

**Meccanismo di polimerizzazione stereospecifica
delle α -olefine a polimeri isotattici
in presenza di sistemi catalitici bimetallici**

**Nota I - Velocità di propagazione di catena in presenza
di sistemi catalitici diversi**

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 43 - DICEMBRE 1966 - pag. 1298

Meccanismo di polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine a polimeri isotattici in presenza di sistemi catalitici bimetallici

Nota I - Velocità di propagazione di catena in presenza di sistemi catalitici diversi

Si è studiata la cinetica di propagazione di catena nella polimerizzazione del butene-1 a polimero isotattico.

In presenza di sistemi catalitici ZIEGLER-NATTA contenenti $TiCl_3$, la coordinazione del monomero sul titanio è lo stadio cineticamente determinante.

La velocità media di propagazione delle macromolecole sostanzialmente isotattiche assume valori diversi (a parità delle altre condizioni di reazione) solo in presenza di sistemi catalitici contenenti differenti alogenuri di metalli di transizione. Anche $TiCl_3$ e $TiCl_3$ danno luogo a differenti velocità di propagazione; $TiCl_3$ e $TiCl_3$ danno invece luogo alla stessa velocità media di propagazione di catena.

I composti organometallici non di transizione, che vengono usualmente impiegati come cocatalizzatori, influenzano il numero ma non l'attività media dei complessi catalitici stereospecifici in senso isotattico che si formano in seno ai sistemi studiati in questo lavoro.

Si sono determinate anche le energie di attivazione per la propagazione.

Tutti i dati sono stati ricavati dalle variazioni dei pesi molecolari medi viscosimetrici durante la polimerizzazione e pertanto sono soggetti ad alcune limitazioni di significato.

Introduzione.

Per spiegare la polimerizzazione delle α -olefine a polimeri isotattici, promossa da sistemi catalitici eterogenei ZIEGLER-NATTA, sono stati proposti numerosi meccanismi di reazione (¹⁻⁷). Altrettanto numerosi sono i modelli proposti a riguardo della costituzione dei centri attivi stereospecifici. Vogliamo pertanto richiamare gli elementi meno discutibili che sono a disposizione su questo argomento.

Lo studio dei sistemi catalitici eterogenei monometallici (^{8,9}), costituiti ad esempio da $TiCl_3$, violetto e da $TiCl_2CH_3$ o $TiCl_2(CH_3)_2$, ha fornito la sicura conferma che possono esistere centri attivi stereospecifici contenenti esclusivamente un metallo di transizione, e che pertanto la crescita delle macromolecole (trattandosi di una polimerizzazione anionica coordinata) può aver luogo, almeno in questo caso, per inserimento delle unità monomeriche su un legame metallo di transizione-carbonio.

Un altro punto fermo, per quanto riguarda il meccanismo di polimerizzazione, riguarda l'apertura del doppio legame che è di tipo *cis* (^{10,11}) e il modo di presentazione dell'unità monomerica rispetto alla macromolecola in accrescimento, che ovviamente è costante.

E' anche accettato che i complessi catalitici stereospecifici in senso isotattico sono localizzati solo su particolari posizioni della superficie dell'alogenuro di metallo di transizione (¹²).

Lo studio cinetico della polimerizzazione nel suo complesso (¹³) è stato effettuato quasi esclusivamente su sistemi catalitici eterogenei bimetallici, cioè costituiti da un alogenuro di metallo di transizione e da un composto organometallico di un

metallo molto elettropositivo appartenente ad uno dei primi tre gruppi del sistema periodico — per es. $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_3$ — ed ha fornito le seguenti informazioni:

1) l'ordine di reazione per la polimerizzazione rispetto alla concentrazione del monomero è uguale ad 1;

2) l'ordine di reazione rispetto alla quantità di alogenuro di metallo di transizione solido (es. $TiCl_3$) è 1;

3) la velocità globale di polimerizzazione è indipendente, entro ampi limiti, dalla concentrazione del composto organometallico e dal rapporto molare tra i reagenti;

4) l'energia di attivazione per il processo globale di polimerizzazione si aggira, nel caso del sistema catalitico $TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$, sulle 10 kcal/mole;

5) la vita media delle macromolecole è piuttosto breve, data la presenza di trasferimenti di catena sia con il monomero sia con il composto organometallico.

Lo studio cinetico della polimerizzazione in presenza di sistemi catalitici eterogenei bimetallici ha fornito anche le seguenti informazioni qualitative riguardanti l'influenza del composto organometallico:

1) la velocità globale di polimerizzazione dipende fortemente dal tipo di composto organometallico impiegato nella preparazione del sistema catalitico (a parità di alogenuro di metallo di transizione) e non è unicamente in relazione al potere ri-

ducente del composto organometallico stesso nei confronti degli alogenuri di metalli di transizione (14);

2) la regolarità sterica del prodotto di polimerizzazione nel suo insieme dipende in maniera molto complessa sia dal tipo di alogenuro di metallo di transizione sia dalla natura del composto organometallico impiegati nella preparazione del sistema catalitico (15). Si osserva anche che certi sistemi catalitici bimetallici sono più stereospecifici (cioè danno luogo, a parità di condizioni di reazione, a polimeri mediamente più stereoregolari) e più attivi dei sistemi catalitici monometallici. La quasi totalità dei ricercatori concorda anche sul fatto che la polimerizzazione è di tipo anionico coordinato.

Come si è visto, i sistemi catalitici stereospecifici nella polimerizzazione delle α -olefine contengono sempre un metallo di transizione, mentre possono contenere o non contenere un secondo metallo non di transizione (sistemi bimetallici e monometallici rispettivamente). Questo fatto indurrebbe a pensare che i centri attivi stereospecifici siano in ogni caso monometallici, e che il composto organometallico di metallo non di transizione, quando è presente, assolva solo alla funzione di facilitare la formazione dei centri attivi stereospecifici, per alchilazione superficiale dell'alogenuro di metallo di transizione solido, insolubile nel mezzo di reazione.

Questo modo di vedere unitario, che si basa su un dato non discutibile (esistenza di sistemi catalitici sicuramente monometallici) e su una estrapolazione molto suggestiva, male si accorda con alcuni dati cinetici riguardanti i sistemi catalitici bimetallici (14).

In alternativa è possibile pensare che i centri attivi stereospecifici possono essere monometallici oppure bimetallici a seconda dei casi particolari esaminati.

E' in ogni modo evidente che una conoscenza più intima dei diversi stadi elementari attraverso i quali la polimerizzazione ha luogo, è essenziale per orientarsi sulle ipotesi riportate nella letteratura sul meccanismo di reazione e per dar ragione in maniera più completa dei fenomeni osservati.

In questa nota riportiamo alcuni dati cinetici riguardanti lo stadio di propagazione di catena della polimerizzazione.

