

7/204
219
G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI E P. LONGI

Polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine

Nota IV. Polimerizzazione del propilene con cloruri
di titanio e alluminio trialchili diversi

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, VOL. 88

ROMA 1958

20. Giulio NATTA, Piero PINO, Giorgio MAZZANTI e Paolo LONGI. — Polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine. - Nota IV. Polimerizzazione del propilene con cloruri di titanio e alluminio trialchili diversi.

Riassunto. — Viene studiata la polimerizzazione del propilene con catalizzatori preparati da cloruri di titanio tri- e tetravalente ed alluminio trialchili, esaminando in particolare le variazioni che si riscontrano nella velocità di polimerizzazione e nella composizione stereoisomerica dei polimeri ottenuti con il variare dei gruppi alchilici legati inizialmente all'alluminio.

La stereospecificità della reazione diminuisce con l'aumentare del numero di atomi di carbonio degli alchili dell'alluminio nel passare dall'alluminio trietile all'alluminio triottile. Questo fenomeno è particolarmente rilevante nel caso di catalizzatori ottenuti da $TiCl_3$.

Per catalizzatori preparati da $TiCl_4$ si è trovata inoltre un'influenza del rapporto tra le moli di alluminio trialchile e le moli di $TiCl_4$ impiegate nella preparazione del catalizzatore, sulla velocità della polimerizzazione e sulla stereospecificità. Per tutti i trialchili di alluminio sperimentati la massima velocità è stata riscontrata per rapporti $AlR_3/TiCl_4 = 2$. A questo valore corrisponde un minimo della stereospecificità e della viscosità intrinseca del polimero isotattico ottenuto.

Con tutti gli alluminio trialchili da noi sperimentati la maggiore stereospecificità della polimerizzazione si osserva qualora si impieghi nella preparazione del catalizzatore, come alogenuro di titanio, il $TiCl_3$ ed in particolare la sua modificazione violetta cristallina.

Come è già stato esposto in nostri precedenti lavori ⁽¹⁾ nella polimerizzazione anionica del propilene, con i sistemi catalitici da noi indagati, si ottengono in generale miscele di macromolecole lineari a concatenamento testa coda di differente composizione stereoisomerica. Sono state infatti da noi isolate delle frazioni amorphe non cristallizzabili, delle frazioni che presentano elevata cristallinità e punto di fusione 175° C, e

(1) G. NATTA, Atti Accad. Lincei, 4, 61 (1955); G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI e G. MORAGLIO, J. Am. Chem. Soc., 77, 1708 (1955); G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, Chimica Industria, 37, 927 (1955); G. NATTA, P. PINO e G. MAZZANTI, questa Gazzetta, 87, 528 (1957).

delle frazioni aventi bassa cristallinità e temperature di fusione inferiori, in generale comprese tra 100 e 170° C (2).

La percentuale delle diverse frazioni presenti varia al variare di fattori sia fisici che chimici connessi con la polimerizzazione.

Si era già riferito in nostri lavori sulla polimerizzazione del propilene con catalizzatori ottenuti da alogenuri di titanio e composti alluminio alchilici. In particolare era stata descritta l'influenza della natura chimica del composto di metallo di transizione impiegato nella preparazione del catalizzatore (3). Inoltre, per catalizzatori preparati da tetracloruro di titanio, era stata studiata l'influenza della natura del gruppo alchilico legato all'alluminio (4) e del rapporto tra le moli di alluminio trietile e tetracloruro di titanio impiegate nella preparazione del catalizzatore (5).

Nella presente comunicazione viene descritta la polimerizzazione del propilene impiegando catalizzatori ottenuti da alluminio trialchili e triclorigo di titanio. E' in particolare descritta l'influenza di vari alchili di alluminio sulla velocità di polimerizzazione, sulla stereospecificità della reazione e sul grado di polimerizzazione del polimero ottenuto. I risultati ottenuti vengono poi confrontati con quelli ottenuti con catalizzatori preparati da $TiCl_4$ ed alluminio alchili.

I. - POLIMERIZZAZIONE DEL PROPILENE CON CATALIZZATORI OTTENUTI DA $TiCl_4$ ED ALLUMINIO TRIALCHILI

Le prove di polimerizzazione del propilene con catalizzatori ottenuti da $TiCl_4$ ed alluminio trialchili sono state effettuate alla temperatura di 70° C e con pressioni costanti di propilene di 5 ata. In questo lavoro non è stata presa in esame l'influenza del rapporto molare $AlR_3/TiCl_4$, in quanto, da precedenti ricerche era stato visto che, almeno per valori compresi tra 1 e 10, non si nota una influenza sensibile di tale rapporto sulla velocità di polimerizzazione e sulle proprietà dei polimeri ottenuti (6). Nelle prove qui riportate è stato sempre mantenuto un rapporto $AlR_3/TiCl_4 = 3$.

a) *Velocità di polimerizzazione.* — Le velocità relative di polimerizzazione sono state valutate in base al peso di propilene assorbito in 4 ore e mezzo. Il triclorigo di titanio impiegato era stato previamente

(2) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI e G. MORAGLIO, *Chimica Industria*, 39, 275 (1957).

