

59
274

19

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI

Cinetica della polimerizzazione del propilene con catalizzatori eterogenei ad elevata stereospecificità

Nota II - Natura del periodo di assestamento

Estratto dalla rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO XXXIX - DICEMBRE 1957 - Pag. 1002

**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 II - Natura del periodo di assestamento

In prosecuzione delle ricerche riportate nella Nota I, sulla cinetica delle polimerizzazioni stereospecifiche, vengono ora riportati i risultati ottenuti ad alcune temperature (30-70°) nella polimerizzazione del propilene, a polimero isotattico, in presenza di tricloruro di titanio cristallino (modificazione violetta) e di alluminio trietile.

L'energia di attivazione del processo cinetico complessivo è risultata uguale a 14.000 cal/mol ed è apparentemente ridotta a 11.500 cal/mol, sottoponendo il $TiCl_3$ a macinazione.

Viene discussa la natura del periodo a velocità di polimerizzazione crescente (che è stato definito periodo di assestamento), che si riscontra all'inizio della reazione, qualora si impieghi un tricloruro avente cristalli di alcuni micron.

Una riduzione delle dimensioni dei cristalli di $TiCl_3$, per macinazione, non altera sensibilmente il valore della velocità di polimerizzazione in condizioni di regime, rispetto al $TiCl_3$ non macinato, ma modifica sostanzialmente l'attività catalitica nel periodo iniziale di assestamento. La durata del periodo a velocità crescente viene notevolmente ridotta, ed in breve tempo l'attività catalitica raggiunge un massimo, più o meno accentuato, per riportarsi al valore di regime, praticamente costante nel tempo.

Nella nota precedente (1) è stata studiata la cinetica globale del processo di polimerizzazione del propilene a polimero isotattico, in presenza di alluminio-trietile e di tricloruro di titanio cristallino, in n-eptano ad una data temperatura (70 °C).

Nella presente nota ci siamo proposti, in particolare, di calcolare la energia di attivazione della reazione di polimerizzazione, di chiarire la natura del periodo di assestamento che si presenta all'inizio della reazione, e di osservare le influenze che possono avere sul processo complessivo di polimerizzazione alcuni trattamenti preliminari, fisici e meccanici, sul $TiCl_3$ cristallino (modificazione violetta) impiegato.

Si è potuto constatare che il periodo di assestamento è dovuto ad un aumento progressivo, fino ad un valore costante, del numero dei centri attivi del catalizzatore solido ($TiCl_3$) che prendono direttamente parte alla polimerizzazione. Si è attribuito questo aumento ad uno sgretolamento degli aggregati cristallini e ad uno sfaldamento dei cristalli di $TiCl_3$, per gli sforzi originati dalle catene polimeriche in accrescimento. Tale sgretolamento darebbe contemporaneamente luogo a superfici fresche meno alterate e meno impure.

L'esame al microscopio del $TiCl_3$, da noi impiegato, ha mostrato che esso è costituito da un insieme di cristalli e aggregati cristallini di dimensioni alquanto eterogenee, che vengono ridotte durante la polimerizzazione (figg. 8 e 9). E' interessante notare che il $TiCl_3$ ed il $TiCl_2$ presentano una struttura cristallina simile (2) (3). In entrambi i casi si ha un reticolo a strati costituito da piani di atomi di cloro, disposti secondo un impaccettamento esagonale compatto, che a due a due sono intercalati da un piano di atomi

di titanio più o meno addensati a seconda della valenza del titanio (fig. 1). Un tale reticolo risulta facilmente sfaldabile secondo il piano 001 a causa della scarsa adesione tra i piani di cloro adiacenti. I cristalli, che presentano sviluppato il piano 001, hanno perciò la superficie esterna di tali piani costituita esclusivamente da atomi di cloro.

Che l'aumento progressivo della velocità di reazione, fino ad un valore costante, durante l'impiego di $TiCl_3$ cristallino costituito da cristalli molto sviluppati, sia dovuto ad un fenomeno di natura fisica, è stato ulteriormente confermato effettuando prove di polimerizzazione con catalizzatori solidi ($TiCl_3$ cristallino) sottoposti prima del loro impiego a prolungata macinazione. Con catalizzatori così trattati, infatti, il periodo di assestamento risulta modificato. La fase a velocità crescente, che per prima poteva avere una durata anche di 7-8 ore, risulta notevolmente abbreviata.

I risultati ottenuti a diverse temperature (30 ÷ 70 °C) con questi tipi di $TiCl_3$, diversamente trattati, hanno confermato quanto già è riportato nella nota precedente, per quanto riguarda la dipendenza della velocità di reazione dalle diverse variabili esaminate.

Operando a 70 °C i due tipi di $TiCl_3$ (non macinato e macinato) hanno dato luogo a velocità di reazioni in condizioni di regime non molto diverse tra loro; operando a temperature inferiori e in particolare a 30 °C, il $TiCl_3$ macinato ha dato luogo a velocità più elevate di quelle ottenute con $TiCl_3$ non macinato.

L'energia di attivazione del processo complessivo è risultata, a concentrazione costante di propilene, di 14.000 cal/mol con il $TiCl_3$ non macinato, e di 11.500 ± 500 cal/mol con il $TiCl_3$ macinato. Si deve tuttavia

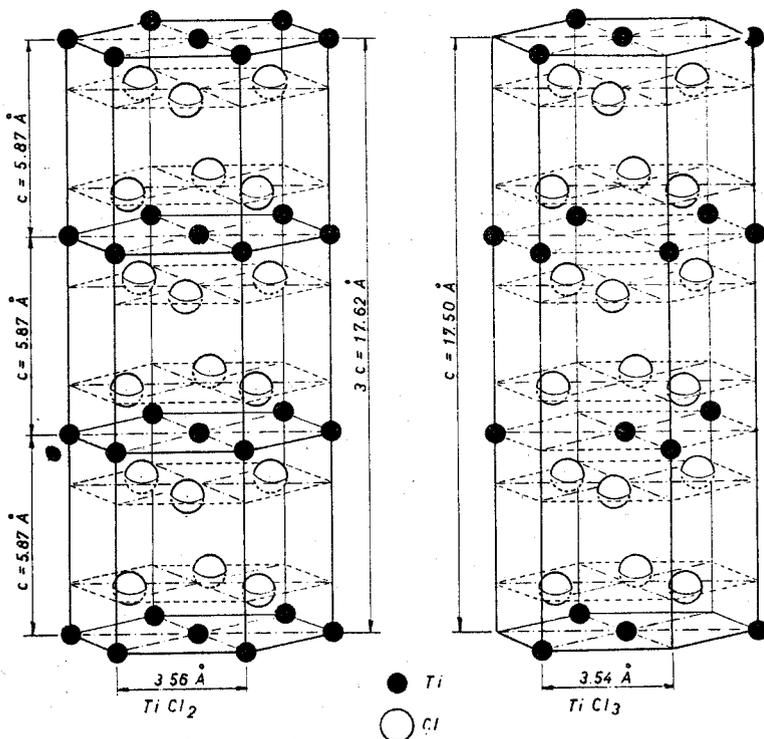


Fig. 1 - Reticoli cristallini del $TiCl_2$ e del $TiCl_3$.

precisare che in questo ultimo caso la determinazione esatta della velocità di regime, e di conseguenza del calore di attivazione, presenta qualche incertezza.

A - Comportamento cinetico dei catalizzatori a base di $TiCl_3$ cristallino, non macinato (*).

Abbiamo effettuato alcune prove per verificare se, sottoponendo il $TiCl_3$ ad alcuni trattamenti fisici, il suo comportamento cinetico non abbia a subire modifiche permanenti.

Nella nota precedente si era già visto che il periodo di assestamento, che si riscontra all'inizio della reazione, non scompare quando si lascia il $TiCl_3$ a contatto dell' $Al(C_2H_5)_3$ in soluzione, anche per lungo tempo, il che dimostra che esso non è dovuto ad una formazione lenta dei centri attivi per reazione dell'alluminio alchile sulla superficie del $TiCl_3$.

Esaminiamo ora separatamente l'effetto di altri fattori.

Temperatura di preparazione del sistema catalitico.

