

328

327

G. NATTA, L. PORRI, A. MAZZEI, D. MORERO

Polimerizzazioni stereospecifiche di diolefine coniugate

Nota III - Polimerizzazione del butadiene con il sistema $Al(C_2H_5)_3-TiCl_4$

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO XLI - MAGGIO 1959 - Pag. 398

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

G. NATTA, L. PORRI, A. MAZZEI, D. MORERO

Polimerizzazioni stereospecifiche di diolefine coniugate

Nota III - Polimerizzazione del butadiene con il sistema $Al(C_2H_5)_3-TiCl_4$

Viene riferito sull'impiego dei catalizzatori ottenuti per reazione tra $Al(C_2H_5)_3$ e $TiCl_4$ nella polimerizzazione del butadiene. I prodotti greggi di polimerizzazione hanno struttura diversa a seconda del rapporto Al/Ti. A bassi rapporti ($< \sim 0,5$) si ottengono polimeri a struttura prevalentemente 1,4 trans, parzialmente reticolati, dovuti ad un meccanismo di polimerizzazione di tipo cationico; a rapporto 1-1,3 polimeri amorfi, costituiti prevalentemente da macromolecole a struttura mista 1,4 cis - 1,4 trans; a rapporto ~ 2 miscele meccaniche di polimeri 1,4 trans cristallini e di polimeri prevalentemente 1,4 cis amorfi. Per frazionamento di questi ultimi mediante cristallizzazioni a bassa temperatura da soluzioni in etere etilico sono state isolate frazioni a titolo elevato in unità 1,4 cis, aventi punto di fusione $-1^\circ C$ circa e aventi la proprietà di cristallizzare sotto stiro a temperatura ambiente. La struttura stereoisomerica di tali frazioni viene confrontata con quella dei polibutadieni 1,4 cis ottenuti con il sistema AlR_3-TiI_4 .

Introduzione.

Mentre esiste una vasta letteratura sulla polimerizzazione dell'isoprene mediante catalizzatori preparati per reazione tra metalli alchili e $TiCl_4$, relativamente poco è stato pubblicato, al di fuori dei brevetti, sulla polimerizzazione del butadiene mediante gli stessi catalizzatori.

Come parte del nostro programma di ricerche sulla polimerizzazione stereospecifica delle diolefine, avevamo studiato, già alcuni anni fa, la polimerizzazione del butadiene mediante il sistema AlR_3-TiCl_4 . Sebbene l'interesse di questo sistema catalitico sia ora superato da quello di altri sistemi catalitici più stereospecifici, ciò nondimeno i risultati allora ottenuti hanno avuto una importanza notevole perchè ci hanno consentito di ottenere, per la prima volta, prodotti frazionati costituiti da polibutadieni 1,4 cis cristallizzabili. Desideriamo perciò riportare in questa Nota i risultati del nostro lavoro con tale sistema catalitico.

Il nostro studio è stato rivolto soprattutto all'esame dei prodotti di polimerizzazione. Esiste una notevole differenza tra la composizione dei polimeri dell'isoprene e di quelli del butadiene ottenuti con catalizzatori preparati da $TiCl_4$. Mentre i primi contengono alto tenore di unità 1,4 cis ($>90\%$), poco inferiore a quello della gomma naturale, i prodotti di polimerizzazione del butadiene, esaminati allo stato grezzo, presentano struttura mista 1,4 cis - 1,4 trans. Attraverso frazionamenti abbiamo constatato che, a seconda del rapporto $AlR_3/TiCl_4$, i prodotti di polimerizzazione del butadiene sono copolimeri tra unità 1,4 trans ed 1,4 cis, oppure miscele meccaniche di polimeri 1,4 trans e di polimeri prevalentemente 1,4 cis. Frazionando questi ultimi mediante cristallizzazioni a bassa temperatura è stato possibile isolare frazioni costituite da macromolecole contenenti oltre il 90% di unità 1,4 cis. La caratterizzazione di tali polimeri ci ha permesso di mettere in evidenza, per la prima volta, una interes-

sante proprietà dei polibutadieni 1,4 cis, quella di cristallizzare sotto stiro a temperatura ambiente, come la gomma naturale (1).

Analisi del catalizzatore.

In un precedente lavoro sulla polimerizzazione del propilene mediante catalizzatori a base di tetracloruro di titanio erano stati esposti da uno di noi i risultati dell'analisi dei prodotti insolubili formati nella reazione tra $Al(C_2H_5)_3$ e $TiCl_4$ (2). Essi si riferivano a reazioni effettuate a $60^\circ C$, cioè alla temperatura a cui veniva polimerizzato il propilene. Risultati leggermente diversi si sono ottenuti effettuando la reazione tra alluminio alchili e $TiCl_4$ a temperatura ambiente. Nella tabella 1 sono riportati i risultati di alcune analisi chimiche e roentgenografiche di precipitati ottenuti a vari rapporti $AlR_3/TiCl_4$, a $15^\circ C$. Il precipitato ottenuto a rapporto $AlR_3/TiCl_4$ 1-1,3 è prevalentemente costituito da $TiCl_3$ e contiene solo quantità molto piccole di alluminio. E' già stato messo in evidenza in altro lavoro (3) che il $TiCl_3$ così ottenuto presenta all'esame ai raggi X uno spettro eguale a quello del $TiCl_3$ otte-

TABELLA 1

Analisi del catalizzatore ottenuto per reazione tra $Al(C_2H_5)_3$ e $TiCl_4$, a $15^\circ C$

$\frac{AlEt_3}{TiCl_4}$	$\frac{Cl}{Ti}$	$\frac{Al}{Ti}$	Esame ai raggi X
0,5	3,4	0,24	amorfo
1,2	3,08	0,07	cristallino ($TiCl_3 \beta$)
2	2,36	0,33	amorfo
2,5	2,15	0,30	amorfo
3	2	0,32	amorfo
5	1,65	0,31	amorfo
7	1,55	0,32	amorfo

nuto da Böck e Moser (*) per azione di scariche oscure su miscele gassose di $TiCl_4$ e H_2 . Tale modificazione cristallina è stata da noi chiamata $TiCl_3 \beta$.

