

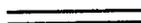
273

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI

---

# **Cinetica della polimerizzazione del propilene con catalizzatori eterogenei ad elevata stereospecificità**

**Nota I. - Cinetica globale del processo di polimerizzazione**



**Estratto dalla rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"**

**ANNO XXXIX - DICEMBRE 1957 - Pag. 993**

**Soc. p. Az. EDITRICE DI CHIMICA  
MILANO - VIA S. TOMASO, 3**

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI

## Cinetica della polimerizzazione del propilene con catalizzatori eterogenei ad elevata stereospecificità

### Nota I - Cinetica globale del processo di polimerizzazione

*E' stato intrapreso dagli AA. un approfondito studio cinetico della polimerizzazione delle alfa-olefine a polimeri isotattici, allo scopo di approfondire la conoscenza dei processi di polimerizzazione stereospecifici e del loro meccanismo.*

*In questa serie di note vengono riportati i risultati ottenuti nella polimerizzazione del propilene, in presenza di un sistema catalitico ad elevata stereospecificità, costituito da tricloruro di titanio cristallino (modificazione violetta) ed alluminio alchili.*

*Il processo di polimerizzazione è risultato catalitico, nel vero senso della parola, rispetto al tricloruro di titanio. Vengono inoltre riportati in questa nota gli ordini del processo di polimerizzazione rispetto a ciascun componente del sistema e viene discussa l'importanza di diversi fattori di natura fisica, sull'andamento della reazione.*

L'interesse dei processi di polimerizzazione stereospecifica, recentemente scoperti (1), è dovuto al fatto che essi consentono la sintesi di polimeri aventi eccezionale regolarità nella configurazione sterica delle catene a cui fa riscontro una elevata cristallinità. Nella polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine essi hanno consentito la sintesi di polimeri isotattici (1), mentre nel caso delle diolefine hanno permesso, con l'impiego di diversi sistemi catalitici, l'ottenimento di polimeri a concatenamento 1-4 cis o 1-4 trans oppure, a piacere, di polimeri a concatenamento 1-2 isotattico oppure sindiotattico (2).

La natura dei processi più tipicamente stereospecifici sembra corrispondere, in tutti i casi, ad un meccanismo di tipo ionico, come era stato proposto da uno di noi in comunicazioni preliminari (3), e più precisamente anionico coordinato. Diversi ricercatori americani ed europei avevano invece attribuito agli stessi processi di polimerizzazione stereospecifica meccanismi di tipo diverso, di natura radicalica (4), che appaiono però in contrasto con i nostri risultati.

Nella presente serie di note abbiamo voluto riportare dettagliatamente i risultati cinetici ottenuti in prove di polimerizzazione del propilene, eseguite con un sistema catalitico che presenta una elevata stereospecificità ed una attività catalitica costante nel tempo. Tali catalizzatori sono ottenuti per azione dell' $Al(C_2H_5)_3$  sul  $TiCl_3$  cristallino (modificazione violetta), in presenza di idrocarburi (ad esempio n-eptano) impiegati come solvente dell'alluminio alchile e della olefina.

Questo metodo fornisce catalizzatori più stabili e risultati cinetici più facilmente riproducibili ed interpretabili di quelli ottenuti con catalizzatori preparati per riduzione di composti di metalli di transizione ad elevata valenza (come per esempio da  $TiCl_4$  e alluminio-trialchile). Infatti questi ultimi risultano instabili nel tempo e sono costituiti da una miscela eterogenea di parti più o meno disperse, di cui soltanto alcune presentano una certa stereospecificità (5).

I risultati delle prove cinetiche che vengono riportati in questo lavoro hanno permesso di confermare alcune ipotesi proposte in comunicazioni preliminari e di chiarire la natura catalitica eterogenea (nel senso più stretto della parola) del processo di polimerizzazione.

Mentre nei processi di polimerizzazione più conosciuti (processi a radicali liberi) l'iniziatore non è un vero catalizzatore, poiché si decompone durante la reazione in frammenti che restano legati al polimero finale, nel caso invece delle catalisi stereospecifiche da noi studiate, le molecole di polimero, al termine del loro accrescimento, si staccano dai centri attivi sulla superficie solida del catalizzatore, che mantengono la loro attività iniziale. Si può pertanto ritenere che ciascun centro attivo iniziatore di catena polimerica (complesso di coordinazione tra un sale di titanio ed un composto metalloalchilico), mantenga inalterata allo stato potenziale la sua capacità di generare macromolecole indipendentemente dalla presen-

za dell'olefina e dal numero di molecole di polimero prodotte.

In molti processi di catalisi omogenea, in cui la polimerizzazione ha luogo per addizione graduale [polimerizzazione dell'ossido di etilene, dell'etilene a bassa pressione con  $AlR_3$ , dello stirolo con i catalizzatori di SZWARC (6)], ed in particolare in processi di natura anionica, si ha a che fare con una lenta crescita delle macromolecole nel tempo. Ciò ha indotto alcuni ricercatori (7, 8) a parlare di vita delle macromolecole e di molecole viventi.

Quest'attributo è giustificato dal fatto che l'accrescimento delle macromolecole si arresta quando si allontana il monomero e riprende immediatamente, con la stessa velocità, quando si riporta la concentrazione del monomero al suo valore iniziale. In questi casi tuttavia [citeremo ad esempio il caso dei « polimeri viventi » di SZWARC (7), in presenza di catalizzatori anionici], è generalmente la stessa macromolecola che continua a crescere, dando luogo a polimeri aventi un peso molecolare crescente nel tempo.

Nel nostro caso (catalisi eterogenea in presenza di complessi coordinati polimetallici) la velocità di polimerizzazione è assai rapida e il peso molecolare del polimero, come avremo occasione di osservare in una nota successiva, è praticamente indipendente dal tempo qualora la polimerizzazione, a temperature normali, duri per tempi di decine di minuti. Le macromolecole si possono staccare dal complesso catalitico che le ha generate, ma il loro distacco lascia inalterata l'attività del complesso catalitico che può immediatamente iniziare la produzione di un'altra macromolecola.

Il comportamento dei nostri catalizzatori di polimerizzazione anionica coordinata differisce dai più tipici catalizzatori cationici non soltanto per la stereospecificità, ma anche per il loro decorso cinetico. Ad esempio nella polimerizzazione cationica del propilene, in presenza di  $AlBr_3$  e  $HBr$  studiata da FONTANA (9), è stato osservato che, se si allontana il monomero, dopo avere portato a regime la polimerizzazione, e poi, successivamente, lo si riintroduce nel sistema reagente riportandolo alla concentrazione precedente, la velocità di reazione non ritorna immediatamente al suo valore di regime, ma riparte da zero ed attraversa un nuovo periodo di induzione.

