

294

Chimica. — *Determinazione radiochimica del numero di centri attivi in catalizzatori stereospecifici di polimerizzazione*^(*). Nota di GIULIO NATTA, GASTONE PAJARO, ITALO PASQUON e VINCENZO STELLACCI, presentata^(**) dal Socio G. NATTA.

Il $TiCl_3$ cristallino, modificazione violetta (forma α), è uno dei componenti dei sistemi catalitici più efficaci, trovati in questo Istituto per la polimerizzazione stereospecifica delle alfa-olefine. Nostre precedenti ricerche di carattere cinetico sulla polimerizzazione del propilene⁽¹⁾ con tali sistemi avevano messo in particolare evidenza la natura veramente catalitica (rispetto al $TiCl_3$) di tale polimerizzazione anionica coordinata e l'esistenza, sulla superficie del substrato cristallino del catalizzatore, di centri attivi che mantengono potenzialmente inalterata nel tempo la loro attività catalitica. La particolare natura dei processi di polimerizzazione qui considerati, che differiscono sostanzialmente da tutti i procedimenti di polimerizzazione usati in passato, ci aveva già lasciato prevedere la possibilità di giungere ad una valutazione quantitativa del numero di centri attivi e di conseguenza della vita media di ciascuna macromolecola in accrescimento⁽²⁾.

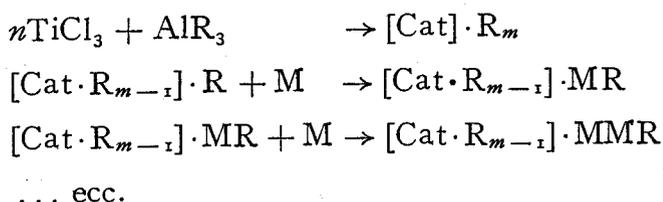
(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 17 maggio 1958.

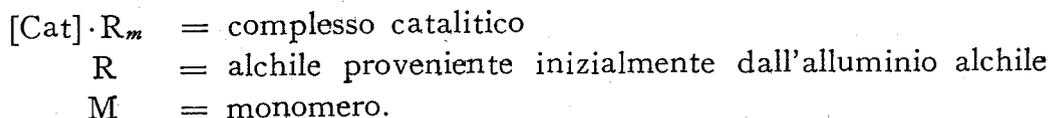
(1) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, « *Angew. Chemie* », 69, 213 (1957); « *La Chimica e l'Industria* », 39, 993 (1957); « *La Chimica e l'Industria* », 39, 1002 (1957).

(2) G. NATTA, *Conferenza inaugurale del XVI Congresso di Chimica Pura e Applicata*, Parigi 1957, pubblicata su « *Experientia Supplementum* », 7, 21 (1957).

Le misure qui riportate, che sono state effettuate usando composti alluminio alchilici segnati con C^{14} , ci hanno effettivamente consentito di valutare il numero dei centri attivi che prendono inizialmente parte al processo di polimerizzazione poiché ogni centro attivo promuove la formazione di catene polimeriche, la prima delle quali contiene, come gruppo terminale, il gruppo alchilico legato inizialmente al centro attivo. Esse ci hanno consentito inoltre di confermare il meccanismo di polimerizzazione, proposto da uno di noi in precedenti lavori (3), secondo il quale la formazione delle macromolecole avviene attraverso un processo di successive addizioni di unità monomeriche per apertura di un legame metallo carbonio, corrispondente ad un alchile coordinato al complesso catalitico. Tale processo è rappresentabile per semplicità con lo schema seguente:



ove



Si sono effettuate le seguenti misure:

Misure di adsorbimento dell' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ e dell' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ sul $\alpha\text{-TiCl}_3$ a varie temperature.

Determinazione dei centri attivi in base alla quantità degli etili (provenienti dall'alluminio alchile radioattivo, precedentemente fissati sul TiCl_3) che, dopo polimerizzazione, si ritrovano nel polimero.

Si è inoltre effettuata una serie di misure sui prodotti in esame, allo scopo di determinare l'entità di eventuali inquinamenti radioattivi, estranei ai fenomeni chimico fisici direttamente connessi col processo di polimerizzazione.

