

290
G. NATTA, I. PASQUON, G. PAJARO, E. GIACHETTI

Cinetica della polimerizzazione del propilene con catalizzatori eterogenei ad elevata stereospecificità

Nota VI - Determinazione dei centri attivi per via cinetica

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA,,

ANNO XL - LUGLIO 1958 - Pag. 556

**SOC. P. AZ. EDITRICE DI CHIMICA
MILANO - VIA S. TOMASO, 3**

G. NATTA, I. PASQUON, G. PAJARO, E. GIACHETTI

Cinetica della polimerizzazione del propilene con catalizzatori eterogenei ad elevata stereospecificità

Nota VI - Determinazione dei centri attivi per via cinetica

La natura particolare della catalisi anionica coordinata ha consentito di determinare, per via cinetica, il numero di centri cataliticamente attivi nella polimerizzazione stereospecifica del propilene, presenti sulla superficie di campioni di $TiCl_3$ cristallino (modificazione α). Tale determinazione è stata effettuata conducendo la polimerizzazione in presenza di alluminio dietilmonocloruro marcato con C^{14} e misurando la variazione, durante la polimerizzazione, del numero di gruppi terminali marcati, presenti nel polimero prodotto.

Per il sistema catalitico esaminato la quantità di centri attivi è risultata dell'ordine di qualche « mole » per mille moli di $TiCl_3$.

La velocità di accrescimento delle macromolecole atattiche risulta notevolmente inferiore a quella delle macromolecole isotattiche.

I centri attivi sono stati inoltre determinati mediante misure dirette di adsorbimento dell'alluminio alchile radioattivo, sul $TiCl_3$. I risultati così ottenuti sono in accordo con quelli ottenuti per via cinetica.

La catalisi anionica coordinata è uno dei pochi esempi di catalisi eterogenea in cui è possibile determinare il numero dei centri attivi, presenti sulla superficie del catalizzatore, che prendono parte effettivamente al processo chimico catalizzato (¹).

Nei processi di polimerizzazione da noi esaminati, agenti con meccanismo anionico coordinato, abbiamo considerato convenzionalmente come centri attivi quei siti della superficie del catalizzatore eterogeneo in cui

ha luogo l'accrescimento delle macromolecole. Poiché ogni processo elementare di accrescimento avviene per inserzione di una unità monomerica in un legame metallorganico e poiché ogni complesso metallorganico adsorbito può contenere più legami metallo-carbonio, ne consegue che il numero dei centri attivi qui determinato può risultare un multiplo (tanto più alto quanto maggiore è il numero dei gruppi metallorganici attivi presenti nel complesso) dei reali centri attivi, se

questi ultimi vengono definiti come siti della superficie della parte solida del catalizzatore su cui vengono adsorbiti o formati i complessi metallorganici attivi. Convenzionalmente abbiamo considerato, per semplicità, il numero dei centri attivi eguale a quello totale dei gruppi alchilici contemporaneamente presenti ed attivi nel complesso, che possono iniziare catene polimeriche.

Una valutazione dei centri, che intervengono nel processo catalitico sin dall'inizio della polimerizzazione, è stata effettuata attraverso misure dirette di adsorbimento, su $TiCl_3$, di $Al(C_2H_5)_3$ marcato con C^{14} . Infatti, come è riferito in un altro lavoro (2), i gruppi alchilici dei composti metallorganici, adsorbiti sul catalizzatore in modo irreversibile, si ritrovano come gruppi terminali di catene polimeriche, ed in quanto partecipano all'inizio della polimerizzazione si possono ritenere corrispondenti ai centri attivi.

In lavori precedenti (3) (4), si è però osservato che nella polimerizzazione stereospecifica del propilene, in presenza di $\alpha-TiCl_3$ cristallino (modificazione violetta) e di alluminio trialchile, la superficie del catalizzatore (e di conseguenza il numero dei centri attivi direttamente accessibili), in generale, subisce delle variazioni durante il periodo iniziale della polimerizzazione, dopo il quale tende ad un valore costante nel tempo.