Le prove cinetiche che riportiamo in questa nota hanno dimostrato, con l'impiego di catalizzatori più tipici per la polimerizzazione stereospecifica delle  $\alpha$ -olefine, che la velocità di reazione è praticamente indipendente, entro un ampio intervallo, dalla concentrazione dell'alluminio-alchile. Essa risulta infatti, nel campo indagato, operando con quantità di  $TiCl_3$  e pressioni parziali di olefina costanti, indipendente dai rapporti  $Al(C_2H_5)_3/TiCl_3$  e  $[Al(C_2H_5)_3]/[C_3H_6]$ . Si è osservato invece una perfetta dipendenza lineare della velocità di reazione dalla quantità di catalizzatore solido ( $TiCl_3$ ) e dalla pressione di olefina, purché si operi al disotto di certi limiti. Solo nel caso in cui si operi con quantità di catalizzatore solido superiori a questi limiti, si sono ottenute velocità di reazione di ordine apparentemente nullo rispetto ad alcune variabili che in altri campi erano invece determinanti. Il modo con il quale sono state condotte le nostre prove ci ha tuttavia consentito di dimostrare che le anomalie che si riscontrano per velocità di reazione relativamente elevate, sono dovute a fenomeni di trasferimento di

massa e di calore che non possono essere trascurati nel nostro caso, trattandosi di un processo eterogeneo, e diventano anzi, al disopra di un certo limite, determinanti.

#### Impostazione delle ricerche.

Le particolari condizioni in cui può avvenire la reazione di polimerizzazione del propilene a relativamente basse pressioni parziali di olefina in presenza di un catalizzatore eterogeneo e di un solvente, ci hanno consentito di effettuare le nostre misure cinetiche allmentando la olefina in modo continuo allo stato gassoso e mantenendo costante durante la reazione la sua pressione parziale. Tale modo di operare presenta dei vantaggi rispetto ai metodi discontinui più frequentemente usati nello studio cinetico delle polimerizzazioni. Infatti, oltre a semplificare notevolmente eventuali trattazioni analitiche, esso permette di ottenere un diretto apprezzamento della influenza dei diversi fattori sul processo complessivo di polimerizzazione e di mettere facilmente in evidenza eventuali fenomeni di trasferimento di massa e di calore.

Questo modo di operare ci ha consentito di seguire la reazione nel tempo e si è così potuto osservare che il comportamento cinetico del processo di polimerizzazione del propilene a temperatura e pressione costanti, in soluzione di n-eptano, in presenza di  $Al(C_2H_5)_3$  e di  $TiCl_3$  cristallino, è caratterizzato da due periodi distinti nel tempo. Durante il primo di essi, che indichiamo come periodo di assestamento, la velocità di reazione aumenta. Durante il secondo, il catalizzatore risulta stabile e mantiene una attività costante nel tempo (fig. 6). Ciò si verifica in modo ben evidente quando si opera con reagenti purissimi ed in condizioni in cui il polimero che si forma viene mantenuto sufficientemente disperso nel sistema reagente.

Nelle ricerche su cui riferiamo in questa nota abbiamo in particolare esaminato l'influenza dei seguenti fattori (operando ad una temperatura di  $70^\circ$ ), sulla velocità di reazione in condizioni di regime e sulla durata del periodo di assestamento:

- 1 — Fattori di natura fisica di trasporto di massa e di calore (« mass e heat transfer »)
  - a) Fenomeni di diffusione e fenomeni meccanici
  - b) Scambi termici
  - c) Coefficiente di riempimento dell'autoclave
- 2 — Fattori di natura chimica e chimico-fisica, nel campo di variabilità indicato, ove sia necessaria una precisazione:
  - a) Modalità secondo le quali i diversi reagenti vengono portati in contatto
  - b) Concentrazione dell' $Al(C_2H_5)_3$ :  $1,5 \cdot 10^{-2} \div 20 \cdot 10^{-2}$  mol/l
  - c) Rapporto  $Al(C_2H_5)_3/TiCl_3$ :  $1 \div 9$
  - d) Rapporto  $[Al(C_2H_5)_3]/[C_3H_6]$ :  $0,024 \div 0,370$
  - e) Quantità di catalizzatore solido cristallino ( $TiCl_3$ ):  $0,80 \div 4,40$  g/l
  - f) Durata della reazione:  $2 \div 30$  ore
  - g) Pressione parziale del propilene:  $750 \div 2450$  mm Hg
  - h) Variazioni delle condizioni di esercizio durante la polimerizzazione.

### Catalizzatori usati.

Le misure cinetiche sono state effettuate con un catalizzatore ottenuto per trattamento di  $TiCl_3$  cristallino (modificazione violetta) con  $Al(C_2H_5)_3$ .

a) TRICLORURO DI TITANIO. — Il tricloruro di titanio cristallino preparato per riduzione del  $TiCl_4$  con idrogeno a 850-950 °C è stato lavato ripetutamente, per eliminare il  $TiCl_4$  eventualmente presente, con n-eptano (previamente disidratato per ebollizione prolungata su sodio metallico) in un pallone munito di agitatore.

I saggi analitici effettuati sul prodotto così ottenuto hanno dato i seguenti risultati:

- residuo insolubile in metanolo: 1%
- rapporto  $Ti : Cl = 1 : 2,96$  in g atomi.

E' interessante notare che, poichè il titanio si trova sotto forma cristallina e già ad una valenza inferiore alla massima, durante il trattamento con soluzioni di alluminio-alcile in n-eptano non si osserva apparentemente alcuna ulteriore riduzione del  $TiCl_3$  che mantiene anche quasi inalterato il suo colore iniziale.

b) ALLUMINIO-TRIETILE. — L'alluminio-trietile da noi usato è stato preparato secondo il metodo di GROSSE e MAVITY (10).

Il prodotto, esente da alogeni, è stato rettificato per ridurre il tenore in alcoolato, raccogliendo la frazione che distilla a 66-68 °C a 2 mm Hg di pressione. La analisi dell'alluminio-trietile così ottenuto è stata effettuata:

- per determinazione del tenore in alluminio,
- per via gasvolumetrica misurando il gas sviluppato nel trattamento con 2-etil-esano,
- per titolazione con soluzione benzenica di isochinolina (\*).

I risultati analitici ottenuti indicano che l'alluminio-trietile da noi usato ha la seguente composizione:

$Al(C_2H_5)_3$ : 92 ÷ 93%

$Al(C_2H_5)_2(O C_2H_5)$ : 7 ÷ 8%

$AlH(C_2H_5)_2$ : assente.

### Monomero e solvente usati.

Si è preparato il propilene disidratando alcool isopropilico a 360 °C su allumina attiva. Il gas ottenuto, dopo raffreddamento e gorgogliamenti successivi in acqua, glicol etilenico, soluzione di KOH e dopo essiccamento in una colonna a cloruro di calcio, passava in un serbatoio di raccolta da dove veniva compresso in piccole bombole.

Un'ulteriore purificazione si è ottenuta sottoponendo il propilene ai seguenti trattamenti: distillazione, essiccamento su sodio, distillazione e raccolta in bombole contenenti  $NaAl(C_2H_5)_4$ . Ripetute analisi effettuate per assorbimento hanno sempre indicato tenori di almeno 98-99% in propilene.

Un campione di propilene ottenuto in questo modo ha dato all'analisi allo spettrografo di massa, effettuata nello stabilimento di Ferrara della Soc. MONTECATINI, che ringraziamo, le seguenti impurezze:

$C_2H_4$ : 0,275%;  $C_2H_6$ : 0%;  $C_3H_8$ : 0,158%;

$C_4H_8$ : 0,430%;  $C_4H_{10}$ : 0,083%.

