

7
251

21e

G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI E P. LONGI

Polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine

Nota III. Polimerizzazione del propilene con catalizzatori
aventi diversa stereospecificità

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, VOL. 87

ROMA 1957

54. Giulio NATTA, Piero PINO, Giorgio MAZZANTI e Paolo LONGI. — Polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine. - Nota III. Polimerizzazione del propilene con catalizzatori aventi diversa stereospecificità.

Riassunto. — Per reazione dell'alluminio trietile con alogenuri, alcoolati e cloro alcoolati del titanio tetravalente, nonché con i cloruri del titanio trivalente e bivalente, sono stati ottenuti catalizzatori per la polimerizzazione del propilene aventi diversa attività e stereospecificità.

I catalizzatori più stereospecifici sono risultati quelli ottenuti da $TiCl_3$ o $TiCl_2$ microcristallini, preparati per riduzione del tetracloruro di titanio a temperature elevate.

In base al confronto fra le esperienze eseguite con catalizzatori completamente solubili e con catalizzatori parzialmente o totalmente insolubili nel mezzo di reazione viene messo in evidenza che l'attività dei catalizzatori eterogenei è molto più elevata di quella dei catalizzatori completamente solubili. La stereospecificità viene messa in relazione con la presenza di una fase solida avente struttura ordinata quale ad esempio un substrato cristallino di alogenuri di titanio a valenza inferiore alla massima.

Nelle ricerche preliminari sulla polimerizzazione del propilene, con catalizzatori ottenuti da tetracloruro di titanio e alluminio trietile, la stereospecificità del processo di polimerizzazione risultava limitata. Ad esempio operando nelle condizioni riportate nella nostra II Nota ⁽¹⁾, i polimeri ottenuti contengono proporzioni limitate di polipropilene isotattico (in generale meno del 40%).

Era stato da noi osservato già nel 1954 ⁽²⁾ come variazioni notevoli della stereospecificità dei catalizzatori, ossia del tenore di polipropilene isotattico nei polimeri prodotti, possono essere ottenute variando il tipo di composto di titanio impiegato per la preparazione del catalizzatore.

Nella presente Nota vengono riferiti alcuni risultati conseguiti nella polimerizzazione del propilene con catalizzatori preparati partendo da alogenuri, alcoolati e cloro alcoolati del titanio tetravalente e dai cloruri del titanio trivalente e bivalente.

Tra di essi sono risultati maggiormente stereospecifici i catalizzatori preparati da $TiCl_3$ e $TiCl_2$, con i quali è stato possibile ottenere polimeri

(1) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, questo Volume pag. 549.

(2) G. NATTA, P. PINO e G. MAZZANTI, Brevetto italiano 526.101, 4 dicembre 1954

grezzi altamente cristallini, contenenti anche oltre il 90% di macromolecole isotattiche (3).

I. - POLIMERIZZAZIONE DEL PROPILENE CON CATALIZZATORI PREPARATI PER REAZIONE DELL'ALLUMINIO TRIETILE CON GLI ALOGENURI DEL TITANIO TETRAVALENTE

Ci limitiamo a riferire qui su alcune prove comparative tra i diversi alogenuri di titanio, tenuto conto che il comportamento del $TiCl_4$ è stato più diffusamente esaminato nella Nota precedente.

I tetraalogenuri di titanio reagiscono energicamente con l'alluminio trietile ad eccezione del TiF_4 , che, analogamente ad altri fluoruri di metalli polivalenti, presenta proprietà fisiche ed un comportamento chimico che si scostano sensibilmente da quelle degli altri alogenuri di titanio.

Il TiF_4 a differenza degli altri tetraalogenuri, è insolubile negli idrocarburi e reagisce soltanto lentamente e a caldo con l'alluminio trietile. I prodotti di tale reazione hanno una scarsissima attività catalitica e forniscono solo piccole quantità di una miscela di polipropileni stereoisomeri.

I risultati ottenuti impiegando catalizzatori preparati dai diversi tetraalogenuri di titanio, adottando condizioni di preparazione del catalizzatore di polimerizzazione paragonabili, sono riportati nella tabella I.

Dai dati riportati risulta che con l'aumentare del peso atomico dell'alogeno, dal cloro allo iodio, aumenta leggermente la percentuale dei polimeri a struttura isotattica presenti nel polipropilene greggio e la loro viscosità intrinseca. La massima attività è presentata dai catalizzatori preparati da $TiCl_4$; attività assai inferiori, ma non molto diverse fra loro, presentano i catalizzatori preparati a partire da $TiBr_4$ e da TiI_4 .

II. - POLIMERIZZAZIONE DEL PROPILENE CON CATALIZZATORI PREPARATI DA CLORURI DI TITANIO A VALENZA INFERIORE ALLA MASSIMA

Il tricloruro e il dicloruro di titanio sono insolubili negli idrocarburi ed a temperatura ambiente non reagiscono, se non in superficie, con l'alluminio trietile. Per lungo riscaldamento a temperature tra 70 e 100° si ha una reazione più evidente, accompagnata, nel caso del tricloruro di titanio sospeso in una soluzione eptanica di alluminio trietile, da un cambiamento di colore da violetto a nero.

(3) G. NATTA, P. PINO e G. MAZZANTI, questo Volume pag. 528.

TABELLA I.