Risultati ottenuti da misure cinetiche.

Il peso molecolare medio numerale (\overline{MW}_n) di un polimero ottenuto con i processi catalitici da noi qui considerati, può essere correlato ai parametri di reazione mediante la seguente relazione (1)

$$\overline{MW}_n = \frac{\int_0^t k_p [m]^\alpha C^* dt}{C^* + \sum_i \int_0^t k_{t,i} [x_i]^{\beta_i} C^* dt} \quad [1]$$

dove:

k_p = costante cinetica di propagazione di catena

$[m]$ = concentrazione del monomero

α = opportuno esponente

C^* = numero di centri attivi

$k_{t,i}$ = costante cinetica di trasferimento o di terminazione di catena con la sostanza i

$[x_i]$ = concentrazione della sostanza i avente la proprietà di dar luogo a trasferimento o a terminazione di catena

β_i = opportuno esponente

t = tempo di reazione

Se C^* , $[m]$, $[x_i]$ sono costanti durante l'intera reazione, la [1] può essere integrata e trasformata nella

$$\frac{1}{\overline{MW}_n} = \frac{1}{k_p [m]^\alpha t} + \frac{\sum_i k_{t,i} [x_i]^{\beta_i}}{k_p [m]^\alpha} \quad [2]$$

Per tempi di reazione abbastanza brevi, conoscendo i \overline{MW}_n dei polimeri ottenuti, per mezzo della [2] si può ricavare la velocità di propagazione ($k_p [m]^\alpha$). L'impiego della relazione [2] si presta peraltro ad alcune obiezioni.

In primo luogo il numero di centri attivi stereospecifici (C^*) non è generalmente costante durante l'intera polimerizzazione, ed in particolare non lo è nel periodo iniziale.

In secondo luogo la determinazione di \overline{MW}_n presenta difficoltà sperimentali molto notevoli nel caso delle poli- α -olefine isotattiche.

Si può però dimostrare che variazioni non troppo forti di C^* non alterano di molto il valore di $k_p [m]^\alpha$ che si ricava dalla [2]. Per esempio, se si dà il caso particolarmente sfavorevole $C^* = Kt$, la dipendenza lineare tra $1/\overline{MW}_n$ e $1/t$ è ancora rispettata ed il valore di $k_p [m]^\alpha$ che si trova sperimentalmente è uguale alla metà del valore vero.

In realtà, osservando l'andamento della velocità di polimerizzazione globale, si può sicuramente concludere che, nei primi tempi di reazione, C^* varia assai meno che linearmente col tempo ed in alcuni casi è approssimativamente costante.

Per quanto riguarda la misura del peso molecolare, ci siamo accontentati di misurare il peso molecolare medio viscosimetrico (\overline{MW}_v). La sostituzione di \overline{MW}_n con \overline{MW}_v nella [2] comporta degli inconvenienti di carattere interpretativo.

Infatti i valori di $k_p [m]^\alpha$ che si ricavano dalla [2] non sono più la effettiva velocità di propagazione, e per risalire a questa è necessario conoscere la curva di distribuzione dei pesi molecolari dei diversi campioni di polimero, o per lo meno il rapporto

$$\chi = \overline{MW}_n / \overline{MW}_v$$

rapporto che a priori può variare al variare dei parametri di reazione. Tuttavia la [2] fornisce un criterio per valutare la dipendenza di χ dal tempo di reazione: in effetti $1/\overline{MW}_v$ sarà funzione lineare di $1/t$ in pratica solo se χ è costante o quasi costante durante l'intera polimerizzazione; questo caso è appunto ciò che si verifica sperimentalmente.

Va da sè che, operando in questa maniera per ciascuno dei sistemi catalitici studiati, si determi-

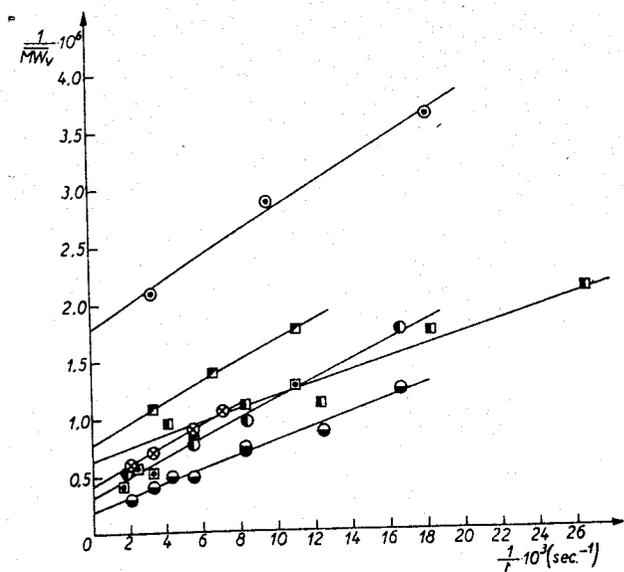


Fig. 1 - Confronto tra sistemi catalitici contenenti $TiCl_3$ nella polimerizzazione del butene-1 a polimero isotattico a $0^\circ C$. Le condizioni di polimerizzazione sono riportate nella tabella 1.

- $TiCl_3, ARA - Be(C_2H_5)_2$
- ⊗ $TiCl_3, ARA - Al(C_2H_5)_2Cl$
- $TiCl_3, ARA - Al(C_2H_5)_2I$
- $TiCl_3, ARA - Al(iC_2H_5)_2Cl$
- $TiCl_3, HRA - Be(C_2H_5)_2$
- $TiCl_3, HRA - Al(C_2H_5)_2Cl$
- $TiCl_3, HRA - Al(C_2H_5)_3$

nerà la velocità di propagazione a meno di un fattore χ che può essere variabile da caso a caso.

Per evitare confusioni riteniamo opportuno pertanto riportare la relazione che noi abbiamo effettivamente impiegato in sostituzione della [2]

$$\frac{1}{\overline{MW}_v} = \frac{\chi}{k_p [m]^\alpha t} + \frac{\chi \sum_i k_{t,i} [x_i]^\beta}{k_p [m]^\alpha} \quad [3]$$

dove i simboli hanno il significato già riportato. Per brevità chiameremo « velocità di propagazione di catena media viscosimetrica » il rapporto

$$\frac{k_p [m]^\alpha}{\chi}$$

Precisiamo che le misure che riportiamo sono state effettuate su polimerizzazioni del butene-1, dato che il polibutene-1 isotattico si scioglie in condizioni meno drastiche del polipropilene isotattico il che facilita la determinazione dei pesi molecolari.

Le determinazioni di \overline{MW}_v sono state eseguite non sui polimeri grezzi, ma sulle frazioni di polibutene insolubili in *n*-pentano bollente, onde escludere ogni effetto sulle misure stesse delle frazioni meno regolari stericamente in senso isotattico.