Il solvente, n-eptano, è stato disidratato per ebollizione prolungata su sodio metallico, disaerato e conservato su sodio e sotto azoto.

### Apparecchiatura e metodi usati per le prove cinetiche.

Le nostre prove cinetiche sono state effettuate operando a temperatura e pressione costanti per la intera durata di ogni prova.

La quantità di olefina consumata nella reazione veniva determinata dagli abbassamenti di pressione in funzione del tempo, misurati sul serbatoio di alimentazione, termostattizzato con circolazione di acqua, ove l'olefina era mantenuta allo stato gassoso (fig. 1).

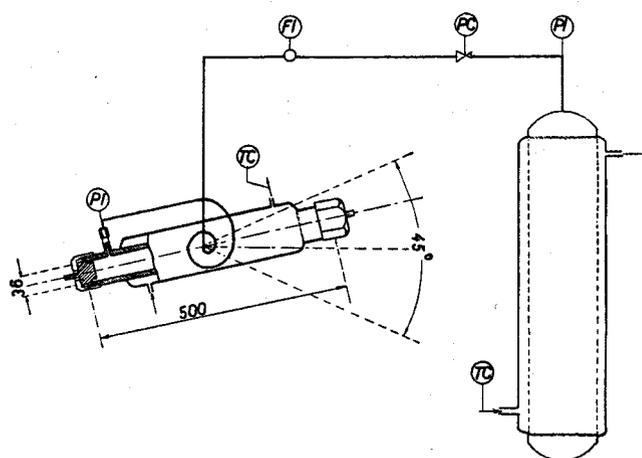


Fig. 1 - Apparecchiatura usata per effettuare le misure cinetiche. (N. di oscillazioni, di 45°, del reattore: 45 al minuto)

- PI = indicatore di pressione
- PC = regolatore di pressione
- FI = indicatore di flusso
- TC = termoregolatore.

Il manometro a mercurio, usato per misurare la pressione nel serbatoio di alimentazione, ha consentito di effettuare misure con un errore assoluto contenuto entro  $5 \times 10^{-2}$  g su quantità di propilene consumate dell'ordine di grandezze di decine di grammi.

Nei calcoli si è tenuto conto del comportamento non ideale del propilene.

Lo schema dell'apparecchiatura usata per effettuare le nostre prove cinetiche è rappresentato in figura 1. Si è preferito l'impiego di un apparecchio di reazione mantenuto in agitazione mediante un dispositivo di oscillazione a frequenza costante poichè nel caso di reazioni eterogenee questo mezzo di agitazione si è dimostrato più adatto in quanto consente di ottenere una dispersione più omogenea delle fasi presenti.

La regolazione della temperatura nell'apparecchio di reazione è stata assicurata da una forte circolazione di olio di vaselina in una camicia di termostattizzazione e la costanza della pressione con l'ausilio di una valvola di regolazione posta tra l'autoclave stessa e il serbatoio di alimentazione.

(\*) Il metodo di E. BONITZ (11), è stato messo a punto nel nostro Istituto da M. FARINA per l'analisi potenziometrica. (Il lavoro verrà pubblicato su « *Annali di Chimica* »).

### Riproducibilità delle misure cinetiche.

La velocità di polimerizzazione è influenzata in modo sensibile dallo stato fisico e dalla purezza del  $TiCl_3$  cristallino impiegato. Alcune partite di  $TiCl_3$  provenienti da preparazioni condotte apparentemente in modo simile hanno infatti dato luogo a qualche differenza nella velocità di regime. Inoltre questa reazione, data anche la reattività del  $TiCl_3$  e dell' $Al(C_2H_5)_3$ , è estremamente sensibile a certe impurezze, in particolare all'ossigeno e alla umidità. Per questo motivo ci è stato possibile ottenere dati riproducibili soltanto operando con reagenti e solventi il più puri possibile e praticamente esenti di umidità e di aria e con  $TiCl_3$  proveniente da una stessa preparazione e ripetutamente lavato con n-eptano anidro. Dopo alcune prove orientative siamo tuttavia riusciti, con relativa facilità, operando secondo le modalità che preciseremo, ad ottenere dati riproducibili entro scostamenti di poche unità per cento.

A titolo di esempio riportiamo alcuni risultati di misure cinetiche ripetute (fig. 2). Operando alla temperatura da noi preferita ( $70^\circ C$ ), e con l'apparecchia-

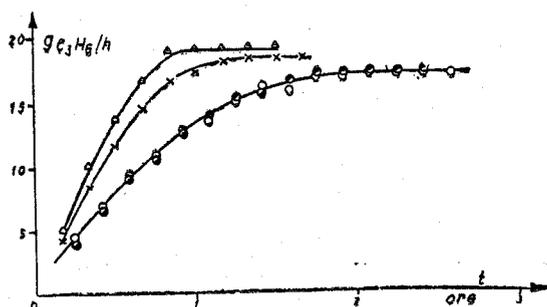


Fig. 2 - Curve cinetiche di polimerizzazione.

Esempi di prove ripetute:

$TiCl_3$ (g/l)	$[Al(C_2H_5)_3]$ (mol/l)	$P_{C_3H_6}$ (mm Hg)
$\Delta \times$ 2,68	$5,88 \times 10^{-2}$	2.450
$\circ \bullet$ 4,08	$3,53 \times 10^{-2}$	1.450

Prove condotte a  $70^\circ C$  in  $250 \text{ cm}^3$  di n-eptano.

tura da noi usata, la migliore riproducibilità si è ottenuta con basse velocità di reazione corrispondenti in genere a pressioni parziali di propilene non superiori alle  $2 \div 3 \text{ atm}$  e con quantità di  $TiCl_3$  inferiori a  $4 \div 5 \text{ g}$  per litro di n-eptano.

### I) Influenza dei fattori di natura fisica di trasporto di massa e di calore.

a) PROCESSI DI DIFFUSIONE E FATTORI MECCANICI. —

La velocità di reazione ha generalmente l'andamento rappresentato nella fig. 6. Tuttavia, qualora si operi con quantità relativamente elevate di catalizzatore (per esempio superiori a circa  $6 \text{ g}$  di  $TiCl_3$ /l n-eptano, operando a  $70^\circ C$  e a circa  $2 \text{ atm}$  di pressione parziale di propilene, nella nostra apparecchiatura), la velocità in funzione del tempo cresce inizialmente fino ad un massimo e decresce in seguito rapidamente fino a valori molto bassi. Al disopra di una certa quantità di  $TiCl_3$  per litro di n-eptano la velocità di reazione, in funzione del tempo, diventa praticamente indipendente dalla quantità stessa di  $TiCl_3$ . Questo risultato

è imputabile a fenomeni di diffusione. Si è infatti osservato in tale caso che, aumentando notevolmente la agitazione dell'apparecchio di reazione, la velocità di reazione aumenta. Operando invece con quantità di catalizzatore solido per le quali la velocità di reazione presenta l'andamento indicato in fig. 6, non si sono osservate variazioni nel valore della velocità in condizioni di regime, variando l'ampiezza delle oscillazioni dell'apparecchio di reazione da  $45^\circ$  a  $30^\circ$ .