Si sono effettuate prove di polimerizzazione a $32^\circ C$ dopo avere mantenuto per alcune ore il $TiCl_3$ a contatto dell' $Al(C_2H_5)_3$ in soluzione diluita, a $70^\circ C$ (Rapporto $Al/Ti = 1$). I risultati ottenuti (fig. 2) sono risultati identici a quelli forniti dal catalizzatore preparato a $32^\circ C$. Questi risultati sono in accordo con quelli descritti nella nota precedente, quando si era sottoposto il sistema catalitico a variazioni di temperatura durante la reazione.

(*) Si sono impiegate qui le stesse modalità, gli stessi reagenti, salvo precisazioni, e la stessa apparecchiatura illustrati nella nota precedente (1).

Pretrattamento del $TiCl_3$ con elevate concentrazioni di $Al(C_2H_5)_3$.

Si è mantenuto per dodici ore del $TiCl_3$ imbevuto di $Al(C_2H_5)_3$ (rapporto $Al/Ti = 1,5$) ad una temperatura di $32^\circ C$.

La reazione di polimerizzazione condotta a questa temperatura con $TiCl_3$ così trattato, e successivamente sospeso nel solvente, ha dato luogo, operando a pressione costante, alla curva di velocità di reazione, in funzione del tempo, rappresentata nella fig. 3.

Si può osservare che la velocità, in condizioni di regime, non è modificata. Si riscontra soltanto una differenza nei valori iniziali della velocità: mentre il $TiCl_3$ non trattato dava luogo ad una velocità iniziale diversa da zero, il $TiCl_3$ trattato con forti concentrazioni di $Al(C_2H_5)_3$ presenta una velocità iniziale nulla. Si può ritenere che forti quantità di $Al(C_2H_5)_3$ preadsorbito esercitino una azione inibitrice temporanea sulla superficie del $TiCl_3$.

I risultati ottenuti dimostrano che, nel campo da noi esaminato, la velocità di reazione tende ad assumere in condizioni di regime un valore univoco indipendentemente dai trattamenti descritti ai quali è stato sottoposto il $TiCl_3$.

Energia di attivazione apparente dedotta dalla velocità di regime (**).

La maggior riproducibilità delle prove è stata ottenuta operando a temperature inferiori agli $80^\circ C$. A temperature superiori il polimero che si forma tende a sinterizzare inglobando il catalizzatore e dando luogo a risultati cinetici difficilmente interpretabili.

A temperature inferiori ai $30^\circ C$ la velocità di reazione, qualora si operi a bassa pressione e con un tricoloruro di titanio avente cristalli molto sviluppati, ri-

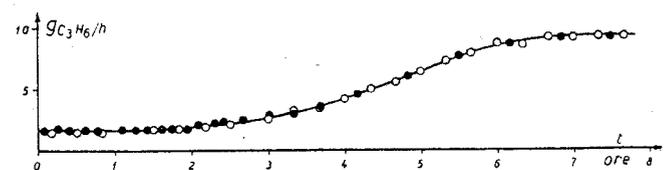


Fig. 2 - Curve cinetiche di polimerizzazione condotte preparando il catalizzatore a temperature diverse.

- $TiCl_3$ mantenuto a contatto dell' $Al(C_2H_5)_3$ in soluzione, per tre ore a $32^\circ C$.
- $TiCl_3$ mantenuto a contatto dell' $Al(C_2H_5)_3$ in soluzione, per tre ore a $70^\circ C$.

$TiCl_3$: 12,16 g/l; $[Al(C_2H_5)_3]$: $7,40 \cdot 10^{-2}$ mol/l; temperatura di reazione = $32^\circ C$; $p_{C_3H_6}$ = 1680 mm Hg; solvente: 250 cm³ di n-eptano.

(**) Nell'effettuare questo calcolo ci si è riferiti alla pressione parziale del propilene, direttamente osservabile, anziché alla sua fugacità, poiché nel campo di temperature e pressioni, da noi sperimentate, le pressioni parziali e le fugacità si possono ritenere praticamente proporzionali. Infatti dai dati della letteratura si può constatare che la variazione del coefficiente di fugacità del propilene, nell'intervallo da noi sperimentato, è poco sensibile ($\sim 0,97$ a $32^\circ C$ e 2680 mm Hg; $\sim 0,99$ a $70^\circ C$ e 450 mm Hg di pressione parziale di propilene).

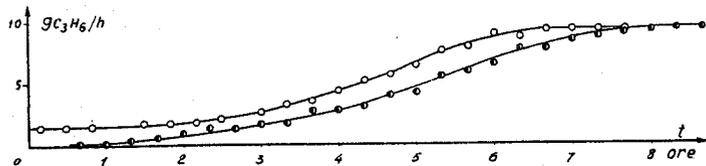


Fig. 3 - Curve cinetiche di polimerizzazione condotte con catalizzatori diversamente trattati:

- $TiCl_3$ mantenuto a contatto dell' $Al(C_2H_5)_3$ in soluzione etanica per tre ore a $32^\circ C$.
- $TiCl_3$ mantenuto a contatto di $Al(C_2H_5)_3$ puro, in quantità tale da avere un rapporto $Al(C_2H_5)_3/TiCl_3 = 1,5$ molare, per dodici ore a $32^\circ C$.

$TiCl_3$: 12,16 g/l; $[Al(C_2H_5)_3]$: $17,70 \cdot 10^{-2}$ mol/l; temperatura di reazione $32^\circ C$; $p_{C_3H_6} = 1680$ mm Hg; solvente: 250 cm^3 di n-eptano.

chiede molte ore per raggiungere il suo valore di regime.

In questa nota riportiamo soltanto risultati ottenuti nel campo $30-70^\circ C$.

Alcune prove condotte a $32^\circ C$ e a pressioni di 1680 e di 2680 mm Hg hanno dimostrato che anche a questa temperatura la velocità di regime è proporzionale alla pressione (fig. 4).

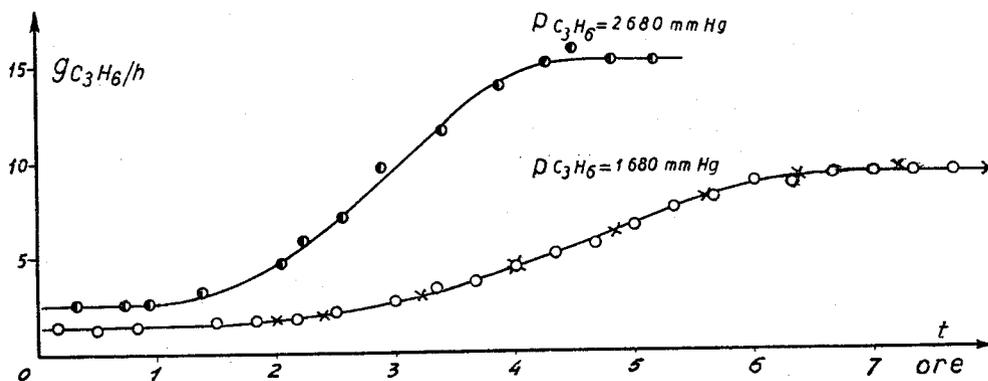


Fig. 4 - Curve cinetiche di polimerizzazione a diverse pressioni:

	$TiCl_3$ (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)
●	12,10	$7,36 \cdot 10^{-2}$	0,94	0,052	2680
○	12,16	$17,70 \cdot 10^{-2}$	2,20	0,124	1680
×	punti dedotti dalla curva a $p_{C_3H_6} = 2680$ mm Hg moltiplicando le velocità di quest'ultima per $\frac{1680}{2680}$ e i tempi corrispondenti per $\frac{2680}{1680}$.				

Prove condotte a $32^\circ C$ in 250 cm^3 di n-eptano.

Intervalli di temperatura e di pressione indagati.

Nella figura 5 sono riportate alcune curve che rappresentano l'andamento caratteristico della velocità di reazione, a diverse temperature, riferite ad una data quantità di $TiCl_3$ e ad una data pressione parziale di propilene.

Dalla figura precedente abbiamo costruito il diagramma della fig. 6 che riporta il logaritmo della velocità di reazione in condizioni di regime in funzione dell'inverso della temperatura assoluta.

