

- P/493 - STARR C. ecc.: Sodium graphite reactor 75.000 electrical kilowatt power plant. - S. U.  
 P/123 - TROCKI T. ecc.: Sodium and sodium-potassium alloy for reactor cooling and steam generation. - S. U.  
 P/866 - BAUER S.: Liquid metal handling. - R. U.  
 P/494 - MILES F. T.: Liquid metal fuel reactor. - S. U.  
 P/414 - NICHOLLS C. M.: Criteria for the selection of separation processes. - R. U.  
 P/544 - FEDER H. M.: Pyrometallurgical processing of nuclear materials. - S. U.  
 P/545 - VOIGT A. F.: - The purification of uranium reactor fuel by liquid metal extraction. - S. U.  
 P/823 - LAWROSKI S.: Survey of separation processes. - S. U.  
 P/551 - FERGUSON D.: The chemical processing of aqueous homogeneous reactor fuel. - S. U.  
 P/822 - CULLER F.: Reprocessing of reactor fuel and blanket materials by solvent extraction. Pag. 6. - S. U.

- P/822 - CULLER F.: Reprocessing of reactor fuel and blanket materials by solvent extraction. Pag. 6. - S. U.  
 P/539 - FLANARY J. e CULLER F.: Solvent extraction separation of uranium and plutonium from fission products. - S. U.  
 P/349 - GOLDSCHMIDT B.: Un procédé par solvant pour l'extraction du plutonium de l'uranium irradié dans les piles 1 Francia.  
 P/551 - FERGUSON D.: The chemical processing of aqueous homogeneous reactor fuel. - S. U.  
 P/785 - HAEFFNER E. ecc.: The extraction of uranium and plutonium with tetrabutyl-ammonium-nitrate, cupferron and neocupferron as complexing agents. - Svezia.  
 P/552 - ANDERSON C.: The design and operation of high level waste storage facilities. - S. U.  
 P/565 - BROWN R. ecc.: Disposal of liquid wastes to the ground. - S. U.

## LETTERE ALLA DIREZIONE

### Polimerizzazione "stereospecifica", delle $\alpha$ -olefine.

In precedenti lavori (1) abbiamo descritto numerosi alti polimeri cristallini delle  $\alpha$ -olefine aventi struttura isotattica senza discuterne il meccanismo di formazione.

Affinchè un processo di polimerizzazione di un monomero del tipo  $CH_2=CHR$  possa condurre alla formazione di macromolecole isotattiche, esso deve svolgersi con un meccanismo, che presenti una particolare selettività non solo nel determinare un regolare concatenamento testa coda delle unità monomeriche nella catena principale del polimero, ma anche nel costringere ogni nuova unità che si aggiunge a disporsi in modo stericamente determinato, per quanto riguarda il mutuo orientamento del suo gruppo  $R$  e di quello dell'unità monomerica terminale della catena in accrescimento.

Come verrà più ampiamente illustrato in successivi lavori, lo schema più semplice di formazione di polimeri isotattici è rappresentato dai processi di polimerizzazione di tipo ionico in cui la coppia ionica (costituita dalla catena polimerica e dallo ione inorganico o metallorganico di segno opposto) si addiziona alla molecola di monomero in posizione *trans* ed il monomero si presenta, rispetto all'unità monomerica terminale dell'estremità della catena in accrescimento, sempre nella stessa posizione relativa e con lo stesso orientamento (2).

Per le loro particolari caratteristiche i processi che portano alla formazione di polimeri isotattici verranno da noi indicati come processi « stereospecifici » di polimerizzazione, mentre con « catalizzatori stereospecifici » indicheremo i catalizzatori usati nei suddetti processi.

Un meccanismo di polimerizzazione radicalica, in fase omogenea, di monomeri vinilici, come esso è normalmente raffigurato, non può risultare stereospecifico, poichè l'estremità della molecola in accrescimento e le molecole del monomero non risultano in questo caso vincolate ad una determinata posizione relativa nello spazio.