Fenomeni analoghi si sono osservati in prove, che per brevità non riportiamo, operando a pressioni di

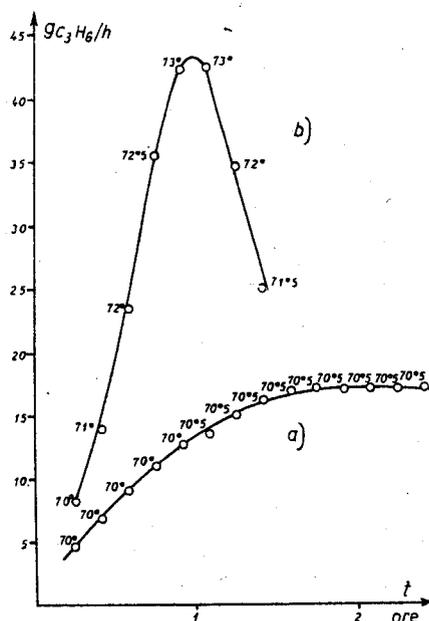


Fig. 3 - Scambi termici durante la reazione.

	$TiCl_3$ (g/l)	$[Al(C_2H_5)_3]$ (mol/l)
curva a)	4,08	$3,53 \times 10^{-2}$
curva b)	18,80	$14,75 \times 10^{-2}$

Prove condotte a  $1.450 \text{ mm Hg}$  di  $P_{C_3H_6}$  in  $250 \text{ cm}^3$  di n-eptano.

propilene crescenti oltre un certo limite. Si può quindi ritenere che per una data apparecchiatura esista, per ciascuna temperatura, un limite di velocità di reazione al disopra del quale l'effetto dei fenomeni di trasferimento di massa diventa preponderante. La maggior parte delle nostre prove è stata condotta in modo che le curve cinetiche conservino condizioni stazionarie di regime almeno per alcune ore.

Nella maggior parte delle prove che hanno presentato una velocità di reazione approssimativamente costante nel tempo per alcune ore, si è sempre osservato dopo un certo tempo una lieve diminuzione della velocità. Questo fatto si presenta quando la fluidità della massa viene a ridursi, influenzando i processi di diffusione, e si verifica in genere quando la quantità di polimero supera un valore compreso tra circa  $100 \div 130 \text{ g/litro}$  di n-eptano. E' da tenere presente che nelle nostre condizioni l'accumulo di inerti nell'autoclave di reazione è sempre risultato limitato: i campioni di gas residuo esaminati hanno dato all'analisi, a fine reazione, un tenore di propilene raramente inferiore al  $90-92\%$ .

b) SCAMBI TERMICI. — In condizioni di regime non si sono osservate differenze di temperatura tra i diversi punti dell'autoclave. Abbiamo inoltre controllato l'andamento della temperatura durante il periodo di assestamento e, in una prova condotta a 70°C e 1450 mm Hg di pressione parziale di propilene con 1,02 g di  $TiCl_3$  in 250 cm<sup>3</sup> di solvente, corrispondente ad una velocità di regime di 67 g di propilene assorbito/h e per litro di solvente (valore per il quale i fenomeni di trasporto di massa non sono determinanti), abbiamo osservato un aumento massimo di temperatura, durante il periodo di assestamento, di 0,5°C (fig. 3). Operando nelle stesse condizioni, ma con elevate quantità di catalizzatore (4,73 g di  $TiCl_3$ /250 cm<sup>3</sup> di solvente) tali da non consentire l'otteni-

## II) Fattori di natura chimica e chimico-fisica.

a) MODALITÀ SECONDO LE QUALI I DIVERSI REAGENTI VENGONO PORTATI A CONTATTO. — Allo scopo di indagare, in particolare, sulla natura del periodo di assestamento abbiamo effettuato alcune prove operando con le seguenti modalità:

- A) - 1. Introduzione dell' $Al(C_2H_5)_3$ , del  $TiCl_3$  e del solvente nell'autoclave termostattizzata alla temperatura di polimerizzazione, in atmosfera di azoto;
2. Introduzione dell'olefina, dopo tempi varianti da poche decine di primi a qualche decina di ore, dopo aver lasciato a contatto l' $Al(C_2H_5)_3$  in soluzione e il  $TiCl_3$ , sotto agitazione, in atmosfera di azoto o sotto vuoto.

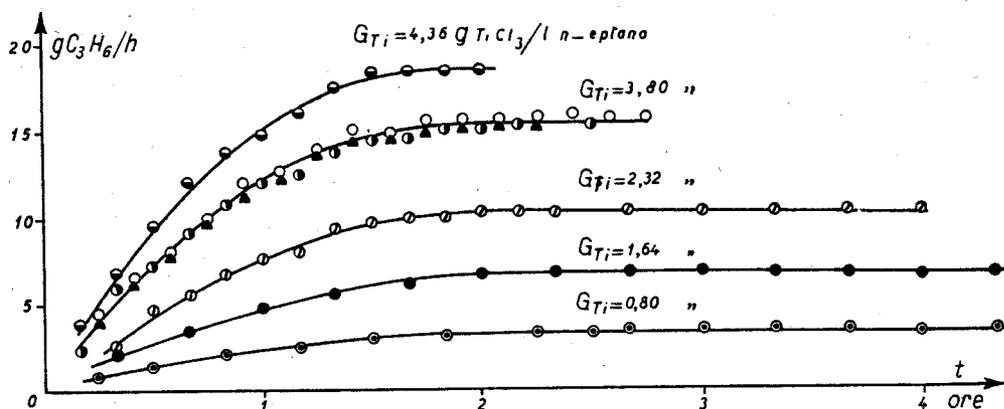


Fig. 4 - Curve cinetiche di polimerizzazione a pressione costante ( $p_{C_3H_6} = 1.450$  mm Hg) con diverse quantità di  $TiCl_3$  e  $Al(C_2H_5)_3$  e diversi rapporti  $Al(C_2H_5)_3/TiCl_3$  e  $[Al(C_2H_5)_3]/[C_3H_6]$ .

	$TiCl_3$ (g/l)	$[Al(C_2H_5)_3]$ (mol/l)	$Al/Ti$ (mol)	$[Al(C_2H_5)_3]/[C_3H_6]$ (mol)
●	4,36	$8,65 \times 10^{-2}$	3,10	0,143
○	3,80	$3,68 \times 10^{-2}$	1,49	0,059
◐	3,80	$11,80 \times 10^{-2}$	4,80	0,190
▲	3,80	$17,70 \times 10^{-2}$	7,20	0,285
◊	2,32	$1,47 \times 10^{-2}$	0,99	0,024
●	1,64	$5,90 \times 10^{-2}$	5,50	0,095
◉	0,80	$4,45 \times 10^{-2}$	8,50	0,072

Prove condotte a 70°C in 250 cm<sup>3</sup> di n-eptano.

mento di velocità di regime costante, sono stati invece misurati incrementi di 3°C (fig. 3).

Si può quindi ritenere che in tutte le prove che hanno presentato una velocità di reazione simile a quella presentata in fig. 6, ossia con una velocità di regime costante nel tempo, i fenomeni di trasporto di massa e di calore non siano determinanti agli effetti cinetici.

c) COEFFICIENTE DI RIEMPIMENTO DELL'AUTOCLAVE. — Abbiamo usato come solvente il n-eptano. La maggior parte delle nostre prove sono state condotte con la stessa quantità di solvente (coefficiente di riempimento dell'autoclave: 0,5), ma si è osservato che variazioni limitate del coefficiente di riempimento (come risulta dal confronto di prove effettuate con coefficienti 0,3 e 0,7) non portano a nessuna sostanziale differenza di comportamento.