L'energia di attivazione calcolabile dalla fig. 6 risulta uguale a circa 10.000 cal/mol.

Per ottenere l'energia di attivazione riferita alla concentrazione dell'olefina in fase liquida, anziché all'olefina in fase gassosa, è sufficiente sommare alla energia di attivazione già calcolata il calore di soluzione del propilene in n-eptano che risulta, dalle nostre prove, uguale a circa 4000 cal/mol.

Di conseguenza l'energia di attivazione misurata sulla velocità di regime e riferita all'olefina in fase liquida è uguale a 14.000 cal/mol.

Interpretazione della natura del periodo di assestamento.

Dall'esame della figura 2 si può osservare che la velocità di reazione, all'istante zero, non presenta un valore nullo: essa si mantiene su questo valore iniziale per alcune decine di minuti per incominciare poi a crescere. Abbiamo constatato inoltre che il polimero che si forma sin dall'inizio della reazione è già in massima parte isotattico, sebbene nelle prove che hanno presentato l'andamento delle curve rappresentate in figg. 2, 3 e 4 si sia sempre verificato un lieve aumento di stereospecificità col procedere della polimerizzazione. Questo significa che sin dal-

l'inizio della reazione esiste un certo numero di centri attivi sulla superficie solida che danno immediatamente luogo a polimero isotattico; di conseguenza si può senz'altro escludere che, almeno per certi centri attivi (e precisamente per tutti quelli presenti sulla superficie libera iniziale del $TiCl_3$), non esiste una fase iniziale di attivazione sufficientemente lenta da poter essere rilevata anche operando a $32^\circ C$.

Questa constatazione è in accordo con il fatto che (vedi nota I), dopo aver portata la reazione in condizioni di regime e dopo averla interrotta per allon-

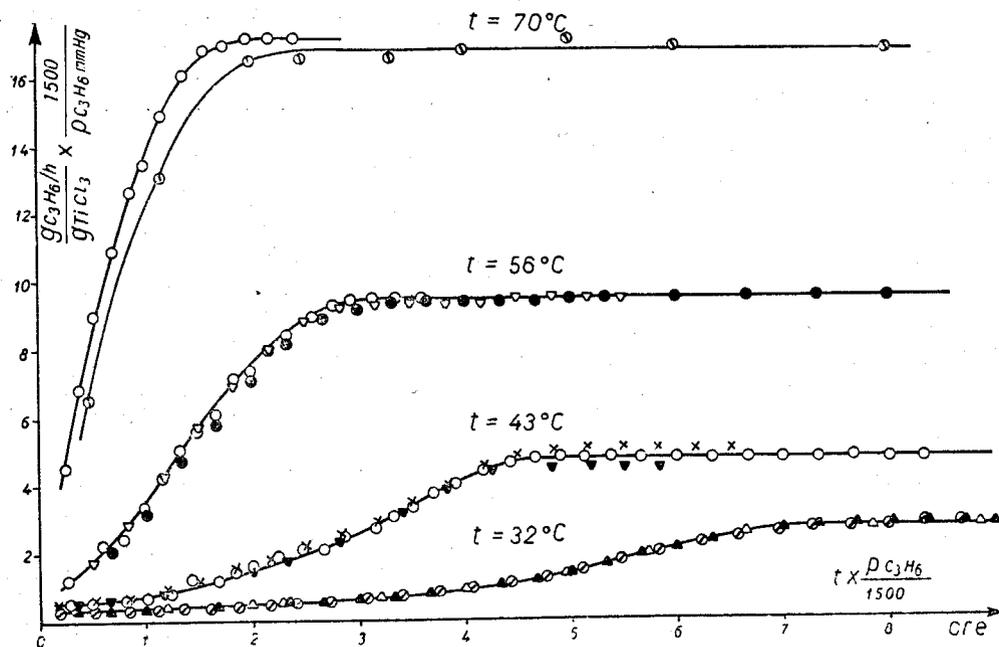


Fig. 5 - Curve cinetiche di polimerizzazione a diverse temperature, ridotte alla pressione di 1500 mm Hg (v. fig. 4):

	$TiCl_3$ (g/l)	$[Al(C_2H_5)_3]$ (mol/l)	Al/Ti (mol)	t °C	$P_{C_3H_6}$ (mm Hg)
⊙	0,80	$4,45 \cdot 10^{-2}$	8,50	70	1450
○	3,80	$2,95 \cdot 10^{-2}$	1,18	70	1450
●	1,60	$5,90 \cdot 10^{-2}$	5,60	56	1570
○	3,80	$2,95 \cdot 10^{-2}$	1,18	56	1570
▽	7,60	$7,36 \cdot 10^{-2}$	1,50	56	1570
○	3,80	$2,95 \cdot 10^{-2}$	1,18	43	1640
×	7,60	$17,70 \cdot 10^{-2}$	3,60	43	1640
▼	10,80	$7,36 \cdot 10^{-2}$	1,05	43	1640
⊙	12,10	$7,36 \cdot 10^{-2}$	0,94	32	1680
▲	12,16	$17,70 \cdot 10^{-2}$	2,20	32	1680
△	20,20	$7,36 \cdot 10^{-2}$	0,52	32	1680

Prove condotte in 250 cm³ di n-eptano.

tanamento del monomero, essa riprende immediatamente e con la stessa velocità, qualora si riporti la concentrazione del monomero al suo valore iniziale.

Il flesso, nettamente osservabile nelle curve cinetiche ottenute alla temperatura più bassa (32 °C), può essere interpretato come dovuto ad un aumento di centri attivi del $TiCl_3$ (che prendono direttamente parte alla reazione di polimerizzazione) durante la reazione.

Il particolare comportamento della velocità di reazione, nel periodo di tempo iniziale, risulta direttamente dipendente dalla velocità di accrescimento delle catene. Infatti:

1° - Già nella nota precedente avevamo osservato che il tempo $t_{3/4}$, che la velocità di reazione impiega per raggiungere i 3/4 del suo valore di regime, è inversamente proporzionale alla pressione parziale del propilene. Questo risultato è stato ora confermato anche operando a temperature inferiori: cosicché (figura 4) risulta possibile ridurre una curva cinetica, ottenuta ad una data pressione p_1 , in un'altra, ottenuta ad una pressione diversa p_2 , moltiplicando i tempi t della prima curva per p_1/p_2 e le velocità corrispondenti per p_2/p_1 .

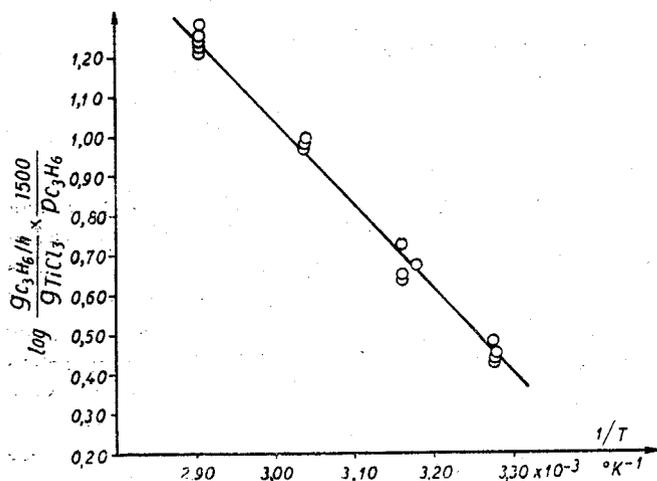


Fig. 6 - Logaritmo delle velocità di reazione, in condizioni di regime, in funzione dell'inverso della temperatura. (Le velocità sono ridotte ad una pressione parziale di 1500 mm Hg).