1) VELOCITÀ DI PROPAGAZIONE « VISCOSIMETRICHE » RELATIVE A SISTEMI CATALITICI DIVERSI.

I diagrammi $\frac{1}{\overline{MW}_v} \left/ \frac{1}{t} \right.$ relativi ai sistemi catalitici

$TiCl_3HRA - Be(C_2H_5)_2$, $TiCl_3HRA - Al(C_2H_5)_2Cl$, $TiCl_3HRA - Al(C_2H_5)_3$; $TiCl_3ARA - Be(C_2H_5)_2$, $TiCl_3ARA - Al(C_2H_5)_2Cl$, $TiCl_3ARA - Al(C_2H_5)_3$, $TiCl_3ARA - Al(iC_2H_5)_2Cl$, sono riportati nella fig. 1.

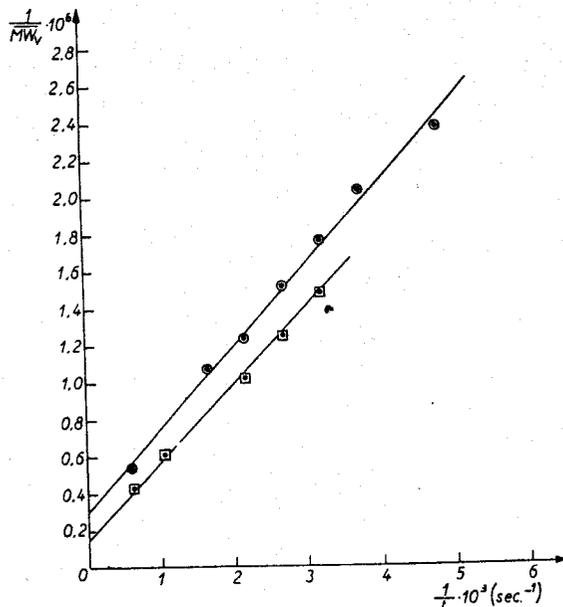


Fig. 2 - Comportamento di sistemi catalitici contenenti $TiCl_3$ nella polimerizzazione del butene-1, a polimero isotattico, a $0^\circ C$. Le condizioni di polimerizzazione sono riportate nella tabella 2.

- $TiCl_3, \beta - Al(C_2H_5)_2Cl$
- $TiCl_3, \beta - Al(C_2H_5)_2Cl - AlCl_3, C_2H_5N$

Il diagramma $\frac{1}{\overline{MW}_v} \left/ \frac{1}{t} \right.$ relativo al sistema catalitico $TiCl_3\beta - Al(C_2H_5)_2Cl$ è riportato nella fig. 2.

Il diagramma $\frac{1}{\overline{MW}_v} \left/ \frac{1}{t} \right.$ relativo al sistema catalitico $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ è riportato nella fig. 3.

Diagrammi relativi ai sistemi catalitici $VCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ e $VCl_3 - Be(C_2H_5)_2$ sono riportati nella fig. 4.

Le condizioni sperimentali relative alle diverse prove (concentrazione dei reagenti, temperatura) sono riportate nelle tabelle e, data la costanza di $[m]$ e della temperatura, sono tali da consentire un confronto diretto delle velocità di propagazione me-

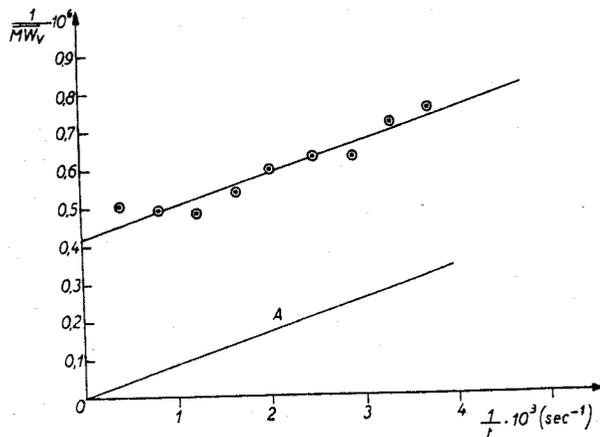


Fig. 3 - Comportamento del sistema catalitico $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ nella polimerizzazione del butene-1 a polimero isotattico a $0^\circ C$, e confronto del medesimo con i sistemi catalitici contenenti $TiCl_3, HRA$. La retta A di confronto indica la pendenza media delle prove riportate nella fig. 1. Le condizioni di polimerizzazione sono riportate nella tab. 3.

die viscosimetriche caratteristiche per i differenti sistemi catalitici.

Pur non disponendo dei valori numerici delle velocità di propagazione effettive, si può già fin d'ora osservare che non solo $\frac{k_p [m]^\alpha}{\chi}$ ma anche

$k_p [m]^\alpha$ sono uguali tra loro ogni qualvolta un sistema catalitico contiene come primo componente lo stesso alogenuro di metallo di transizione nella stessa modificazione cristallina (*).

$k_p [m]^\alpha$ e $\frac{k_p [m]^\alpha}{\chi}$ sono indipendenti dal composto metallorganico di metallo non di transizione impiegato come secondo componente del sistema catalitico, e dalla eventuale presenza di sostanze estranee come $AlCl_3 \cdot Py$, $AlC_2H_5Cl_2 \cdot Py$, $AlC_2H_5Cl_2$, $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ (**).

$k_p [m]^\alpha$ e $\frac{k_p [m]^\alpha}{\chi}$ dipendono invece fortemente dall'alogenuro di metallo di transizione impiegato nella preparazione del sistema catalitico.

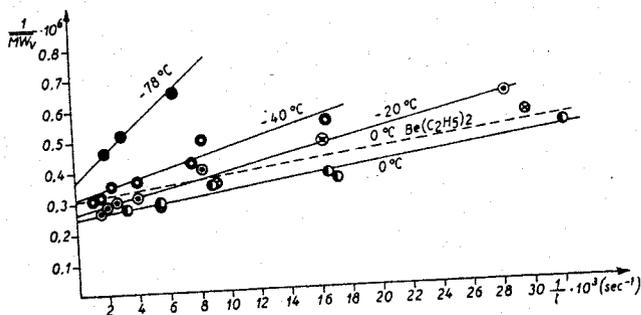


Fig. 4 - Comportamento del sistema catalitico $VCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ nella polimerizzazione del butene-1 a polimero isotattico a differenti temperature e confronto col sistema catalitico $VCl_3 - Be(C_2H_5)_2$ a $0^\circ C$. Le condizioni di polimerizzazione sono riportate nella tabella 4.