Misure di inquinamenti radioattivi. - Si è osservato che il prodotto solido ottenuto trattando il tipo di $\alpha\text{-TiCl}_3$, da noi impiegato, con alluminio alchile radioattivo, permane radioattivo anche dopo averlo sottoposto all'azione di un acido o di un alcool allo scopo di decomporre i legami metallo carbonio. Questa radioattività è dovuta ad un inquinamento, che per brevità chiameremo di fondo, la cui entità è risultata strettamente dipendente dal grado di purezza e dalla quantità di $\alpha\text{-TiCl}_3$ impiegata. L'inquinamento di fondo aumenta all'aumentare della quantità di TiCl_3 trattata e può diminuire fino a valori molto bassi se si sottopone, prima del suo impiego, il $\alpha\text{-TiCl}_3$ a ripetuti lavaggi con benzolo anidro.

(3) G. NATTA, Conferenza tenuta a Zurigo il 28 luglio 1955, pubblicata su «Makrom. Chem.», 16, 213 (1955).

In Tabella III sono riportati i valori della contaminazione di fondo ottenuti in prove condotte a temperature diverse con una quantità costante di un dato tipo di α -TiCl₃. Si osserva che l'inquinamento può essere ritenuto indipendente dalla temperatura.

Si ritiene che questa contaminazione di fondo sia dovuta alla presenza di piccolissime quantità di polietilene radioattivo formatosi per polimerizzazione di etilene. Tracce di etilene possono infatti formarsi nel disproporzionamento dei radicali $-C_2H_5$ che si liberano per decomposizione dei composti titanio cloroalchilici formati nella reazione tra l'alluminio alchile e le tracce di TiCl₄, o di prodotti di ossidazione del TiCl₃, spesso contenute nel TiCl₃ tecnico.

A conferma di questa ipotesi si è osservato che sostituendo il TiCl₄ al TiCl₃ si hanno inquinamenti rilevanti (Tabella I).

Altri tipi di contaminazione, dovuti per esempio a rimozione incompleta dell'alluminio alchile da un polimero, o a reazioni secondarie di alchilazione, si sono potuti escludere⁽⁴⁾.

Misure di adsorbimento dell'Al(C₂H₅)₃ e dell'Al(C₂H₅)₂Cl sul α -TiCl₃. - Si sono effettuate le seguenti operazioni:

Trattamento di una data quantità di α -TiCl₃, ad una data temperatura, con una soluzione del composto alluminio alchilico radioattivo.

Filtrazione e lavaggio del solido, ad una data temperatura e sotto azoto, con benzolo anidro (od altro solvente idrocarburico) accuratamente depurato, fino a scomparsa di radioattività nel filtrato.

Aggiunta al residuo, dopo il lavaggio, di una quantità esattamente misurata di alluminio alchile inattivo in soluzione.

Decomposizione dei legami metallo-carbonio con H₂SO₄ al 10%, alla ebollizione, operando su una aliquota nota della sospensione.

Combustione dei gas sviluppati.

Assorbimento del CO₂ su Ba(OH)₂.

La misura di radioattività viene fatta su campioni di BaCO₃ montati su dischetti di alluminio ed il calcolo della corrispondente quantità di etili fissati sul TiCl₃ è fatto applicando la legge della diluizione isotopica.

I risultati ottenuti in queste prove nell'intervallo $-18, +100$ °C per il sistema α -TiCl₃ — Al(C₂H₅)₃, e a 70 °C per il sistema α -TiCl₃ — Al(C₂H₅)₂Cl, sono riportati in Tabella II. In tutte le prove il trattamento iniziale del TiCl₃ con la soluzione di alluminio alchile è stato fatto in condizioni di sicura saturazione di adsorbimento del composto alluminio alchilico sul α -TiCl₃, condizioni trovate variando, in prove preliminari, la concentrazione della soluzione alluminio alchilica ed il tempo di contatto.

(4) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, G. PAJARO, « La Chimica e l'Industria », 40, 267 (1958).

TABELLA I.

