereospecificità del catalizzatore.* — Nell'intento di stabilire le eventuali relazioni fra la composizione del catalizzatore e la sua attività e stereospecificità, è stata eseguita una serie di polimerizzazioni del propilene preparando i catalizzatori come descritto nel paragrafo precedente. Per poter meglio confrontare le attività dei diversi catalizzatori venne usata, in tutta la serie di prove, per la loro preparazione, la medesima quantità assoluta di $TiCl_4$. Una determinazione dell'attività del catalizzatore in funzione del rapporto $Al(C_2H_5)_3/TiCl_4$ è stata perciò effettuata impiegando catalizzatori preparati con una quantità costante di $TiCl_4$ (0,0045 moli) e con quantità variabili di $Al(C_2H_5)_3$, separando e pesando il polimero ottenuto in 30 minuti, operando a pressione costante di 5 ata ed alla temperatura di 60° C.

Usando analoghe condizioni sperimentali è stata confrontata l'attività dei catalizzatori ottenendo risultati soddisfacentemente riproducibili. Nella tabella II sono riportate a titolo di esempio i dati relativi a due prove di polimerizzazione eseguite in uguali condizioni.

TABELLA II.

Riproducibilità dei risultati ottenuti in esperienze condotte a 60° in condizioni identiche di polimerizzazione con rapporto $Al(C_2H_5)_3/TiCl_4 = 5$

g polimero in 30'	estratto acetoneico %	Estratto etereo		Estratto eptanico		Residuo	
		%	[η]	%	[η]	%	[η]
5,85	6,5	28,3	0,46	26,2	0,75	39	2,35
6,05	8,3	28,3	0,45	26,2	0,66	37,2	2,41

[η] = viscosità intrinseca in tetralina a 135°C, espressa in 100 cm³/g.

Una particolare cura è stata posta nella preparazione dell'alluminio trietile e nella determinazione delle impurezze presenti, che possono influenzare notevolmente l'attività dei catalizzatori da esso preparati.