- ⊗ $VCl_3 - Be(C_2H_5)_2$ a $0^\circ C$
- $VCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ a $0^\circ C$
- $VCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ a $-20^\circ C$
- $VCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ a $-40^\circ C$
- $VCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ a $-78^\circ C$

E' interessante osservare che $TiCl_3HRA$ e $TiCl_3ARA$, che presentano entrambi la stessa modificazione cristallina (¹⁷), danno luogo alle stesse velocità di propagazione pur contenendo il $TiCl_3ARA$ dell' $AlCl_3$ in soluzione solida.

Il $TiCl_3\delta$ dà luogo a velocità di propagazione medie viscosimetriche diverse dal $TiCl_3\beta$ (modificazioni cristalline diverse) (¹⁸).

Il VCl_3 dà luogo alle più elevate velocità di propagazione medie viscosimetriche da noi osservate (e, al di là di ogni dubbio, data l'entità delle

(*) Questa affermazione è valida a posteriori se si considera che la probabilità che tutti i sistemi catalitici a base di $TiCl_3$ violetto e di composti organometallici diversi diano luogo a valori diversi di $k_p [m]^\alpha$ e di χ , ma tali da mantenere inalterato il rapporto $\frac{k_p [m]^\alpha}{\chi}$, è bassissima.

(**) Questo punto risulta dalla figura 2, e tenendo presente che, mescolando $Al(C_2H_5)_2Cl$ e $AlCl_3 \cdot Py$, si ottiene una miscela di $Al(C_2H_5)_2Cl$, $AlC_2H_5Cl_2$, $AlC_2H_5Cl_2 \cdot Py$ e $AlCl_3 \cdot Py$ (¹⁶).

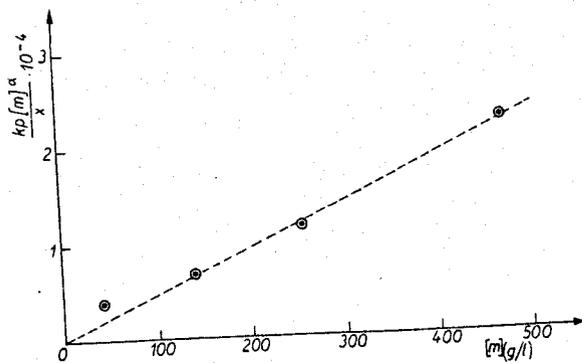


Fig. 5 - Dipendenza della velocità di propagazione media viscosimetrica $\frac{k_p [m]^\alpha}{\chi}$ dalla concentrazione del monomero per il sistema catalitico $TiCl_3ARA - Al(C_2H_5)_2Cl$. Le condizioni di polimerizzazione relative alle diverse prove sono riportate nella tabella 5.

differenze riscontrate, anche alle più elevate velocità di propagazione medie numerali).

E' anche molto singolare l'uguaglianza delle velocità di propagazione medie viscosimetriche riscontrate tra $TiCl_3\delta$ e $TiCl_3$.

I $TiCl_3$ (α , γ o δ) posseggono strati elementari del reticolo cristallino identici tra loro; il reticolo cristallino del $TiCl_3$ è analogo a quello del $TiCl_3$ con la sola differenza che il piano (001) è tutto occupato da atomi di titanio e non contiene vacanze (^{19, 20}).

In ogni modo, i dati riportati consentono di concludere che lo stadio cineticamente determinante nella propagazione di catena comporta unicamente una interazione tra il metallo di transizione ed il monomero. Questa equivalenza cinetica tra i centri attivi stereospecifici contenenti lo stesso metallo di transizione non comporta peraltro necessariamente anche una identità, ma delle analogie nella loro struttura chimica.

2) ORDINE DI REAZIONE PER LA PROPAGAZIONE DI CATENA RISPETTO ALLA CONCENTRAZIONE DEL MONOMERO.

Con lo stesso procedimento illustrato in precedenza, abbiamo determinato, dalle variazioni di $\frac{dMW_v}{dt}$, rispetto alla durata di polimerizzazione, la dipendenza della velocità di propagazione media viscosimetrica dalla concentrazione del monomero.

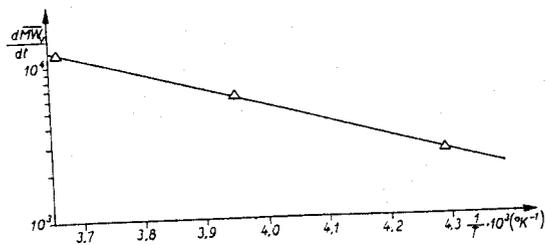


Fig. 6 - Diagramma di Arrhenius relativo alle velocità di propagazione ($\frac{dMW_v}{dt}$ iniziale) in presenza del sistema catalitico $TiCl_3\delta - Al(C_2H_5)_2Cl$. $E = 4,5$ kcal/mole. I dati sperimentali a $0^\circ C$ sono tratti dalla fig. 1; i rimanenti sono riportati nella tabella 6 assieme alle condizioni di polimerizzazione.

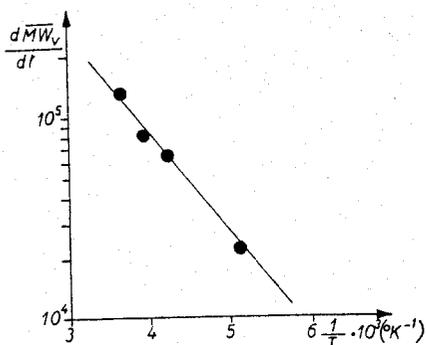
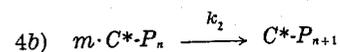
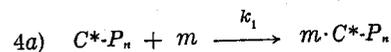


Fig. 7 - Diagramma di Arrhenius relativo alle velocità di propagazione ($d\overline{MW}_v/dt$ iniziale) in presenza del sistema catalitico $VCl_3-Al(C_2H_5)_2$, $E = 2,3$ kcal/mole. I dati sperimentali sono tratti dalla fig. 4.

La fig. 5, che si riferisce al sistema catalitico $TiCl_3-ARA-Al(C_2H_5)_2Cl$, mostra che l'ordine di reazione è 1.

Se si accetta che la polimerizzazione sia di tipo anionico coordinato, l'inserimento di una unità monomerica in catena avrà luogo in almeno 2 stadi così schematizzabili:



dove

C^*P_n = complesso catalitico

$m \cdot C^*P_n$ = complesso catalitico su cui è complessata una molecola di monomero

TABELLA 1

Prove di polimerizzazione del butene-1 effettuate a 0°C in presenza di sistemi catalitici contenenti $TiCl_3\delta$ (Vedi fig. 1).