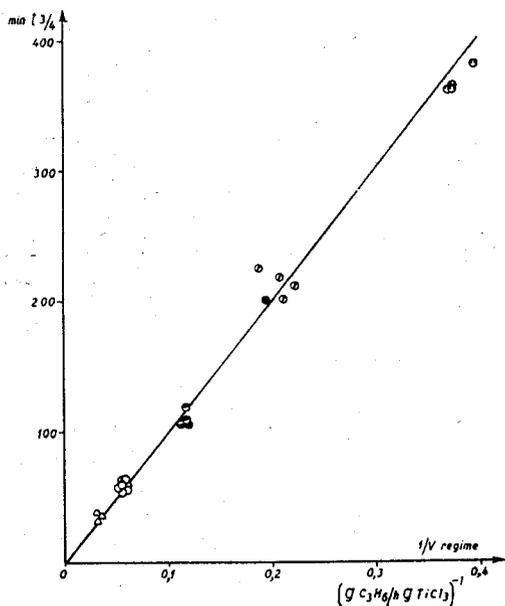


Fig. 7 - Indice $t_{3/4}$ della durata del periodo di assestamento, in funzione dell'inverso della velocità di regime riferita all'unità di peso di $TiCl_3$.

	⊙	⊖	●	◐	◑	○	△
t °C	32	43	32	56	70	70	70
$P_{C_3H_6}$ (mm Hg)	1680	1640	2680	1570	750	1450	2450

Prove condotte in 250 cm³ di n-eptano.

2° - Se si confrontano delle polimerizzazioni, riferite alla stessa quantità di catalizzatore solido, condotte a temperature e pressioni diverse, si osservano valori diversi di $t_{3/4}$ che dipendono essenzialmente dal valore raggiunto dalla velocità in condizioni di regime. Infatti riportando in diagramma il tempo $t_{3/4}$ in funzione dell'inverso della velocità di reazione in condizioni di regime, riferita alla stessa quantità di $TiCl_3$, si ottiene praticamente una retta (fig. 7). Questo dimostra che il tempo che la reazione impiega per raggiungere le sue condizioni di regime è praticamente determinato in modo univoco qualora sia nota la velocità di regime stessa, riferita all'unità di peso di $TiCl_3$, prescindendo dalla pressione e dalla tempe-

ratura e, precisamente, risulta proporzionale all'inverso di tale velocità.

Si può quindi concludere che è la velocità media di accrescimento delle catene polimeriche sui centri

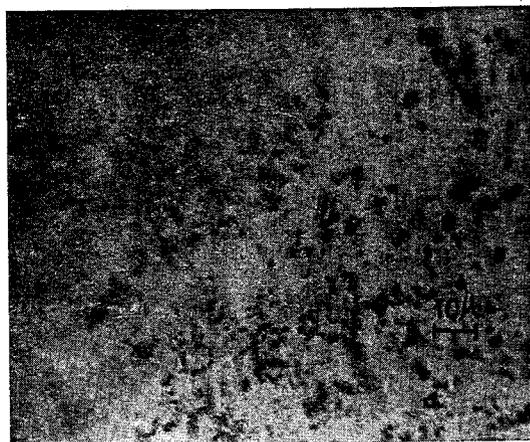


Fig. 9 - Esame al microscopio di un campione di polimero non depurato del catalizzatore. (Prova interrotta durante il periodo di assestamento quando la velocità aveva raggiunto i 3/4 del suo valore di regime).

attivi che determina la durata del periodo di attivazione.

Dall'analisi dei risultati sperimentali ottenuti, e tenuta presente la configurazione a strati del reticolo cristallino del $TiCl_3$, facilmente sfaldabile, riteniamo che l'aumento della velocità di reazione, presentato nel periodo iniziale della reazione, possa essere dovuto ad un aumento progressivo, fino ad un valore limite, della superficie attiva, ossia del numero dei centri attivi del $TiCl_3$ che prendono direttamente parte alla reazione. I risultati sperimentali sono in accordo con l'ipotesi che il polimero, durante la sua crescita, eserciti un'azione meccanica sul $TiCl_3$ portando non solo ad un progressivo sgretolamento degli aggregati formati da più cristalli, ma anche ad una sfaldatura dei singoli cristalli con conseguente formazione di superfici fresche esenti da impurezze.

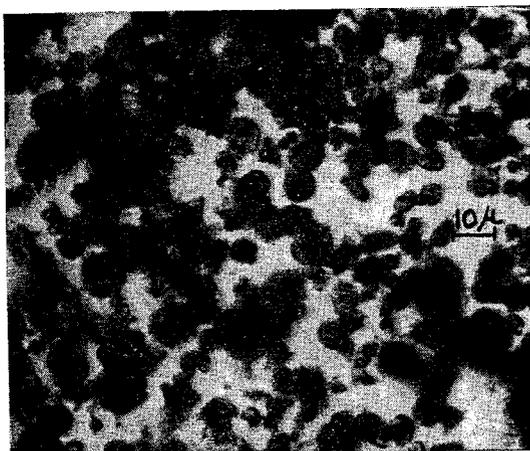


Fig. 8 - Esame al microscopio del $TiCl_3$ cristallino (non macinato). (Il campione ha subito un deterioramento durante l'osservazione).

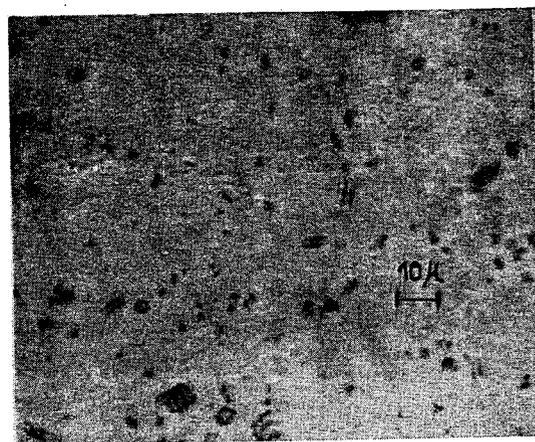


Fig. 10 - Esame al microscopio del $TiCl_3$ cristallino (macinato). (Il campione ha subito un deterioramento durante l'osservazione).

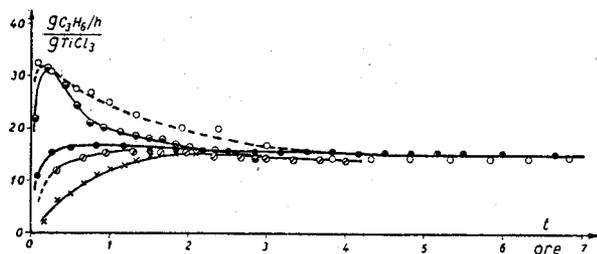


Fig. 11 - Influenza dei trattamenti fisici del $TiCl_3$ cristallino sulla velocità di reazione.

- × $TiCl_3$ non macinato
- $TiCl_3$ trattato come indicato in V
- $TiCl_3$ trattato come indicato in II
- ◐ $TiCl_3$ trattato come indicato in IV
- $TiCl_3$ trattato come indicato in I.

L'esame al microscopio del $TiCl_3$, prima e dopo il suo impiego nella polimerizzazione, sembra confermare questa ipotesi (figg. 8 e 9).

B - Comportamento cinetico dei catalizzatori a base di $TiCl_3$ cristallino, macinato.

Per confermare l'ipotesi che il periodo di assestamento, che si osserva all'inizio della reazione, impiegando $TiCl_3$ in cristalli di dimensioni ben visibili al microscopio, è dovuto a fenomeni di natura fisica connessi all'estensione della superficie attiva del catalizzatore, abbiamo sottoposto il $TiCl_3$ a macinazione.

Trattandosi di una catalisi eterogenea era da prevedersi che tale operazione dovesse dar luogo ad un aumento di attività catalitica.

Tale aumento risulta notevole all'inizio della rea-

zione, riducendo la durata del periodo a velocità crescente e modificando la forma del periodo di assestamento.

Il fatto che la velocità di reazione sia aumentata solo inizialmente, ma in condizioni di regime, operando a $70^\circ C$, risulti praticamente indipendente dal grado di macinazione, dimostra che in questo tipo di catalisi eterogenea ci si trova di fronte ad un fenomeno singolare: l'indipendenza dei risultati cinetici raggiunti in condizioni di regime dall'estensione iniziale della superficie attiva del catalizzatore solido impiegato.