Nel presente lavoro ci siamo proposti di determinare la quantità totale dei centri che intervengono nella polimerizzazione, dal tempo zero fino al raggiungimento delle condizioni di regime.

Il metodo di calcolo adottato si basa sulla determinazione del rapporto tra gruppi etili (provenienti dall'alluminio alchile) presenti nel polimero e la quantità totale di polimero prodotto (5), e sulla diminuzione di tale rapporto con l'aumentare della durata della polimerizzazione.

Si è visto in altri lavori (6) che questo rapporto è direttamente determinabile, qualora si conduca la polimerizzazione del propilene in presenza di alluminio alchile marcato con C^{14} .

Consideriamo ora i processi che danno luogo a introduzione di gruppi etili nel polimero:

- 1° Processo di formazione del catalizzatore (2).
- 2° Processo di trasferimento di catena tra composti (in particolare alluminio alchile) contenenti gruppi etili e catene polimeriche in accrescimento (6) (7).

Per il primo di questi processi, poichè il catalizzatore è formato per azione dell'alluminio alchile sul $TiCl_3$ (2), ciascun centro attivo è del tipo: $[Cat] - C_2H_5$ e la prima catena polimerica formata da un dato centro attivo termina con il gruppo $-C_2H_5$. Col progredire della polimerizzazione intervengono i processi di rottura e solo una parte delle catene terminerà con un gruppo $-C_2H_5$. Indichiamo con Σv_1 la sommatoria delle velocità di introduzione dei gruppi etili nelle catene polimeriche durante la polimerizzazione (processi di trasferimento di catena) e con C^* la quantità di centri attivi presenti sulla superficie del catalizzatore.

Tenuto presente che a fine reazione si decompone il catalizzatore e si separano così tutte le catene polimeriche formate, comprese quelle che erano in accrescimento al momento dell'interruzione della reazione,

la quantità totale di gruppi etili ritrovati nel polimero risulta uguale a:

$$C^* + \int_0^t \Sigma v_1 dt$$

e, con riferimento alla quantità di polimero prodotto al tempo t :

$$[1] \quad Et = \frac{C^* + \int_0^t \Sigma v_1 dt}{Q_t}$$

ove:

Et = « moli » $-C_2H_5$ /mole di propilene polimerizzata al tempo t .

C^* = numero (espresso in moli) di centri attivi che hanno preso parte alla polimerizzazione nell'intervallo di tempo 0, t .

$\int_0^t \Sigma v_1 dt$ = quantità di gruppi etili, espressa in « moli », introdotta nel polimero durante la polimerizzazione, attraverso i processi di trasferimento di catena.

Q_t = moli di propilene polimerizzate al tempo t .

Ammettendo per i catalizzatori considerati Σv_1 indipendentemente dal tempo la [1] diventa:

$$[2] \quad Et = \frac{C^* + \Sigma v_1 t}{Q_t}$$

Questa relazione è direttamente applicabile e consente il calcolo di C^* , note le altre grandezze, purchè sia possibile osservare sperimentalmente una variazione di Et al variare della durata della polimerizzazione. Ciò sarà possibile soltanto per valori di Σv_1 sufficientemente piccoli, affinchè C^* non risulti trascurabile sin dai primi istanti della polimerizzazione, rispetto a $\Sigma v_1 t$.

Σv_1 si può determinare dai dati sperimentali. Infatti:

$$Q_t = \int_0^t v_p dt$$

ove v_p = velocità globale del processo di polimerizzazione.

Se v_p è indipendente dal tempo, per tempi di polimerizzazione sufficientemente grandi, risulta:

$$[3] \quad Et \approx Et_\infty = \frac{v_1}{v_p} = \text{costante},$$

ove Et_∞ = valore asintotico a cui tende Et all'aumentare della durata della polimerizzazione.

Tenuta presente la [2] e la [3] si ricava:

$$[4] \quad C^* = (Et - Et_\infty) \cdot Q_t$$

Si deve osservare che la [4] dà risultati attendibili soltanto se sono verificate le diverse ipotesi introdotte ed in particolare se $\Sigma v_1/v_p$ risulta praticamente costante sin dal tempo zero ed uguale al valore calcolato per tempi di polimerizzazione elevati.