*g C₃H₆ assorb. in 30',
(moli TiCl₄)
4,55 · 10⁻³*

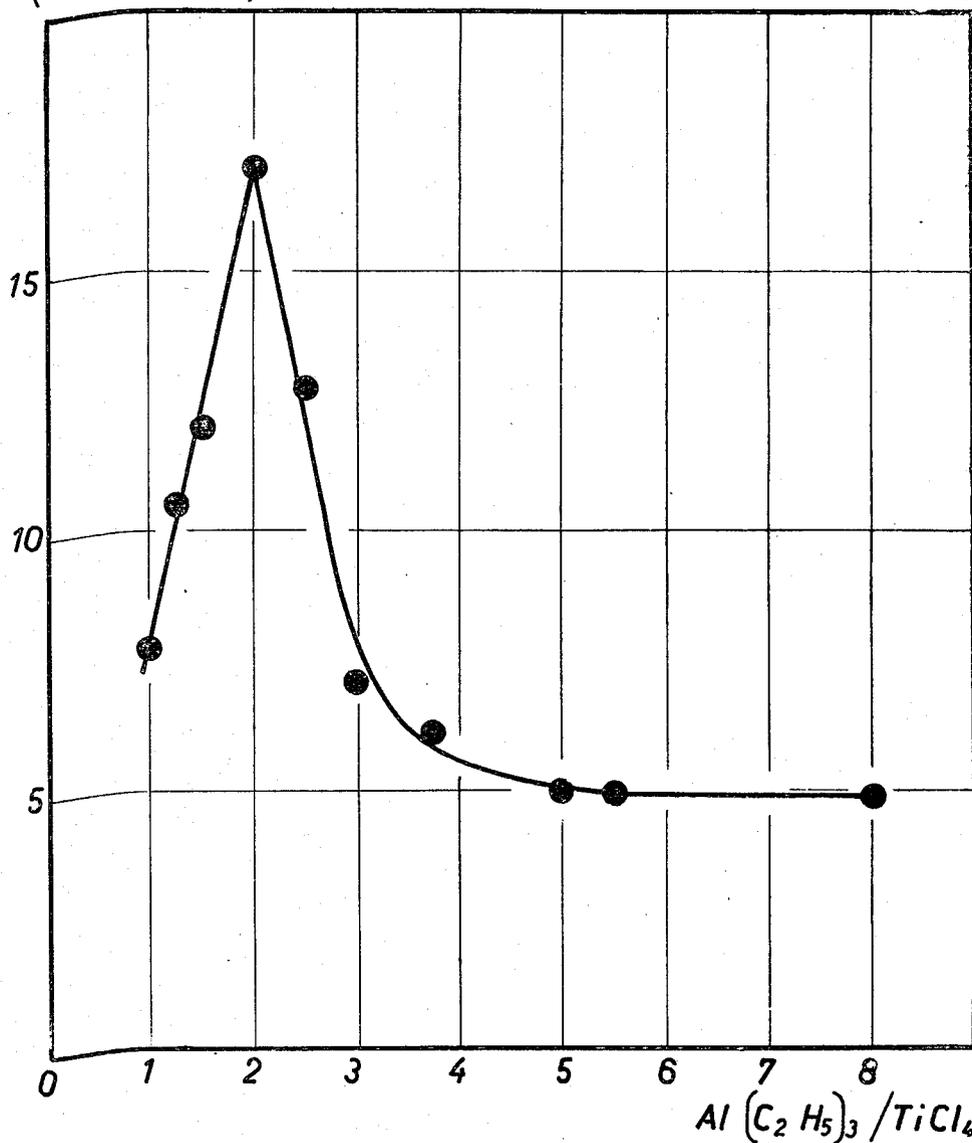


FIG. 4. - Attività dei catalizzatori preparati usando rapporti molari Al(C₂H₅)₃/TiCl₄ diversi, determinata in base al propilene assorbito nei primi 30 minuti di reazione.

L'alluminio trietile usato non conteneva cloro, era esente da idruro di alluminio, da idruro di alluminio mono-achile e da idruro di alluminio dialchile. Conteneva come unica impurezza l'alluminio-dietil-mono-alcoolato presente in quantità molari non superiori al 4%. Poichè quest'ultimo non interferisce apprezzabilmente, entro i limiti indicati, nella rea-

zione di formazione del catalizzatore, si è tenuto conto di esso solo per la valutazione del rapporto $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ impiegato.

Come risulta dalla fig. 4 i catalizzatori più attivi si ottengono impiegando per la loro preparazione un rapporto $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ di circa 2.

Impiegando rapporti superiori si ottengono catalizzatori via via meno attivi fino a un rapporto 5 al di sopra del quale i catalizzatori mostrano un'attività pressochè costante.