(3) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI e P. LONGI, questa Gazzetta, 87, 570 (1957).

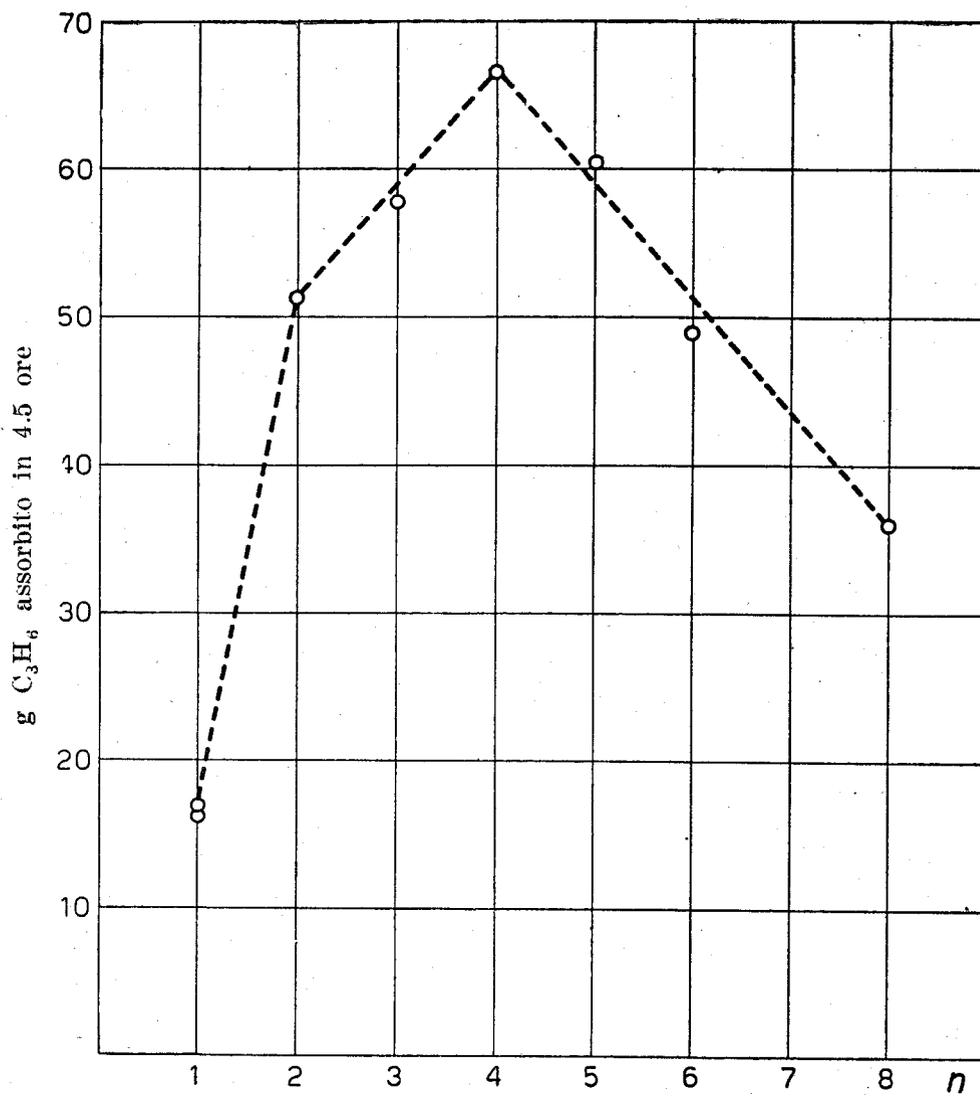
(4) G. MAZZANTI e P. LONGI, *Rend. Sc. Ist. Lombardo Scienze e Lettere*, 91, 743 (1957).

(5) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI e P. LONGI, questa Gazzetta, 87, 549 (1957).

(6) G. NATTA, I. PASQUON e E. GIACHETTI, *Z. Angew. Chem.*, 69, 213 (1957).

macinato, in modo che la velocità di polimerizzazione raggiungesse in breve tempo un valore di regime.