Non è improbabile invece che nei primi istanti della polimerizzazione, ove si ha una maggior quantità di catene polimeriche più corte, Σv_1 risulti inferiore al

valore determinato in condizioni di regime; ma, data la rapidità con cui si raggiungono condizioni di regime, ciò non dovrebbe influire sensibilmente sui risultati.

E' stato possibile osservare una variazione di Et al variare della durata della polimerizzazione del propilene, e giungere ad una valutazione dei centri attivi, impiegando il sistema catalitico $\alpha\text{-TiCl}_3$ (macinato) — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, in opportune condizioni di temperatura e pressione.

Tale sistema catalitico ha presentato inoltre il vantaggio di conservare la sua attività praticamente inalterata per l'intera durata della polimerizzazione (fig. 3).

Il metodo di determinazione dei centri attivi, qui applicato, ha inoltre consentito di valutare, in via approssimata, il numero dei centri che danno luogo rispettivamente alle due frazioni di diversa composizione sterica: quella amorfa (estraibile con etere) e quella contenente catene isotattiche (residua alla estrazione eterica).

E' stato sufficiente a questo scopo effettuare misure e calcoli su ciascuna frazione, anzichè sul polimero totale.

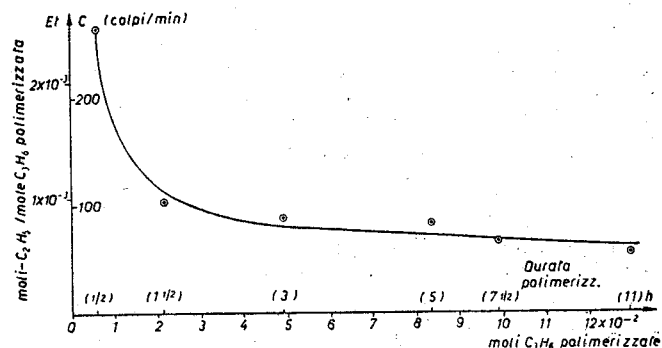


Fig. 1 - Radioattività specifica del polipropilene grezzo, e corrispondenti moli di $-\text{C}_2\text{H}_5$ per moli di C_3H_6 polimerizzate, in funzione di queste ultime.

($t = 70^\circ\text{C}$; $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 450 \text{ mm Hg}$; $\alpha\text{-TiCl}_3$ macinato = $1,95 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} = 4,88 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; solvente: 100 cm^3 n-eptano).

Risultati ottenuti (*).

a) **Premessa:** Come si è riferito in altri lavori (2) (6), trattando il $\alpha\text{-TiCl}_3$ con $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ radioattivo e sottoponendo il prodotto così ottenuto ad un lavaggio con una soluzione acida, per decomporre i legami metallo-carbonio, si ottiene un residuo solido radioattivo.

La radioattività di tale residuo, definita radioattività di fondo, era risultata dipendente dalla quantità e dal grado di purezza del $\alpha\text{-TiCl}_3$ impiegato (6).

Questi fatti sono stati ora osservati anche per il sistema $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

Di conseguenza la radioattività effettivamente ritrovata nel polimero sarà la somma di due addendi, uno proporzionale ai termini introdotti nella relazione [2], l'altro (F/Q_t) dovuto alla contaminazione di fondo, essendo F indipendente dalla durata della polimerizzazione.

Pertanto la [2] deve essere applicata ai dati sperimentali nella forma seguente:

$$[5] \quad R = Et + \frac{F}{Q_t} = \frac{C^* + \sum v_i + F}{Q_t}$$

ove:

R = grandezza proporzionale alla radioattività specifica del polimero grezzo.

b) Determinazione della quantità totale di centri attivi:

Nella fig. 1 è riportata la radioattività specifica ed il corrispondente numero di gruppi $-\text{C}_2\text{H}_5$ ritrovati nel polimero, per mole di propilene polimerizzata, in funzione della quantità di polimero ottenuto e della durata della polimerizzazione.