% Stereoisomeri non estraibili con eptano

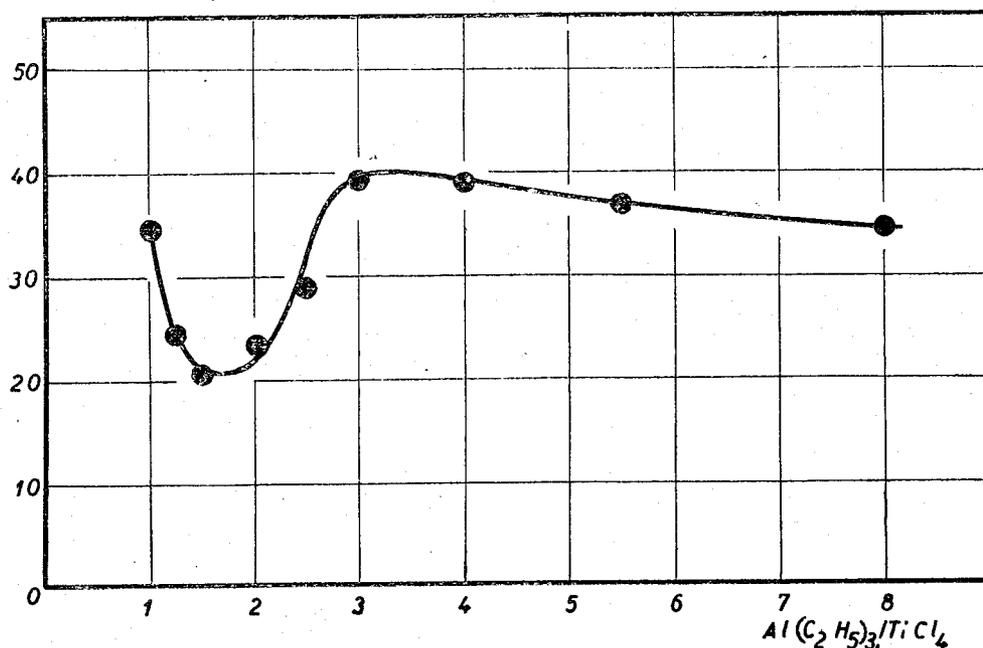


FIG. 5. - Stereospecificità dei catalizzatori preparati usando rapporti molari $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ diversi.

La stereospecificità è espressa in g di polipropilene non estraibile con n-eptano bollente per 100 g di polimero totale.

Sensibile è l'influenza del rapporto $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ sulla stereospecificità del catalizzatore ottenuto, per lo meno nell'intervallo dei rapporti $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ fra 1 e 3, come si può vedere dalla fig. 5.

Se si assume come indice della stereospecificità la percentuale di polimero non estraibile con eptano bollente (9) si può osservare che la stereospecificità, piuttosto elevata per rapporto $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4 = 1$, diminuisce fino a raggiungere un minimo per il rapporto $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4 = 2$ a cui corrisponde il massimo di attività catalitica. Per rapporti $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ superiori si ha un aumento di stereospecificità fino a raggiungere un massimo per rapporti $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ di circa 3; un successivo aumento del rapporto non provoca notevoli variazioni alla percentuale di prodotto non estraibile con eptano bollente.

Con nessun rapporto si è ottenuto, nelle condizioni indicate, più del 40% di prodotto altamente isotattico insolubile in eptano bollente. Solo

nel caso che si separi il precipitato solido per filtrazione e lo si sospenda in una soluzione di alluminio alchile si ottiene un catalizzatore che fornisce un polimero più ricco (sino ad oltre il 60%) di polimero isotattico (15).

La viscosità intrinseca non varia in modo sensibile nei prodotti di reazione ottenuti con rapporti $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ superiori a 4; la viscosità intrinseca dei prodotti ottenuti con rapporti $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4 = 2$, a cui corrisponde la massima velocità di polimerizzazione, risulta leggermente inferiore a quella ottenuta con gli altri rapporti $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ sperimentati, come si può vedere dalla tabella III.

TABELLA III.

Viscosità intrinseca delle frazioni di polipropilene non estraibili con eptano bollente al variare del rapporto $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ a 60° C.

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$	$[\eta]$
1	3,26
1,25	2,60
1,5	2,62
2	2,16
2,5	2,70
3	2,78
4	2,41
5,5	2,43
8	2,54

$[\eta]$ = viscosità intrinseca in tetralina a 135°C, espressa in 100 cm³/g.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Natura del catalizzatore. — Come era prevedibile in base alle esperienze di Nelson e coll. sulla reazione fra alcolati di titanio e litioalchili, la reazione fra TiCl_4 e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ha un andamento assai complesso. Le esperienze preliminari eseguite su tale reazione ci hanno dimostrato che la composizione del precipitato varia in modo continuo con il variare del rapporto tra le moli di alluminio trietile e le moli di tetracloruro di titanio per un largo intervallo di esso. L'attività catalitica varia pure in funzione di tale rapporto presentando un massimo molto evidente per $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4 = 2$.