I precipitati ottenuti a rapporti circa 2 o superiori risultano praticamente amorfi ai raggi X. Per quanto ci si potesse attendere, attraverso una riduzione ulteriore del $TiCl_3$, la formazione di $TiCl_2$, la presenza di quest'ultimo non è rilevabile ai raggi X, nel prodotto insolubile di reazione. L'analisi chimica indica che a questi rapporti il precipitato contiene oltre a Ti e Cl , quantità minori di gruppi alchilici e di alluminio. Dal fatto che per rapporti $AlR_3/TiCl_4 > 1$ si ha una diminuzione continua del rapporto Cl/Ti del precipitato si può dedurre che la reazione procede nel senso di una progressiva alchilazione del $TiCl_3$.

nella polimerizzazione dell'etilene e dell'isoprene (6); solo con la presenza delle due fasi si ha il catalizzatore. Ciò vale, per il rapporto $AlR_3/TiCl_4$ 1-1,3, anche nella polimerizzazione del butadiene. Abbiamo però notato un diverso comportamento nei catalizzatori ottenuti a rapporti $AlR_3/TiCl_4 \geq 2$; in questi ultimi la fase solida conserva attività catalitica anche dopo essere stata separata dalla fase liquida e lavata con solvente fresco. Ciò denota una diversa composizione dei catalizzatori ottenuti ai due diversi rapporti.

Il prodotto ottenuto a rapporto $AlR_3/TiCl_4$ 1-1,3, contiene nella fase solida del $TiCl_3$ insolubile (modificazione cristallina bruna) e nella fase liquida cloruri di alluminio alchili disciolti; il solo $TiCl_3$ separato da questi ultimi non ha evidentemente attività catalitica.

TABELLA 2

Polimerizzazione del butadiene con catalizzatore $Al(C_2H_5)_3-TiCl_4$ a vari rapporti Al/Ti .

Prova n°	$Al(C_2H_5)_3$ moli	moli $Al(C_2H_5)_3$ / moli $TiCl_4$	Solvente cm^3	Durata polimeriz. h	Polimero solido g	Analisi IR		
						1,4 trans %	1,4 cis %	1,2 %
1	0,0071	0,5	eptano 90	1,45'	32	91	6,5	2,5
2	0,0071	1	isottano 120 etere di	3,30'	55	46	50	4
3	0,0107	1,2	petrolio 85	1	19	40	56	4
4	0,0107	1,2	cicloesano 125	1,30'	21,3	41	57	2
5	0,0215	1,3	eptano 125	3,40'	42	44	52	4
6	0,0215	1,3	eptano 130	3	30	46	50	4
7	0,0107	2	isottano 80	2,45'	28	57	38	5
8	0,0112	2,5	eptano 130	3	15	66	28,5	5,5
9	0,0142	2,5	eptano 120	6	19,8	65	29	6
10	0,0134	3	eptano 110	2	6	69	22,5	8,5
11	0,036	4	eptano 100	4,45'	18	64	25	11
12	0,022	5	cicloesano 120	3,10'	0,75	31	21	48
13	0,022	5	eptano 100	5	11	52	36,5	11,5
14	0,0546	6	eptano 120	4,45'	3	60	25	15
15	0,0364	8	eptano 100	15	12	62	29	9

Nelle prove effettuate a rapporto $Al/Ti \geq 2$ (eccettuata la prova n° 12) si sono impiegati catalizzatori da cui era stata allontanata per decantazione la fase liquida, come descritto nella parte sperimentale.

Quando la parte sperimentale di questo lavoro era da tempo terminata, W. SALTMAN e coll. (5) hanno pubblicato alcuni dati sull'analisi del sistema AlR_3-TiCl_4 . Essi trovano nel precipitato quantità di alluminio notevolmente inferiori a quelle da noi trovate e leggere differenze nel rapporto Cl/Ti . Piccole differenze nella composizione del precipitato possono derivare dal diverso modo di effettuare la reazione tra AlR_3 e $TiCl_4$ (aggiunta di un reattivo all'altro o viceversa, durata della reazione, ecc.); inoltre piccole differenze nei valori trovati di Al e Ti possono dipendere dal diverso metodo analitico seguito per la loro determinazione. Non riusciamo però a renderci conto della notevole differenza tra i valori da noi riportati per il tenore in Al e quelli riportati dagli autori citati (*).

E' stato osservato che la fase liquida e la fase solida del catalizzatore ottenuto a rapporto $AlR_3/TiCl_4$ 1-1,3 prese separatamente, non hanno attività catalitica

(*) In un recente lavoro di cui siamo venuti a conoscenza quando questa Nota era in corso di stampa, M. L. COOPER e J. B. ROSE (J. Chem. Soc. 1959, 795) riferiscono sull'analisi dei catalizzatori eterogenei ottenuti da AlR_3 e $TiCl_4$. Questi autori trovano nei precipitati ottenuti a 20°, a rapporti $AlR_3/TiCl_4 > 1$, quantità sensibili di Al , in accordo con i dati da noi riportati.

Il precipitato ottenuto a rapporti $AlR_3/TiCl_4 \geq 2$ sembrerebbe costituito, secondo le analisi da noi riportate, da complessi contenenti alluminio e titanio, in cui possono esistere legami titanio-carbonio; secondo i dati di SALTMAN e coll. il precipitato ottenuto a questi rapporti sarebbe costituito da composti titanio alchilici. Indipendentemente dalla questione della presenza o meno di alluminio nel precipitato, il fatto che il precipitato solido, dopo filtrazione e ripetuti lavaggi, conservi attività catalitica indica che quest'ultima, almeno nella polimerizzazione del butadiene, non dipende dalla presenza di alluminio alchili liberi in soluzione. Non è improbabile che essa sia invece connessa con la presenza di legami titanio-carbonio.