B) - 1. Introduzione del  $TiCl_3$ , del solvente e del propilene nell'autoclave termostattizzata alla temperatura di polimerizzazione;

2. Introduzione dell' $Al(C_2H_5)_3$ , dopo tempi varianti da poche decine di primi a qualche decina di ore.

C) - 1. Introduzione dell' $Al(C_2H_5)_3$  e del propilene, in soluzione di n-eptano, in autoclave termostattizzata alla temperatura di polimerizzazione;

2. Introduzione di una sospensione di  $TiCl_3$  in n-eptano dopo qualche ora.

D) - Introduzione del solvente, contenente  $Al(C_2H_5)_3$ , e del propilene in autoclave termostattizzata alla temperatura di polimerizzazione e introduzione del  $TiCl_3$  mantenuto in precedenza a contatto di  $Al(C_2H_5)_3$  per alcune ore a 70°C

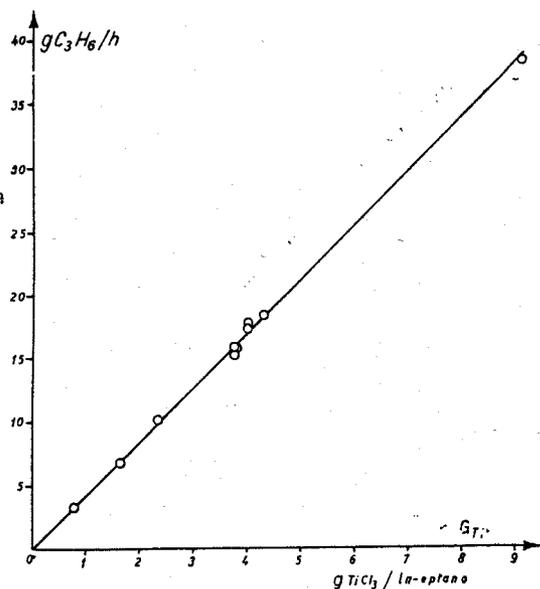


Fig. 5 - Velocità di regime in funzione della quantità del  $TiCl_3$ .

Prove condotte a  $70^\circ C$ , e  $1.450 \text{ mm Hg}$  di pressione parziale di propilene, in  $250 \text{ cm}^3$  di n-eptano, con concentrazioni diverse di  $Al(C_2H_5)_3$  (variabili da circa  $1,50 \div 20 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  di n-eptano).

Tra le diverse modalità non sono state riscontrate differenze sostanziali né nei periodi di assestamento, né nelle velocità di regime.

Da questi risultati si deve dedurre che il periodo di assestamento non è dovuto ad una reazione lenta tra l'alluminio alchile e il tricloruro di titanio o tra

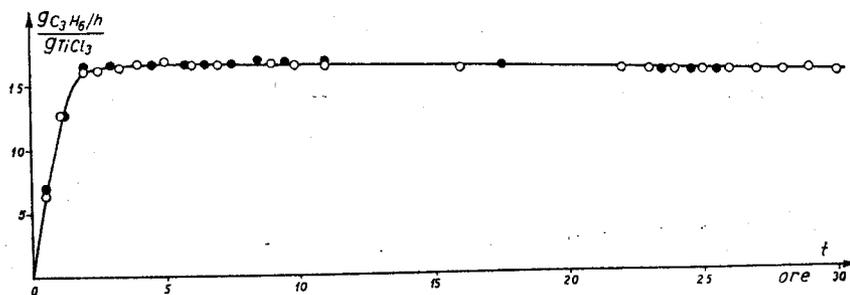


Fig. 6 - Curve cinetiche di polimerizzazione a pressione e temperatura costanti.

$t = 70^\circ C$ ;  $p_{C_3H_6} = 1,450 \text{ mm Hg}$

Esempi di prove di lunga durata

$TiCl_3$ (g/l)	$[Al(C_2H_5)_3]$ (mol/l)
○ 0,80	$4,45 \times 10^{-2}$
● 1	$2,94 \times 10^{-2}$

Prove condotte in  $250 \text{ cm}^3$  di solvente.

qualsiasi altra coppia dei reagenti (monomero, alluminio-alchile, tricloruro di titanio), ma, come vedremo in seguito, è connesso con il processo di polimerizzazione.

La maggior parte dei nostri dati è stata ottenuta operando secondo le modalità A) che danno risultati più riproducibili di quelli ottenibili con le modalità B) e C), e solo una piccola parte, operando secondo le modalità B) e D).

b) CONCENTRAZIONE DELL' $Al(C_2H_5)_3$  E RAPPORTO  $Al(C_2H_5)_3/TiCl_3$ . — Abbiamo condotto numerose prove con rapporti molari  $Al(C_2H_5)_3/TiCl_3$  variabili da 1 a 9 e non abbiamo riscontrata nessuna apprezzabile differenza tra i risultati ottenuti (vedi figg. 4 e 7).

Per rapporti inferiori a circa 0,5, tenuto conto del tipo di  $TiCl_3$  che abbiamo usato, i dati ottenuti sono di non sicura interpretazione. Per valori del rapporto così bassi la velocità di reazione in funzione del tempo cresce inizialmente, passa per un massimo e poi decresce rapidamente senza raggiungere un valore di regime, come si verifica invece se si opera con rapporti  $Al(C_2H_5)_3/TiCl_3$  superiori. Non sono stati indagati rapporti superiori a 9.

La maggior parte dei nostri risultati cinetici si riferisce a concentrazioni di  $Al(C_2H_5)_3$  in soluzione sempre superiori a  $1,4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  di solvente. Abbiamo infatti osservato che, data la sensibilità dei catalizzatori anche a tracce di umidità e di ossigeno, non è opportuno operare con concentrazioni più basse di alluminio-alchile che agisce anche da protettore del catalizzatore solido.

Precisando dalle anomalie dovute alla non assoluta purezza dei reagenti si deve rilevare, nelle prove ad andamento normale, un ordine di reazione nullo rispetto all'alluminio-alchile. Questo risultato è certamente dovuto al fatto che l'alluminio-alchile, anche per le minori concentrazioni da noi sistematicamente esaminate, è sempre presente in eccesso rispetto ai centri attivi della superficie del catalizzatore solido.

c) RAPPORTO  $[Al(C_2H_5)_3]/[C_3H_6]$ . — Neppure questa variabile, purchè siano soddisfatte le condizioni precisate nei paragrafi precedenti [rapporto  $Al(C_2H_5)_3/TiCl_3$  superiore a circa 1 e concentrazioni dell' $Al(C_2H_5)_3$

superiori a  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ], influenza la cinetica del processo complessivo di polimerizzazione (vedi figure 4 e 7). Negli intervalli di variabilità da noi esaminati non appare quindi rilevabile cineticamente la esistenza di eventuali complessi alluminio-alchile-olefina.

d) QUANTITÀ DI  $TiCl_3$ . — Nella figura 4 sono riportate alcune curve di velocità di polimerizzazione ot-

tenute, in funzione del tempo, a pressioni costanti di olefina e con quantità di  $TiCl_3$  diverse, ma tali tuttavia da dare luogo ad un andamento normale della velocità in funzione del tempo (raggiungimento di una velocità di regime costante).

il periodo di assestamento la cui durata rimane indipendente da questa variabile (fig. 4).