La composizione del precipitato varia inoltre con il tempo e con esso diminuisce l'attività catalitica. Il rapido invecchiamento dei catalizzatori non si può perciò attribuire soltanto ad un fenomeno di natura fisica di ingrossamento dei granuli.

Tenuto conto dei risultati analitici già esposti, si può pertanto confermare che:

1) L'alluminio trietile può ridurre il Ti^{++++} anche ad una valenza inferiore alle 3.

2) La formazione di prodotti aventi elevata attività catalitica, è un processo contemporaneo o successivo alla riduzione del $TiCl_4$ ed è connessa con la formazione di complessi contenenti legami metalloalchilici (¹⁶).

3) Il massimo dell'attività catalitica in funzione del rapporto $Al(C_2H_5)_3/TiCl_4$ può essere interpretato come dovuto ad un processo di disattivazione del catalizzatore per opera di un eccesso di alluminio trietile rispetto a quello necessario per la formazione del complesso catalitico più attivo.

Poichè nelle condizioni da noi sperimentate il $TiCl_3$, il $TiCl_2$, l' $Al(C_2H_5)_3$ e i composti titanio alchilici e titanio arilici, da noi sinora provati (¹⁷), non hanno, usati da soli, un'azione catalitica nella polimerizzazione del propilene e poichè i catalizzatori qui considerati contengono, sia pure in rapporti variabili, Ti, Al, Cl e gruppi alchilici uniti in una fase solida, si è indotti a ritenere che l'agente catalitico contenga un composto alogenato del titanio (eventualmente alchilato) a valenza inferiore alla massima a cui è chimicamente combinato, o superficialmente chemioadsorbito, un composto alluminio organico. La grande instabilità dei catalizzatori e la grande influenza del rapporto fra le quantità di $Al(C_2H_5)_3$ e $TiCl_4$ impiegate, può essere interpretata ammettendo che l'attività dipenda sia dal grado di riduzione del titanio, sia dalla forma fisica del precipitato, sia dalla quantità di composto alluminio alchilico ad essa associato.

L'invecchiamento con il tempo e l'azione inibitrice di un eccesso di uno dei reattivi sono fenomeni frequenti nelle catalisi eterogenee per catalizzatori preparati a bassa temperatura.

Allo stato attuale delle ricerche non si può però escludere che le variazioni di attività dei catalizzatori, in funzione del tempo e dei rapporti $Al(C_2H_5)_3/TiCl_4$ impiegati, siano anche in relazione con fenomeni di tipo chimico, quali ad esempio la valenza del titanio e la formazione di complessi contenenti rapporti diversi fra titanio ed alluminio.

(¹⁶) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI e U. GIANNINI, J. Am. Chem. Soc., in corso di pubblicazione.

(¹⁷) Sono stati da noi provati a tale scopo il titanio dicitlopentadienildifenile, preparato secondo L. SUMMERS, H. ULOTH e A. HOHNES, J. Am. Chem. Soc., 77, 3604 (1955) e il titanio dicitlopentadienildibutile da noi preparato in modo analogo al precedente.

Processo di polimerizzazione. — Il processo di polimerizzazione del propilene descritto nel presente lavoro si scosta nettamente dagli altri processi di polimerizzazione delle α -olefine fino ad ora noti, non soltanto per la struttura dei polimeri ottenuti, ma anche per altre caratteristiche.

Da questi primi risultati appare infatti che:

1) i polimeri prodotti, anche quelli amorfi, presentano una struttura lineare chimicamente regolare, non essendo rivelabili con i comuni mezzi di indagine ramificazioni di lunghezza maggiore del metile (⁹) e ciò differenzia questi processi dai procedimenti radicalici e cationici, che con questo monomero forniscono prodotti a struttura irregolare e per lo più variamente ramificata.