I dati sono già stati corretti per la contaminazione di fondo.

Tali dati consentono di determinare, con l'ausilio della [4], la quantità C^* di centri attivi.

Il valore trovato in questo modo per C^* è risultato praticamente indipendente dalla durata della polimerizzazione. Infatti la curva riportata nella fig. 1, che è stata calcolata ponendo $C^* = 0,6 \times 10^{-2}$ « moli » di

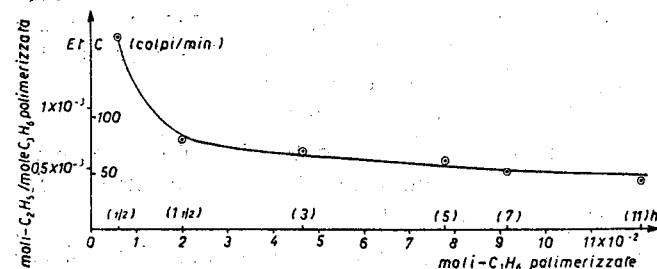


Fig. 2 - Radioattività della frazione di polipropilene residuo alla estrazione con etere, e corrispondenti moli di $-\text{C}_2\text{H}_5$ per moli di C_3H_6 polimerizzate, in funzione di queste ultime.

($t = 70^\circ\text{C}$; $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 450 \text{ mm Hg}$; $\alpha\text{-TiCl}_3$ macinato = $1,95 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} = 4,88 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; solvente: 100 cm^3 n-eptano).

$-\text{C}_2\text{H}_5$ per mole di TiCl_3 e $Et_\infty = 0,5 \times 10^{-3}$ « moli » $-\text{C}_2\text{H}_5/\text{mole } \text{C}_3\text{H}_6$ polimerizzata, risulta in buon accordo con i valori sperimentali.

Ciò dimostra che nel caso considerato la totalità dei centri attivi interviene nel processo catalitico sin dai primi istanti della polimerizzazione.

c) Determinazione della quantità di centri attivi che generano rispettivamente polimeri isotattici e polimeri amorfi:

Le stesse misure e gli stessi calcoli effettuati sul polimero grezzo non frazionato sono stati effettuati sulla frazione di polipropilene residua all'estrazione eterica (prevalentemente isotattica). I risultati ottenuti sono riportati in fig. 2.

Si è trovato in questo caso per C^* il valore: $0,4 \times 10^{-2}$ « moli » di $-\text{C}_2\text{H}_5$ per mole di TiCl_3 . Questi centri attivi, pur rappresentando soltanto il 65% di tutti quelli presenti, generano circa il 93% in peso del polimero totale.

Questo risultato può essere interpretato ammettendo che la velocità di accrescimento delle catene polimeriche amorphe (che hanno un peso molecolare inferiore

(*) Per la parte sperimentale (apparecchiature, misure cinetiche, preparazione dei reattivi, misure di radioattività, etc.) si rimanda ad altri lavori (4) (6) (8) (9) (10).

a quello delle catene isotattiche) è all'incirca 1/7 della velocità di accrescimento delle catene prevalentemente isotattiche.

Ciò può venire interpretato con l'ipotesi, non dimostrata, che nel sistema catalitico in esame esistano centri attivi di diverso tipo a cui corrispondono diverse velocità di polimerizzazione. Tale ipotesi può essere presa in considerazione trattandosi di un sistema catalitico eterogeneo.