L'effetto, che si esplica attraverso la macinazione sull'estensione della superficie attiva del $TiCl_3$ porta ad un risultato finale analogo a quello che si ha sotto l'azione meccanica delle catene in accrescimento. Si può ammettere che in ogni caso le dimensioni finali del $TiCl_3$ raggiungano approssimativamente uno stesso valore limite. D'altra parte è molto probabile che particelle di $TiCl_3$ troppo piccole e molto attive, ottenute durante la macinazione, siano instabili e non conservino indeterminatamente la loro attività. Infatti, all'inizio della reazione, con l'impiego del $TiCl_3$ molto macinato, si osserva in molti casi un massimo di velocità (il cui valore dipende anche dal rapporto Al/Ti) che scompare se, come vedremo, si sottopone il $TiCl_3$ ad altri trattamenti fisici, suscettibili di favorire una ricristallizzazione con distruzione delle particelle estremamente fini.

Anche le velocità di reazione più elevate, rispetto al $TiCl_3$ non macinato, ottenute con $TiCl_3$ macinato operando a temperature relativamente basse, si possono attribuire al fatto che alle più basse temperature la velocità di ricristallizzazione delle particelle di $TiCl_3$ più suddivise è inferiore a quella che si ha alle temperature più alte.

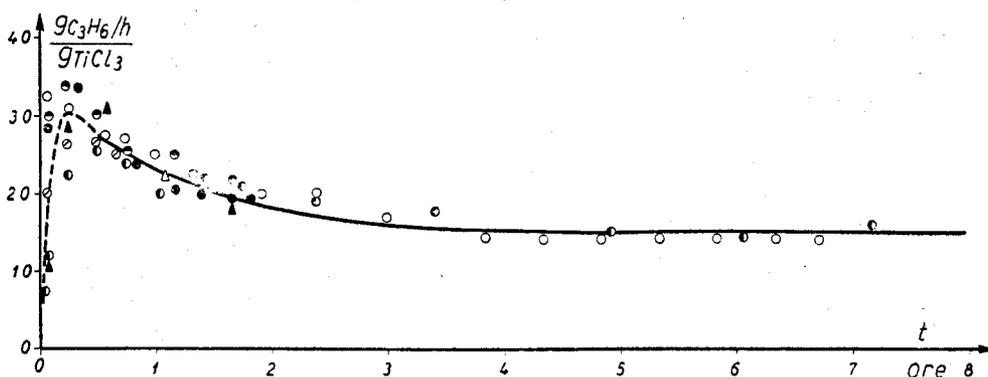


Fig. 12a - Curve cinetiche di polimerizzazione a pressione costante ($p_{C_3H} = 1450 \text{ mm Hg}$, $[C_3H_6] = 0,19 \text{ mol/l}$) e a $70^\circ C$.

	$TiCl_3$ (G_{Ti}) (g/l)	$[Al(C_2H_5)_3]$ (C_{Al}) (mol/l)	Al/Ti (mol)	$[Al(C_2H_5)_3] / [C_3H_6]$ (mol)
●	0,75	$1,47 \cdot 10^{-2}$	3	0,024
○	0,91	$1,77 \cdot 10^{-2}$	3	0,029
●	1,20	$2,36 \cdot 10^{-2}$	3	0,038
◐	2,10	$2,06 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,033
○	4,54	$8,84 \cdot 10^{-2}$	3	0,143
▲	5,45	$5,30 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,086

Prove condotte in 250 cm^3 di n-eptano.

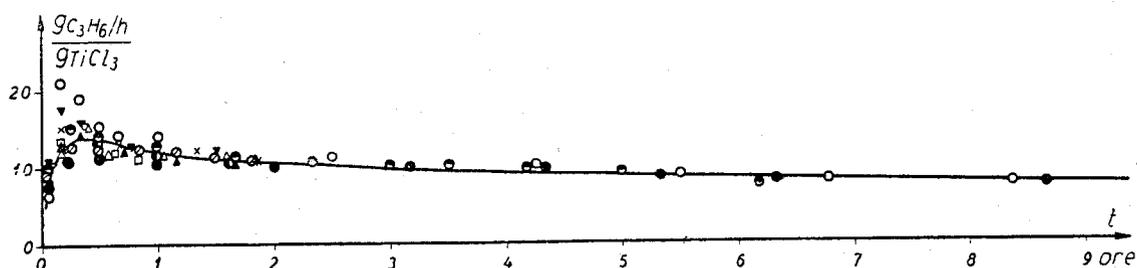


Fig. 12b - Curve cinetiche di polimerizzazione a pressione costante ($p_{C_3H_6} = 950 \text{ mm Hg}$, $[C_3H_6] = 0,62 \text{ mol/l}$) e a 70°C .

	$TiCl_3$ (G_{Ti}) (g/l)	$[Al(C_2H_5)_3]$ (C_{Al}) (mol/l)	Al/Ti (mol)	$[Al(C_2H_5)_3] / [C_3H_6]$ (mol)
●	0,34	$2,22 \cdot 10^{-2}$	10	0,054
◐	0,87	$2,80 \cdot 10^{-2}$	5	0,068
○	0,91	$1,77 \cdot 10^{-2}$	3	0,043
×	1,50	$2,94 \cdot 10^{-2}$	3	0,072
△	1,50	$1,47 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,036
◑	2,27	$14,75 \cdot 10^{-2}$	10	0,360
▼	3,02	$5,88 \cdot 10^{-2}$	3	0,144
◌	3,62	$11,75 \cdot 10^{-2}$	5	0,286
▲	4,52	$4,42 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,108
□	9,05	$8,82 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,216

Prove condotte in 250 cm^3 di n-eptano.

Le prove sistematiche effettuate con un $TiCl_3$ macinato hanno consentito, come vedremo in una nota successiva, di precisare la natura dei processi cinetici che determinano il valore medio del peso molecolare del polimero.

Prove preliminari su alcuni tipi di $TiCl_3$ diversamente trattati.

Il $TiCl_3$ ottenuto ad alta temperatura (650°C) dall'Istituto Donegani della « Montecatini » per riduzione del $TiCl_4$ con H_2 è stato sottoposto a macinazione, per alcune decine di ore, in una bottiglia di acciaio

inossidabile contenente sfere di acciaio. Sono state preparate in questo modo le seguenti partite di $TiCl_3$:

I - $TiCl_3$ macinato per 72 ore a temperatura ambiente in atmosfera di azoto in presenza di $Al(C_2H_5)_3$ [Rapporto $Al(C_2H_5)_3/TiCl_3 = 0,1$] e di una piccola quantità di n-eptano anidro distillato su sodio [moli $Al(C_2H_5)_3$ /litro n-eptano = 0,2], successivamente lavato su filtro con n-eptano anidro e conservato sotto n-eptano anidro e sotto azoto.

II - Come in I) ma conservato allo stato secco sotto azoto.

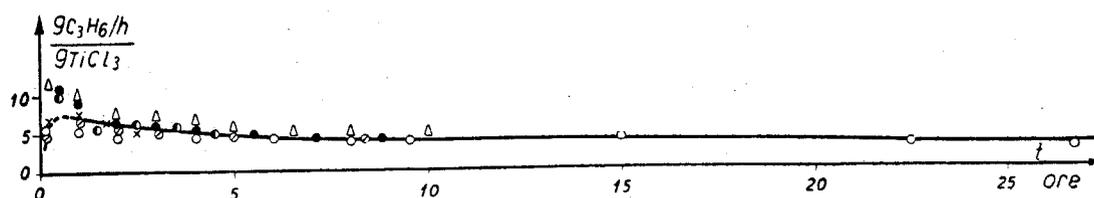


Fig. 12c - Curve cinetiche di polimerizzazione a pressione costante ($p_{C_3H_6} = 450 \text{ mm Hg}$, $[C_3H_6] = 0,41 \text{ mol/l}$) e a 70°C .

	$TiCl_3$ (G_{Ti}) (g/l)	$[Al(C_2H_5)_3]$ (C_{Al}) (mol)	Al/Ti (mol)	$[Al(C_2H_5)_3] / [C_3H_6]$ (mol)
○	0,62	$1,18 \cdot 10^{-2}$	3	0,062
◌	1,20	$2,36 \cdot 10^{-2}$	3	0,124
●	1,82	$1,77 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,093
△	3,18	$2,06 \cdot 10^{-2}$	1	0,108
×	4,54	$4,42 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,232
◑	6,80	$4,42 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,232

Prove condotte in 250 m^3 di n-eptano.