Sistema catalitico		Tempo (sec.)	Velocità media di polimerizzazione ($\frac{g \text{ polimero}}{g TiCl_3 \times \text{ora}}$)	$\overline{MW}_v \times 10^{-6}$ (**)
$TiCl_3$ (*) (g)	composto organometallico (moli)			
ARA 1-2	$Al(C_2H_5)_2Cl$ $6,8 \times 10^{-3}$	110	0,7	0,86
		180		1,12
		300		1,43
		480		1,67
ARA 2-4	$Al(C_2H_5)_2I$ $6,8 \times 10^{-3}$	60	0,9	0,57
		121		1,05
		180		1,29
		540		1,87
ARA 1-3	$Be(C_2H_5)_2$ $6,8 \times 10^{-3}$	55	110	0,28
		104		0,35
		290		0,48
ARA 2-4	$Al(iC_4H_9)_2Cl$ $6,8 \times 10^{-3}$	60	0,3	0,81
		80		1,14
		120		1,40
		120		1,36
		182		2,08
		230		2,06
		324		2,40
		480		3,39
HRA 1-3	$Al(C_2H_5)_2Cl$ $6,8 \times 10^{-3}$	90	0,4	0,79
		180		1,16
		300		1,92
		410		1,75
		596		2,40
HRA 0,75-1,5	$Be(C_2H_5)_2$ $6,8 \times 10^{-3}$	90	3,7	0,57
		160		0,71
		300		0,93
HRA 1-2	$Al(C_2H_5)_3$ $6,8 \times 10^{-3}$	37	1,4	0,47
		54		0,58
		81		0,88
		120		0,90
		240		1,06

Le prove di polimerizzazione sono state eseguite impiegando 180 ml di toluene e 60 g di butene-1.

(*) Le quantità di $TiCl_3$ violetto impiegate in ciascuna polimerizzazione variano entro i limiti indicati.

(**) \overline{MW}_v delle frazioni insolubili in n-pentano bollente.

TABELLA 2

Prove di polimerizzazione del butene-1 effettuate a 0°C in presenza di sistemi catalitici contenenti $TiCl_3$
(Vedi fig. 2).

Sistema catalitico			Tempo (sec.)	Velocità media di polimerizzazione $\left(\frac{g \text{ polimero}}{g TiCl_3 \times \text{ora}}\right)$	$\overline{MW}_v \times 10^{-6}$ (**)
$TiCl_3$ (*) (g)	$Al(C_2H_5)_2Cl$ (moli)	$AlCl_3 \cdot C_2H_5N$ (moli)			
0,4 - 1,6	$6,8 \times 10^{-3}$	0	209	0,4	0,42
			266		0,49
			309		0,57
			369		0,66
			458		0,81
			600		0,93
			1640		1,35
1 - 1,4	$6,8 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	310	0,22	0,67
			370		0,80
			458		0,97
			951		1,64
			1640		2,04

Le prove di polimerizzazione sono state eseguite impiegando 180 ml di toluene e 60 g di butene-1.

(*) Le quantità di $TiCl_3$ impiegate per ciascuna polimerizzazione variano entro i limiti indicati.

(**) \overline{MW}_v delle frazioni insolubili in *n*-pentano bollente.

- P = macromolecola in accrescimento
 n = grado di polimerizzazione
 m = monomero
 k_1 e k_2 = costanti cinetiche relative alle reazioni 4a) e 4b).

Lo stadio a) corrisponde alla complessazione del monomero sul centro attivo, lo stadio b) corrisponde all'inserimento in catena dell'unità monomerica previamente complessata.

La velocità globale di polimerizzazione sarà pertanto (supposto k_2 indipendente da n)

$$-\frac{d[m]}{dt} = k_2 [m \cdot C^* \cdot P] \quad [5]$$

Da precedenti lavori (13) è anche noto che

$$-\frac{d[m]}{dt} = k_p [C^*] [m] \quad [6]$$

dove

$$[C^*] = [m \cdot C^* \cdot P] + [C^* \cdot P] \quad [7]$$

è indipendente dalla concentrazione del monomero. Tenuto conto delle 4a) e 4b) e della [7] avremo

$$[m \cdot C^* \cdot P] = \frac{k_1 [m] [C^*]}{k_2 + k_1 [m]} \quad [8]$$

Uguagliando la [5] e la [6], tenuto conto della [8] avremo la relazione

$$k_p = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_1 [m]} \quad [9]$$

che evidentemente può essere soddisfatta sperimentalmente solo se il prodotto $k_1 [m]$ è molto piccolo rispetto a k_2 .

Il fatto che l'ordine di reazione rispetto al monomero è 1, sia nel caso della propagazione che nel caso della polimerizzazione in toto, unito agli altri dati che abbiamo richiamato, consente pertanto di affermare che se la polimerizzazione delle alfa-olefine a polimeri isotattici è, come non sembra dubbio, di tipo anionico coordinato, lo stadio cineticamente determinante la propagazione è la complessazione del monomero sul metallo di transizione, e non l'ingresso in catena come alcuni autori hanno ipotizzato (9).

TABELLA 3

Prove di polimerizzazione del butene-1 effettuate a 0°C in presenza del sistema catalitico $TiCl_2 \cdot Al(C_2H_5)_3$
(Vedi fig. 3).

Sistema catalitico		Tempo (sec.)	Velocità media di polimerizzazione $\left(\frac{g \text{ polimero}}{g TiCl_2 \times \text{ora}}\right)$	$\overline{MW}_v \times 10^{-6}$ (**)
$TiCl_2$ (*) (g)	$Al(C_2H_5)_3$ (moli)			
1,3 - 2,1	$6,8 \times 10^{-3}$	268	2,6	1,32
		301		1,39
		344		1,58
		402		1,58
		492		1,67
		600		1,85
		803		2,06
		1205		2,02
		2409		1,97

Le prove di polimerizzazione sono state effettuate impiegando 180 ml di toluene e 60 g di butene-1.

(*) Le quantità di $TiCl_2$ impiegate per ciascuna prova variano entro i limiti indicati.

(**) \overline{MW}_v delle frazioni insolubili in *n*-pentano bollente.

TABELLA 4

Prove di polimerizzazione del butene-1 effettuate a temperature variabili in presenza di sistemi catalitici contenenti VCl_3 (Vedi fig. 4).