Questi risultati confermano la natura eterogenea della catalisi.

e) DURATA DELLA REAZIONE. — Sono state condotte

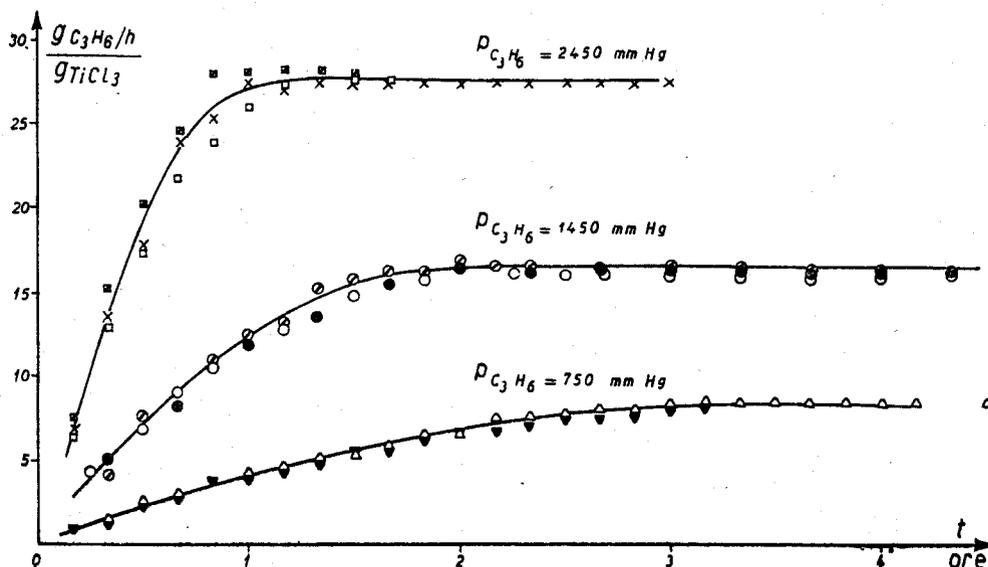


Fig. 7 - Curve cinetiche di polimerizzazione a diverse pressioni.

	$TiCl_3$ (g/l)	$Al(C_2H_5)_3$ (mol/l)	$Al/Ti$ (mol)	$[Al(C_2H_5)_3] / [C_3H_6]$ (mol)	$P_{C_3H_6}$ (mm Hg)
◻	2,68	$5,88 \times 10^{-2}$	3,38	0,056	2.450
◻	2,68	$5,88 \times 10^{-2}$	3,38	0,056	2.450
×	3,60	$5,88 \times 10^{-2}$	2,50	0,056	2.450
○	2,32	$1,47 \times 10^{-2}$	0,99	0,024	1.450
●	1,64	$5,90 \times 10^{-2}$	5,50	0,095	1.450
○	0,80	$4,45 \times 10^{-2}$	8,50	0,072	1.450
△	3,60	$5,88 \times 10^{-2}$	2,50	0,185	750
▼	4,00	$11,75 \times 10^{-2}$	4,50	0,370	750

Prove condotte a  $70^\circ C$  in  $250\text{ cm}^3$  di n-eptano.

In queste condizioni la velocità di regime risulta proporzionale alla quantità di  $TiCl_3$  presente nel sistema reagente (fig. 5).

La stessa proporzionalità si verifica anche durante

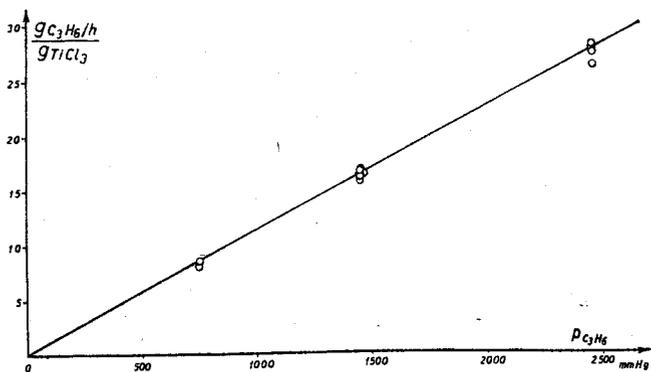


Fig. 8 - Velocità di reazione, in condizioni di regime, in funzione della pressione parziale del propilene.

Prove condotte a  $70^\circ C$ , in  $250\text{ cm}^3$  di n-eptano, con diverse quantità di  $TiCl_3$  (variabili da 0,8 a 4,4 g/l) e di  $Al(C_2H_5)_3$  (variabili da circa  $1,50 \times 10^{-2}$  a  $20 \times 10^{-2}$  mol/l).

numerose prove di durata variabile da circa due ore a decine di ore. Si è potuto osservare che, operando con reagenti e solventi molto puri e in condizioni tali da non rendere determinanti i fenomeni di diffusione, la velocità di reazione in condizioni di regime si mantiene praticamente costante.

Quest'ultima condizione si verifica in particolare operando a pressioni parziali di propilene non rilevanti e con limitate quantità di catalizzatore solido per unità di volume di solvente.

Nella fig. 6 sono riportati i risultati ottenuti in prove di lunga durata. Questo risultato, assieme alla dipendenza lineare della velocità di reazione dalla quantità di catalizzatore solido presente nel sistema reagente, dimostra la natura veramente catalitica, rispetto al  $TiCl_3$ , del processo di polimerizzazione del propilene a polimero isotattico.

f) PRESSIONE PARZIALE DEL PROPILENE. — La pressione parziale del propilene influenza direttamente la velocità di regime della reazione e la durata del periodo di assestamento (fig. 7).

1. - *Influenza sulla velocità di regime.* - Nella fig. 8 sono riportate le velocità di regime, riferite a quantità uguali di  $TiCl_3$ , ricavate dalle curve precedenti, al variare della pressione parziale del propilene. I risultati ottenuti dimostrano che la velocità di regime è proporzionale alla pressione parziale del propilene.

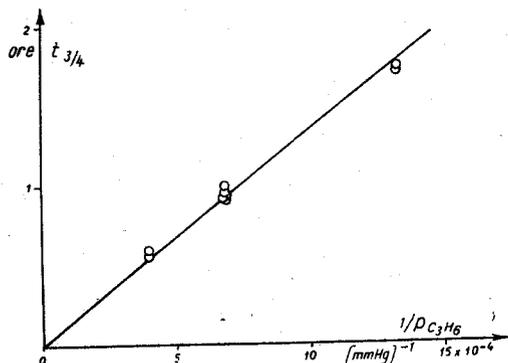


Fig. 9 - Indice  $t_{3/4}$  della durata del periodo di assestamento in funzione dell'inverso della pressione parziale del propilene. Prove condotte a  $70^\circ C$ , in  $250\text{ cm}^3$  di n-eptano, con diverse quantità di  $TiCl_3$  (variabili da 0,8 a 4,4 g/l) e di  $Al(C_2H_5)_3$  (variabile da circa  $1,50 \times 10^{-2}$  a  $20 \times 10^{-2}$  mol/l).