In fig. 1 è riportata la variazione della velocità di polimerizzazione in funzione del numero degli atomi di carbonio nei n-alchili del com-



n = numero atomi di carbonio nell'alchile dell'alluminio trialkile

FIG. 1. - Confronto tra le velocità di polimerizzazione, valutate in base ai grammi di polipropilene ottenuto nelle prime 4 ore e mezzo, impiegando catalizzatori preparati da 0,0095 moli di alluminio trialkili e 0,00317 moli di TiCl_3 . Solvente: 150 cm^3 di eptano. Temperatura di polimerizzazione: 70°C; pressione: 5 ata.

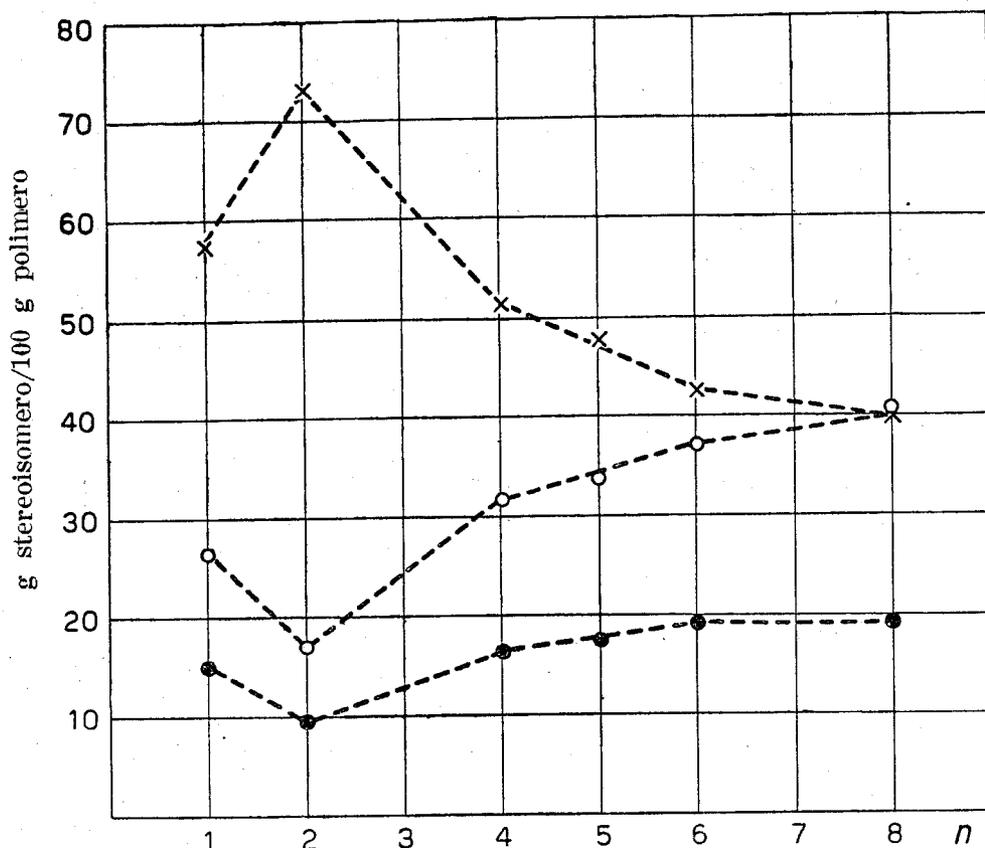
posto metallorganico di alluminio. Come risulta dalla fig. 1 la velocità di polimerizzazione aumenta dall'alluminio trimetile all'alluminio tributile, per poi decrescere regolarmente per alchili superiori.

b) *Stereospecificità e grado di polimerizzazione.* — I polipropileni ottenuti nelle condizioni descritte nel paragrafo precedente, sono stati da

noi frazionati per estrazione con solventi, alla loro temperatura di ebollizione, per stabilirne la composizione stereoisomerica.

Come descritto in precedenti lavori (2) è stata effettuata l'estrazione impiegando successivamente acetone, etere e n-eptano.