Sistema catalitico		Temp. (°C)	Tempo (sec.)	Velocità media di polimerizzazione ($\frac{\text{g polimero}}{\text{g } VCl_3 \times \text{ora}}$)	$\overline{MW}_v \times 10^{-6}$ (**)
VCl_3 (*) (g)	Composto organo-metallico (moli)				
1	$Be(C_2H_5)_2$ $6,8 \times 10^{-3}$	0	33	19	1,82
			61		2,09
			108		2,82
			180		3,49
0,6 - 1	$Al(C_2H_5)_3$ $6,8 \times 10^{-3}$	0	31	8	1,95
			58		2,82
			60		2,69
			111		2,89
			180		3,40
297	3,62				
1 - 1,5	$Al(C_2H_5)_3$ $6,8 \times 10^{-3}$	- 20	35	6,5	1,62
			61		2,11
			120		2,51
			240		3,16
			363		3,28
			490		3,47
606	3,72				
0,6 - 1,5	$Al(C_2H_5)_3$ $6,8 \times 10^{-3}$	- 40	60	2	1,84
			120		2,02
			131		2,38
			242		2,72
			400		2,81
			600		3,10
			900		3,23
1,5 - 3,2	$Al(C_2H_5)_3$ $6,8 \times 10^{-3}$	- 78	150	n. d.	1,53
			303		1,93
			480		2,16

Le prove di polimerizzazione sono state eseguite impiegando 180 ml di toluene e 60 g di butene-1.

(*) Le quantità di VCl_3 impiegate per ciascuna prova di polimerizzazione variano entro i limiti indicati.

(**) \overline{MW}_v delle frazioni insolubili in *n*-pentano bollente.

Questa conclusione è in accordo con quanto osservato per la polimerizzazione stereospecifica di monomeri vinilaromatici con sistemi catalitici simili a quelli da noi considerati (21).

Questo dato consente di spiegare il fatto che la velocità di propagazione media, relativa ai complessi catalitici stereospecifici contenuti in sistemi catalitici diversi, dipende solo dal metallo di transizione, e ne precisa il significato, nel senso che dalla identità cinetica dei centri attivi non consegue necessariamente la loro identità chimica. La validità del confronto tra le velocità di propagazione medie viscosimetriche relative a sistemi catalitici diversi è confermata dai dati riportati in un precedente lavoro (22), nel quale si erano determinati, per diversi sistemi catalitici, anche i rapporti $k_p/k_{t,m}$ dove k_p ha il significato già precisato e $k_{t,m}$ è la costante di trasferimento di catena con il monomero [l'esistenza di un trasferimento col monomero è stata messa in evidenza in precedenti lavori di alcuni di noi (13)]. Si è constatato che

per i sistemi catalitici aventi la stessa k_p si hanno anche valori coincidenti di $k_{t,m}$.

3) ENERGIE DI ATTIVAZIONE « VISCOSIMETRICHE » PER LA PROPAGAZIONE.

Le velocità di propagazione medie viscosimetriche sono state determinate a diverse temperature (ferma restando la concentrazione del monomero) per i sistemi catalitici $VCl_3-Al(C_2H_5)_3$ e $TiCl_4HRA-Al(C_2H_5)_2Cl$.

I diagrammi di ARRHENIUS relativi sono riportati nelle figure 6 e 7.

Nei due casi si riscontrano i seguenti valori delle energie di attivazione « viscosimetriche ».

$$E_{TiCl_4} = 4,5 \text{ kcal/mole}$$

$$E_{VCl_3} = 2,3 \text{ kcal/mole}$$

Non è possibile affermare che questi valori numerici corrispondano alle effettive energie di atti-

TABELLA 5

Prove di polimerizzazione del butene-1 eseguite a 0°C in presenza del sistema catalitico $TiCl_3$ ARA- $Al(C_2H_5)_2Cl$ in toluene, a concentrazione variabile di monomero. (Vedi fig. 5).

$TiCl_3$ ARA (*) (g)	Concentrazione del monomero (g/l soluzione)	Tempo (sec.)	Velocità media di polimerizzazione $\left(\frac{g \text{ polimero}}{g TiCl_3 \times ora}\right)$	$\overline{MW}_n \times 10^{-4}$ (**)
1-2	42,5	360	0,7	0,63
		660		0,73
		1080		0,84
		1800		0,97
		2880		1,03
0,8-2	120	185	1,2	0,68
		267		0,80
		434		1,02
		730		1,27
1-2,2	255	110	0,7	0,86
		180		1,12
		300		1,42
		480		1,68
1-2	460	120	2,0	1,34
		240		1,63
		362		1,96
		480		2,00

Le prove di polimerizzazione sono state eseguite impiegando $6,8 \times 10^{-3}$ moli di $Al(C_2H_5)_2Cl$ e mantenendo costante il volume totale.

(*) Le quantità di $TiCl_3$ ARA impiegate per ciascuna polimerizzazione variano entro i limiti indicati.

(**) \overline{MW}_n delle frazioni insolubili in *n*-pentano bollente.

TABELLA 7

Velocità (*) ed energie di attivazione « medie viscosimetriche » di propagazione.

Alogenuro di metallo di transizione	Velocità di propagazione (unità monomeriche/sec.)	Energia di attivazione
VCl_3	31×10^2	2,3 kcal/mole
$TiCl_3 \delta$	$2,75 \times 10^2$	4,5 kcal/mole
$TiCl_3$	$2,8 \times 10^2$	n.d.
$TiCl_3 \beta$	$0,54 \times 10^2$	n.d.

(*) Nelle condizioni di reazione riportate nelle tabelle precedenti.

vazione di propagazione, dato che non si può affermare che il rapporto

$$\chi = \frac{\overline{MW}_n}{\overline{MW}_w}$$

sia indipendente dalla temperatura di polimerizzazione, come sembra esserlo, almeno in prima approssimazione, dal tempo di polimerizzazione e soprattutto dal composto organometallico di metallo non di transizione impiegato per preparare un dato sistema catalitico.

Sembra tuttavia che si possa senz'altro affermare che nei 2 casi considerati le energie di attivazione per la propagazione sono inferiori alle energie di attivazione globali di polimerizzazione; sulla base di questi dati la differenza dovrebbe essere dovuta ad un aumento del numero di centri attivi all'aumentare della temperatura di polimerizzazione; si può anche ritenere che senz'altro l'energia di attivazione relativa alla propagazione nel caso dei sistemi catalitici contenenti VCl_3 è inferiore al-

TABELLA 6

Prove di polimerizzazione del butene-1 effettuate a temperature variabili in presenza del sistema catalitico contenente $TiCl_3$ ARA e $Al(C_2H_5)_2Cl$.

Sistema catalitico		Temp. (°C)	Tempo (sec.)	Velocità media di polimerizzazione $\left(\frac{g \text{ polimero}}{g TiCl_3 \times ora}\right)$	$\overline{MW}_n \times 10^{-4}$ (**)
$TiCl_3$ ARA (*) (g)	Composto organometallico (moli)				
1-2,7	$Al(C_2H_5)_2Cl$ $6,8 \times 10^{-3}$	- 20	240	0,3	1,187
			304		1,368
			410		1,686
			600		2,286
			1190		2,264
1,9-2,8	$Al(C_2H_5)_2Cl$ $6,8 \times 10^{-3}$	- 40	1193	0,03	1,90
			1490		2,34
			1985		2,48
			2991		3,04
			6234		3,91

Le prove di polimerizzazione sono state eseguite impiegando 180 ml di toluene e 60 g di butene-1.