2. - *Influenza sul periodo di assestamento.* - Data la difficoltà di apprezzare il tempo in cui viene raggiunta, con andamento quasi asintotico, la velocità di regime, abbiamo scelto come indice della durata del periodo di assestamento il tempo  $t_{3/4}$  occorrente perchè la velocità di reazione raggiunga i 3/4 del suo valore di regime. Dalla fig. 9 si può osservare una soddisfacente dipendenza lineare di  $t_{3/4}$  con l'inverso della pressione par-

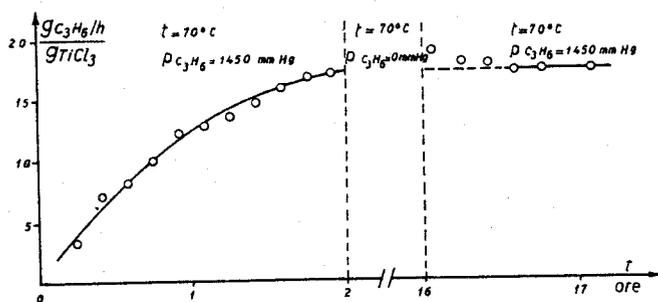


Fig. 10 - Influenza delle variazioni delle condizioni di regime sulla velocità di reazione.

$TiCl_3 = 3,60\text{ g/l}$   
 $Al(C_2H_5)_3 = 5,88 \times 10^{-2}\text{ mol/l}$   
 Prova condotta in  $250\text{ cm}^3$  di n-eptano.

ziale del propilene indipendentemente dalla quantità di  $TiCl_3$  e di  $Al(C_2H_5)_3$ . Ciò significa che il tempo necessario perchè la velocità di reazione raggiunga i 3/4 del suo valore di regime (e ciò si verifica per qualsiasi altra frazione della velocità di regime) è inversamente proporzionale alla pressione parziale del propilene. La natura del periodo di assestamento è quindi strettamente dipendente dal processo di polimerizzazione e dal suo decorrere.

g) *VARIAZIONE DELLE CONDIZIONI DI REGIME DURANTE LA POLIMERIZZAZIONE.* - Le seguenti prove sono state condotte allo scopo di chiarire in particolare alcuni aspetti del processo di attivazione dei centri iniziatori delle catene polimeriche.

Prova a) (fig. 10)

1. - Avviamento della reazione fino alle condizioni di regime, ad una data temperatura.

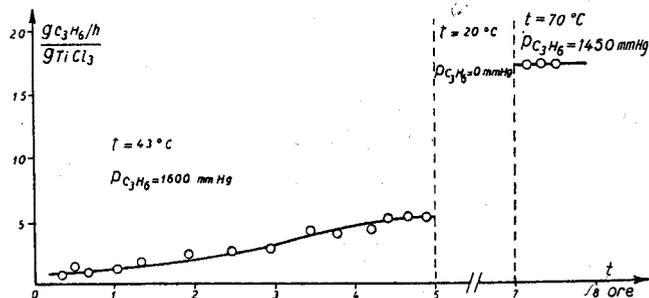


Fig. 11 - Influenza delle variazioni delle condizioni di regime sulla velocità di reazione.

$TiCl_3 = 3,80\text{ g/l}$   
 $Al(C_2H_5)_3 = 5,88 \times 10^{-2}\text{ mol/l}$

Prova condotta in  $250\text{ cm}^3$  di n-eptano.

2. - Estrazione del propilene.

3. - Mantenimento per alcune ore (fino a 15) dell'autoclave sotto vuoto alla temperatura di reazione o ad una temperatura inferiore.

4. - Eventuale riscaldamento alla precedente temperatura di reazione.

5. - Introduzione del propilene.

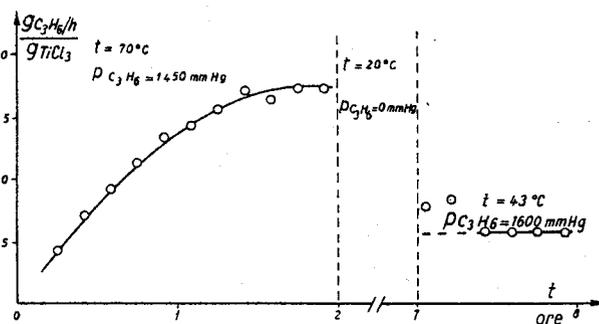


Fig. 12 - Influenza delle variazioni delle condizioni di regime sulla velocità di reazione.

$TiCl_3 = 3,80\text{ g/l}$   
 $Al(C_2H_5)_3 = 8,85 \times 10^{-2}\text{ mol/l}$   
 Prova condotta in  $250\text{ cm}^3$  di n-eptano.

Prova b) (figg. 11 e 12)

1. - Avviamento della reazione fino alle condizioni di regime ad una data temperatura.

2. - Estrazione del propilene.

3. - Riscaldamento (o raffreddamento) dell'autoclave mantenuta sotto vuoto.

4. - Introduzione del propilene e continuazione della prova ad una temperatura diversa da quella iniziale.

Si sono infine effettuate prove simili alla prova a), raffreddando l'autoclave in presenza di propilene anzichè sotto vuoto, ottenendo lo stesso risultato. Come si può osservare dalle diverse figure, si è ottenuto per ogni temperatura un valore univoco della velocità di regime, indipendentemente dalla storia precedente del catalizzatore e in nessun caso, dopo interruzione della reazione, si è osservato un nuovo periodo di assestamento.

I risultati ottenuti in queste prove dimostrano che dopo la loro attivazione i centri iniziatori di catena mantengono potenzialmente la loro attività anche dopo un periodo di lunga inattività (per mancanza di monomero) e anche se nel frattempo sono stati mantenuti a temperature diverse dalla temperatura di sintesi. Questo risultato differenzia questa polimerizzazione da quella cationica del propilene studiata da FONTANA (9) con attivatori a base di  $HBr$  e  $AlBr_3$ , mentre, come è stato osservato in precedenza, astruendo dai fenomeni di stereospecificità, indica una certa analogia di comportamento con numerosi processi di poliaddizione graduale (*stepwise addition*), come il processo di polimerizzazione di SZWARC (6, 7), che produce le sue « molecole viventi » con catalizzatori ionici a base di sodio-naftalina e in presenza di tetraidrofurano.

### Conclusioni.

Lo studio cinetico della polimerizzazione del propilene a polimero isotattico (avente una elevata percentuale di cristallinità), in presenza di sistemi catalitici altamente stereospecifici, quali il sistema  $Al(C_2H_5)_3$  e  $TiCl_3$  cristallino (modificazione violetta), ha dimostrato che la velocità di reazione, in funzione del tempo, presenta due periodi distinti: il primo (periodo di assestamento) a velocità crescente nel tempo, il secondo (periodo di regime) a velocità costante nel tempo.