2) i catalizzatori che posseggono la maggiore attività non forniscono polimeri a peso molecolare più alto e ciò differenzia il presente processo da quello « Alfin » (¹⁸) per la produzione di polibutadiene e polistirolo, che sotto certi aspetti può apparire analogo a quello descritto nel presente lavoro.

3) la stereospecificità sia pure non molto elevata del processo, che è la sua caratteristica più notevole, varia, entro limiti non molto larghi al variare del rapporto $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ impiegato per la preparazione del catalizzatore.

Al rapporto a cui corrisponde la massima attività, si osserva un minimo di stereospecificità.

PARTE SPERIMENTALE

I. - PRODOTTI E REATTIVI IMPIEGATI

a) *Propilene.* — Il propilene impiegato era preparato per disidratazione di isopropanolo su allumina attivata, a temperatura di 360-380° C.

All'uscita del forno di disidratazione venivano abbattuti l'acqua e lo isopropanolo eventualmente presente. Dopo liquefazione il propilene veniva distillato e raccolto in bombole contenenti sodio.

Da queste il propilene veniva distillato e raccolto in bombole contenenti sodio alluminio tetracetile. Il propilene così ottenuto aveva un titolo superiore al 99%, determinato mediante spettrografia di massa.

b) *Solvente usato durante la polimerizzazione.* — Come solvente è stato impiegato n-eptano « pure grade » Esso, distillato e conservato su sodio in atmosfera di azoto.

(¹⁸) A. A. MORTON, E. E. MAGAT e R. L. LETSINGER, J. Am. Chem. Soc., 69, 950 (1947).

c) *Alluminio trietile*. — L'alluminio trietile è stato preparato in modo analogo a quanto descritto da K. Ziegler ⁽¹⁹⁾ a proposito della preparazione dell'alluminio tri-n-propile e secondo i perfezionamenti apportati ad G. R. Fulton ⁽²⁰⁾. A titolo di esempio riportiamo una descrizione dettagliata di tale preparazione. Grammi 50 di LiAlH_4 vengono introdotti, in atmosfera di azoto, in un autoclave a scosse della capacità di 1200 cm^3 . Si aggiungono poi 250 cm^3 di n-eptano anidro. Si introducono quindi g 220 di etilene e si scalda lentamente l'autoclave sino alla temperatura di 100-105° C. A questa temperatura si può rilevare una rapida diminuzione di pressione, che da un valore iniziale di circa 140 at passa ad uno finale di circa 50 at. La reazione è accompagnata da un innalzamento spontaneo della temperatura che raggiunge i 130-135° C. Dopo 4 ore, durante le quali la temperatura è stata mantenuta intorno ai 120° C, si lascia raffreddare l'autoclave, si scarica l'eccesso di etilene e si introducono g 50 di AlCl_3 (circa l'85% del teorico) in sospensione di cm^3 150 di n-eptano anidro, quindi si scalda l'autoclave sino a 70° mantenendola in agitazione per la durata di 5 ore e portando la temperatura verso la fine sino a 90° C. Poi si lascia raffreddare, si capovolge l'autoclave e sotto leggera pressione di azoto si spilla tutta la massa di reazione in un pallone, in atmosfera di azoto. Dopo allontanamento di tutto l'eptano, l'alluminio trietile distilla a pressione ridotta di 2 mm. La resa risulta del 75% rispetto al cloruro di alluminio impiegato. L'alluminio trietile così ottenuto risulta esente da cloro e da idruri di alluminio alchile ed ha un titolo in alluminio trietile del 95%; il resto essendo costituito da monoalcolato di alluminio dietile. La determinazione sopradetta del titolo in alluminio trietile è stata eseguita per via potenziometrica secondo i perfezionamenti apportati presso questo laboratorio ⁽²¹⁾ al metodo proposto da Bonitz ⁽²²⁾.

d) *Tetracloruro di titanio*. — E' stato impiegato tetracloruro di titanio Carlo Erba R.P., ridistillato di fresco.