Risultato delle polimerizzazioni.

Sia la quantità come la composizione dei prodotti di polimerizzazione variano con il rapporto Al/Ti (tabella 2).

La resa in polimero solido, a durata di polimerizzazione costante, varia con il rapporto Al/Ti secondo la curva della figura 1, che presenta un massimo a rapporto 1,2 circa e decresce rapidamente a rapporti

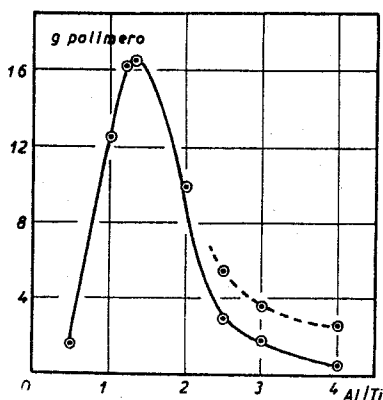


Fig. 1 - Polimero solido ottenuto a vari rapporti $Al(C_2H_5)_3/TiCl_4 - TiCl_4$, 0,0027 mol. Solvente: n-eptano 120 cm³; butadiene 40 g; temperatura polimerizzaz.: 14°C; durata polimerizzaz.: 2 ore. La parte tratteggiata si riferisce a catalizzatori purificati per decantazione.

superiori. Una curva analoga a quella della figura 1 è stata ottenuta nella polimerizzazione dell'isoprene, usando il catalizzatore alluminio triisobutile-titanio tetracloruro (5).

A rapporti $Al/Ti > 4$ circa non si ottiene praticamente più polimero solido, ma solo prodotti oleosi. Questi ultimi si formano, in quantità non trascurabile, insieme con il polimero solido, anche a rapporti Al/Ti compresi tra circa 2 e 4. Si è constatato che se, per rapporti $Al/Ti \geq 2$ circa si impiega come catalizzatore la sola parte eterogenea del prodotto di reazione tra AlR_3 e $TiCl_4$, dopo aver separato la fase liquida iniziale ed aver aggiunto solvente fresco, la formazione di oli diminuisce notevolmente e si ottiene inoltre, anche per rapporti > 4 , formazione di polimero solido. Ciò indica che la formazione degli oli è dovuta all'azione di prodotti solubili presenti nella sospensione del catalizzatore. Poiché gli oli hanno configurazione prevalentemente 1,2, i prodotti greggi ottenuti con catalizzatori purificati e quelli ottenuti con

catalizzatori impiegati tal quali mostrano composizione stereoisomerica diversa all'analisi IR (tabella 2).

La variazione dei dati dell'analisi IR del prodotto greggio al variare del rapporto Al/Ti è rappresentata nella figura 2. A bassi rapporti ($< 0,5$) il prodotto ha configurazione prevalentemente 1,4 *trans* e si presenta come una polvere bianca, che è amorfa ai raggi X e solo parzialmente solubile in benzolo; il polimero sembra dovuto a catalizzatori di tipo cationico, non stereospecifici.

Il prodotto ottenuto a rapporto 1-1,3 ha aspetto gommoso, è amorfo ai raggi X a temperatura ambiente, e presenta il più alto tenore di unità 1,4 *cis* (~55%) rispetto ai polimeri ottenuti a rapporti diversi. A rapporto Al/Ti circa 2 il prodotto si presenta plastico e non più gommoso; all'esame IR esso risulta costituito dal 65% circa di unità 1,4 *trans* ed ai raggi X presenta parziale cristallinità, di tipo 1,4 *trans*. Per valori del rapporto Al/Ti intermedi tra quelli considerati si hanno prodotti di composizione intermedia. I prodotti ottenuti a rapporto $Al/Ti > 2$, quando si impieghi la parte eterogenea del catalizzatore, risultano praticamente eguali a quelli ottenuti a rapporto 2.

Trascurando i polimeri ottenuti a bassi rapporti, provenienti da catalizzatori di tipo cationico, si può dire che con il sistema eterogeneo AlR_3-TiCl_4 si ottengono fondamentalmente due tipi di prodotto, uno amorfo e prevalentemente 1,4 *cis* a rapporto Al/Ti 1-1,3, l'altro parzialmente cristallino e prevalentemente 1,4 *trans* a rapporti ≥ 2 .

Frazionamento dei prodotti.

I prodotti ottenuti a vari rapporti Al/Ti sono stati dapprima frazionati mediante estrazione con etere dietilico previa estrazione con acetone per allontanare gli oli. I risultati di tale frazionamento (tabella 3) si possono così riassumere:

1) I polimeri ottenuti a rapporto Al/Ti 1-1,3 sono solubili in etere per il 40-55%; il residuo all'estra-

TABELLA 3

Frazionamento dei polimeri del butadiene ottenuti col sistema $Al(C_2H_5)_3-TiCl_4$.

Prova n°	Estratto acetone % (2)	Estratto etereo (1)				Residuo				Esame ai raggi X
		%	1,4 <i>trans</i> %	1,4 <i>cis</i> %	1,2 %	%	1,4 <i>trans</i> %	1,4 <i>cis</i> %	1,2 %	
1	4,97	16,8	63	30	7	78,23	66	28	6	amorfo
2	10,20	31,5	47	49	4	51,4	49	47	4	amorfo
3	6,46	40,5	40,5	56	3,5	53,04	40	55	5	amorfo
4	2,8	57,2	40	58	2	40	40	57	3	amorfo
5	11,95	34,8	40,6	55,4	4	53,25	50	44	6	amorfo
6	16,8	39,4	39,4	56,3	4,3	43,8	48	47	5	amorfo
7	3,65	23,5	33	60	7	72,85	90	5	5	amorfo
8	2,5	26,6	31	60	5	70,9	90	6	4	cristall. 1,4 <i>trans</i>
9	9,5	37	32	62	6	53,5	91	5	4	»
10	18,2	30,2	29,6	56	14,4	51,6	91	4	5	»
11	2,50	41,5	24	59	17	56	91	5	4	»
12	26	26,5	27	46,2	26,8	47,5	93	3	4	»
13	12	42,7	29	55	16	45,3	93	2	5	»
14	10,2	48,2	25,5	57	17,5	41,6	94	2	4	»
15	7,45	17,2	30	50	20	75,35	94	2	4	»

(1) Amorfo ai raggi X.