Polimerizzazione del propilene con catalizzatori ottenuti da alluminio trietile e diversi alogenuri di titanio e con rapporto $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiX}_4 = 2,75$ (rapporto molare iniziale $\text{C}_3\text{H}_6/\text{TiX}_4 \sim 200$)

Alogenuro di titanio	Condizioni di polimerizzazione			Conversione: $\frac{\text{g polimero}}{100 \text{ g monom. imp.}}$	Frazionamento del polimero ottenuto					
	t media °C	Durata ore	P iniziale ata		Estratto acetone ed etereo		Estratto eptanico		Residuo	
					%	(η)	%	(η)	%	(η)
TiCl_4	90	3	20	87	48,4	0,64	24,1	27,2	1,77	
TiBr_4	93	8	22	87,7	48	0,65	22,1	29,9	1,78	
TiI_4	93	8	25	68,5	43,2	0,73	21,9	34,9	2,16	
TiF_4	95	24	26	2	49,7	n.d.	25	25,3	n.d.	

TABELLA II.

Polimerizzazione del propilene con catalizzatori preparati da alluminio trietile e cloruri di titanio

Alogenuro di titanio	Condizioni di polimerizzazione			Conversione: $\frac{\text{g polimero}}{100 \text{ g monom. imp.}}$	Frazionamento del polimero ottenuto					
	t media °C	Durata ore	P iniziale ata		Estratto acetone ed etereo		Estratto eptanico		Residuo	
					%	(η)	%	(η)	%	(η)
TiCl_4 (*)	90	3	20	87	48,4	0,64	24,4	27,2	1,77	
TiCl_3 (**)	85	5	20	98	16,6	0,74	10,4	73	2,75	
TiCl_2 (**)	85	8	22	92,5	12,85	0,52	13,9	73,2	2,79	

(*) Rapporto molare $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4 = 2,75$. Catalizzatore preparato iniettando una soluzione eptanica di TiCl_4 nell'autoclave di polimerizzazione contenente la soluzione eptanica di alluminio trietile e il propilene alla temperatura di polimerizzazione.

(**) Rapporto molare $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_n = 2$.

I risultati da noi ottenuti nella polimerizzazione del propilene con tali catalizzatori sono confrontati nelle tabelle II e III con i dati ottenuti, in condizioni analoghe, usando i catalizzatori preparati da TiCl_4 precedentemente descritti (¹).

I cloruri di titanio TiCl_3 e TiCl_2 , insolubili in eptano, da noi impiegati per la preparazione del catalizzatore, forniscono una percentuale