La stereospecificità appare invece possibile nelle catalisi ioniche eterogenee in cui la catena in accrescimento è chimicamente legata al catalizzatore solido, che chemiadsorbe il monomero, perchè in questo caso non solo può risultare determinata la posizione della catena rispetto allo ione fissato alla superficie, ma anche quella del monomero chemiadsorbito rispetto alla catena in accrescimento. L'ammissione di una fase intermedia di chemiadsorbimento del monomero, anche se fosse accompagnata da una scomparsa della struttura planare del monomero in una fase antecedente a quella di accrescimento della catena, non modifica i concetti precedentemente esposti.

I catalizzatori precedentemente noti per la polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine non sono stereospecifici. Solo recentemente è stato da noi trovato che possono esistere catalizzatori di tipo diverso aventi una certa « stereospecificità » per la polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine (3). Tra di

essi alcuni permettono di ottenere quasi esclusivamente polimeri isotattici, altri, pur operando in condizioni analoghe di pressione, temperatura e con lo stesso monomero, formano dei polimeri isotattici accompagnati da quantità più o meno grandi di polimeri non isotattici. (risulta evidente dalla tabella 1 in cui si è riportata percentuale di prodotto isotattico ottenuta con catalizzatori diversi e con diversi monomeri.

TABELLA 1

% di polimero isotattico (1) ottenuto in esperienze di polimerizzazione condotte in modo comparabile a temperature tra 80 e 90°C.

Monomero	% polimero isotattico (1)			
	$TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3$ (2)	$TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ (3)	$CrO_3$ su $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ (4)	$CrO_3$ su $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ in presenza di $Al(C_2H_5)_3$ (5)
propilene	35-45	85-95	1-2	—
n-butene-1	30-40	60-70	1-3	15-17
3-metilbutene-1	60-70	85-95	—	—
pentene-1	1-3	30-40	—	—

(1) Si è considerato come polimero isotattico la frazione alta cristallinità sostanzialmente isotattica, separabile dalle frazioni non isotattiche per estrazione con solventi. In particolare nel caso del polipropilene e del poli-3-metilbutene-1 è stata considerata come polimero isotattico la parte non estraibile in eptano bollente, nel caso del poli-butene-1 la parte non estraibile in etere, nel caso del poli-pentene-1 la parte non estraibile in acetato di etile.

(2) Catalizzatore preparato aggiungendo 0,04 moli di  $TiCl_4$  a 50 cm<sup>3</sup> di n.eptano ad una soluzione di moli 0,10 di  $Al(C_2H_5)_3$  in cm<sup>3</sup> 400 di eptano.

(3) Catalizzatore preparato da 0,04 moli di  $TiCl_3$  e 0,10 moli di  $Al(C_2H_5)_3$ .

(4) Catalizzatore preparato secondo il brevetto PHILLIPS (4) pregnaendo un supporto silice-allumina con una soluzione acquosa 0,8 N di anidride cromica, e attivato successivamente con acqua essente da umidità, a temperature tra 500° e 600°. I dati riferiscono a prove della durata di 24 h, eseguite a temperatura di 90° in un'autoclave in cui si introducevano 10 g di n.eptano, catalizzatore e monomero (rapp. ponderale monomero/solvente = 0,32).

(5) Rapporto ponderale  $SiO_2 + Al_2O_3 / Al(C_2H_5)_3 = 8,3$ .

I polimeri, ottenuti con catalizzatori a base di  $Cr$  supportato, differiscono però notevolmente da quelli ottenuti con catalizzatori a base di alogenuri di titanio in particolare presentano un peso molecolare molto più basso.

La maggiore stereospecificità è mostrata dai catalizzatori a base di alogenuri di titanio e composti allumini-alchilici. Essa varia notevolmente a seconda del tipo di alogenuro di titanio, del composto alluminio-alchilico impiegato ed in alcuni casi del rapporto molecolare fra

composti di alluminio e di titanio adottato nella preparazione del catalizzatore, come verrà descritto dettagliatamente in altri lavori.

La massima stereospecificità si osserva quando si impiegano come catalizzatori degli alogenuri di titanio (e di altri metalli di transizione difficilmente riducibili) aventi valenza inferiore alla massima, microcristallini, insolubili nel solvente impiegato.