II. - DETERMINAZIONE DELLA COMPOSIZIONE DEL PRECIPITATO OTTENUTO PER REAZIONE TRA ALLUMINIO-TRIEBILE E TETRACLORURO DI TITANIO

A titolo di esempio riportiamo la descrizione del procedimento usato per l'isolamento e l'analisi del precipitato solido che si forma dalla reazione tra alluminio-trietile e tetracloruro di titanio, usando rapporto $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4 = 2$.

⁽¹⁹⁾ Ann., 589, 91 (1954).

⁽²⁰⁾ Brevetto Belga 535 577, priorità inglese, 12 novembre 1954.

⁽²¹⁾ M. FARINA, ricerche non ancora pubblicate.

⁽²²⁾ Ber., 88, 742 (1955).

In un pallone della capacità di cm^3 500, termostattizzato alla temperatura di 60° e munito nella parte inferiore di setto poroso di porcellana, avente diametro medio dei fori di 4 micron, e corredato da agitatore meccanico e imbuto sgocciolatore, si introducono in atmosfera di azoto g 2,2 di alluminio trietile (titolo in $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: 95%) sciolto in 100 cm^3 di n-eptano anidro.

Si introduce quindi nel tempo di circa 10 secondi, una soluzione di g 1,73 di tetracloruro di titanio in 200 cm^3 di n-eptano anidro, mantenendo la massa in agitazione.

Si nota la formazione di un precipitato bruno scuro e lo sviluppo di gas, costituito prevalentemente da etano e etilene.

Dopo due minuti si interrompe l'agitazione e, subito dopo, il precipitato formatosi viene filtrato attraverso il setto poroso di porcellana. La prima parte del liquido filtrato risulta in generale non limpida per la presenza di piccole quantità di precipitato finemente suddiviso. Il successivo filtrato è però assolutamente limpido.

Il residuo alla filtrazione, costituito da un solido di colore bruno scuro, viene lavato quattro volte con 50 cm^3 di eptano per volta e quindi per 2 volte con 50 cm^3 di benzolo anidro. Nel liquido proveniente dall'ultimo lavaggio non sono rilevabili quantità apprezzabili di alluminio in base alla reazione con alizarinsolfonato sodico.

Il precipitato così lavato viene disciolto con una soluzione acquosa al 5% di acido solforico. La soluzione così ottenuta viene portata a volume e quindi si determina il cloro secondo Volhard, e, per precipitazione con ammoniaca e successiva calcinazione, la somma degli ossidi di alluminio e titanio. Si determina infine il titanio disgregando gli ossidi con bisolfato di potassio, precipitando il solo titanio dalla soluzione solforica a 10° mediante cupferron e calcinando infine il precipitato ottenuto.

III. - MODO DI EFFETTUARE LE PROVE DI POLIMERIZZAZIONE

A titolo di esempio riportiamo la descrizione dettagliata di una prova di polimerizzazione del propilene con alluminio trietile e tetracloruro di titanio in rapporto molare di 2 alla temperatura di 60° e ad una pressione costante di 5 ata.

L'apparecchiatura impiegata (vedi fig. 6) era costituita da una bombolina (1) di acciaio inossidabile della capacità di 800 cm^3 munita di manometro da 50 at e contenente propilene liquido. Questa bombola era collegata ad un serbatoio (2) della capacità di 5850 cm^3 , contenente propilene gassoso, mantenuto alla pressione di 7 at munito di manometro da 15 at e di un riduttore di pressione Griesheim (3) che permetteva di effettuare una fine regolazione del flusso di propilene. Attraverso