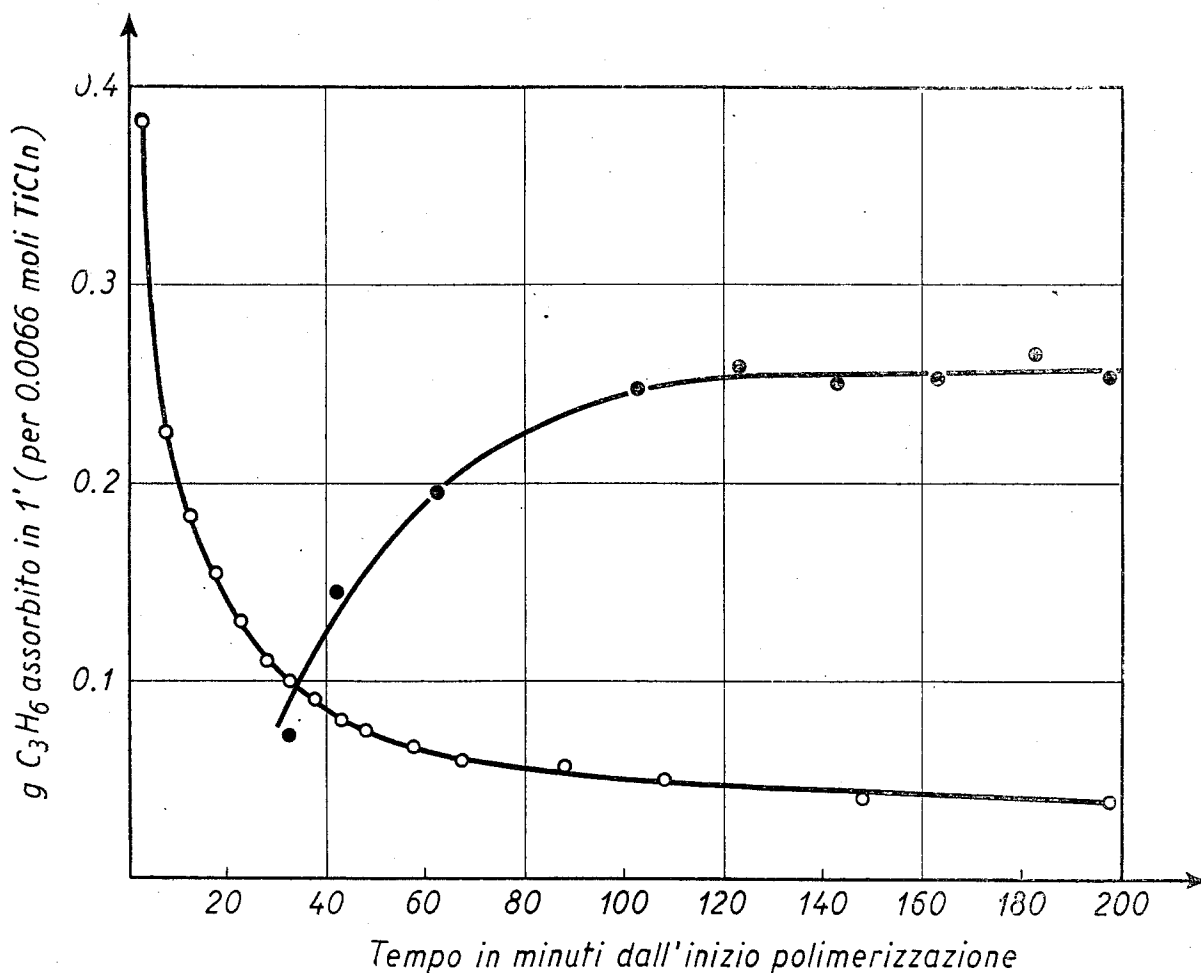


FIG. 1. - Andamento delle velocità di polimerizzazione del propilene alla temperatura di 70° C e pressione di 4 ata, in funzione del tempo.

- = Catalizzatore preparato da 0,0066 moli di TiCl_3 e 0,0184 moli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.
- = Catalizzatore preparato da 0,0066 moli di TiCl_4 e 0,0184 moli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

di stereoisomeri isotattici molto maggiore di quella ottenibile con TiCl_4 . E' da notare che i dati delle nostre prove sistematiche si riferiscono a catalizzatori ottenuti dagli stessi campioni di TiCl_3 e rispettivamente TiCl_2 che, sebbene conservati con la massima cura, data la loro grande reattività con l'ossigeno e con l'acqua, potevano essersi leggermente alterati in superficie. Infatti con altri campioni di TiCl_3 , probabilmente più puri, il contenuto in stereoisomeri isotattici nel polipropilene greggio ha superato talvolta il 90%.

Come risulta dai dati delle viscosità intrinseche, riportati nelle tabelle II e III, il polipropilene isotattico ottenuto con i catalizzatori preparati da TiCl_3 o TiCl_2 , ha un peso molecolare viscosimetrico più elevato di quello ottenuto con TiCl_4 .

Dalle prove riportate in tabella V si osserva che ad un aumento della pressione gassosa del propilene e quindi della sua concentrazione in soluzione, corrisponde un aumento della velocità di reazione, mentre non cambia sostanzialmente la composizione stereoisomerica del prodotto ottenuto.

A differenza di quanto è stato osservato nel caso dei catalizzatori preparati da TiCl_4 , i rapporti $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_3$ e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_2$, per lo meno nell'intervallo fra 1 e 5, non hanno influenza apprezzabile sulla velocità di polimerizzazione del propilene e sul tipo di prodotto ottenuto (tabella IV).

L'attività dei catalizzatori preparati da TiCl_3 e TiCl_2 è inizialmente assai inferiore a quella dei catalizzatori preparati da TiCl_4 ; ma mentre questi ultimi invecchiano molto rapidamente (¹), i catalizzatori preparati da TiCl_3 possono mantenere la loro attività pressochè inalterata, per tempi dell'ordine di grandezza delle centinaia di ore, come viene dettagliatamente descritto in uno studio cinetico della reazione, in corso di pubblicazione (⁴) (fig. 1).

Come risulta dalla tabella V un invecchiamento preventivo del catalizzatore a temperature inferiori a 80° , non provoca, a differenza di quanto è stato osservato nel caso dei catalizzatori preparati da TiCl_4 , nessuna variazione nè nell'attività catalitica nè nella stereospecificità del processo.

III. - POLIMERIZZAZIONE DEL PROPILENE CON CATALIZZATORI PREPARATI DA ALCOOLATI E CLORO-ALCOOLATI DEL TITANIO TETRAVALENTE

I tetraalcolati di titanio reagiscono rapidamente con l'alluminio trietile con svolgimento di gas. Nel caso che si impieghino alcolati superiori al tetraetilato, i prodotti di reazione, di colore da bruno a nero, sono solubili molecolarmente o micellarmente negli idrocarburi, e differiscono quindi, come stato fisico, dai prodotti insolubili ottenuti da TiCl_4 .

A seconda del rapporto $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Ti}(\text{OR})_4$ impiegato si ottengono catalizzatori capaci di dimerizzare l'etilene (⁵) o di polimerizzarlo ad

(⁴) G. NATTA, I. PASQUON e E. GIACHETTI, Z. Angew. Chem., in corso di pubblicazione.

(⁵) H. MARTIN, Z. Angew. Chem., 68, 306 (1956).

TABELLA III.

Polimerizzazione del propilene a pressione costante di 6 ata con alimentazione continua del propilene, con catalizzatori preparati da alluminio trietile e alogenuri di titanio, alla temperatura di 80° C, e con rapporti $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_n = 2,5$

Alogenuro di titanio		Durata polimerizzazione minuti	Polimero ottenuto g	Frazionamento del polimero ottenuto			
tipo	moli			Estratto acetone ed etereo %	Estratto eptanico		Residuo
				%	[η]	%	[η]
TiCl_4	0,01	50	30	48,4	0,70	24,6	27,0
TiCl_3	0,008	300	40,8	6,7	0,53	6,8	86,5
TiCl_2	0,008	450	21,1	10,3	0,64	3,5	86,2

TABELLA IV.