Per quanto riguarda lo studio del meccanismo della polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine con i catalizzatori a base di alogenuri di titanio e composti alluminio-alchilici, riteniamo che presentino un particolare significato i seguenti fatti sperimentali da noi osservati:

1) I composti alluminio-alchilici da soli, come pure i composti titanio-alchilici da soli, non costituiscono dei catalizzatori stereospecifici. Infatti i titanio-alchili, che si ottengono per azione degli alogenuri di magnesio-alchile sul tetracloruro di titanio (\*) o che si può ritenere si formino per scambio da piombo-tetraetile e tetracloruro di titanio, non forniscono, nelle condizioni da noi sperimentate, quantità apprezzabili di polimeri isotattici.

2) I migliori catalizzatori stereospecifici, finora trovati per la produzione di polimeri isotattici, sono tutti dei catalizzatori solidi.

3) Nei catalizzatori preparati per reazione di alogenuri di titanio a valenza massima con composti alluminio-alchilici sono contenuti alluminio, alogeni, gruppi alchilici e titanio ad una valenza inferiore alla massima.

4) Nei polimeri è stata rilevata la presenza di quei gruppi organici che all'atto della preparazione del catalizzatore erano legati all'alluminio nel composto alluminio-alchilico. Ad es. eseguendo la polimerizzazione del propilene con catalizzatori preparati a partire da alluminio-trifenile è stata osservata nel polimero la presenza di gruppi fenilici legati ad atomi di carbonio terziario

come risulta dalle bande di assorbimento a 13,16  $\mu$  e 14,33  $\mu$  presentate dalle diverse frazioni del polimero (fig. 1).

Un confronto fra il numero di molecole presenti, calcolato in base a misure viscosimetriche, ed il numero di gruppi fenilici presenti determinato approssimativamente, in base all'assorbimento a 14,33  $\mu$ , su lamine di spessore noto, ha dimostrato che nel prodotto di polimerizzazione il rapporto tra il numero di macromolecole di polimero ed il numero di gruppi fenilici presenti è superiore ad 1 (da 3 ad 8 per le diverse frazioni ottenute per estrazione del polimeri formati in 4-5 ore di polimerizzazione del propilene a 90°).

5) Lo spettro I.R. del polipropilene amorfo e del polipropilene cristallino con peso molecolare non troppo elevato mostra la presenza di doppi legami, che per la maggior parte sono vinilidici terminali. Nella fig. 2 sono riportate le bande di assorbimento a 11,27  $\mu$  (\*) per varie frazioni di polipropilene. Per le frazioni oleose a basso peso molecolare sono riportate nella fig. 3 sia la banda a 11,27  $\mu$  che quella a 6,05  $\mu$ , vibrazione di valenza del gruppo  $>C=C<$ , (\*\*), e le stesse regioni spettrali per il prodotto idrogenato. Un calcolo approssimato del peso molecolare in base alla concentrazione dei doppi legami presenti, supponendo che ogni molecola contenga un doppio legame di tipo vinilidico, conduce a valori dello stesso ordine di grandezza di quelli dedotti da misure viscosimetriche.

Da tali dati sperimentali si possono ricavare alcune interessanti deduzioni:

a) La polimerizzazione si inizia, nel caso dei catalizzatori preparati per reazione di composti di titanio con

(\*) Regione della vibrazione di deformazione dell'idrogeno fuori dal piano del gruppo  $>C=C\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$

(\*\*) La posizione della banda fornisce un'altra conferma della presenza dei doppi legami vinilidici.