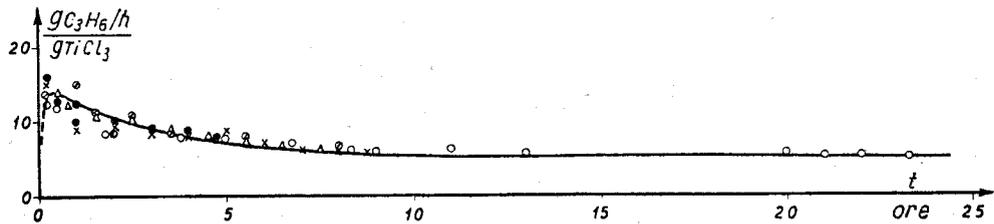


Fig. 13 - Curve cinetiche di polimerizzazione a pressione costante
($p_{C_3H_6} = 1110$ mm Hg; $[C_3H_6] = 0,63$ mol/l) e a $51^\circ C$.

	TiCl ₃ (G _{Ti}) (g/l)	[Al(C ₂ H ₅) ₃] (C _{Al}) (mol/l)	Al/Ti (mol)	[Al(C ₂ H ₅) ₃] / [C ₃ H ₆] (mol)
○	0,30	$1,47 \cdot 10^{-2}$	7,5	0,023
⊙	0,60	$2,36 \cdot 10^{-2}$	6	0,037
×	0,75	$1,47 \cdot 10^{-2}$	3	0,023
△	1,13	$1,47 \cdot 10^{-2}$	2	0,023
●	1,50	$2,94 \cdot 10^{-2}$	3	0,047
⦿	6,05	$11,75 \cdot 10^{-2}$	3	0,187

Prove condotte in 250 cm³ di n-eptano.

III - Come in I) ma non lavato dopo la macinazione.

in assenza di Al(C₂H₅)₃.

V - Come in III) ma con un rapporto Al(C₂H₅)₃/

IV - Come in III) ma effettuando la macinazione

TiCl₃ = 1 durante la macinazione.

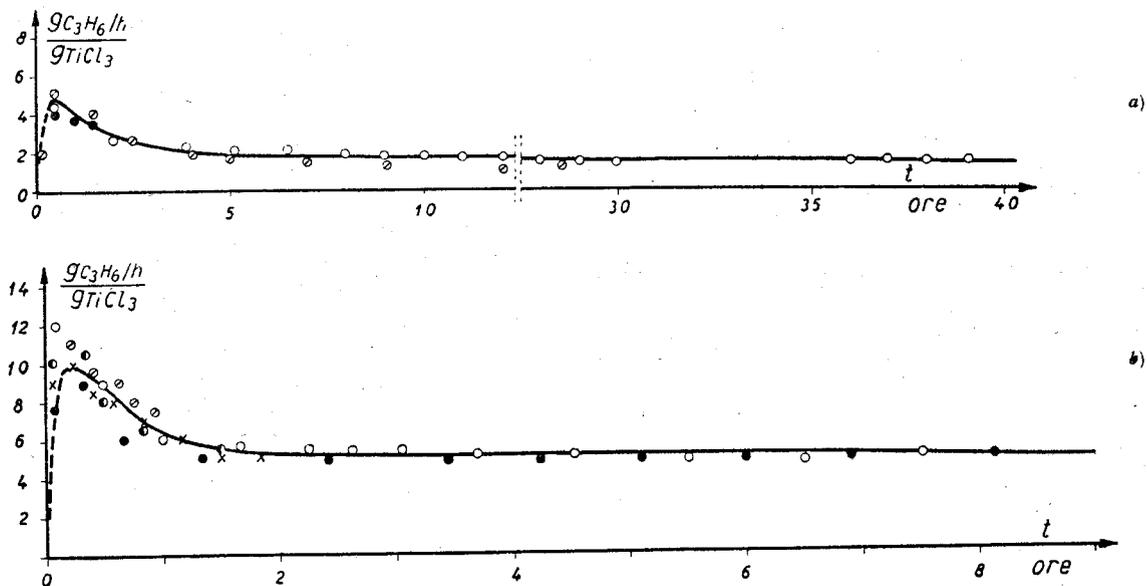


Fig. 14 - Curve cinetiche di polimerizzazione a pressione costante e a $31^\circ C$.

	TiCl ₃ (G _{Ti}) (g/l)	[Al(C ₂ H ₅) ₃] [C ₃ H ₆] (mol/l)	Al/Ti (mol)	[Al(C ₂ H ₅) ₃] / [C ₃ H ₆] (mol)	
○	0,75	$1,47 \cdot 10^{-2}$	3	0,026	a) $p_{C_3H_6} = 700$ mm Hg. $[C_3H_6] = 0,57$ mol/l.
⊙	1,50	$2,94 \cdot 10^{-2}$	3	0,052	
●	3,00	$5,88 \cdot 10^{-2}$	3	0,103	
⦿	0,91	$1,77 \cdot 10^{-2}$	3	0,015	b) $p_{C_3H_6} = 1450$ mm Hg. $[C_3H_6] = 1,18$ mol/l.
●	1,05	$2,06 \cdot 10^{-2}$	3	0,017	
○	1,50	$2,94 \cdot 10^{-2}$	3	0,025	
⊙	3,00	$2,94 \cdot 10^{-2}$	1,50	0,025	
×	3,02	$5,88 \cdot 10^{-2}$	3	0,050	

Prove condotte in 250 cm³ di n-eptano.

I saggi analitici effettuati sui catalizzatori così trattati hanno indicato, in ogni caso, una sensibile variazione del rapporto Ti/Cl del $TiCl_3$, passando quest'ultimo da 1 : 2,96 per il $TiCl_3$ non macinato a 1 : 2,70 ÷ 2,80 per i $TiCl_3$ macinati.

Un'altra differenza si è osservata nel comportamento del $TiCl_3$ sotto l'azione dell' $Al(C_2H_5)_3$. Mentre i catalizzatori non macinati non perdono praticamente il loro colore violaceo sotto l'azione, a temperatura ambiente, dell' $Al(C_2H_5)_3$ in soluzione idrocarburica diluita, i catalizzatori macinati tendono a diventare alquanto più scuri, fatto attribuibile probabilmente a riduzione parziale del titanio ad una valenza inferiore.

La diminuzione delle dimensioni medie delle particelle di $TiCl_3$ cristallino, per effetto della macina-

dai diversi trattamenti ai quali è stato sottoposto il $TiCl_3$ e che solo il $TiCl_3$ macinato e ripetutamente lavato presenta una stereospecificità leggermente superiore a quella del $TiCl_3$ non macinato, abbiamo condotto una serie sistematica di prove con un $TiCl_3$ trattato come indicato in I), che ha dato risultati ben riproducibili sotto ogni aspetto.

Risultati cinetici ottenuti.

Nelle figure 12, 13 e 14 sono riportati alcuni risultati cinetici ottenuti con un tricloruro di titanio (trattato come indicato in I) nel paragrafo precedente) rispettivamente a 70, 51 e 31 °C, a diverse pressioni parziali di propilene e impiegando quantità diverse di $TiCl_3$ e di $Al(C_2H_5)_3$.

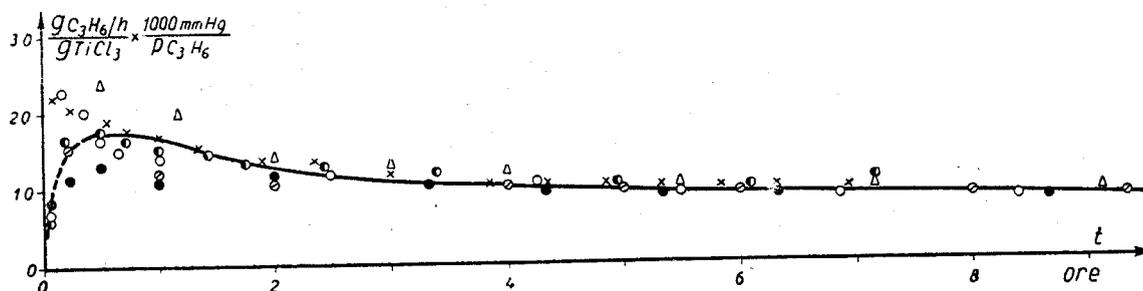


Fig. 15 - Curve cinetiche di polimerizzazione a pressione costante (le velocità sono state ridotte, con una relazione di proporzionalità, ad una pressione parziale di 1000 mm Hg di propilene) e a 70 °C.