Polimerizzazione propilene con catalizzatori ottenuti da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ e TiCl_3 in rapporti molari diversi, ed operando alla temperatura di 85° C, per una durata di 5 ore e con pressione iniziale di 35 at.

N°	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ moli	TiCl_3 moli	$\frac{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3}{\text{TiCl}_3}$	Eptano cm^3	Polimero ottenuto g	$\frac{\text{Polimero ottenuto}}{\text{g TiCl}_3}$	$\frac{100 \text{ g polimero}}{\text{g monom. iniz.}}$
1	0,05	0,01	5	100	84,5	54,4	90
2	0,02	0,03	0,66	300	227	48,8	98

Frazionamento polimero ottenuto

N°	Estratto acetone		Estratto etereo		Estratto eptanico		Residuo	
	%	[η]	%	[η]	%	[η]	%	[η]
1	3		10,3	0,69	9,7	0,80	77	2,39
2	3,8		10,8	0,60	10,4	0,74	75	2,75

TABELLA V.

Polimerizzazione del propilene con catalizzatori ottenuti da 0,019 moli di $Al(C_2H_5)_3$ e 0,0064 moli di $TiCl_3$ con diversi tempi di invecchiamento del catalizzatore, alla temperatura di polimerizzazione

Tempo di invecchiamento minuti	Condizioni di polimerizzazione				Prodotto ottenuto g	Frazionamento del polimero ottenuto							
	n-eptano cm ³	Temperat. °C	Pressione atm	Durata minuti		Estratto acetone		Estratto etereo		Estratto eptanico		Residuo	
						%	[η]	%	[η]	%	[η]	%	[η]
10	500	70	2,9	190	30	0,77	3,45	0,42	8,45	0,45	87,3	2,96	
155	500	70	2,9	200	32	0,79	4,33	0,42	6,30	0,48	88,5	2,83	
15	250	69	1,4	360	34	0,6	10,1	0,51	6,1	0,53	83,2	3,10	
750	250	69	1,4	380	35	1,2	9,7	0,49	5,6	0,50	83,4	2,96	

TABELLA VI.

Polimerizzazione del propilene con alcoolati di titanio e alluminio tricitile

$Al(C_2H_5)_3$	Catalizzatore		Condizioni di polimerizzazione				Polimeri ottenuti			
	$Ti(OC_3H_7)_4$	$\frac{Al(C_2H_5)_3}{Ti(OC_3H_7)_4}$	Eptano cm ³	Temperat. °C	P iniz. atm	Durata ore	g in totale	Conversione $\frac{g \text{ pol. } 100}{g \text{ monom. imp.}}$	2-metil- pentene-1 %	Prodotti oleosi estraiibili con ace- tone %
0,10	0,002	50	200	100	30	20	6	3	tracce	59,6 (*)
0,15	0,006	25	500	130	160	18	55	27	99	tracce
0,10	0,004	25	250	82	30	18	4,5	2,25	tracce	99
0,10	0,04	2,5	500	100	27	16	5,4	1,64	tracce	98,3

(*) Il frazionamento del residuo all'estrazione acetone ha fornito le seguenti frazioni:

Estratto etereo 81% , [η] = 0,37
 Estratto eptanico 14,1% , [η] = 0,71
 Residuo 4,9%.

alti polimeri ⁽⁶⁾. Variando tale rapporto anche entro larghi limiti, non si ottengono catalizzatori efficaci per la polimerizzazione del propilene. Operando a temperature di 90-100°, con rapporti $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Ti}(\text{OR})_4$ di circa 50 (tabella VI), furono ottenute tracce di polipropilene per la massima parte amorfo.

Interessante appare il comportamento dei catalizzatori preparati a partire dai cloroalcolati di titanio; come risulta dalla tabella VII, l'attività catalitica e la stereospecificità dei catalizzatori variano gradualmente col variare del contenuto in cloro del composto di titanio impiegato per la preparazione del catalizzatore, dal tetracloruro al diclorodialcolato.

Il monoclorotrialcolato come il tetraalcolato risulta inattivo nelle condizioni riportate. Si deve tenere presente che mentre il TiCl_3OR e il $\text{TiCl}_2(\text{OR})_2$ per reazione con $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ separano una fase solida insolubile nel mezzo di reazione, il $\text{TiCl}(\text{OR})_3$ e il $\text{Ti}(\text{OR})_4$ forniscono invece prodotti completamente solubili.

La diminuzione di attività catalitica con il diminuire del contenuto in cloro dal tetracloruro al mono-cloro-trialcolato di partenza, potrebbe essere connessa con l'aumento graduale di dispersibilità e di solubilità, nel mezzo di reazione, dei corrispondenti prodotti di reazione con alluminio trietile.

Abbiamo ritenuto pertanto interessante eseguire alcune esperienze con alcolati chimicamente legati a supporti inerti insolubili nel mezzo di reazione. Facendo reagire a caldo supporti contenenti silice e allumina, con tetrakispropilato di titanio si ha uno sviluppo di alcool isopropilico e non è più possibile allontanare il titanio dal supporto per lavaggio con solventi. A differenza degli alcolati di titanio non supportati, gli alcolati su supporti forniscono per trattamento con $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ catalizzatori capaci di polimerizzare il propilene (tabella VIII) ⁽⁷⁾.