Contaminazione radioattiva di polimero preformato, dovuta all'aggiunta di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ marcato con C^{14} e di $\alpha\text{-TiCl}_3$ o TiCl_4 .
(Prove condotte in 30 cm³ di benzolo)

Temperatura del trattamento °C	Durata del trattamento h	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mol/l	TiCl_3 mol/l	TiCl_4 mol/l	Polimero preformato g/l	Attività specifica (colpi/min.)		
						Senza riprecipitazione del polimero	dopo 1 riprecipitazione del polimero	dopo 2 riprecipitazioni del polimero
20	2	0,04	0,04	—	5,1	23	20	21
70	1	0,08	0,05	—	6	51	43	44
70	3	0,08	0,05	—	6	50	40	40
70	1	0,05	0,05	—	6 (*)	45	40	42
20	2	0,022	—	0,015	6	832	603	610
57	1	0,022	—	0,015	7,2	510	490	487
57	1	0,022	—	0,015	7,2 (*)	630	514	510

(*) Il polimero è stato aggiunto dopo aver decomposto il catalizzatore con metanolo e acido cloridrico.

Dall'esame dei risultati ottenuti si possono trarre le seguenti conclusioni:

Degli alchili, provenienti dall'alluminio alchile, vengono fissati sul TiCl_3 , probabilmente in complessi metallorganici contenenti alluminio, superficialmente adsorbiti.

Operando a temperature inferiori a circa 20°C , la quantità di gruppi etili fissati sul TiCl_3 è risultata indipendente dalla temperatura.

Al di sopra di circa 20°C la quantità di gruppi etili fissati diminuisce all'aumentare della temperatura di trattamento e dipende dalla temperatura alla quale vengono effettuati i lavaggi del TiCl_3 sul quale è stato preadsorbito il composto alchilico.

Alle più basse temperature sperimentate (-18°C) si è osservato che il processo di adsorbimento è relativamente lento.

Tale processo di adsorbimento è parzialmente reversibile. Si deve tuttavia ritenere che almeno una parte dei gruppi etili fa parte di complessi tenacemente fissati sul substrato cristallino ($\alpha\text{-TiCl}_3$) poiché ripetuti lavaggi con solvente anidro non provocano il loro completo deadsorbimento.

La quantità di gruppi etili fissati sul $\alpha\text{-TiCl}_3$ nel trattamento con $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ è inferiore a quella riscontrata nel trattamento con $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Misure condotte per la valutazione dei centri attivi. — Il TiCl_3 sul quale era stata fissata in precedenza una quantità nota di gruppi etili (per trattamento del TiCl_3 con il composto alluminio alchilico) è stato impiegato nella polimerizzazione del propilene (o dell'etilene) in generale dopo un'ulteriore aggiunta di alluminio alchile inattivo.

Quest'ultima aggiunta non è indispensabile alla formazione del catalizzatore poiché si è avuta formazione di polimero (per quanto in minima quantità) anche senza di essa.

Nelle prove condotte con aggiunta di alluminio alchile si sono prodotti, in prove di diversa durata, da 0,5 a 2 g di polipropilene isotattico.

Il polimero ottenuto in queste prove è sempre risultato radioattivo. Si deve ritenere che gli etili ritrovati nel polimero provengano dai centri attivi inizialmente presenti sulla superficie del $\alpha\text{-TiCl}_3$. I risultati ottenuti in queste misure, con il sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \alpha\text{-TiCl}_3$ e con il sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \alpha\text{-TiCl}_3$, sono riportati (corretti per il fondo) in Tabella II.

Nell'effettuare queste misure si è dovuto evidentemente tenere presente la contaminazione di fondo. Si può tuttavia osservare che la radioattività dovuta alla contaminazione risulta di gran lunga minore della radioattività dovuta ai gruppi etili corrispondenti ai centri attivi (Tabella III).

Nell'intervallo $60\text{--}100^\circ$, tutti i gruppi etili che si erano fissati sul TiCl_3 si ritrovano nel polimero.

Tra -18 e 60°C la quantità di etili ritrovata nel polimero è inferiore alla quantità totale di etili che si era fissata sul TiCl_3 .