Dai risultati ottenuti si potrebbe ammettere non solo che la velocità di accrescimento delle catene polimeriche isotattiche è superiore a quella delle catene atattiche, ma anche che la velocità di accrescimento delle catene isotattiche più lunghe, in generale stericamente più pure, è superiore a quella delle catene più corte a stereoblocchi.

d) Determinazione della quantità di centri attivi inizialmente presenti sulla superficie del catalizzatore da misure di adsorbimento:

Sono state effettuate misure di adsorbimento dell' $Al(C_2H_5)_2Cl$ su $\alpha-TiCl_3$ macinato operando nel modo seguente:

- Trattamento a 70 °C di 0,5 g di $\alpha-TiCl_3$ macinato, con una soluzione in benzolo sufficientemente concentrata (0,5 cm³ in 30 cm³) di $Al(C_2H_5)_2Cl$ segnato con C^{14} , per una durata sufficientemente lunga (½ ora - in modo da essere in condizioni di sicura saturazione della superficie del $TiCl_3$ da parte dell' $Al(C_2H_5)_2Cl$ - Queste condizioni sono state confermate in prove preliminari).
- Filtrazione e lavaggi ripetuti del solido, sotto azoto, a temperatura ambiente, fino a scomparsa di radioattività nel filtrato.
- Aggiunta di una quantità nota di alluminio trietile non radioattivo in soluzione.
- Decomposizione dei legami metalloalchilici con H_2SO_4 al 10%, all'ebollizione, di una parte nota della sospensione.
- Combustione dei gas sviluppati (dopo separazione del solvente trascinato in una trappola mantenuta a -70 °C posta fra il palloncino di sviluppo ed un fornetto di combustione).
- Assorbimento della CO_2 su $Ba(OH)_2$.

La misura di radioattività viene fatta su campioni di $BaCO_3$ montati su dischetti di alluminio ed il calcolo della quantità di etili provenienti dai composti adsorbiti sul $TiCl_3$ è fatto applicando la legge della diluizione isotopica.

Il numero totale di gruppi $-C_2H_5$, che rimangono nei composti adsorbiti sul $TiCl_3$ dopo i lavaggi, risulta uguale a $0,3 \times 10^{-2}$ «moli»/mole di $TiCl_3$.

In un altro tipo di prove il $TiCl_3$, sul quale era stata fissata in precedenza una quantità nota di gruppi etili, per trattamento del $\alpha-TiCl_3$ con l' $Al(C_2H_5)_2Cl$, è stato impiegato nella polimerizzazione del propilene a 70 °C e si è determinata la radioattività del polimero ottenuto.

Si è osservato in queste ultime prove che tutti i gruppi etili che si trovano precedentemente sul $TiCl_3$ si ritrovano nel polimero.

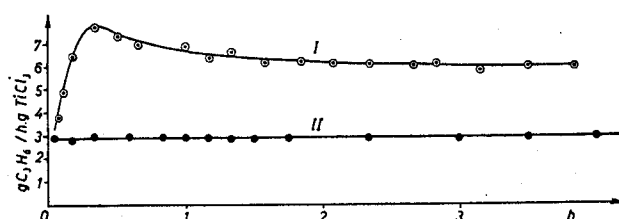


Fig. 3 - Confronto delle curve cinetiche di polimerizzazione del propilene a $t = 70^\circ C$ e $p_{C_3H_6} = 450$ mm Hg con i sistemi catalitici:

- I - $Al(C_2H_5)_3$ - $\alpha-TiCl_3$ macinato - n.eptano.
- II - $Al(C_2H_5)_2Cl$ - $\alpha-TiCl_3$ macinato - n.eptano.

La quantità di tali gruppi etili contenuti nei centri attivi inizialmente presenti sulla superficie del $\alpha-TiCl_3$, è risultata dello stesso ordine di grandezza, ma inferiore (0,3% anziché circa 0,6%) a quella determinata per via cinetica. Questo risultato può essere giustificato dal fatto che attraverso le misure di adsorbimento si erano determinati soltanto i gruppi etili rimasti sulla superficie del $TiCl_3$ dopo ripetuti lavaggi con benzolo.

Il confronto con i risultati riportati in un altro lavoro (2) dimostra che i centri attivi (come sopra definiti) del sistema catalitico $Al(C_2H_5)_2Cl$ - $\alpha-TiCl_3$ sono inferiori, riferiti ad una data quantità di $\alpha-TiCl_3$, a quelli del sistema catalitico $Al(C_2H_5)_3$ - $\alpha-TiCl_3$ (ve-

TABELLA

Centri attivi per la polimerizzazione del propilene, di due sistemi catalitici.
Le misure di adsorbimento e di polimerizzazione sono state effettuate a 70 °C.