(2) Di consistenza oleosa.

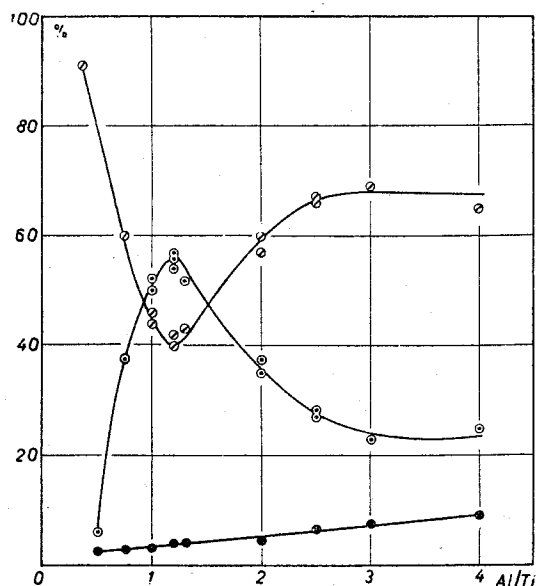


Fig. 2 - Variazione dell'analisi IR del prodotto di polimerizzazione al variare del rapporto Al/Ti .

○ % 1,4 *trans* ⊙ % 1,4 *cis* ● % 1,2

zione, di aspetto gommoso come la frazione estratta, appare parzialmente reticolato. L'analisi IR della frazione solubile e di quella insolubile sono praticamente eguali (~55% 1,4 *cis*, ~40% 1,4 *trans*), ed entrambe risultano amorfe ai raggi X. Sia il residuo che la frazione estratta sembrano costituiti da macromolecole dello stesso tipo, l'insolubilità del primo essendo dovuta a parziale reticolazione. La presenza di percentuali non trascurabili di unità 1,4 *trans* (~40%) e l'assenza di cristallinità dovuta a questo tipo di concatenamento indicano che in questi polimeri le unità 1,4 *trans* sono copolimerizzate con le unità 1,4 *cis*.

2) I polimeri ottenuti a rapporti $Al/Ti \geq 2$ contengono il 30% circa di frazione solubile in etere. Quest'ultima ha aspetto gommoso, è amorfa ai raggi X a temperatura ambiente ed è costituita dal 60-65% di unità 1,4 *cis*. Il residuo all'estrazione eterea è una massa fibrosa, cristallina, a struttura 1,4 *trans*. Il prodotto ottenuto a rapporto $Al/Ti \geq 2$ è quindi costituito da una miscela di polibutadieni cristallini a concatenamento 1,4 *trans* e di polibutadieni amorfi

a concatenamento 1,4 *trans* ed 1,4 *cis*, con prevalenza di quest'ultimo.

Il prodotto ottenuto a rapporto 1-1,3 e la frazione solubile in etere del prodotto ottenuto a rapporto 2, pur essendo amorfi a temperatura ambiente, mostrano a bassa temperatura ($< -30^\circ C$) uno spettro di diffrazione caratteristico, non proveniente da cristallinità di tipo *trans*. Tale spettro (molto più evidente nella frazione eterea ottenuta a rapporto $Al/Ti \geq 2$) fu attribuito a cristallinità proveniente da concatenamento 1,4 *cis*. La cristallinità a bassa temperatura poteva essere attribuita, a priori, sia alla presenza di macromolecole contenenti sequenze di sole unità 1,4 *cis*, cristallizzabili, miste con unità di altro tipo, sia alla presenza di macromolecole sostanzialmente 1,4 *cis* accanto a macromolecole aventi composizione statistica *cis-trans*.

Per chiarirne la composizione, le frazioni solubili in etere ottenute a rapporto ~1 e a rapporto ≥ 2 sono state sottoposte a frazionamento mediante cristallizzazioni frazionate da soluzioni in etere dietilico. E' stato scelto questo metodo di frazionamento considerando che, data la minore solubilità dei polimeri cristallini rispetto a quelli amorfi, esso avrebbe permesso di separare facilmente le macromolecole 1,4 *cis* cristallizzabili da quelle non cristallizzabili perchè aventi composizione stereoisomerica mista. Le modalità pratiche del frazionamento sono dettagliatamente descritte nella parte sperimentale.

I risultati del frazionamento mediante cristallizzazione si possono così riassumere:

a) dalla frazione solubile in etere dei prodotti ottenuti a rapporto 1-1,3 sono stati isolati polimeri più ricchi di unità 1,4 *cis* del prodotto di partenza, ma la purificazione del prodotto attraverso il frazionamento è risultata lenta e laboriosa. Sembra che tale frazione sia prevalentemente costituita da copolimeri 1,4 *cis* - 1,4 *trans* e che contenga percentuali molto basse di stereoisomeri ad alto tenore in unità 1,4 *cis*.

b) dalla frazione solubile in etere del prodotto ottenuto a rapporto Al/Ti 2 o superiore sono state isolate con relativa facilità, mediante successive cristallizzazioni, frazioni a tenore crescente in unità 1,4 *cis*; già dopo 5 cristallizzazioni si sono ottenute frazioni a titolo 94-95%.