E' interessante notare che il polipropilene ottenuto è prevalentemente amorfo ed ha un peso molecolare assai più elevato dei polimeri amorfi ottenuti con gli altri catalizzatori sperimentati (confrontare ad es. tabella VIII e tabella I).

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Come è stato ampiamente discusso nelle Note precedenti, il propilene può essere polimerizzato ad alti polimeri lineari (per lo più miscele

⁽⁶⁾ G. NATTA, M. FARINA e M. RAGAZZINI, Domanda di brevetto italiana 39004/56, 25 luglio 1956.

⁽⁷⁾ G. NATTA, G. MAZZANTI e C. M. CAPUCCI, Domanda di brevetto italiana 38276/56, 20 Giugno 1956.

TABELLA VII.

Confronto tra le polimerizzazioni del propilene effettuate con catalizzatori a base di cloruri e cloroalcolati di titanio e alluminio trietile alla temperatura di 85° C e pressione costante di 6 ata (moli alluminio trietile = 0,025; moli composto di titanio = 0,0167; eptano cm³ 600). Propilene introdotto dopo 3 minuti dalla preparazione del catalizzatore

Composto di titanio impiegato	g polimero prodotti nei primi 30 minuti	Frazionamento del polimero ottenuto					
		Estratto acetoneico ed etero %		Estratto eptanico		Residuo	
		%	[η]	%	[η]	%	[η]
TiCl ₄	22,2	53,10	0,74	22,1	2,13		
TiCl ₃ OC ₄ H ₉	1,71	75,7	0,88	8,6	1,64		
TiCl ₂ (OC ₄ H ₉) ₂	0,47	73	2,32	7,8	n.d.		
TiCl(OC ₄ H ₉) ₃	0	—	—	—	—		
Ti(OC ₄ H ₉) ₄	0	—	—	—	—		

TABELLA VIII.

Polimerizzazione del propilene con alcoolati di titanio supportati e alluminio trietile (1000 cm³ di n-eptano)

N°	Catalizzatore		Supporto		Condizioni di polimer.			Prodotto ottenuto	
	Al(O ₂ H ₅) ₃ moli	Ti(OC ₃ H ₇) ₄ moli	Al(C ₂ H ₅) ₃ Ti(OC ₃ H ₇) ₄	Tipo	Temperat. °C	P iniz. atm.	Durata h	g totali	Conversione g pol. 100 g monom. imp.
1	0,05	0,014	3,6	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 90/10	95	16,5	12	86	50,5
2	0,05	0,01	5	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 90/10	90	15	24	108	54,5
3	0,05	0,01	5	Al ₂ O ₃	90	14	18	28	18
4	0,05	0,014	3,6	SiO ₂	90	10,5	24	23,6	19,2

N°	Frazionamento del polimero totale					
	Estratto etero		Estratto eptanico		Residuo	
	%	[η]	%	[η]	%	[η]
1	12,1	0,72	25,5	2,33	9,3	3,53
2	11,1	0,69	16,4	2,25	2,5	3,43
3	9,8	1,42	6,7	2,5	0,2	n.d.
4	20,4	0,68	19,6	2,34	2	n.d.

di stereoisomeri) in presenza di catalizzatori ottenuti per reazione tra un composto di un metallo di transizione con un composto metallorganico di un metallo fortemente elettropositivo.

In particolare nella nota II di questa serie erano state considerate l'attività e la stereospecificità di alcuni catalizzatori ottenuti da $TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$. Nella presente Nota sono stati presi in esame alcuni altri composti di titanio che hanno fornito catalizzatori diversamente attivi e diversamente stereospecifici: i risultati ottenuti ci permettono di concludere che stereospecificità ed attività catalitica sono, come era stato accennato nella Nota II, proprietà non univocamente interdipendenti.

Possono esistere infatti catalizzatori molto attivi e non stereospecifici e catalizzatori assai meno attivi ma molto stereospecifici.

Discuteremo quindi separatamente l'attività e la stereospecificità dei catalizzatori sperimentati.

Attività catalitica. — Tra i numerosi catalizzatori sperimentati soltanto quelli costituiti da una fase solida indisciolta nel mezzo di reazione hanno dimostrato una notevole attività catalitica nella polimerizzazione del propilene. Trattandosi di catalizzatori eterogenei, la loro attività è in relazione con l'estensione della superficie attiva. Ciò spiega l'elevata attività catalitica iniziale e l'instabilità dei catalizzatori preparati per precipitazione a bassa temperatura da $TiCl_4$, in confronto alla minore attività iniziale e maggiore stabilità dei catalizzatori preparati da $TiCl_3$ e $TiCl_2$ cristallini con i quali l'alluminio trietile reagisce solo superficialmente.

I catalizzatori completamente solubili sperimentati, quali ad esempio quelli ottenuti per reazione tra alcoolati di titanio ed alluminio trietile in qualsiasi rapporto, sono praticamente inattivi nella polimerizzazione del propilene. Le tracce di polimero solido, ottenute a pressioni elevate con tali catalizzatori, possono forse attribuirsi ad un adsorbimento dei componenti il catalizzatore sulle pareti del recipiente di reazione.

E' da rilevare che questi ultimi catalizzatori polimerizzano l'etilene fornendo solo il dimero o dei polimeri di peso molecolare anche elevatissimo (⁶), a seconda del rapporto Al/Ti impiegato nella preparazione del catalizzatore.