(*) Le quantità di $TiCl_3$ ARA impiegate per ciascuna polimerizzazione variano entro i limiti indicati.

(**) \overline{MW}_n delle frazioni insolubili in *n*-pentano bollente.

l'energia di attivazione corrispondente nel caso dei sistemi catalitici contenenti $\delta TiCl_4$.

In effetti, dovendosi assumere che i fattori entropici siano molto vicini nei due casi, l'ipotesi contraria comporterebbe variazioni del rapporto χ al variare della temperatura, fuori di ogni limite ragionevole.

Conclusione.

I dati riportati consentono di affermare che nella polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine a polimeri isotattici, lo stadio cineticamente determinante nella propagazione di catena è la complessazione del monomero sul metallo di transizione; per questa ragione la velocità media di accrescimento delle macromolecole stericamente ordinate in senso isotattico dipende dall'alogeno di metallo di transizione contenuto in un dato sistema catalitico, ma non dipende dal composto organometallico di metallo non di transizione usato come secondo componente.

La velocità media di accrescimento delle macromolecole è di primo ordine rispetto alla concentrazione del monomero, e la energia di attivazione per la propagazione di catena appare inferiore all'energia di attivazione globale. Le diverse attività di sistemi catalitici preparati a partire da uno stesso alogeno di metallo di transizione e da composti organometallici diversi, devono ascrivere alla presenza di un diverso numero di complessi catalitici stereospecifici sulla superficie dell'alogeno di metallo di transizione. Nella tab. 7 sono riassunti i dati cinetici da noi ottenuti.

PARTE SPERIMENTALE

1) Reagenti impiegati.

Si sono impiegati $TiCl_4HRA$, $TiCl_4ARA$, VCl_3 e $TiCl_4$ della « Stauffer Chemicals ».

Il $TiCl_4\beta$ è stato ottenuto per riduzione del $TiCl_4$ con $Al(C_2H_5)_3$.

$TiCl_3$ e $TiCl_2$ sono stati previamente purificati per estrazione come riportato in lavori precedenti (23).

Il butene-1 (pure-grade) è stato fornito dalla « Phillips Petroleum Co. » e prima dell'impiego veniva mantenuto su $NaAl(C_2H_5)_4$.

Per quanto riguarda i rimanenti reagenti rimandiamo a precedenti lavori (22) e alla relativa bibliografia.

2) Prove di polimerizzazione. Purificazione ed estrazione dei polimeri. Determinazione dei pesi molecolari medi viscosimetrici.

Per le modalità operative seguite e per i metodi di misura impiegati rimandiamo a un precedente lavoro (22) e alla bibliografia relativa.

I dati sperimentali relativi a ciascuna prova eseguita sono riportati nelle tabelle 1-6. Facciamo notare che i confronti relativi alle velocità globali di polimerizza-

zione sono puramente orientativi visto che abbiamo impiegato alogenuri di metalli di transizione di cui non ci era nota l'area superficiale.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico; Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R. - Sez. 1^a, Milano.

G. NATTA, A. ZAMBELLI,
I. PASQUON, G. M. GIONGO

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, *J. Inorg. Nuclear Chem.* 8, 589 (1958).
- (2) F. PATAT, H. J. SINN, *Angew. Chem.* 70, 496 (1958).
- (3) D. J. CRAM, K. R. KOPERKY, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2748 (1959).
- (4) H. UELZMANN, *J. Polymer Sci.* 22, 457 (1958).
- (5) P. COSSEE, *J. Catalysis* 3, 80 (1964);
E. J. ARLMAN, *Ibid.* 3, 89 (1964);
E. J. ARLMAN, P. COSSEE, *Ibid.* 3, 99 (1964);
E. J. ARLMAN, *Ibid.* 5, 178 (1966).
- (6) L. A. M. RODRIGUEZ, H. M. VAN LOOY, *J. Polymer Sci. A 1*, 1971 (1966).
- (7) Vedi anche: C. E. H. BAWN, A. LEDWITH, *Quarterly Review* 16, 361 (1962).
- (8) C. BEERMAN, *Angew. Chem.* 71, 195 (1959);
C. BEERMAN, H. BESTIAN, *Angew. Chem.* 71, 618 (1959).
- (9) A. S. MATLACK, D. S. BRESLOW, *J. Polymer Sci. A 3*, 2853 (1965).
- (10) G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, *Rend. Acc. Naz. Lincei* [8] 25, 424 (1958).
- (11) T. MIYAZAWA, J. IDEGUCHI, *J. Polymer Sci. B 1*, 389 (1963).
- (12) B. HARGITAY, L. A. M. RODRIGUEZ, M. MIOTTO, *J. Polymer Sci.* 35, 559 (1959);
G. NATTA, I. PASQUON, *Adv. in Catalysis* 11, 1 (1959).
- (13) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Chimica e Industria* 39, 993 (1957);
G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Chimica e Industria* 39, 1002 (1957);
G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Chimica e Industria* 40, 97 (1958);
G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, F. SCALARI, *Chimica e Industria* 40, 103 (1958);
G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, G. PAJARO, *Chimica e Industria* 40, 267 (1958);
G. NATTA, I. PASQUON, G. PAJARO, E. GIACHETTI, *Chimica e Industria* 40, 556 (1958).
- (14) A. ZAMBELLI, I. PASQUON, A. MARINANGELI, G. LANZI, E. R. MOGNASCHI, *Chimica e Industria* 46, 1464 (1964).
- (15) G. NATTA, I. PASQUON, A. ZAMBELLI, G. GATTI, *J. Polymer Sci.* 51, 387 (1961);
G. NATTA, A. ZAMBELLI, I. PASQUON, G. M. GIONGO, *Chimica e Industria* 48, 1307 (1966).
- (16) A. ZAMBELLI, J. DI PIETRO, G. GATTI, *J. Polymer Sci. A 1*, 403 (1963);
A. ZAMBELLI, A. L. SEGRE, A. MARINANGELI, G. GATTI, *Chimica e Industria* 48, 1 (1966);
A. ZAMBELLI, G. GATTI, A. MARINANGELI, F. CABASSI, I. PASQUON, *Chimica e Industria* 48, 333 (1966).
- (17) G. NATTA, P. CORRADINI, G. ALLEGRA, *J. Polymer Sci.* 51, 399 (1961).
- (18) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, L. PORRI, *Rend. Accad. Naz. Lincei* [8] 24, 121 (1953).
- (19) W. KLEMM, E. KROSE, *Z. Anorg. Chem.* 253, 209 (1947).
- (20) G. NATTA, P. CORRADINI, G. ALLEGRA, *Rend. Accad. Naz. Lincei* [8] 26, 155 (1959);
G. NATTA: « Actes du 2^{ème} Congrès International de Catalyse ». Parigi 1960, p. 39-86.
- (21) G. NATTA, F. DANUSSO, D. SIANESI, *Makromol. Chem.* 30, 238 (1959).
- (22) I. PASQUON, A. ZAMBELLI, A. MARINANGELI, A. SURICO: Lavoro presentato al Simposio di Chimica Macromolecolare, Praga 1965, in corso di stampa su *J. Polymer Sci.*
- (23) G. NATTA, A. ZAMBELLI, I. PASQUON, G. GATTI, D. DE LUCA, *Makromol. Chemie* 70, 206 (1964).