In fig. 2 è riportata la variazione del tenore di polimeri isotattici (considerando come tali il residuo all'estrazione con n-eptano, di poli-



n = numero atomi di carbonio nell'alchile dell'alluminio trialchile

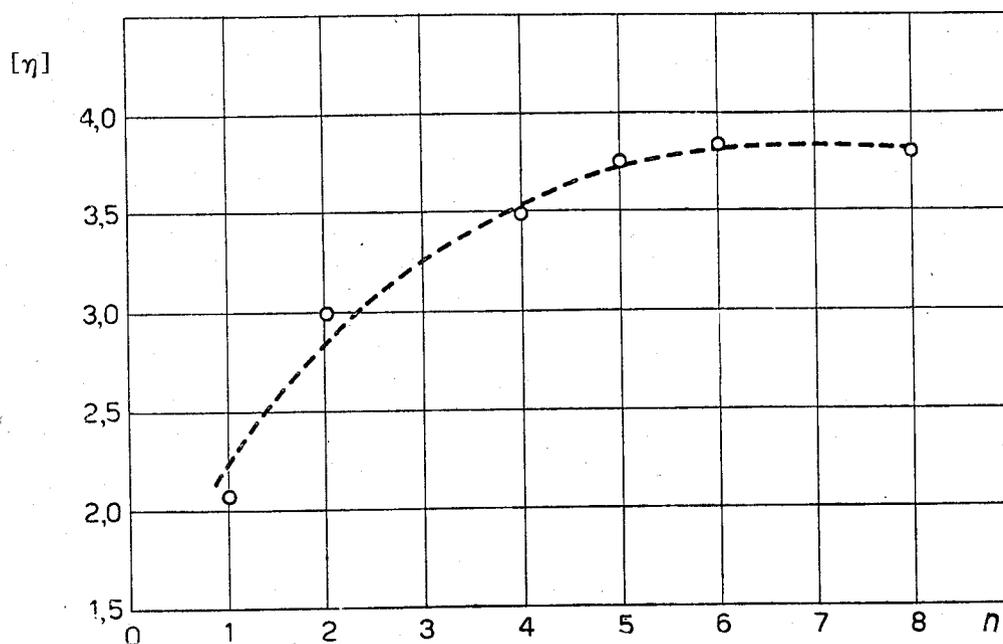
Fig. 2. - Composizione stereoisomerica dei polipropileni ottenuti impiegando come catalizzatori alluminio trialchili e $TiCl_3$ a $70^\circ C$ e alla pressione costante di 5 ata.

meri a stereoblocchi (frazioni estraibili con n-eptano) e di polimeri lineari amorfi, non cristallizzabili (somma delle frazioni estraibili con acetone e con etere) con il variare del numero di atomi di carbonio degli alchili nel composto AlR_3 .

Come risulta dalla fig. 2 la stereospecificità del processo è massima quando si impieghi alluminio trietile, e decresce gradualmente impiegando alluminio trialchili superiori. Sia il tenore di polimeri amorfi, non cristallizzabili, sia quello dei polimeri a stereoblocchi, variano con il tipo di alluminio alchile impiegato, in senso opposto a quello trovato per i polimeri isotattici.

Le viscosità intrinseche dei polipropileni isotattici, ottenuti con $TiCl_3$ ed alluminio alchili presentano valori crescenti a parità di altre condi-

zioni, nel passare dall'alluminio trimetile sino all'alluminio triesile, come risulta dalla fig. 3.



n = numero atomi di carbonio nell'alchile dell'alluminio trialchile

FIG. 3. - Viscosità intrinseca dei residui all'estrazione eptanica di polipropilene ottenuti impiegando catalizzatori preparati da alluminio trialchili e TiCl_3 a 70°C e 5 ata.

II. - POLIMERIZZAZIONE DEL PROPILENE CON CATALIZZATORI OTTENUTI DA TiCl_4 E ALLUMINIO TRIALCHILI

Vengono ora brevemente riportati i risultati ottenuti nello studio della polimerizzazione del propilene con catalizzatori preparati da TiCl_4 ed alluminio trialchili diversi (⁴).

a) *Velocità di polimerizzazione.* — In prove effettuate alla temperatura di 60°C e con pressione costante di propilene di 5 ata, la velocità di polimerizzazione diminuisce con il tempo in modo analogo a quello già riscontrato per i catalizzatori ottenuti da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ e TiCl_4 .

Il confronto dell'attività dei catalizzatori ottenuti da vari alchili di alluminio e con differenti rapporti $\text{AlR}_3/\text{TiCl}_4$ è stato effettuato in base al peso di propilene assorbito nei primi trenta minuti di reazione in prove effettuate in condizioni tra loro confrontabili.

I risultati ottenuti sono riportati in fig. 4, dalla quale risulta che la velocità di polimerizzazione varia notevolmente con il variare del rapporto molare $\text{AlR}_3/\text{TiCl}_4$, presentando un massimo in corrispondenza del valore 2 qualunque sia il tipo di alluminio alchile impiegato. Confrontando i valori della velocità di polimerizzazione corrispondenti al rapporto

$AlR_3/TiCl_4 = 2$, si può rilevare che la velocità decresce notevolmente nel passare da alluminio trimetile ad alluminio trietile, si mantiene praticamente costante per alchili compresi tra l'etile e l'esile ed aumenta impiegando alluminio triottile.