Sistema catalitico	Numero di centri attivi (moli/mole T.C/3)			
	determinati per adsorbimento (*)	determinati per via cinetica		
		totali	calcolati dal polimero atattico	calcolati dal polimero isotattico ed a stereoblocchi
$\alpha-TiCl_3$ macinato $Al(C_2H_5)_3$ -n.eptano	1×10^{-2}	n.d	n.d	n.d
$\alpha-TiCl_3$ macinato $Al(C_2H_5)_2Cl$ -n.eptano	$0,3 \times 10^{-2}$	$0,6 \times 10^{-2}$	$0,2 \times 10^{-2}$	$0,4 \times 10^{-2}$

(*) In queste misure il numero dei centri attivi è stato equiparato, convenzionalmente, al numero di etili, precedentemente fissati sul $TiCl_3$ e ritrovati nel polimero.

di tabella). Ciò è in parte attribuibile al minor numero di alchili presenti nel complesso catalitico e può essere messo in relazione con la maggiore attività presentata da questo sistema, rispetto al precedente, nella polimerizzazione stereospecifica del propilene (fig. 3).

Conclusioni.

L'impiego di alluminio dietilmonocloruro segnato con C^{14} nella polimerizzazione stereospecifica del propilene in presenza di $\alpha-TiCl_3$ (macinato), ha consentito di determinare il numero di centri attivi, presenti sulla superficie di $\alpha-TiCl_3$, che intervengono nel processo catalitico.

I centri attivi presenti sulla superficie del catalizzatore sono stati convenzionalmente identificati ai gruppi alchilici, inizialmente contenuti in ogni complesso catalitico, che possono partecipare contemporaneamente alla formazione di catene polimeriche. Tali gruppi alchilici si trovano in composti contenenti legami metallocarbonio legati alla superficie del catalizzatore eterogeneo.

La costanza nel tempo della velocità di polimerizzazione, sin dall'inizio della polimerizzazione (fig. 3), fa ritenere che il numero dei centri attivi si mantiene pure costante e che il valore determinato corrisponde ai centri attivi che prendono parte alla polimerizzazione in condizioni di regime.

La velocità di propagazione delle catene polimeriche atattiche (che si formano in piccola quantità accanto alle catene isotattiche) è inferiore a quelle delle catene isotattiche (le quali hanno peso molecolare superiore).

Per il sistema catalitico in esame i centri attivi sono stati determinati anche da misure di adsorbimento

dell' $Al(C_2H_5)_2Cl$ su $\alpha-TiCl_3$. I risultati ottenuti con i due metodi sono risultati dello stesso ordine di grandezza sebbene le misure di adsorbimento (come era prevedibile) hanno dato luogo a valori inferiori.

Il confronto con i dati riportati in un altro lavoro dimostra che il numero di centri attivi del sistema catalitico $\alpha-TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$, riferito ad una data quantità di $\alpha-TiCl_3$, è inferiore a quello del sistema $\alpha-TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, maggio 1958.

**G. NATTA, I. PASQUON,
G. PAJARO, G. GIACHETTI**

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, Conferenza Inaugurale XVI Congresso di Chimica Pura ed Applicata, Parigi 1957. *Experientia Supplementum* 7, 21 (1957).
- (2) G. NATTA, G. PAJARO, I. PASQUON, V. STELLACCI - In corso di pubblicazione su *Rend. dell'Accademia Nazionale Lincei*.
- (3) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI. *Angew. Chemie* 69, 213 (1957).
- (4) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Chimica e Industria* 39, 1002 (1957).
- (5) G. NATTA, I. PASQUON - Lezione tenuta a Varese durante il 2° Corso Estivo di Chimica, Estate 1957 - in corso di pubblicazione.
- (6) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, G. PAJARO, *Chimica e Industria* 40, 267 (1958).
- (7) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Makrom. Chem.* 24, 258 (1957); *Chimica e Industria* 40, 97 (1958); *Chimica e Industria* 40, 103 (1958).
- (8) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Chimica e Industria* 39, 993 (1957).
- (9) G. PAJARO, *Annali di Chimica* 48, 193 (1958).
- (10) F. DANUSSO, G. PAJARO, *Atti Accad. Naz. Lincei, Sez. VIII*, 22, 48 (1957).