Il differente comportamento dei catalizzatori solubili rispetto ai catalizzatori insolubili è confermato dai risultati ottenuti con catalizzatori preparati da cloro alcoolati di titanio a diverso contenuto di cloro: col diminuire del contenuto in cloro si ottengono catalizzatori via via più dispersi e corrispondentemente meno attivi.

L'influenza dello stato di aggregazione del catalizzatore sulla sua attività viene ulteriormente confermata dal diverso comportamento presentato dagli alcoolati di titanio quando vengono chimicamente legati ad

un supporto solido. Infatti, l'alcolato di titanio supportato su $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ fornisce, per reazione con alluminio alchili, catalizzatori che polimerizzano il propilene in condizioni in cui lo stesso alcoolato non supportato è completamente inattivo.

Stereospecificità. — Mentre l'attività è legata alla presenza di una fase solida, la stereospecificità nel caso della polimerizzazione delle α -olefine a polimeri isotattici, appare connessa con la presenza di una fase solida avente una struttura ordinata. Infatti i catalizzatori più stereospecifici sono quelli ottenuti da TiCl_2 e TiCl_3 preparati ad alta temperatura e risultanti, all'esame con i raggi X, molto cristallini.

I catalizzatori più dispersi e chimicamente non omogenei, ottenuti a bassa temperatura per reazione del TiCl_4 con alluminio alchili in soluzione, pur contenendo degli alogenuri di titanio ridotti a valenza inferiore alla massima, risultano meno stereospecifici.

Gli alcoolati supportati su di un supporto avente una struttura poco ordinata (quali il supporto 90% $\text{SiO}_2/10\%$ Al_2O_3) non forniscono catalizzatori stereospecifici producendo polipropileni quasi totalmente atattici.

La stereospecificità pur dipendendo da fattori diversi (temperatura ⁽⁸⁾, composto metallo alchilico impiegato, monomero olefinico ⁽⁹⁾, ecc.) risulta in massimo grado dipendente dalla dispersità e dalla cristallinità del componente solido del catalizzatore.

PARTE SPERIMENTALE

I. - PRODOTTI E REATTIVI IMPIEGATI

Il propilene, il solvente di polimerizzazione, l'alluminio trietile ed il tetracloruro di titanio sono stati preparati e purificati secondo quanto già descritto nella Nota II ⁽¹⁾.

Tricloruro di titanio. — E' stato impiegato tricloruro di titanio preparato per riduzione del TiCl_4 con idrogeno, secondo quanto descritto da W. C. Schumb e R. F. Sundström ⁽¹⁰⁾. Campioni preparati per riduzione con alluminio, secondo O. Ruff e F. Neumann ⁽¹¹⁾, hanno fornito catalizzatori con attività e stereospecificità assai simili.

Dicloruro di titanio. — E' stato impiegato dicloruro di titanio preparato per dismutazione del tricloruro, secondo O. Ruff e F. Neumann ⁽¹¹⁾.

⁽⁸⁾ G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, Domanda di brevetto americana 543.337.

⁽⁹⁾ G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI e M. PERALDO, *Chimica e Industria*, 38, 124 (1956).

⁽¹⁰⁾ J. Am. Chem. Soc., 55, 596 (1933).

⁽¹¹⁾ Z. Anorg. Chem., 128, 81 (1923).

Sia il $TiCl_3$ che il $TiCl_2$ venivano depurati dal $TiCl_4$, eventualmente presente, per lavaggi successivi, in atmosfera di azoto, con n-eptano anidro, e quindi seccati a pressione ridotta.

Le analisi effettuate sul $TiCl_3$ e $TiCl_2$ hanno fornito i seguenti risultati:

	trov. % :	Ti 30,92 ;	Cl 68,85 ;
per $TiCl_3$	calc. :	31,05 ;	68,95.
	trov. % :	Ti 40,96 ;	Cl 58,8 ;
per $TiCl_2$	calc. :	40,30 ;	59,7 .

Tetrafluoruro di titanio. — E' stato preparato secondo quanto descritto da O. Ruff e R. Ipsen ⁽¹²⁾ da acido fluoridrico gassoso e $TiCl_4$ a 100-120° C ⁽¹³⁾.

Tetrabromuro di titanio. — E' stato preparato secondo T. E. Thorpe ⁽¹⁴⁾ da acido bromidrico gassoso e $TiCl_4$ ⁽¹³⁾.

Tetraioduro di titanio. — E' stato preparato secondo P. Hautefeuille ⁽¹⁵⁾ da acido iodidrico e $TiCl_4$ ⁽¹³⁾.

Tricloro monobutilato di titanio e dicloro dibutilato di titanio. - Sono stati preparati da $TiCl_4$ e $Ti(OC_4H_9)_4$ secondo il metodo proposto da C. Bradley, C. Hancock e W. Wardlaw ⁽¹⁶⁾.

Monocloro tributilato di titanio. — E' stato preparato da cloruro di acetile e tetrabuttilato di titanio, secondo M. Cullinane, J. Chard, C. F. Price e B. Millward ⁽¹⁷⁾, ed aveva punto di ebollizione 154-155° C/2 mm.

Tetrabuttilato e tetraisopropilato di titanio. — E' stato impiegato il prodotto della Titanium Pigment Co., purificato per rettifica.

Il tetraisopropilato impiegato aveva punto di ebollizione 93° C/4 mm; il tetrabuttilato aveva punto di ebollizione 189° C/16 mm.