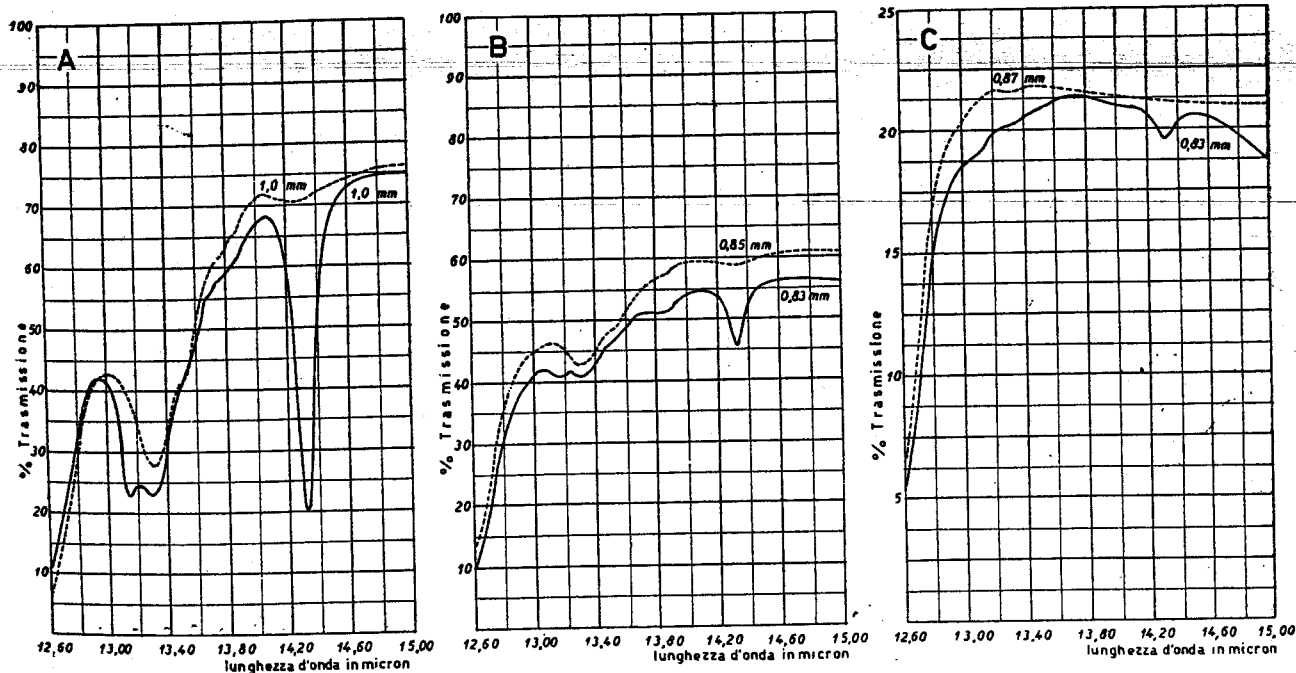


Fig. 1 - Spettri di varie frazioni di polipropilene.

A - Estratto etero  
— prodotto ottenuto in presenza di alluminio-trifenile  
--- prodotto ottenuto in presenza di alluminio-tripropile

B - Estratto eptanico  
— prodotto ottenuto in presenza di alluminio-trifenile  
--- prodotto ottenuto in presenza di alluminio-tripropile

C - Residuo  
— prodotto ottenuto in presenza di alluminio trifenile  
--- prodotto ottenuto in presenza di alluminio-tripropile