Cinétique de la polymérisation du propylène avec des catalyseurs hétérogènes à haute stéréospécificité

Note VI - Détermination des centres actifs par voie cinétique

La nature particulière de la catalyse anionique coordonnée a permis de déterminer, par voie cinétique, le nombre de centres catalytiquement actifs dans la polymérisation du propylène, présents sur la surface d'échantillons de $TiCl_3$ cristallin (modification α). Cette détermination a été effectuée en conduisant la polymérisation en présence d'aluminium-diéthylmonochlorure marqué avec C^{14} et en mesurant la variation durant la polymérisation, du nombre des groupes terminaux marqués, présents dans le polymère produit.

Pour le système catalytique examiné la quantité de centres actifs est de l'ordre de quelques « moles » pour mille moles de $TiCl_3$.

La vitesse d'accroissement des macromolécules atactiques est inférieure à celle des macromolécules isotactiques.

Les centres actifs ont été aussi déterminés par des mesures directes d'adsorption de l'aluminium alcoyle radioactif sur le $TiCl_3$. Les résultats ainsi obtenus sont en accord avec ceux obtenus par les mesures cinétiques.

G. NATTA, I. PASQUON, G. PAJARO, E. GIACHETTI

Chimica Industria 40, 556 (1958)

Kinetics of Propylene Polymerization with Highly Stereospecific Heterogeneous Catalysts

VI - Kinetic Determination of Active Centers

The particular nature of the coordinated anionic catalysis has allowed to determine kinetically the number of catalytically active centers in the stereospecific polymerization of propylene, present on the surface of samples of crystalline $TiCl_3$ (α modification). The determination has been carried out by conducting the polymerization in the presence of C^{14} -labelled aluminium diethylmonochloride, measuring the variation of the number of labelled terminal groups present in the polymerized product.

For the catalytic system examined the quantity of active centers resulted of the order of a few moles per thousand moles of $TiCl_3$.

The rate of growth is noticeably lower for atactic than for isotactic macromolecules.

Active centers have been also determined by direct measurement of radioactive aluminium alkyl adsorption on $TiCl_3$. Results obtained by this way are substantially in agreement with those obtained kinetically.

G. NATTA, I. PASQUON, G. PAJARO, E. GIACHETTI

Chimica Industria 40, 556 (1958)

Kinetik der Polymerisation des Propylens mit stark stereospezifischen heterogenen Katalysatoren

VI - Bestimmung der Aktiven Zentren durch Kinetische Messungen

Die besondere Natur der koordinierten anionischen Katalyse hat es gestattet, bei der stereospezifischen Polymerisation des Propylens die Zahl der katalytisch aktiven Zentren auf der Oberfläche von Proben von kristallinem $TiCl_3$ (α -Modifikation) zu bestimmen. Diese Bestimmung wurde durch Polymerisation in Gegenwart von C^{14} -markiertem Dichlor-mono-äthyl-aluminium und durch Messung der Variation der markierten Endgruppen im erhaltenen Polymeren während der Polymerisation durchgeführt.

Für das untersuchte Katalysator-System ergab sich eine Zahl der aktiven Zentren in der Grössenordnung einiger « Millimol » pro Mol $TiCl_3$.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der ataktischen Moleküle ist erheblich niedriger als die der isotaktischen Makromoleküle.

Die aktiven Zentren wurden überdies mittels direkter Adsorptionsmessungen des radioaktiven Aluminiumalkyls auf $TiCl_3$ durchgeführt. Die so erhaltenen Ergebnisse stehen im Einklang mit den auf kinetische Wege erhaltenen.

G. NATTA, I. PASQUON, G. PAJARO, E. GIACHETTI