	$TiCl_3$ (G_{Ti}) (g/l)	$[Al(C_2H_5)_3]$ (C_{Al}) (mol/l)	Al/Ti (mol)	$P_{C_3H_6}$ (mm Hg)
○	0,62	$1,18 \cdot 10^{-2}$	3	450
△	1,82	$1,77 \cdot 10^{-2}$	1,5	450
●	0,34	$2,22 \cdot 10^{-2}$	10	950
○	0,91	$1,77 \cdot 10^{-2}$	3	950
⊙	0,75	$1,47 \cdot 10^{-2}$	3	1450
×	0,91	$1,77 \cdot 10^{-2}$	3	1450

zione, è messa in evidenza dal confronto delle figure 8 e 10 ove sono riportate le fotografie al microscopio rispettivamente di un $TiCl_3$ non macinato e di uno macinato.

Alcuni risultati cinetici ottenuti con i diversi tipi di $TiCl_3$ così trattati sono riportati nella fig. 11.

Si può osservare che, pur presentandosi talvolta all'inizio della reazione fenomeni irripetibili, il periodo di assestamento a velocità crescente nel tempo è praticamente scomparso. E' importante osservare che il $TiCl_3$ macinato e successivamente essiccato ha dato luogo ad una velocità di reazione, in funzione del tempo, molto regolare. La scomparsa del massimo di velocità, che si presentava all'inizio della reazione, può essere attribuita alla disattivazione, durante l'essiccamento, delle particelle di $TiCl_3$ più suddivise e quindi più attive, per ricristallizzazione o per alterazione chimica.

Questi catalizzatori essiccati, pur presentando un comportamento cinetico più regolare, si conservano più difficilmente degli altri.

Dopo aver constatato che la composizione stereoisomerica dei polimeri ottenuti è poco influenzata

L'alluminio-trietile impiegato è stato preparato secondo ZIEGLER (4) ed aveva le seguenti caratteristiche:

$Al(C_2H_5)_3$: 94 ÷ 95%

$Al(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$: 5 ÷ 6%

$Al(C_2H_5)_2H$: assente.

Dopo i primi istanti della polimerizzazione, analogamente a quanto visto in precedenza, la velocità di reazione risulta di primo ordine rispetto alla quantità di tricloruro di titanio ed alla pressione parziale di propilene ed indipendente dai rapporti Al/Ti e $[Al(C_2H_5)_3]/[C_3H_6]$ e dalla concentrazione dell'alluminio-alchile.

Questi risultati sono messi in evidenza nella fig. 15 dove la velocità di reazione in funzione del tempo è espressa in grammi di propilene assorbito per ora e per grammo di $TiCl_3$, ed è ridotta, con una relazione di proporzionalità, a 1000 mm Hg di pressione parziale di propilene.

Il massimo, che la velocità di reazione presenta all'inizio della polimerizzazione, è certamente attribuibile, come abbiamo visto, alla presenza di cristalli frantumati o di imperfezioni reticolari createsi durante la macinazione, che scompaiono per processi di

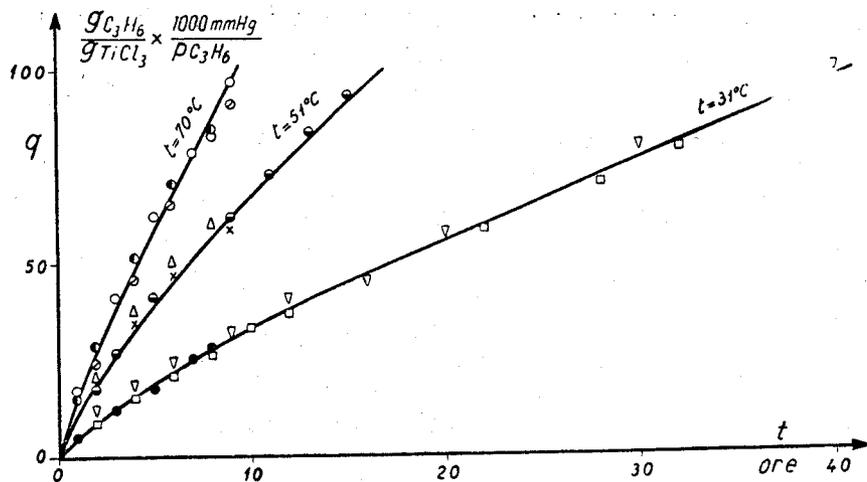


Fig. 16 - Quantità q di polimero formato in funzione del tempo.

	$TiCl_3$ (G_{Ti}) (g/l)	$[Al(C_2H_5)_3]$ (C_A) (mol/l)	Al/Ti (mol)	$P_{C_3H_6}$ (mm Hg)	$[C_3H_6]$ (mol/l)	t °C
▽	0,75	$1,47 \cdot 10^{-2}$	3	700	0,57	31
□	1,50	$3,00 \cdot 10^{-2}$	3	700	0,57	31
●	1,05	$2,06 \cdot 10^{-2}$	3	1450	1,18	31
⊖	0,30	$1,47 \cdot 10^{-2}$	7,5	1110	0,63	51
×	0,75	$1,47 \cdot 10^{-2}$	3	1110	0,63	51
△	1,13	$1,47 \cdot 10^{-2}$	3	1110	0,63	51
⊙	0,62	$1,18 \cdot 10^{-2}$	3	450	0,19	70
○	0,91	$1,77 \cdot 10^{-2}$	3	950	0,41	70
⊙	0,75	$1,47 \cdot 10^{-2}$	3	1450	0,62	70

ricristallizzazione del substrato cristallino, per occlusione da parte del polimero o per avvelenamento durante la reazione. Questi fenomeni giustificano una certa diversità nel comportamento cinetico dei due tipi di $TiCl_3$ esaminati: mentre i catalizzatori non macinati presentavano una velocità di reazione in funzione del tempo che si manteneva praticamente costante, i catalizzatori macinati danno spesso luogo a velocità che presentano, in funzione del tempo, un piccolo gradiente negativo, il cui valore sembra dipendere dalla quantità di polimero prodotto e dalla temperatura.

Per queste ragioni, si è preferito calcolare l'energia di attivazione presentata da questi catalizzatori, misurando i tempi necessari a produrre, alle diverse temperature, le stesse quantità di polimero.

Dalla fig. 16, dedotta per integrazione dalle precedenti, abbiamo quindi riportato in funzione di $1/T$, il logaritmo del tempo impiegato per produrre una certa quantità di polimero, a parità di pressione parziale di olefina e di quantità di $TiCl_3$ (fig. 17). Risulta $E = 7500 \pm 500$ cal/mol. Tenuto conto del calore di soluzione del propilene in n-eptano (4000 cal/mol), l'energia di attivazione apparente, calcolata ad uguale concentrazione di propilene in fase liquida, è:

$$E = 11.500 \pm 500 \text{ cal/mol.}$$

Questo valore è inferiore di 2.500 cal/mol a quello determinato in precedenza con tricloruro di titanio non macinato.

Conclusioni.

Lo studio cinetico della polimerizzazione stereospecifica del propilene a polimero isotattico, in presenza di catalizzatori ottenuti da alluminio-trietile e tricloruro di titanio cristallino in n-eptano, ha consentito di calcolare un'energia apparente di attivazione del processo complessivo, che è risultata uguale a 14.000 cal/mol con $TiCl_3$ microcristallino ed a 11.500 ± 500 cal/mol con lo stesso $TiCl_3$ microcristallino macinato.