Ricevuto il 14 ottobre 1966.

Meccanismo di polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine a polimeri isotattici in presenza di sistemi catalitici bimetallici

Nota I - Velocità di propagazione di catena in presenza di sistemi catalitici diversi

Si è studiata la cinetica di propagazione di catena nella polimerizzazione del butene-1 a polimero isotattico.

In presenza di sistemi catalitici ZIEGLER-NATTA contenenti $TiCl_3$, la coordinazione del monomero sul titanio è lo stadio cineticamente determinante.

La velocità media di propagazione delle macromolecole sostanzialmente isotattiche assume valori diversi (a parità delle altre condizioni di reazione) solo in presenza di sistemi catalitici contenenti differenti alogenuri di metalli di transizione. Anche $TiCl_3$ e $TiCl_2$ danno luogo a differenti velocità di propagazione; $TiCl_3$ e $TiCl_2$ danno invece luogo alla stessa velocità media di propagazione di catena.

I composti organometallici non di transizione, che vengono usualmente impiegati come cocatalizzatori, influenzano il numero ma non l'attività media dei complessi catalitici stereospecifici in senso isotattico che si formano in seno ai sistemi studiati in questo lavoro.

Si sono determinate anche le energie di attivazione per la propagazione.

Tutti i dati sono stati ricavati dalle variazioni dei pesi molecolari medi viscosimetrici durante la polimerizzazione e pertanto sono soggetti ad alcune limitazioni di significato.

G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon, G. M. Giongo

Mécanisme de la polymérisation stéréospécifique des alpha-oléfinés à polymères isotactiques, en présence de systèmes catalytiques bimétalliques

I - Vitesse de propagation de chaîne en présence de systèmes catalytiques différents

On a étudié la cinétique de propagation de chaîne dans la polymérisation du butène-1 à polymère isotactique.

En présence de systèmes catalytiques ZIEGLER-NATTA contenant du $TiCl_3$, la coordination du monomère sur le titanium est cinétiquement déterminante.

La vitesse moyenne de propagation des macromolécules substantiellement isotactiques, prend des valeurs différentes (les autres conditions de réaction étant les mêmes) seulement en présence de systèmes catalytiques contenant de différents halogénures de métaux de transition. Le $TiCl_3$ et le $TiCl_2$ aussi donnent lieu à de différentes vitesses de propagation; le $TiCl_3$ et le $TiCl_2$ donnent au contraire lieu à la même vitesse moyenne de propagation de chaîne.

Les composés organométalliques pas de transition, qui sont usuellement employés comme co-catalyseurs, influencent le nombre et non pas l'activité moyenne des complexes catalytiques stéréospécifiques en sens isotactique, qui se forment au milieu des systèmes étudiés dans ce travail.

On a déterminé aussi les énergies d'activation pour la propagation.

Toutes les données ont été obtenues à partir des variations des poids moléculaires moyens viscosimétriques pendant la polymérisation et, par conséquent, leur interprétation est susceptible de quelques limitations.

G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon, G. M. Giongo

Mechanism of the Stereospecific Polymerization of alpha-Olefins to Isotactic Polymers, by Bimetallic Catalyst Systems

Note I - Rate of Chain Propagation in the Presence of Different Catalyst Systems

The kinetics of chain propagation in the polymerization of butene-1 to isotactic polymer has been studied.

In the presence of ZIEGLER-NATTA catalyst systems containing δ - $TiCl_3$, the coordination of the monomer on titanium is the kinetically determinant step.

The average rate of propagation of the substantially isotactic macromolecules has different values (the other reaction conditions being the same) only in the presence of catalyst systems containing different transition metal halides.

Also δ - $TiCl_3$ and β - $TiCl_2$ give rise to different rates of propagation; δ - $TiCl_3$ and $TiCl_2$, on the other hand, give rise to the same average rate of chain propagation.

The non-transition organometallic compounds, usually employed as co-catalysts, influence the number, but not the average activity, of the catalytic complexes, stereospecific in the isotactic sense, which form within the systems studied in this work.

The activation energies for propagation have also been determined.

All data have been drawn from the variations of the viscosity average molecular weights during the polymerization and therefore they undergo some limitations of meaning.

G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon, G. M. Giongo

Mechanismus der stereospezifischen Polymerisierung der alpha-Olefine zu isotaktischen Polymeren in Gegenwart von bimetallicen katalytischen Systemen

I - Geschwindigkeit der Kettenfortpflanzung in Gegenwart von unterschiedlichen katalytischen Systemen

Die Autoren haben die Kinetik der Kettenfortpflanzung in der Polymerisierung des Butan-1 zu isotaktischem Polymer untersucht.

In Gegenwart von katalytischen Systemen ZIEGLER-NATTA, die $TiCl_3$ enthalten, ist die Koordinierung des Monomers auf dem Titanium das kinetisch bestimmende Stadium.

Die mittlere Verbreitungsgeschwindigkeit der Makromoleküle, die wesentlich isotaktisch sind, nimmt unterschiedliche Werte an (bei Gleichheit der anderen Reaktionsbedingungen), und zwar nur in Gegenwart von katalytischen Systemen, die unterschiedliche Halogenide der Übergangsmetalle enthalten. Auch $TiCl_3$ und $TiCl_2$ geben Anlass zu unterschiedlicher Verbreitungsgeschwindigkeit; $TiCl_3$ und $TiCl_2$ veranlassen stattdessen die gleiche Durchschnittsgeschwindigkeit der Kettenfortpflanzung.

Die metallorganischen Verbindungen, nicht des Übergangs, die gewöhnlich als Co-Katalysatoren verwendet werden, beeinflussen die Anzahl, aber nicht die Durchschnittswirkung der stereospezifischen katalytischen Verbindungen in isotaktischem Sinn, die sich in den hier untersuchten Systemen bilden.

Die Aktivierungsenergien für die Kettenfortpflanzung sind ebenfalls bestimmt worden.

Alle Daten sind aus den Variationen der viskosimetrischen Durchschnittsmolekulargewichte während der Polymerisierung abgeleitet worden, weshalb sie in ihrer Bedeutung beschränkt sind.

G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon, G. M. Giongo