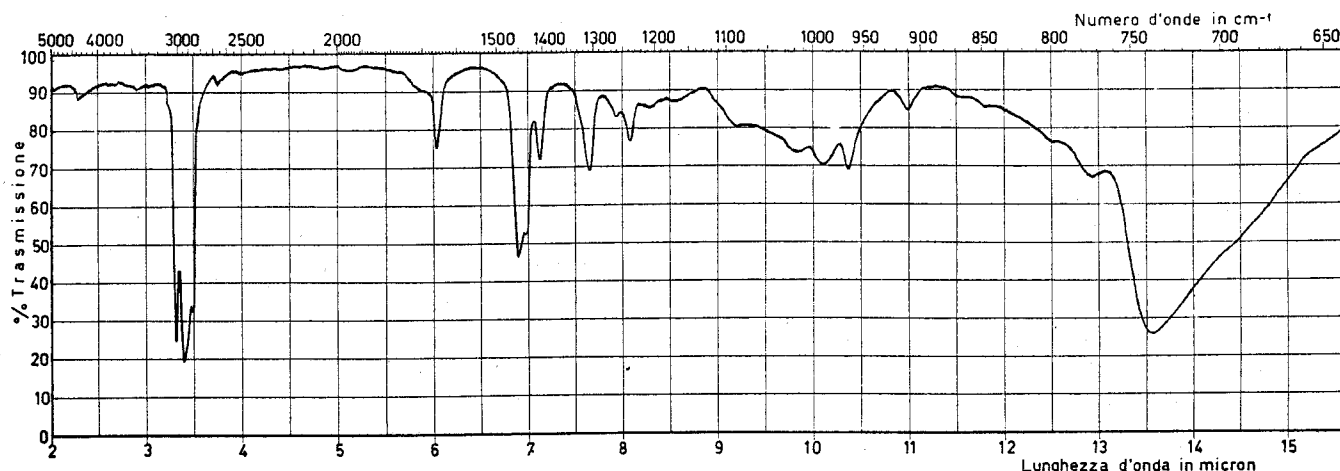


Fig. 3 - Spettro IR della frazione a titolo 94-95% in 1,4 *cis*, isolata per cristallizzazione.

Caratterizzazione dei prodotti.

Le caratteristiche dei polibutadieni 1,4 *trans* sono già state descritte nelle due precedenti Note (7,8) e limiteremo perciò il nostro esame alla frazione a titolo elevato in unità 1,4 *cis*, isolata per cristallizzazione. Dallo spettro IR (figura 3) abbiamo dedotto per tale frazione la seguente composizione: 1,4 *cis* 94-95%, 1,2 2%, 1,4 *trans* 3-4%. La temperatura di fusione di tale frazione (misurata dilatometricamente) è circa -1°C , ma campioni stirati rimangono cristallini e mostrano un netto spettro di diffrazione anche a temperature di alcune decine di gradi superiori alla temperatura ordinaria. L'elevata temperatura di fusione e la conseguente capacità di cristallizzazione sotto stiro a temperatura ambiente o superiore sono da attribuirsi all'esistenza di macromolecole aventi struttura 1,4 *cis* almeno per lunghi tratti della catena e nelle quali non si ha una distribuzione statistica di unità di diversa configurazione sterica. Ciò è confermato dal fatto che polimeri a tenore in unità 1,4 *cis* più alto (97-98%) preparati con altri sistemi hanno una temperatura di fusione praticamente eguale.

E' noto che mediante catalizzatori $\text{AlR}_3\text{-TiI}_4$ si ottengono polibutadieni a struttura prevalentemente 1,4 *cis*, il cui titolo viene dichiarato intorno al 95%. Dagli spettri IR pubblicati (9) dei polibutadieni ottenuti con tali catalizzatori noi abbiamo calcolato, col metodo di analisi da noi seguito, un titolo in unità 1,4 *cis* più basso, circa 88-90%. Lo stesso titolo abbiamo trovato in polimeri da noi preparati con catalizzatore $\text{AlR}_3\text{-TiI}_4$, seguendo le istruzioni rese note (10).

La differenza tra i valori da noi trovati e quelli dichiarati per i polimeri ottenuti con catalizzatore $\text{AlR}_3\text{-TiI}_4$ dipende dal diverso metodo analitico usato per la determinazione delle percentuali di unità 1,4 *cis*, 1,4 *trans* e 1,2. Un esame critico del metodo di analisi da noi seguito sarà effettuato in un prossimo lavoro da parte di uno di noi (D.M.).

I polibutadieni ottenuti con catalizzatore $\text{AlR}_3\text{-TiI}_4$ si differenziano da quelli da noi isolati, a) per avere un punto di fusione più basso (-8 invece di -1°C), b) per l'incapacità di cristallizzare sotto stiro a temperatura ambiente o superiore. Ci sembra che queste differenze non siano in accordo con l'elevato tenore in unità 1,4 *cis* dichiarato per i polibutadieni da TiI_4 .

E' da tener presente che sulla temperatura di fusione e sulla capacità di cristallizzare sotto stiro ha influenza non solo la quantità complessiva di unità monomeriche estranee (1,4 *trans* ed 1,2), quanto la loro natura ed il modo in cui queste sono distribuite nelle macromolecole. Nei polibutadieni da noi isolati le unità estranee sono prevalentemente 1,4 *trans*, mentre nei polibutadieni da TiI_4 sono prevalentemente 1,2; è probabile che quest'ultime, per l'ingombro laterale dei vinili, deprimano la cristallinità più che le unità 1,4 *trans*. Inoltre è possibile che le unità 1,2, nei polibutadieni da TiI_4 , siano distribuite statisticamente, e che le unità 1,4 *trans* invece, nei polibutadieni da TiCl_4 , siano distribuite in modo da rendere possibili lunghe sequenze di unità 1,4 *cis*. E' da ritenere infine che nel polibutadiene da noi isolato per frazionamento esistano macromolecole 1,4 *cis* praticamente pure insieme con altre meno pure; alle prime è da attribuire sia il più alto punto di fusione sia la cristallinità sotto stiro.