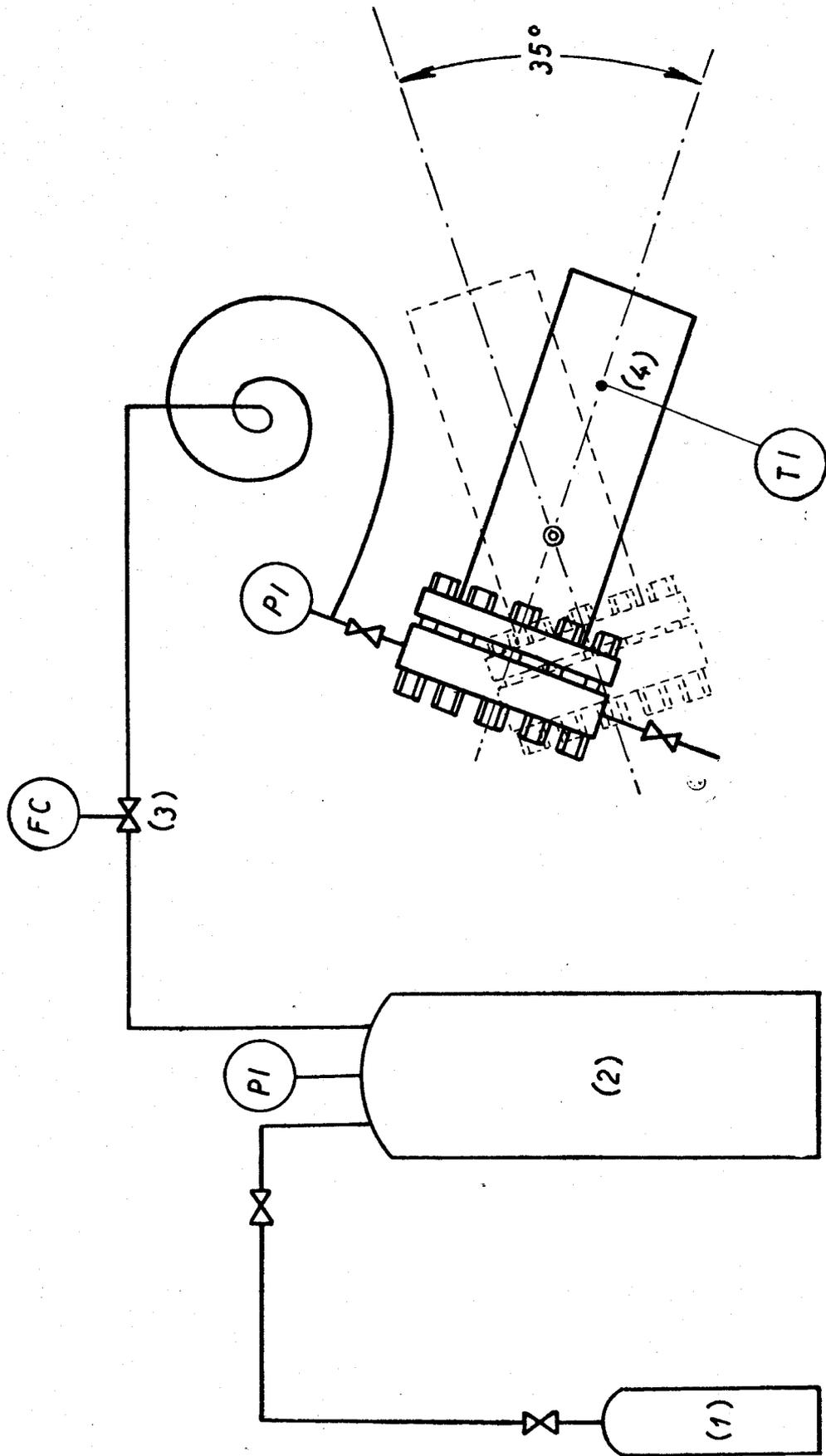


FIG. 6. - Schema della apparecchiatura impiegata per la polimerizzazione del propilene.

questo regolatore di pressione, il serbatoio era collegato, mediante serpentino di acciaio inossidabile avvolto a spirale, con il recipiente di polimerizzazione (4).