Operando in condizioni tali da non risentire delle impurezze presenti nei reagenti, e in un campo in cui i fenomeni di diffusione dei reagenti e di trasferimento del calore, non siano determinanti, la velocità di reazione in condizioni di regime è risultata (operando a  $70^\circ C$ ), nei campi indagati:

- 1° - Proporzionale alla quantità di catalizzatore solido ( $TiCl_3$ ) presente nel sistema reagente.
- 2° - Proporzionale alla pressione parziale del propilene.
- 3° - Indipendente dalla concentrazione dell'alluminio-alchile e dai rapporti:  $Al(C_2H_5)_3/TiCl_3$  e  $[Al(C_2H_5)_3]/[C_3H_6]$ .
- 4° - Praticamente costante per lungo tempo (decine di ore).

Il periodo di assestamento non è dovuto in particolare ad una reazione lenta tra l'alluminio-alchile e il tricloruro di titanio e non si ripresenta se, dopo avere portata la reazione in condizioni di regime, la si interrompe per allontanamento del monomero e la si fa riprendere per successiva aggiunta di monomero, e ciò indipendentemente dalla temperatura alla

quale si opera o alla quale si mantiene il sistema reagente, nel periodo intermedio, in assenza di monomero. Si è osservato che il periodo di assestamento dipende dall'azione combinata tra  $Al(C_2H_5)_3$ ,  $TiCl_3$  e olefina, ossia dal decorrere stesso della polimerizzazione.

In una nota successiva avremo occasione di precisare ulteriormente questo punto, dimostrando che il periodo di assestamento è dovuto ad un fenomeno di natura fisica non intimamente connesso al meccanismo chimico del processo di polimerizzazione.

L'interpretazione dei risultati ottenuti ha messo in evidenza i seguenti fatti:

- 1° - La reazione è un processo catalitico, nel senso più stretto della parola, rispetto al  $TiCl_3$ .
- 2° - La reazione è di natura eterogenea.
- 3° - I centri iniziatori di ciascuna catena polimerica, una volta attivati, conservano potenzialmente inalterata la loro attività catalitica anche se sono mantenuti temporaneamente inattivi, per assenza di monomero o per abbassamento di temperatura in condizioni di nulla o di ridotta reattività.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, settembre 1957.

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI

### BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, *Atti Accad. Naz. Lincei, Mem.*, Ser. VIII, 4, 61 (1955); *J. Polymer Sc.* 16, 143 (1955); *Angew. Chemie* 68, 393 (1955); *La Chimica e l'Industria* 38, 751 (1956); G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Brev. It.* 535.712 (8/6/1954); *Brev. It.* 537.425 (27/7/1954); *Brev. It.* 546.101 (3/12/1954); *Domanda di Brevetto Italiano* 16479/54.  
G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI e G. MORAGLIO, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 1708 (1955).  
G. NATTA, P. CORRADINI, *Atti Accad. Naz. Lincei, Sez. VIII*, 19 (1955).
- (2) G. NATTA, L. PORRI, G. MAZZANTI, *Brev. Ital.* 536.631 (12/6/1955);  
G. NATTA, L. PORRI, *Brev. Ital.* 553.904 (22/12/1955);  
G. NATTA, P. PINO, L. PORRI, *Brev. Ital.* 545.333 (18/3/1955);  
G. NATTA, L. PORRI, *Brev. Ital.* 583.453 (15/7/1955);  
G. NATTA, L. PORRI, A. PALVARINI, *Brev. Ital.* 563.507 (14/4/1956);  
G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, N. deposito 39138;
- (3) G. NATTA, *La Chimica e l'Industria* 37, 888 (1955); *Angew. Chemie*, 68, 593 (1956).
- (4) H. N. FRIEDLANDER, *Feel Meeting*, 1956, American Chemical Society, Atlantic City, N. J.;  
A. A. MORTON, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 3785 (1950); *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4059 (1952).
- (5) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI e P. LONGI, *Gazzetta Chimica Ital.* 87, 570 (1957).
- (6) M. SZWARC, M. LEVY e R. MILKOVICH, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2656 (1956),  
M. SZWARC, *Nature* 178, 1168 (1956).
- (7) R. MARCK, A. REMBRAUN, J. D. COOMBS e M. SZWARC, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1026 (1957).
- (8) G. NATTA, *Conferenza inaugurale del XVI Congresso Internazionale di Chimica Pura e Applicata - Parigi - Luglio 1957*. In corso di pubblicazione su: « *Experientia Supplementum VII* ».
- (9) C. M. FONTANA, G. A. KIDDER, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3745 (1948).
- (10) A. V. GROSSE e I. M. MAVITY, *J. Org. Chemistry* 5, 106 (1940).
- (11) E. BONITZ, *Chem. Ber.* 88, 142 (1955).

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI: **Cinétique de la polymérisation du propylène avec des catalyseurs hétérogènes à stéréospécificité élevée - Note I. Cinétique globale du processus de polymérisation.**

Les auteurs ont entrepris l'étude cinétique de la polymérisation des  $\alpha$ -oléfines à polymères isotactiques, dans le but d'approfondir la connaissance des processus de polymérisation stéréospécifiques et de leur mécanisme.

Dans cette série de notes sont rapportés les résultats obtenus dans la polymérisation du propylène, en présence d'un système catalytique à stéréospécificité élevée, à base de trichlorure de titane cristallin (modification violette) et d'alcyle-aluminium.

Le processus de polymérisation est strictement catalytique par rapport au trichlorure de titane. On rapporte aussi dans cette note les ordres du processus de polymérisation par rapport à chaque composant du système et on discute l'importance de divers facteurs, de nature physique, sur le déroulement de la réaction.

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI: **Kinetics of Propylene Polymerization with Highly Stereospecific Heterogeneous Catalysts - I. Overall Kinetics of Polymerization Process.**

The kinetics of alpha-olefins polymerization to isotactic polymers has been investigated, in order to reach a more profound knowledge of stereospecific polymerization processes and of their mechanism.

This series of papers reports the results obtained by the polymerization of propylene, in the presence of a highly stereospecific catalyst consisting of crystalline titanium trichloride (violet modification) and aluminium alkyls.

The process of polymerization is a true catalytic one, with respect to  $TiCl_3$ . Orders of the process referred to each component of the system are reported; the influence of several physical factors on the reaction is discussed.

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI: **Kinetik der Polymerisation des Propylens mit stark stereospezifischen heterogenen Katalysatoren I. Mitteilung: Gesamtkinetik des Polymerisationsvorgangs.**

Verff. haben die Polymerisations-Kinetik der  $\alpha$ -Olefine zu isotaktischen Polymeren eingehend untersucht, um die Kenntnisse der stereospezifischen Polymerisationsprozesse und ihres Mechanismus zu vertiefen.

In dieser Mitteilungsserie wird über die Ergebnisse berichtet die bei der Polymerisation des Propylens in Gegenwart eines hoch stereospezifischen katalytischen Systems bestehend aus kristallinem Titantrichlorid (violette Modifikation) und Alkyl-Aluminium erhalten wurden.

Der Polymerisationsvorgang hat sich in Bezug auf das Titantrichlorid als ausgesprochen katalytisch erwiesen. In dieser Mitteilung wird auch die Ordnung des Polymerisationsprozesses gegenüber jeder einzelnen Komponente des Systems angegeben und die Wichtigkeit des verschiedenen Faktoren physikalischer Natur auf den Reaktionsverlauf besprochen.