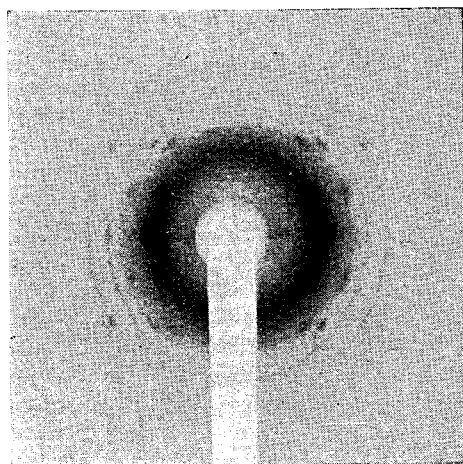


Fig. 4 - Spettro di fibra a 20°C della frazione a titolo 94-95% in unità 1,4 *cis*, isolata per cristallizzazione. Le righe di diffrazione non orientate sono dovute a ZnO usato nella vulcanizzazione.

Discussione.

Dai dati riportati appare evidente la differenza tra la stereospecificità dei sistemi $\text{AlR}_3\text{-TiCl}_4$ nella polimerizzazione dell'isoprene e del butadiene. A rapporto $\text{Al/Ti} \sim 1$ si ottiene nel caso dell'isoprene un polimero avente il 90-96% di concatenamento 1,4 *cis* e nel caso del butadiene un prodotto costituito prevalentemente da copolimeri 1,4 *trans* ($\sim 40\%$) — 1,4 *cis* ($\sim 55\%$). A rapporto 2 si ottengono ancora polimeri dell'isoprene a concatenamento 1,4 *cis* (90-96%) mentre nel caso del butadiene si ottiene una miscela meccanica di polimeri 1,4 *trans* e di polimeri prevalentemente 1,4 *cis*, dai quali ultimi possono essere isolati stereoisomeri a titolo superiore al 90%. Sulla differente stereospecificità nella polimerizzazione dei due monomeri a rapporto $\text{Al/Ti} 1$ possono avere influenza determinante fattori di carattere sterico. La presenza nell'isoprene del gruppo metilico può creare impedimenti nella coordinazione del monomero nella configurazione *trans* al centro catalitico attivo nella polimerizzazione; tali impedimenti mancano nel caso del butadiene.

Il fatto che a rapporto 2, nel caso del butadiene, si ottengano due tipi di polimero indica che a questo rapporto si formano due tipi diversi di centri attivi, uno dei quali dà il polimero 1,4 *trans*, l'altro il polimero prevalentemente 1,4 *cis*. La diversità dei due tipi di centri attivi può derivare dal fatto che ciascuno di essi, per la sua particolare conformazione sterica, può coordinare preferenzialmente il monomero in una determinata configurazione. Poiché l'isoprene dà, anche a rapporto $\text{Al/Ti} 2$, solo polimero 1,4 *cis* si deve ritenere che una parte dei centri catalitici formati a rapporto $\text{Al/Ti} 2$ non è attiva nella polimerizzazione dell'isoprene. In effetti la formazione di polimeri 1,4 *trans* dell'isoprene, anche con catalizzatori molto attivi, è notevolmente lenta a 15°C , e richiede in genere temperature più elevate. Ciò può spiegare come risulti assente il poliisoprene 1,4 *trans* nel prodotto ottenuto a rapporto $\text{Al/Ti} 2$.

Conclusioni.

I prodotti greggi di polimerizzazione del butadiene, ottenuti con il sistema AlR_3-TiCl_4 , non presentano una composizione stereoisomerica omogenea come i corrispondenti prodotti dell'isoprene. E' stato però possibile isolare dai prodotti greggi, mediante frazionamento, frazioni stericamente assai omogenee, a concatenamento rispettivamente 1,4 *trans* e 1,4 *cis*. La caratterizzazione della frazione a titolo elevato in unità 1,4 *cis* aveva permesso di mettere in evidenza già alcuni anni or sono, per la prima volta, interessanti analogie nelle proprietà elastomeriche tra polibutadiene 1,4 *cis* e poliisoprene 1,4 *cis*, quali per es., l'alta resilienza e la proprietà di cristallizzare sotto stiro a temperatura ambiente o superiore.

L'isolamento dei polibutadieni 1,4 *cis* secondo i metodi descritti in questa Nota ha rappresentato uno stadio intermedio importante nello sviluppo delle ricerche sulla polimerizzazione stereospecifica del butadiene. Infatti la conoscenza delle proprietà di questi polimeri attraverso la caratterizzazione effettuata sulle prime frazioni da noi isolate ha stimolato l'interesse per la ricerca di catalizzatori più stereospecifici che permettessero di ottenere, con elevate rese, polibutadiene 1,4 *cis*, senza bisogno di ricorrere ad onerosi frazionamenti per la purificazione del prodotto.

Come risultato di queste ulteriori ricerche, incoraggiate dai risultati esposti in questa Nota e condotte in collaborazione con altri Istituti, si è giunti alla individuazione di catalizzatori che permettono di ottenere con rese praticamente quantitative polibutadiene 1,4 *cis* a titolo 97-99% (13).

PARTE SPERIMENTALE

1. Prodotti.

MONOMERO - E' stato usato butadiene Phillips « pure grade » (99%); il monomero veniva distillato prima di ogni prova.

TETRACLORURO DI TITANIO - Prodotto Erba R.P.

SOLVENTI - E' stato usato di solito n-eptano (prodotto Esso, 99%) e talvolta etere di petrolio o cicloesano (prodotti Erba R.P.); i solventi venivano disidratati su lega sodio-potassio e conservati su lega, sotto N_2 .