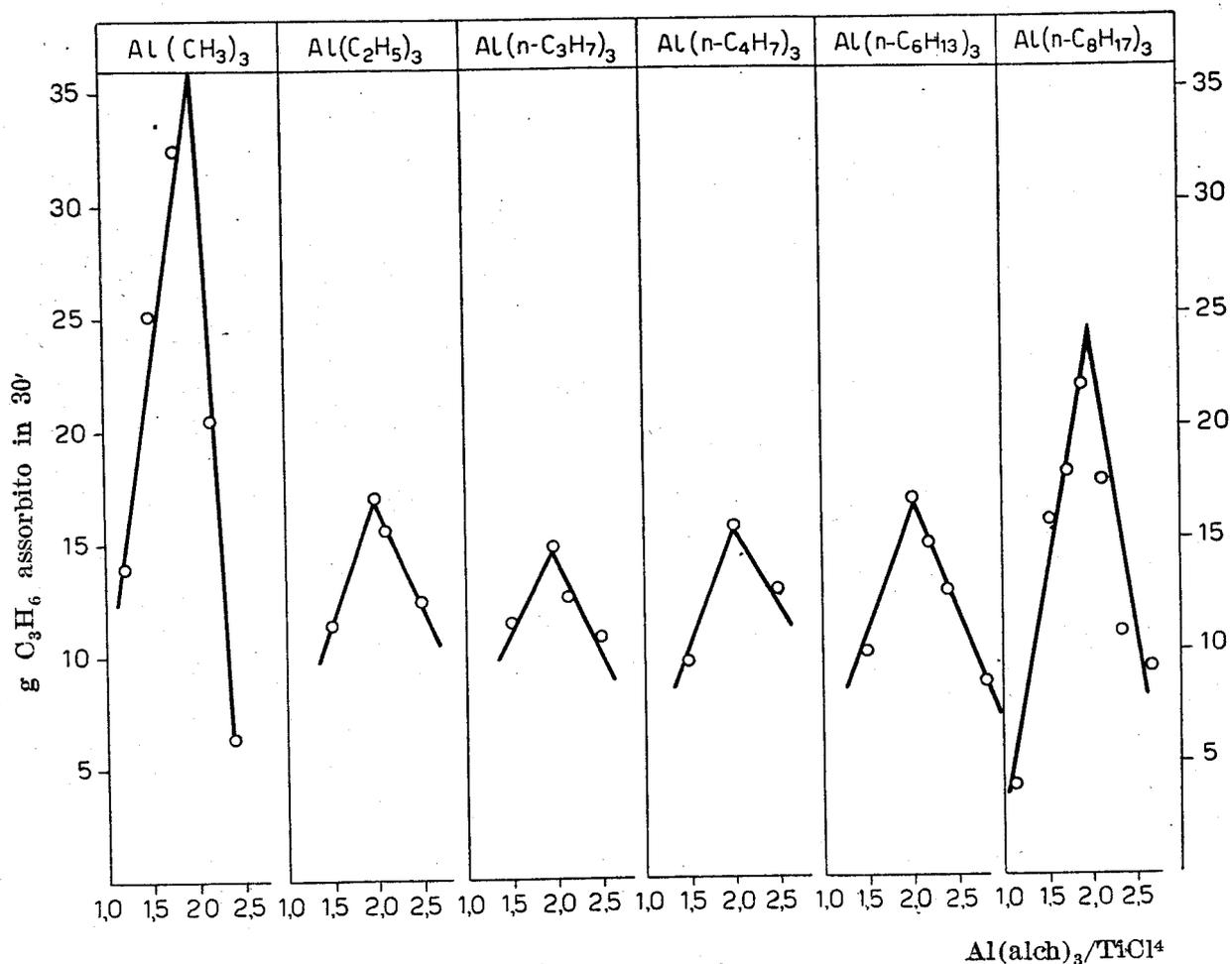


FIG. 4. - Velocità di polimerizzazione del propilene valutata in base ai grammi di polipropilene ottenuto nei primi 30 minuti a 60°C e a pressione costante di 5 ata, impiegando catalizzatori preparati da alluminio trialchili e 0,0045 moli di $TiCl_4$.

b) *Stereospecificità e grado di polimerizzazione.* — In fig. 5 è riportato il contenuto di polimeri isotattici nel polipropilene grezzo ottenuto con diversi alluminio trialchili in funzione del rapporto $AlR_3/TiCl_4$.