Tale differenza nei valori trovati è probabilmente attribuibile al fatto che il numero dei centri attivi cineticamente presenti nel caso del $TiCl_3$ macinato, varia leggermente durante la polimerizzazione e con velocità diverse alle diverse temperature. Il valore trovato dell'energia di attivazione corrisponde a valori riscontrati in alcune polimerizzazioni ioniche (5) ed è inferiore alla maggior parte delle reazioni di polimerizzazione attivate da radicali liberi (6).

I risultati ottenuti hanno consentito di chiarire la natura del periodo di assestamento presentato dal $TiCl_3$ non macinato. Si è potuto osservare in particolare che la velocità di reazione presenta un valore diverso da zero sin dall'inizio della polimerizzazione, il che fa escludere, almeno per un certo numero di centri iniziatori di catena, la esistenza di una fase iniziale di attivazione sufficientemente lenta da poter essere rivelata cineticamente.

Il periodo di assestamento presentato dal $TiCl_3$ non macinato è da attribuirsi ad un aumento, durante i primi istanti della reazione, della superficie cineticamente attiva del $TiCl_3$.

I trattamenti fisici e meccanici effettuati sul $TiCl_3$ non hanno alterato sensibilmente la sua attività, se ci si riferisce alle condizioni di regime, e hanno dato luogo a leggeri miglioramenti di stereospecificità. In

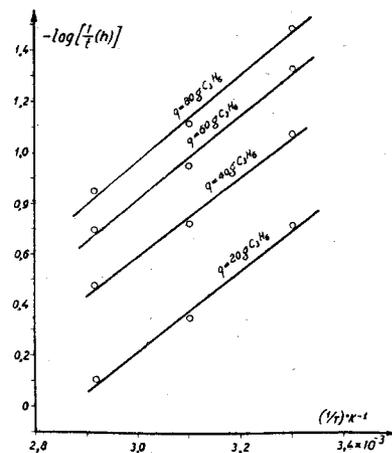


Fig. 17 - Logaritmo dell'inverso del tempo (in ore) necessario per produrre una quantità q di polimero, in funzione dell'inverso della temperatura assoluta.

$$(G_{Ti} = 1 \text{ g/l; } P_{C_3H_6} = 1000 \text{ mm Hg})$$

ogni caso è stato confermato, alle diverse temperature e per altri campi di variabilità indagati, quanto già era stato osservato nella nota precedente per la temperatura di 70°C, e, precisamente, che la reazione è catalitica rispetto al $TiCl_3$, e che la velocità di reazione dopo un breve periodo iniziale è:

- proporzionale alla quantità di tricloruro di titanio;
- proporzionale alla pressione parziale del propilene;
- indipendente dalla concentrazione dell'alluminio-alchile;
- indipendente dal rapporto Al/Ti ;
- indipendente dal rapporto $[Al(C_2H_5)_3]/[C_3H_6]$.

Nel caso dell'impiego di un $TiCl_3$ non macinato, per il quale la velocità di reazione in condizioni di regime si mantiene costante per lungo tempo, quest'ultima può essere rappresentata con la relazione:

$$v = A \cdot e^{-E/RT} \cdot G_{Ti} \cdot p_{C_3H_6}$$

ove, con il $TiCl_3$ da noi usato, esprimendo $p_{C_3H_6}$ in atm, G_{Ti} in g di $TiCl_3$, e v in g di C_3H_6/h , risulta $E = 10.000$ cal/mol e $A = 10^{7.2}$.

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

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *La Chimica e L'Industria* (Nota I), questo fascicolo pag. 993.
- (2) N. BAENZIGER e R. E. RUNDLE, *Acta Crystallogr.* 1, 274 (1948).
- (3) W. KLEMM e E. KROSE, *Z. anorg. Chem.* 253, 218 (1947).
- (4) K. ZIEGLER, *Liebigs Ann.* 589, 113 (1954).
- (5) D. C. PEPPER, *Quarterly Reviews* vol. III, 88 (1954).
- (6) P. FLORY: «Principles of Polymer Chemistry», Cornell University Press. Ithaca, New York, 1953.

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI: Cinétique de la polymérisation du propylène avec des catalyseurs hétérogènes à stéréospécificité élevée - Note II. Nature de la période d'arrangement.

En faisant suite aux recherches rapportées dans une première Note, sur la cinétique des polymérisations stéréospécifiques, on rapporte maintenant les résultats obtenus à quelques températures (30-70°C) dans la polymérisation du propylène, à polymère isotactique, en présence de trichlorure de titane cristallin (modification violette) et d'aluminium triéthyle.

L'énergie d'activation du processus cinétique complessif est égale à 14.000 cal/mol et elle est apparemment réduite à 11.500 cal/mol si l'on soumet à moulage le $TiCl_3$.

On discute la nature de la période à vitesse de polymérisation croissante (qui a été définie période d'arrangement) qui s'observe au début de la réaction, lorsqu'on emploie un trichlorure de titane ayant des cristaux de quelques microns.

Une réduction des dimensions des cristaux du $TiCl_3$, par moulage, n'altère pas sensiblement la valeur de la vitesse de polymérisation en conditions de régime, par rapport au $TiCl_3$ non moulu, mais elle modifie substantiellement l'activité catalytique durant la période initiale d'arrangement. La durée de la période à vitesse croissante est notablement réduite et en un temps très bref l'activité catalytique rejoint un maximum, plus ou moins accentué, pour se reporter ensuite sur la valeur de régime, pratiquement constante dans le temps.

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI: Kinetics of Propylene Polymerization with Highly Stereospecific Heterogeneous Catalysts. II. Nature of the Period of Increasing Polymerization Rate.

Following the research reported in the precedent paper, on the kinetics of stereospecific polymerizations, results are here reported of propylene polymerization to isotactic polymers at different temperatures (30-70°C) in the presence of crystalline titanium trichloride (violet modification) and of triethylaluminium.

Activation energy of the overall kinetic process is 14.000 cal/mol; in the presence of ground $TiCl_3$ the activation energy apparently decreases to 11.500 cal/mol.

The nature of the period of increasing polymerization rate (defined as « the settling period ») which is noticed at the start of the reaction, when operating with $TiCl_3$ crystals of some microns, is discussed.

A reduction of size of $TiCl_3$ crystals by grinding does not alter noticeably the value of polymerization rate in conditions of advanced reaction, but alter substantially the catalytic activity in the initial « settling period ». The length of the period of increasing polymerization rate is sharply reduced, and the catalytic activity rapidly reaches a maximum, more or less sharp, to the value of advanced reaction, practically constant with time.

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI: Kinetik der Polymerisation des Propylens mit stark stereospezifischen heterogenen Katalysatoren. II. Mitteilung: Natur der Einpassungsperiode.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen, über die in der I. Mitteilung berichtet wurde und die die Kinetik der stereospezifischen Polymerisationen behandelt, wird hier über die Ergebnisse berichtet die bei einigen Temperaturen bei der Polymerisation des Propylens zu isotaktischen Polymeren in Gegenwart von kristallinem Titantrichlorid (violette Modifikation) und Triäthylaluminium erhalten wurden.

Die Aktivierungsenergie des insgesamt kinetischen Vorgangs hat sich als 14.000 cal/mol erwiesen, mit anscheinender Erniedrigung auf 11.500 cal/mol bei Anwendung von gepulvertem $TiCl_3$.

Es wird die Natur der Periode bei zunehmender Polymerisationsgeschwindigkeit besprochen (die als Einpassungsperiode bezeichnet wird), die bei Beginn der Reaktion vorliegt, wenn ein Trichlorid mit Kristallen in der Grösse einiger Mikron angewandt wird.

Eine Abnahme der Abmessungen der $TiCl_3$ -Kristalle durch Vermahlung bewirkt keine wesentliche Aenderung des Wertes der Polymerisationsgeschwindigkeit unter normalen Reaktionsbedingungen im Vergleich zu nicht vermahlenden $TiCl_3$, ändert hingegen wesentlich die katalytische Aktivität in der anfänglichen Einpassungsperiode. Die Länge der Periode bei zunehmender Geschwindigkeit wird stark verkürzt und nach kurzer Zeit erreicht die katalytische Aktivität einen mehr oder weniger ausgesprochenen Maximalwert, um sich dann auf den praktisch zeitkonstanten Wert der normalen Reaktion einzustellen.