ALLUMINIO TRIETILE - Preparato da alluminio triisobutile (prodotto Montecatini) ed etilene come indicato nelle precedenti Note (7, 8). Il titolo medio dell'alluminio trietile usato era 93-95%.

2. Preparazione del catalizzatore.

Il catalizzatore è stato di solito preparato in un pallone, in cui veniva posta, in ambiente di N_2 , la soluzione del $TiCl_4$ nel solvente. Da un imbuto gocciolatore veniva introdotta lentamente (20-25'), sotto agitazione, la soluzione di $Al(C_2H_5)_3$; la temperatura veniva mantenuta a 15°C. Terminata l'aggiunta dell' $Al(C_2H_5)_3$ si continuava ancora l'agitazione per 10' circa. Per rapporti $Al/Ti \geq 2$ la sospensione del catalizzatore veniva di solito purificata per decantazione prima di essere introdotta in autoclave. In questo caso la sospensione veniva lasciata decantare nel pallone, dopo di che si sifonava il liquido sovrastante il precipitato e lo si sostituiva con solvente fresco; l'operazione di lavaggio per decantazione veniva ripetuta un paio di volte, mediante aggiunta di nuovo solvente, dopo di che la sospensione veniva introdotta in autoclave.

3. Analisi del catalizzatore.

Il catalizzatore preparato come sopra descritto veniva filtrato su setto poroso e poi lavato ed essiccato secondo quanto già esposto nella precedente Nota a proposito dei catalizzatori ottenuti da $VOCl_3$ e VCl_4 (8).

Una parte della sostanza secca veniva attaccata con perossido di sodio in bomba universale ed il cloro determinato poi secondo UBALDINI e CAPIZZI (11), previa lisciviazione ed acidificazione con HNO_3 . Per la separazione ed il dosaggio di Ti ed Al si è seguito il metodo descritto da HILLEBRAND (12).

4. Polimerizzazione.

E' stata usata una autoclave oscillante da 0,5 litri, del tipo già descritto nella I Nota. Nella autoclave, in cui era stato fatto il vuoto, veniva introdotta per aspirazione la sospensione del catalizzatore nel solvente di polimerizzazione e quindi il monomero liquido, da una bombolletta. La reazione di polimerizzazione veniva arrestata mediante introduzione di metanolo. La coagulazione e purificazione del polimero veniva effettuata mediante trattamento con metanolo acido per acido cloridrico ed infine con metanolo puro. Il polimero veniva infine essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente.

5. Frazionamento.

Il frazionamento mediante estrazione con acetone ed etere veniva effettuato in estrattori a caldo, operando sotto azoto, come già descritto nella I Nota (7). Gli ulteriori frazionamenti degli estratti eteri mediante cristallizzazione venivano effettuati per raffreddamento a $-40 \div -45^\circ C$ di soluzioni del polimero in etere dietilico, a conc. 1-2%.

Descriviamo dettagliatamente una cristallizzazione: 2 g dell'estratto etero di un prodotto ottenuto a rapporto Al/Ti 2 (analisi IR: 1,4 *trans* 33%; 1,4 *cis* 60%; 1,2 7%) vengono disciolti in 130 cm^3 di etere, posti in un pallone da 250 cm^3 . Si raffredda gradualmente, agitando, mediante immersione in un bagno a ghiaccio secco-acetone. A $-42^\circ C$ circa inizia la cristallizzazione di una parte del polimero e questa viene separata dalla soluzione madre mediante filtrazione su filtro a rete metallica (5.000 maglie/ cm^2), mantenuto alla stessa temperatura del liquido filtrante. Si coagulano separatamente con acetone la soluzione filtrata ed il polimero rimasto sul filtro. Quest'ultimo all'analisi IR risulta così costituito: 1,4 *cis* 75%; 1,4 *trans* 22%; 1,2 3%.

Il prodotto a titolo 75% ottenuto da più cristallizzazioni viene raccolto insieme e di nuovo cristallizzato con lo stesso metodo, ottenendo un polimero a titolo in *cis* 82-83%. Continuando con lo stesso sistema, in media dopo 5 cristallizzazioni complessive si raggiunge un titolo del 93-95%. L'efficacia delle cristallizzazioni varia col variare della concentrazione della soluzione e della temperatura di raffreddamento. Tutte le operazioni devono essere condotte sotto N_2 .

6. Misure fisiche.

ANALISI I.R. - E' stato usato un apparecchio Perkin-Elmer, mod. 21, a doppio raggio, fornito di ottica in $NaCl$. I campioni di polibutadiene completamente solubili sono stati esaminati sotto forma di film solido ottenuto per evaporazione della soluzione stessa su un disco di $NaCl$. I campioni non completamente solubili, per i quali risultava impossibile preparare una pellicola dello spessore opportuno con la tecnica sopra descritta, sono stati rigonfiati in solfuro di carbonio, schiacciati tra due dischi di $NaCl$, con adatto distanziatore ed esaminati sotto questa forma. Le bande di assorbimento usate a scopo ana-

litico sono state le seguenti: la banda a $10,35 \mu$ per il dosamento delle unità 1,4 *trans*, la banda a 11μ per le unità 1,2, la banda a $13,60 \mu$ per le unità 1,4 *cis*. I coefficienti impiegati sono rispettivamente 10×10^4 , 12×10^4 , 6×10^4 moli⁻¹ cm²; questi valori sono stati ottenuti come media dei coefficienti relativi a un gran numero di molecole semplici contenenti i tre tipi di doppi legami.

TEMPERATURA DI FUSIONE - Determinata dilatometricamente.

SPETTRO DI FIBRA - E' stato eseguito su campione vulcanizzato con 0,5% di zolfo, usando le mescole normalmente impiegate per la gomma naturale.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano,
6 aprile 1959.