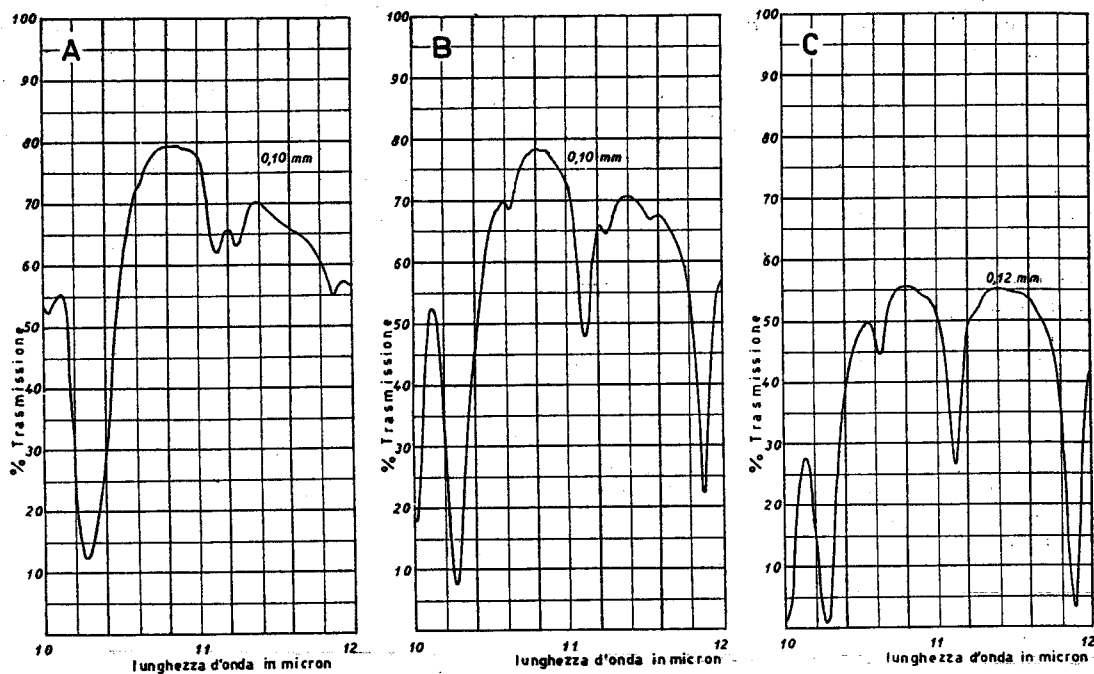


Fig. 2 - Spettri infrarossi di varie frazioni di polipropilene.

A - Estratto etero

B - Estratto eptanico

C - Residuo

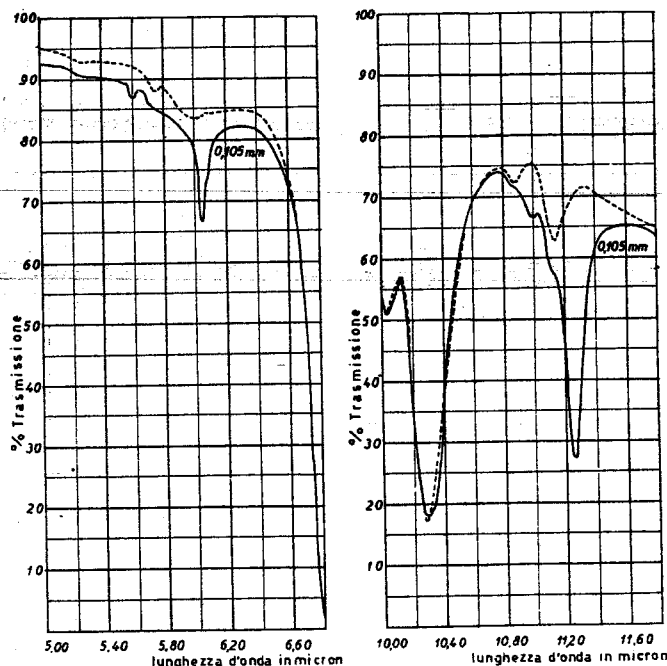


Fig. 3 - Spettri infrarossi di polipropilene a basso peso molecolare (frazione oleosa) prima — e dopo ---- l'idrogenazione.

composti alluminio-organici, per inserimento di una molecola di monomero fra un atomo metallico del catalizzatore ed uno dei gruppi alchilici od arilici originariamente legati all'alluminio. Si può ritenere che la reazione con altre unità monomeriche prosegua in modo analogo con partecipazione della nuova coppia catalizzatore-gruppo alchilico od alchil-arilico così formatosi.

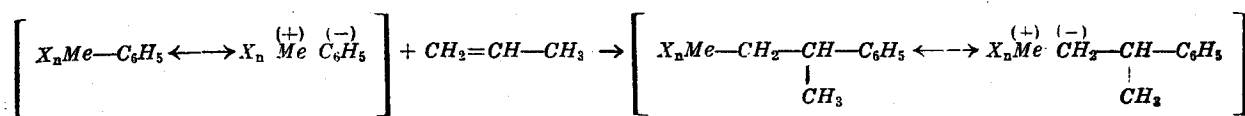
b) La presenza di gruppi vinilidenici terminali (dimostrata dalla formazione di gruppi isopropilici per idrogenazione del polimero) e la presenza di raggruppamenti del tipo benzilidenico,  $C_6H_5-CH<$ , nel polimero ottenuto

con catalizzatori preparati da alluminio-trifenile e  $TiCl_4$ , dimostrano che nella reazione di accrescimento della catena il monomero, avente un gruppo vinilico terminale ( $CH_2=CHR$ ), si inserisce con il gruppo  $=CH_2$  rivolto verso l'atomo metallico ed il gruppo  $=CHR$  rivolto verso la catena in accrescimento.