SUPPORTI

Allumina. — E' stata impiegata, previa calcinazione in muffola, a 550° C, allumina Merck per cromatografia.

(12) Ber., 36, 1777 (1903).

(13) Ringraziamo i Laboratori dell'Istituto « G. Donegani » di Novara che ci hanno gentilmente fornito questo prodotto.

(14) J. Chem. Soc., 47, 108, 126 (1885).

(15) Bl. Soc. Chim., [2], 7, 201 (1867).

(16) J. Chem. Soc., (1952), 2773.

(17) J. Appl. Chem., (1952), 250.

Silice. — E' stato impiegato, previa calcinazione in muffola a 550° C, gel di silice del commercio, chimicamente puro.

Supporto. — $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 90 : 10$.

E' stato impiegato un catalizzatore da cracking, in granuli di circa 2 mm, contenente silice e allumina in rapporto ponderale di circa 90:10. L'analisi ha fornito il seguente risultato:

SiO_2 % : 88,3

Al_2O_3 % : 9,16

Perdita alla calcinazione a 1000° C: 2,4%.

Questo prodotto veniva prima dell'uso, calcinato in muffola a 550°C.

II. - MODO DI EFFETTUARE LE PROVE DI POLIMERIZZAZIONE

Riportiamo a titolo di esempio una descrizione dettagliata del modo di effettuare alcune prove tipiche di polimerizzazione del propilene, con catalizzatori a base di composti di titanio e composti alluminio alchilici.

a) *Polimerizzazione del propilene a pressione variabile con catalizzatore preparato da TiCl_4 e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, in presenza di propilene* (vedi prova 1, tabella I). — In un autoclave a scosse di acciaio inossidabile, della capacità di 2150 cm³, previamente deareata, si introduce in atmosfera di azoto, una soluzione di g 9,9 di alluminio trietile al 95% in 500 cm³ di n-eptano.

Si introducono g 325 di propilene si scalda quindi l'autoclave sino alla temperatura di 65° C, mantenendola in agitazione, vi si inietta una soluzione di g 5,7 di tetracloruro di titanio in 100 cm³ di eptano. La temperatura sale spontaneamente, in pochi minuti, sino a circa 90° C, mentre contemporaneamente si osserva una diminuzione di pressione. La temperatura viene poi mantenuta a 90° C per 3 ore. Dopo questo tempo si introducono in autoclave 100 cm³ di metanolo per decomporre il catalizzatore.

Si scarica la fase gassosa dell'autoclave e quindi il prodotto di reazione che si presenta come una massa solida, di colore bruno, impregnata dei solventi. Il polimero prodotto viene depurato e isolato operando come già descritto nella Nota II (1).

Si ottengono così g 269 di polimero solido, bianco e g 13,4 di polimeri a basso peso molecolare di aspetto oleoso.

b) *Polimerizzazione del propilene a pressione variabile, impiegando un catalizzatore a base di TiCl_3 e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$* (vedi prova 2, tabella II). — In un autoclave a scosse della capacità di 2080 cm³ si introduce in atmosfera di azoto una sospensione di g 7,8 di triclорuro di titanio in 250 cm³

di n-eptano e subito dopo una soluzione di g 12 di alluminio trietile al 95% in 250 cm³ di n-eptano. Si scalda l'autoclave sino alla temperatura di 70° C e, si introducono quindi g 230 di propilene. La temperatura sale rapidamente sino a 90° C per poi ridiscendere lentamente sino 80° C. Si mantiene l'autoclave in agitazione per un tempo di 5 ore, a temperature comprese tra 80 e 85° C.

Dopo il tempo suddetto, si introducono cm³ 100 di metanolo e si scarica poi il prodotto della reazione che si presenta come una massa solida, compatta, impregnata di solvente.

Procedendo in modo analogo a quanto descritto precedentemente si isolano g 225 di polipropilene solido, bianco, di aspetto pulverulento e, per evaporazione dei solventi impiegati, si isolano g 2 di polimeri a basso peso molecolare, solubili in acetone.

c) *Polimerizzazione del propilene a pressione costante con introduzione continua del monomero impiegando un catalizzatore a base di TiCl₄ e Al(C₂H₅)₃* (vedi prova 1, tabella III). — Questa prova è stata condotta nell'apparecchiatura descritta nella parte sperimentale della Nota II, introducendo propilene, alla pressione di 6 ata, dopo due minuti dalla preparazione del catalizzatore.

d) *Polimerizzazione del propilene a pressione costante con introduzione continua del monomero, impiegando un catalizzatore a base di TiCl₃ e Al(C₂H₅)₃* (vedi prova 2, tabella III). — Per effettuare questo tipo di prova è stata impiegata l'apparecchiatura già descritta al paragrafo precedente.

Nell'autoclave di polimerizzazione vengono introdotti in atmosfera di azoto g 1,24 di trieloro di titanio sospesi in 100 cm³ di n-eptano e si scalda, agitando, sino alla temperatura di 80° C. A questa temperatura si introduce in autoclave, una soluzione di g 2,4 di alluminio trietile in 150 cm³ di eptano. Dopo dieci minuti, si introduce propilene sino ad una pressione totale di 6 ata. Si mantiene costante la pressione alimentando in modo continuo il monomero, per un tempo di 5 ore.