Come risulta dalla fig. 5, la stereospecificità della polimerizzazione varia sensibilmente con il rapporto $AlR_3/TiCl_4$ impiegato, presentando un valore minimo per valori compresi tra 1,5 e 2, corrispondenti, come si è visto nel paragrafo precedente, ai catalizzatori più attivi.

Confrontando poi la percentuale di polimeri isotattici presenti nei polipropileni preparati con catalizzatori per i quali il rapporto $AlR_3/TiCl_4$

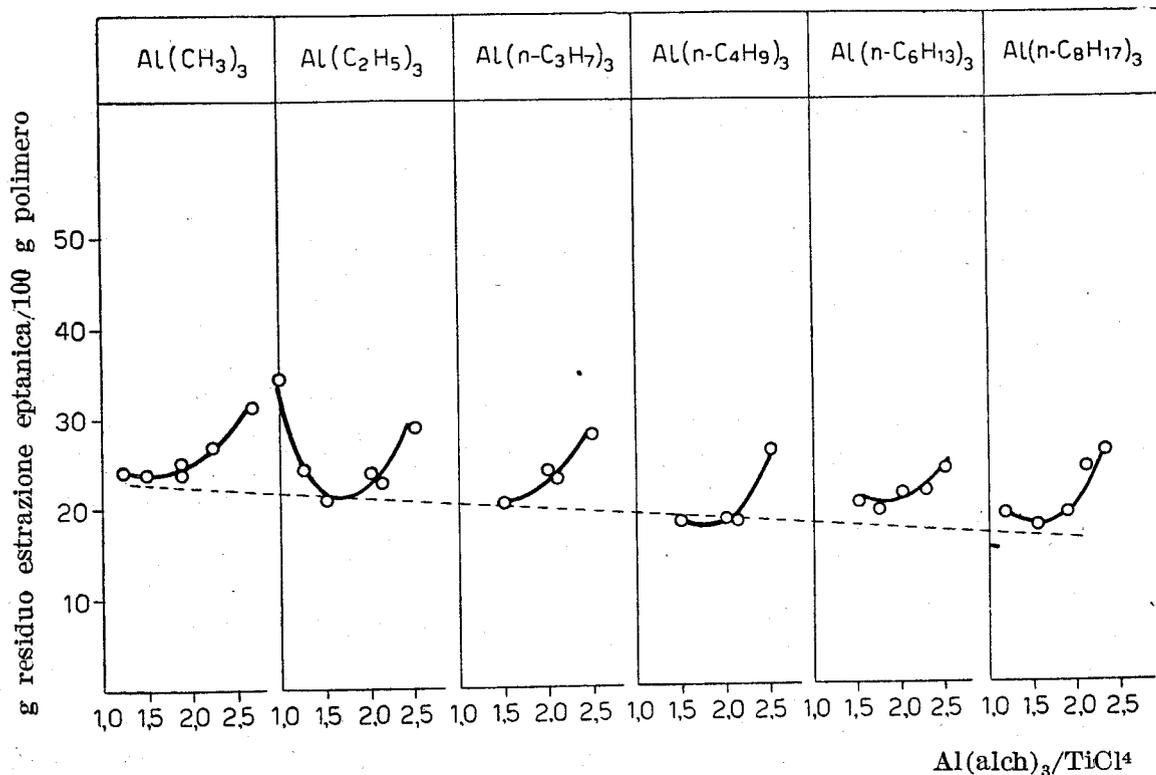


FIG. 5. - Contenuto in polimeri isotattici di polipropileni ottenuti a pressione costante di 5 ata, impiegando catalizzatori preparati da alluminio trialchili e $TiCl_4$ a $60^\circ C$.