G. NATTA, L. PORRI, A. MAZZEI, D. MORERO

BIBLIOGRAFIA

- (1) *Brev. Italiano* n° 566940.
- (2) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Gazz. Chim. Ital.* 87, 549 (1957).
- (3) G. NATTA, L. PORRI, L. FIORE, Comunicazione presentata all'VII Congresso Nazionale di Chimica, Torino, 27 maggio-2 giugno 1958.
- (4) *Monatshefte* 33, 1407 (1912); *ibid.* 34, 1825 (1913).
- (5) W. M. SALTMAN, W. E. GIBBS, J. LAL, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 5615 (1958).
- (6) K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL, H. MARTIN, *Angew. Chem.* 67, 541 (1955); W. M. SALTMAN e coll., *loc. cit.*
- (7) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, *Chimica e Industria* 40, 362 (1958).
- (8) G. NATTA, L. PORRI, A. MAZZEI, *Chimica e Industria* 41, 116 (1959).
- (9) G. KRAUS, J. N. SHORT, V. THORNTON, *The Rubber and Plastics Age*, 38, 880 (1957).
- (10) *Brevetto Belga* n° 551851.
- (11) I. UBALDINI, F. CAPIZZI MAITAN, *Chimica e Industria* 37, 779 (1955).
- (12) « *Applied Inorganic Analysis* » 1953, p. 578.
- (13) C. LONGIAVE, R. CASTELLI, G. CROCE, domanda di brevetto in corso.

Polymérisations stéréospécifiques des dioléfines conjuguées

Nota III - Polymérisation du butadiène avec le système $Al(C_2H_5)_3-TiCl_4$

Les auteurs exposent les résultats des analyses des catalyseurs obtenus par réaction entre $Al(C_2H_5)_3$ et $TiCl_4$ et de l'étude des polymères du butadiène obtenus avec ces catalyseurs. La structure des produits bruts de polymérisation dépend du rapport Al/Ti . Pour des rapports $< \sim 0,5$ on obtient des polymères cross-linked à structure principalement 1,4 *trans*; pour des rapports 1-1,3 on obtient des polymères amorphes, constitués presque exclusivement de macromolécules à structure mixte 1,4 *cis*-1,4 *trans*; pour un rapport ~ 2 on obtient des produits constitués par des mélanges mécaniques de polymères 1,4 *trans* cristallins et de polymères surtout 1,4 *cis* amorphes.

Ces derniers produits ont été fractionnés par cristallisations et l'on a isolé des fractions très riches en unités 1,4 *cis*, ayant un point de fusion d'environ $-1^\circ C$ capables de cristalliser par étirage à température ambiante. La structure stéréoisomérique de ces fractions est comparée à celle des polybutadiènes 1,4 *cis* obtenus avec le système AlR_3-TiCl_4 .

G. NATTA, L. PORRI, A. MAZZEI, D. MORERO

Stereospecific Polymerisations of Conjugated Diolefins

III - Polymerisation of Butadiene with the $Al(C_2H_5)_3-TiCl_4$ System

It is referred on the analyses of the catalysts obtained by reaction between $Al(C_2H_5)_3$ and $TiCl_4$ and on the examination of butadiene polymers obtained with these catalysts. The crude polymerisation products have a different structure depending on the Al/Ti mole ratio. At low Al/Ti ratio ($< \sim 0,5$) mainly 1,4 *trans*, cross-linked polymers are obtained; at 1-1,3 Al/Ti ratio amorphous polymers are obtained which consist mainly of macromolecules having a mixed 1,4 *cis*-1,4 *trans* structure; at 2 Al/Ti ratio the polymerisation products consist of a mechanical mixture of 1,4 crystalline polymers and of mainly 1,4 *cis* amorphous polymers. By fractionating these latter polymers through crystallisations it was possible to isolate macromolecules having 94-95% 1,4 *cis* units, m.p. about $-1^\circ C$, crystallisable under stretching at room temperature. The stereoisomeric structure of these fractions is compared with the one of the 1,4 *cis* polybutadienes obtained with the AlR_3-TiCl_4 system.

G. NATTA, L. PORRI, A. MAZZEI, D. MORERO

Stereospezifische Polymerisationen von konjugierten Diolefinen

III Mitteilung: Polymerisation von Butadien mit dem $Al(C_2H_5)_3-TiCl_4$ System

Man berichtet über die Analyse der durch Reaktion zwischen $Al(C_2H_5)_3$ und $TiCl_4$ erhaltenen Katalysatoren und über die Untersuchung der mit diesen Katalysatoren gewonnenen Butadienpolymeren. Die Rohprodukte der Polymerisation haben eine verschiedene Struktur je nach dem Verhältnis Al/Ti .

Mit niedrigen Verhältnissen ($< \sim 0,5$) erhält man vernetzte Polymere mit vorwiegend 1,4-*trans*-Struktur; bei einem Verhältnis von 1-1,3 erhält man amorphe Polymere die hauptsächlich aus Makromolekülen mit gemischter 1,4-*cis*-1,4-*trans*-Struktur bestehen; bei einem Verhältnis von 2 erhält man Polymerisationsprodukte, bestehend aus mechanischen Gemischen von kristallinen 1,4-*trans*-Polymeren und aus amorphen Polymeren mit vorwiegend 1,4-*cis*-Struktur. Durch Fraktionierung der letzteren Polymeren mittels Kristallisationen war es möglich Fraktionen mit sehr hohem Gehalt an 1,4-*cis*-Einheiten zu isolieren, die einen Schmelzpunkt von $-1^\circ C$ haben und die durch Strecken bei Raumtemperatur kristallisierbar sind. Die stereoisomere Struktur dieser Fraktionen wird mit derjenigen der mit dem System AlR_3-TiCl_4 erhaltenen 1,4-*cis*-Polybutadienen verglichen.

G. NATTA, L. PORRI, A. MAZZEI, D. MORERO