Questo era costituito da un autoclave a scosse di acciaio inossidabile della capacità di 1 060 cm³ (diametro interno 55 mm) munito di manometro da 15 at, riscaldamento a resistenza termoregolata con variatore di tensione in modo che l'escursione termica non superasse i $\pm 1^\circ$ C. La agitazione corrispondeva a circa 40 oscillazioni per minuto.

L'autoclave di polimerizzazione viene termostattizzata alla temperatura di 60° C ed evacuata, dopo i lavaggi successivi con azoto, sino a completa assenza di aria ed umidità. Quindi si introduce nell'autoclave una soluzione di g 1,1 di alluminio trietile al 95% in 50 cm³ di eptano, e successivamente una soluzione di g 0,865 di tetracloruro di titanio in 100 cm³ di eptano, nel tempo di circa 10". Subito dopo si mette l'autoclave in agitazione, e, trascorsi 2 minuti, si lascia entrare rapidamente il propilene del serbatoio fino ad una pressione totale di 5 ata, riportando quindi nel serbatoio la pressione a 7 at mediante la bombolina contenente propilene liquido.

La pressione parziale del propilene in autoclave risulta in queste condizioni di circa 4,8 at (0,2 at essendo la tensione di vapore del n-eptano) a cui corrisponde una concentrazione in fase liquida di g 7,5 di propilene per 100 cm³ di eptano. Si mantiene quindi costante a 5 ata la pressione nell'autoclave con l'ausilio della valvola di regolazione, osservando l'andamento della polimerizzazione dalla diminuzione di pressione nel serbatoio di alimentazione e successiva conversione in grammi di propilene assorbito per intervalli di 5 in 5 minuti. Ogni volta che la pressione del serbatoio scende a 6 at essa viene riportata al valore iniziale di 7 at mediante la bombolina contenente il propilene liquido. Complessivamente vengono polimerizzati g 17 di propilene in 30 minuti. Si interrompe l'agitazione, si scarica rapidamente la fase gassosa dell'autoclave, si introducono 50 cm³ di metanolo e si scarica infine il prodotto di reazione che si presenta in granuli di colore bruno scuro sospesi in un liquido vischioso.

Il polimero viene depurato dai prodotti inorganici presenti, trattando ripetutamente la sospensione eptanica, addizionata di 200 cm³ di etere con acido cloridrico acquoso al 15% e separando poi le due fasi.

Si tratta infine con acqua onde allontanare l'acidità presente nello strato superiore e si coagula infine il polimero versandolo in una miscela di acetone e metanolo (in rapporto 1:1 in volume).

Si filtra infine alla pompa, si lava con altra miscela acetone-metanolo e si secca il prodotto in vuoto di 15 mm a 80° C. Esso ammonta a g 16,8. Il polimero viene sottoposto a frazionamento per estrazione. Il liquido

ottenuto dalla filtrazione viene addizionato di un volume, uguale al totale, di acqua. Si separa allora superiormente uno strato contenente n-eptano, ctere e i prodotti oleosi della polimerizzazione del propilene. Per isolare questi ultimi la soluzione viene evaporata a circa 100° in vuoto di 150 mm. Rimangono così, come residuo, i polimeri liquidi del propilene a basso peso molecolare.

Essi ammontano a g 0,55 e vengono sommati alla frazione estraibile con acetone del polimero solido. I prodotti di polimerizzazione del propilene corrispondono in totale a g 17,35.

IV. - FRAZIONAMENTO DEL POLIPROPILENE PER ESTRAZIONE, E MISURE FISICHE SULLE FRAZIONI

Il frazionamento per estrazione a caldo in estrattori Kumagawa è stato effettuato secondo quanto descritto nella nota I (°).

La determinazione della viscosità intrinseca è stata effettuata in soluzione di tetralina a 135° C con viscosimetro a diluizione di Desreux-Bischof.

Milano. — Istituto di Chimica industriale del Politecnico - 6 marzo 1957.