TABELLA II.

Determinazione del numero di centri attivi, su un campione di α -TiCl₃ macinato, da prove di adsorbimento di composti alluminio alchilici marcati con C¹⁴, seguite da polimerizzazione del propilene.

(TiCl₃ : 0,5 g; alluminio alchile : 0,5 cm³; solvente : 30 cm³ n. eptano).

Composto di alluminio	Temperatura di adsorbimento °C	Durata dell'adsorbimento h	Solvente	Temperatura di lavaggio con solvente anidro °C	Moli di -C ₂ H ₅ fissate per mole di α -TiCl ₃	
					Numero totale di gruppi -C ₂ H ₅ che rimangono sul TiCl ₃ dopo lavaggio	Numero di gruppi -C ₂ H ₅ presenti sui centri attivi (gruppi che si ritrovano nel polimero)
Al (C ₂ H ₅) ₃	— 18	1/2	n. eptano	— 18	17,0 × 10 ⁻³	n. d.
Al (C ₂ H ₅) ₃	— 18	3	»	— 18	45,0 × 10 ⁻³	9,3 × 10 ⁻³
Al (C ₂ H ₅) ₃	20	1/2	benzolo	20	48,2 × 10 ⁻³	10,1 × 10 ⁻³
Al (C ₂ H ₅) ₃	46	1/2	»	46	17,7 × 10 ⁻³	10,5 × 10 ⁻³
Al (C ₂ H ₅) ₃	70	1/2	»	20	10,5 × 10 ⁻³	10,8 × 10 ⁻³
Al (C ₂ H ₅) ₃	70	1/2	»	70	6,2 × 10 ⁻³	6,7 × 10 ⁻³
Al (C ₂ H ₅) ₃	100	1/2	toluolo	100	3,0 × 10 ⁻³	3,0 × 10 ⁻³
Al (C ₂ H ₅) ₂ Cl	70	1/2	n. eptano	20	3,0 × 10 ⁻³	3,1 × 10 ⁻³

All'aumentare della temperatura di lavaggio del TiCl_3 (dopo il trattamento con alluminio alchile radioattivo) al di sopra di un certo valore (di poco superiore alla temperatura ambiente), il numero di gruppi etili ritrovati nel polimero diminuisce.

Se la temperatura di lavaggio è mantenuta al disotto del valore limite precedente, il numero di gruppi etili ritrovati nel polimero risulta praticamente indipendente dalla temperatura alla quale viene fatto l'adsorbimento (per lo meno a temperature inferiori a 70°C) e dalla quantità o dal tipo di polimero (polipropilene o polietilene) ottenuta in ogni singola prova.

Il numero dei centri attivi misurati per il sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-\alpha\text{-TiCl}_3$, risulta inferiore a quello del sistema, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\alpha\text{-TiCl}_3$. Ciò può essere messo in relazione con la minore attività presentata dal primo sistema catalitico rispetto all'altro, nella polimerizzazione stereospecifica del propilene ⁽⁵⁾.

TABELLA III.

Contaminazione radioattiva (indipendente dai gruppi alchili adsorbiti) nel trattamento di un campione di $\alpha\text{-TiCl}_3$ macinato, con $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ marcato con C^{14} .

(TiCl_3 : 0,5 g; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: 0,5 cm^3 ; solvente: 30 cm^3 n. eptano).

Temperatura del trattamento $^\circ\text{C}$	Contaminazione radioattiva espressa in moli di gruppi $-\text{C}_2\text{H}_5$ per mole di $\alpha\text{-TiCl}_3$	Rapporto tra la contaminazione radioattiva e la radioattività dei gruppi etili corrispondenti ai centri attivi (ved. Tabella II)
— 18	$1,8 \cdot 10^{-3}$	19,5 %
20	$1,3 \cdot 10^{-3}$	13 %
46	$1,2 \cdot 10^{-3}$	11,5 %
70	$1,6 \cdot 10^{-3}$	15 %

Misure di radioattività. — Tutte le misure di radioattività sono state fatte su campioni in «strato spesso», con un contatore G. M. con finestra da $1,5 \text{ mg/cm}^2$. I conteggi sono espressi in colpi/minuto e condotti per un tempo sufficiente a dare un errore standard per la fluttuazione statistica inferiore a circa 1 %.