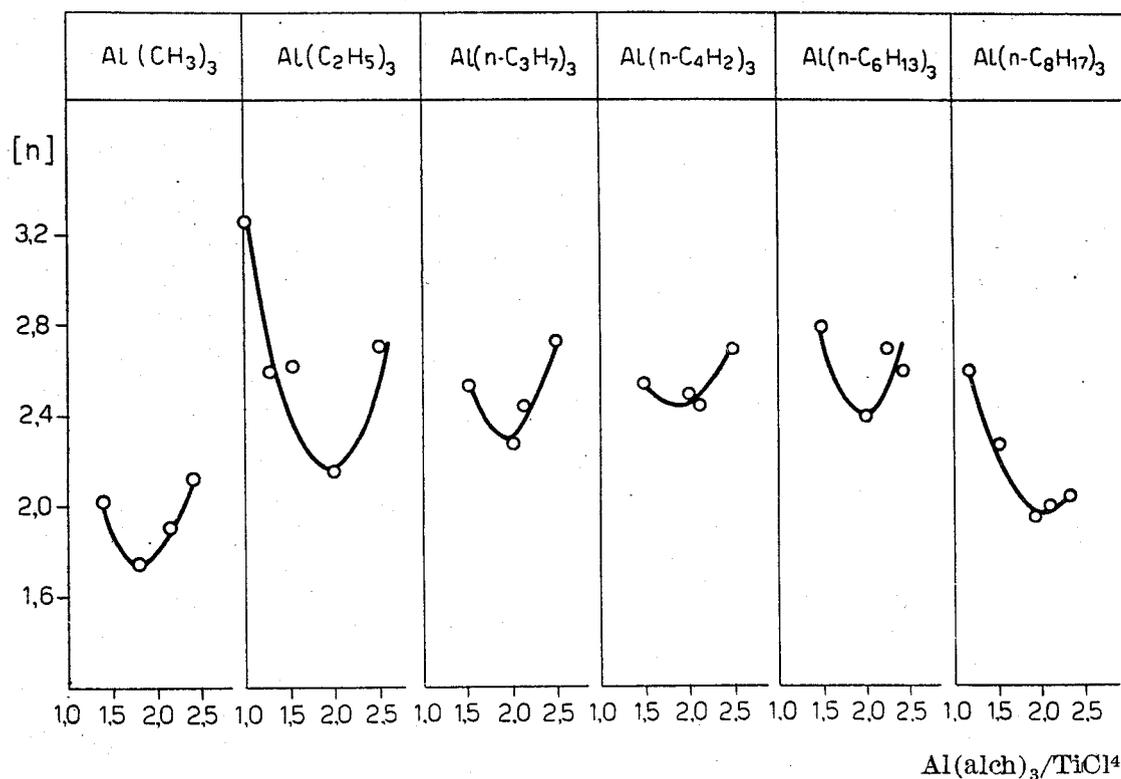


FIG. 6 - Viscosità intrinseca dei residui all'estrazione eptanica di polipropileni ottenuti a pressione costante di 5 ata, impiegando catalizzatori preparati da alluminio trialchili e $TiCl_4$ a $60^\circ C$.

è uguale a 2, si può rilevare che la stereospecificità della polimerizzazione diminuisce regolarmente, se pur in modo non molto marcato, con il crescere del numero di atomi di carbonio degli alchili presenti nel composto metallorganico di alluminio.

Analoghe variazioni si sono riscontrate nella viscosità intrinseca dei polipropileni isotattici ottenuti.

Come risulta dalla fig. 6, la viscosità intrinseca varia con il variare del rapporto $\text{AlR}_3/\text{TiCl}_4$ e presenta un minimo per valori del rapporto $\text{AlR}_3/\text{TiCl}_4$ intorno a 2.

Confrontando le viscosità intrinseche corrispondenti a questo valore del rapporto, si può notare che il grado di polimerizzazione, in funzione dei vari alluminio alchili impiegati nella preparazione del catalizzatore, varia in senso opposto alla velocità di polimerizzazione.

CONCLUSIONI

La velocità di polimerizzazione del propilene e la composizione stereoisomerica dei polimeri ottenuti con catalizzatori preparati da cloruri di titanio e composti alluminio alchilici, risultano sensibilmente influenzate, oltre che dalla struttura del composto di titanio, anche dalla natura del composto alluminio trialchilico impiegato.

a) I catalizzatori preparati da TiCl_3 cristallino (modificazione violetta) sono quelli più stereospecifici; con essi si osserva che:

1) la stereospecificità dipende dalla lunghezza del gruppo alchilico legato al composto alluminio organico. Il massimo tenore di polimero isotattico si osserva con alluminio trietile, tenori inferiori si hanno con l'alluminio trimetile e via via gradualmente decrescenti con il crescere della lunghezza della catena alchilica normale dall'etile all'ottile.

2) La velocità globale di polimerizzazione presenta un massimo per l'alluminio tributile.

3) I pesi molecolari dei polimeri isotattici aumentano gradualmente passando dall'alluminio trietile all'alluminio triesile.

b) I catalizzatori preparati da TiCl_4 sono molto meno stereospecifici dei precedenti; con essi si osserva che:

1) La stereospecificità varia regolarmente con l'aumentare della lunghezza dell'alchile, nel senso che alchili più lunghi riducono la formazione di polimeri isotattici.