Procedendo secondo quanto già descritto si isolano poi 40,8 g di polimero solido bianco di aspetto pulverulento. Dopo evaporazione dei solventi impiegati non si nota presenza di polimeri oleosi, a basso peso molecolare.

f) *Polimerizzazione del propilene con catalizzatore ottenuto da tetraisopropilato di titanio e alluminio trietile* (vedi prova 1, tabella VI). — In un autoclave a scosse della capacità di 2150 cm³ contenente una soluzione di g 12 di alluminio trietile in 200 cm³ di eptano e g 200 di propilene, termostattizzata alla temperatura di 100° C, si inietta una soluzione di g 0,57 di tetraisopropilato di titanio in 20 cm³ di n-eptano. Si

mantiene l'autoclave in agitazione per circa 20 ore, e, procedendo in modo analogo a quanto già descritto si isolano g 3 di polimero solido gommoso e g 3 di polimeri oleosi a basso peso molecolare.

Allo scopo di stabilire l'eventuale presenza di 2-metil pentene-1 nei prodotti di reazione, è stata ripetuta la prova precedente, sottoponendo però la soluzione eptanica, scaricata dall'autoclave, a rettifica in colonna. Si raccolgono g 0,3 di frazione bollente a 63-64° ed avente $n_D^{20} = 1,3917$. Il 2-metilpentene-1 ha un indice di rifrazione: $n_D^{20} = 1,3925$ (18).

g) *Ricerca dell'isopropanolo nei prodotti della reazione tra isopropilato di titanio e supporti acidici.* — In un pallone di vetro della capacità di 200 cm³, collegato ad una colonna di rettifica Todd, si introducono 1000 cm³ di n-eptano anidro e g 20 di tetraisopropilato di titanio. Per escludere la possibilità che tracce di isopropanolo si formino per idrolisi con umidità eventualmente presente, si sottopone la soluzione a rettifica raccogliendo circa 50 cm³ di n-eptano. Non si è rilevato la presenza di una frazione corrispondente alla miscela azeotropica isopropanolo-eptano.

Si lascia quindi raffreddare il pallone e si introducono rapidamente in atmosfera di azoto g 12 di silice-allumina 90:10, previamente calcinati in muffola per 24 ore a 500° e raffreddati in essiccatore a P₂O₅.

Si fa bollire la sospensione del supporto silice-allumina nella soluzione di alcoolato di titanio in eptano per due ore, quindi si inizia la rettifica con rapporto di riflusso 20 a 1. Si raccoglie in queste condizioni una frazione (g 1,1) bollente tra 76 e 78° C (temperatura di ebollizione della miscela azeotropica eptano-isopropanolo 76,4° C (19)) e $n_D^{20} = 1,3820$ (n-eptano $n_D^{20} = 1,3876$ (20); isopropanolo $n_D^{20} = 1,3775$ (21)). Dopo aver raccolto questa frazione, la temperatura sale rapidamente a 98° C, temperatura di ebollizione del n-eptano.

h) *Polimerizzazione del propilene con catalizzatori a base di alluminio trietile e alcoolati di titanio, in presenza di supporto* (vedi prova 1, tabella 1). — In un autoclave a scosse, della capacità di 2100 cm³ si introducono g 100 di supporto costituito da silice e allumina nel rapporto 90:10. Nell'autoclave chiusa ed evacuata si introduce poi, in atmosfera di azoto, una soluzione di g 4 di tetraisopropilato di titanio in 100 cm³ di eptano. Si scalda l'autoclave sino alla temperatura di 70° C e dopo

(18) F. C. WHITMORE e Coll., J. Am. Chem. Soc., 62, 795 (1940).

(19) L. H. HORSLEY, Azeotropic Data American Chemical Society, Washington (1952), pag. 97.

(20) G. EGLOFF, Physical Constant of Hydrocarbons. vol. v, Reinhold Publishing Co., New York (1953), pag. 72.

(21) H. BRÜHL, Ann., 203, 12, (1880).

circa 30 minuti, si allontana alla pressione di 20 mm Hg il solvente presente, allontanando così le tracce di isopropanolo formatesi. Si introduce quindi una soluzione di g 6 di alluminio trietile in 1000 cm³ di n-eptano e si scalda sino a 95° C.

Si introducono quindi g 172 di propilene, mantenendo poi l'autoclave in agitazione per 12 ore. Si scarica poi il prodotto della reazione che risulta in parte disciolto ed in parte sospeso nel n-eptano. Si separa la sospensione, per decantazione, dal supporto ed i granuli di quest'ultimo vengono estratti con toluolo a caldo, mediante successivi lavaggi, allo scopo di asportare il polipropilene eventualmente trattenuto dai granuli stessi.

Per coagulazione completa mediante acetone e metanolo si isolano g 83 di polipropilene solido, di aspetto gommoso. Per svaporamento di tutti i solventi impiegati si isolano inoltre g 3 di prodotti oleosi, solubili in acetone a caldo.

III. - FRAZIONAMENTO DEI POLIPROPILENI

Il frazionamento dei polipropileni è stato effettuato per estrazione a caldo con solventi come descritto nella Nota II..

IV. - VISCOSITÀ INTRINSECA

La viscosità intrinseca è stata misurata in soluzione di tetralina a 135° C secondo quanto descritto nella Nota II.

Milano. — Istituto di Chimica industriale del Politecnico - 15 marzo 1957.