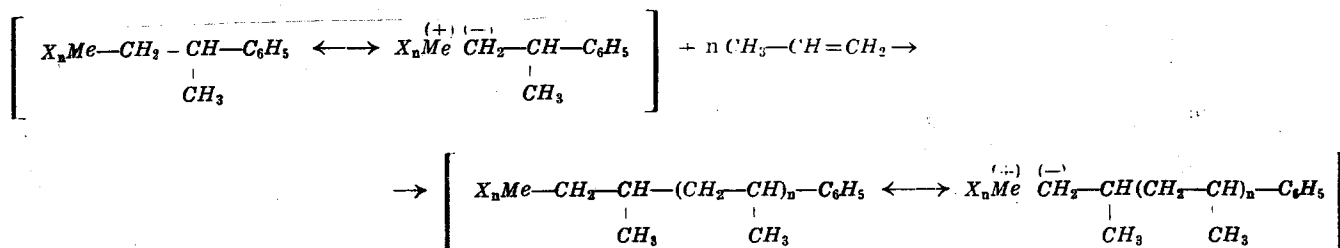
c) Il fatto che il peso molecolare viscosimetrico del polimero, ottenuto con catalizzatori preparati da  $Al(C_6H_5)_3$  e  $TiCl_4$ , sia abbastanza concordante con quello calcolato in base al numero dei doppi legami vinilidenici presenti, nell'ipotesi che ciascuna molecola contenga un doppio legame, e sia inoltre assai inferiore al peso molecolare calcolato in base al numero dei gruppi fenilici presenti, dimostra, in accordo con i dati cinetici che pubblicheremo in successivi lavori, che hanno luogo reazioni di terminazione di catena che non implicano l'inattivazione del catalizzatore. Perchè la reazione di terminazione avvenga con formazione di un doppio legame nella molecola e rigenerazione del catalizzatore, si deve ammettere che essa comprenda un distacco di un ione idruro ( $H^-$ ) dalla molecola in accrescimento. A seconda che tale ione idruro si trasferisca su un'altra molecola di monomero o sul catalizzatore, si avrà una reazione di terminazione di catena corrispondente ad un trasferimento di catena col monomero oppure corrispondente alla formazione di un idruro instabile capace di addizionarsi successivamente ad una molecola di monomero; si avrà quindi in entrambi i casi un processo di tipo catalitico.

In base a tali dati trova conferma l'ipotesi, precedentemente formulata da uno di noi (6), che la polimerizzazione stereospecifica delle  $\alpha$ -olefine con catalizzatori a base di alogenuri di titanio e composti alluminio-alchilici sia una polimerizzazione di tipo anionico. Essa può essere schematizzata nel modo qui sotto indicato, ammettendo che nel caso del propilene e di un catalizzatore preparato da  $TiCl_4$  e  $Al(C_6H_5)_3$  si formi un complesso che indichiamo per semplicità come  $X_nMe-C_6H_5$ , dove per  $X_n$  si intendono gli altri gruppi legati al metallo nel catalizzatore. Per il legame metallorganico abbiamo indicato sia la forma limite omeopolare sia la più probabile forma limite polarizzata.