2) La velocità globale di polimerizzazione è massima per l'alluminio trimetile e si mantiene praticamente costante dal trietile al triesile, pur denotando una tendenza ad aumentare dal tripropile al triottille.

3) Il peso molecolare del polimero isotattico varia in senso opposto alla velocità di polimerizzazione e risulta praticamente lo stesso con gli

alchili dall'etile all'esile, mentre presenta valori minori per il trimetile ed il triottile.

La massima stereospecificità, qualora si impieghino alluminio trialchili, è stata osservata con $TiCl_3$ violetto ed alluminio trietile.

PARTE SPERIMENTALE

1) PRODOTTI E REATTIVI IMPIEGATI

Il triclورو di titanio, il propilene e il n-eptano impiegati nella polimerizzazione sono stati preparati e purificati come è già stato descritto in precedenti lavori (5).

L'alluminio trimetile è stato preparato secondo il metodo di A. V. Grosse e J. M. Mavity (7). L'alluminio trietile è stato preparato per reazione di scambio tra alluminio triisobutile ed etilene, in presenza di nichel acetilacetato, secondo quanto proposto da K. Ziegler (8). L'alluminio tri-n-propile e tutti gli altri alluminio n-alchili superiori sono stati preparati da litio alluminio idruro e olefina secondo il procedimento impiegato da K. Ziegler (9) e successivamente perfezionato da C. R. Fulton (10).

Tutti gli alluminio trialchili così ottenuti risultavano esenti da alogenuri e da idruri, contenendo come unica impurezza dell'alluminio dialchil monoalcolato in quantità molare non superiore al 4-5%. Il titolo in alluminio trialchile puro veniva determinato per via potenziometrica (11).

2) PROVE DI POLIMERIZZAZIONE

a) *Polimerizzazione del propilene impiegando come catalizzatore alluminio trialchili e $TiCl_3$.* — A titolo di esempio riportiamo la descrizione di una prova di polimerizzazione del propilene con alluminio triottile e triclورو di titanio, in rapporto molare di 3, alla temperatura di 70° C e pressione costante di 5 ata. L'apparecchiatura ed il procedimento impiegato sono analoghi a quelli descritti in nostri precedenti lavori (5). In questo caso, nell'autoclave di polimerizzazione vengono introdotti g 0,49 di triclورو di titanio in una soluzione di g 3,7 di alluminio tri-n-ottile al 94%, in 150 cm³ di n-eptano. Dopo 2 minuti si invia nell'autoclave il propilene ed ha così inizio la polimerizzazione.

(7) J. Org. Chem., 5, 106 (1940).

(8) Z. Angew. Chem., 67, 424 (1955).

(9) Ann., 589, 91 (1954).

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

(11) E. BONITZ, Ber., 88, 742 (1955); M. FARINA, in corso di pubblicazione su Ann. Chimica, 48 (1958).

Dopo 4 ore e mezzo si sospende, nel solito modo, la polimerizzazione e si procede allo scarico, isolamento e depurazione del prodotto di reazione. Si ottengono così g 35,4 di prodotto solido e g 0,6 di prodotti oleosi a basso peso molecolare, mentre in base alla diminuzione di pressione nel serbatoio si potevano prevedere complessivamente g 35,7 di polimero.

b) *Polimerizzazione del propilene con catalizzatori preparati da $TiCl_4$ e alluminio trialchili.* — La descrizione dettagliata del modo di effettuare le prove di polimerizzazione con catalizzatori preparati da $TiCl_4$ è riportata in un nostro precedente lavoro (4).

3) DETERMINAZIONE DELLA COMPOSIZIONE STEREOISOMERICA E DELLA VISCOSITÀ INTRINSECA DEI POLIPROPILENI OTTENUTI

La determinazione della percentuale dei polimeri stereoisomeri, presenti nei prodotti ottenuti, è stata effettuata mediante estrazione con solventi bollenti in estrattore di tipo Kumagawa impiegando nell'ordine acetone, etere e n-eptano. Queste estrazioni sono state condotte secondo le modalità già esposte in precedenti lavori (1).

E' stata assunta come percentuale di polimeri isotattici, di polimeri a stereoblocchi e di polimeri lineari amorfi, rispettivamente le quantità di prodotto non estraibile con n-eptano bollente, di prodotto insolubile in etere ma estraibile con n-eptano bollente e di quello estraibile con etere riferiti a 100 g di polimero (2).

Le viscosità intrinseche sono state determinate in soluzione di tetralina a 135°, impiegando viscosimetri di tipo Desreux-Bischoff.

Milano. — Istituto di Chimica industriale del Politecnico - 23 dicembre 1957.