1) Inizio:

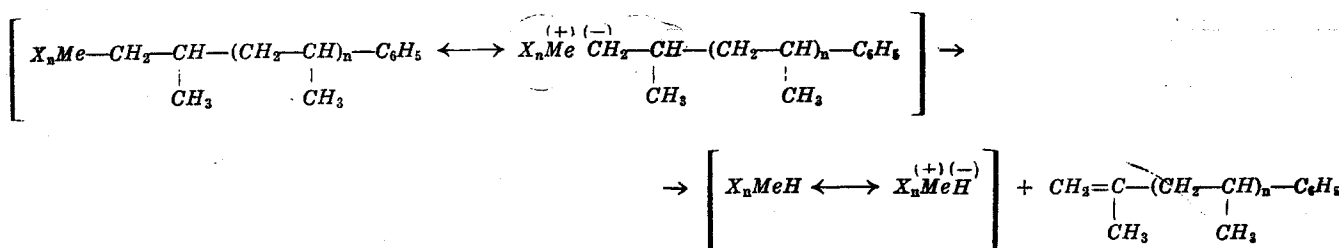


2) Propagazione:

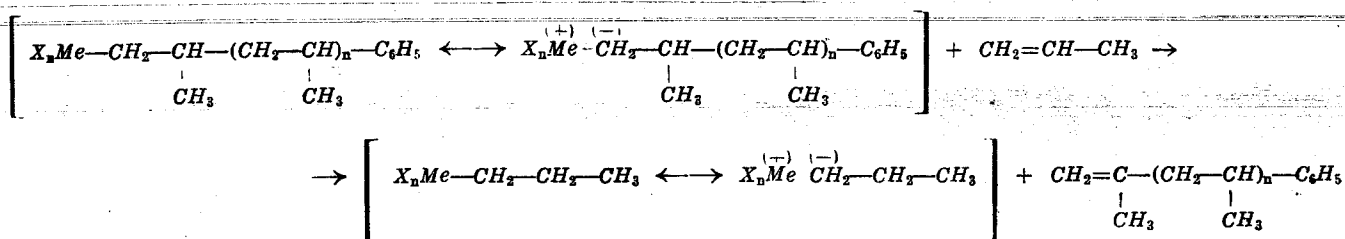


3) Terminazione:

a) Terminazione con trasferimento di ioni idruro al catalizzatore



b) Terminazione con trasferimento di catena col monomero



Tale meccanismo di polimerizzazione comprende anche quello, da noi verificato mediante studi cinetici, per la polimerizzazione dell'etilene con alluminio-trietile (?).

Si conclude perciò che ai processi da noi elaborati per la produzione di polimeri isotattici con catalizzatori, ottenuti per reazione di alogenuri di metalli di transizione con composti alluminio-alcilici, si deve attribuire un meccanismo di polimerizzazione ionico e precisamente di tipo anionico.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano,  
12 gennaio 1956.

G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO,  
G. MAZZANTI, M. PERALDO

## BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, *Atti Acc. Naz. Lincei - Memorie - Serie VIII*, 4, Sez. II, fasc. 4, pag. 61 (1955). *Polymer Science*, 16, 143 (1955); G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI, G. MORAGLIO, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1708 (1955); G. NATTA, P. CORRADINI, *Atti Acc. Naz. Lincei - Memorie - Serie VIII*, 18, fasc. 5, pag. 73 (1955); *Rend. Acc. Naz. Lincei*, Sez. VIII, 19; *Makrom. Chem.* 16, 77 (1955); G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, Lavoro presentato al IV Congresso Mondiale del Petrolio, Sez. IV/C - Preprint 135, *Angew. Chem.* 67, 430 (1955).
- (2) L'influenza del modo di presentazione del monomero sulla struttura del polimero è stata prospettata in un lavoro di carattere teorico da C. L. ARCUS, *J. Chem. Soc.* (1955) 2801.
- (3) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *La Chimica e l'Industria* 37, 927 (1955).
- (4) Domanda di brevetto australiano n. 6367/55.
- (5) D. F. HERMAN, W. K. NELSON, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2693 (1952); *ibid.* 75, 3877 (1953); *ibid.* 75, 3882 (1953).
- (6) G. NATTA, *La Chimica e l'Industria* 37, 888 (1955).
- (7) G. NATTA, P. PINO, M. FARINA - Simposio internazionale di Chimica Macromolecolare (Milano-Torino 1954) - *Supplemento Ric. Scient.* 25, 120 (1955).