(5) G. NATTA, I. PASQUON, G. PAJARO, E. GIACHETTI, in corso di pubblicazione su «La Chimica e l'Industria».

Per le misure riguardanti l'adsorbimento totale, l'attività è stata determinata su campioni di BaCO_3 .

L'ammontare dell'assorbimento veniva calcolato con la legge della diluizione isotopica:

$$\frac{\text{Attiv. Sp. dell'AlEt}_3 \text{ iniziale}}{\text{Attiv. Sp. dell'AlEt}_3 \text{ diluito}} = \frac{a+b}{a}$$

dove a e b sono rispettivamente le quantità, espresse in moli, dell' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ adsorbito e di quello aggiunto come « carrier ».

Il calcolo degli etili contenuti nel polimero è stato effettuato con la stessa espressione, tenuto presente che, in questo caso, l'attività è determinata su campioni di polimero ⁽⁴⁾.

Preparazione dei reagenti. - Il propilene è stato preparato per disidratazione dell'alcool isopropilico a 350°C e successivamente distillato e purificato.

I solventi usati per condurre le prove sono stati accuratamente purificati e anidrificati secondo i metodi dati dalla letteratura. Essi venivano, conservati su sodio in recipienti che permettevano il prelevamento in atmosfera di azoto.

Il $\alpha\text{-TiCl}_3$ cristallino è stato ottenuto per riduzione con H_2 del TiCl_4 a 950°C e successivamente sottoposto a macinazione secondo le modalità descritte in un lavoro precedente ⁽⁵⁾.

L' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ radioattivo è stato preparato da $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ ed etilene radioattivo ⁽⁶⁾.

Apparecchiatura. - L'apparecchiatura usata (per le misure di adsorbimento e per le prove di polimerizzazione) consiste di un recipiente cilindrico di vetro pirex (di 15 cm altezza, 5 cm \varnothing a 3 colli, a smeriglio), munito di agitatore centrale, di due rubinetti laterali per l'azoto e per l'introduzione del liquido di lavaggio. Un setto poroso in vetro agglomerato (porosità media $5\ \mu$) è incorporato quasi sul fondo del cilindro che è collegato con un sifone ad un recipiente di $300\ \text{cm}^3$ di capacità collegato a sua volta ad una presa di vuoto ed azoto.

Il cilindro di reazione viene termostattizzato alla temperatura di esperienza con un bagno ad olio di vasellina.

CONCLUSIONI.

La determinazione radiochimica degli alchili presenti nei complessi metalorganici adsorbiti sul TiCl_3 ha consentito di giungere ad una valutazione dei centri attivi, che promuovono la polimerizzazione stereospecifica delle alfa-

(6) G. PAJARO, « Annali di Chimica », 48, 193 (1958).

olefine, presenti in sistemi catalitici costituiti da α - TiCl_3 (modificazione violetta) e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ o $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e di precisare il processo di iniziazione delle catene polimeriche.

Si è considerato, convenzionalmente, il numero di centri attivi uguale al numero di etili, contenuti nei complessi chemisorbiti, che si ritrovano come gruppi terminali nel polimero. Poiché ognuno di tali complessi può contenere più legami metallo-carbonio, tutti interessati nella catalisi, ne consegue che il numero di centri attivi, determinati in questo modo, può risultare un multiplo dei centri attivi, considerati come siti della superficie del TiCl_3 sui quali vengono chemisorbiti i complessi catalitici.

I valori trovati per il numero convenzionale di centri attivi variano da 0,3 a 1 % in moli per mole di TiCl_3 , e dipendono dal tipo di composto alluminio alchilico presente nel sistema catalitico.

Il numero di centri attivi sembra essere indipendente dalla temperatura (nel campo da noi indagato).

Operando a temperature inferiori a circa 60 °C si rileva l'esistenza di due tipi di adsorbimento sul TiCl_3 :

il primo, reversibile, che prevale a bassa temperatura e la cui entità può essere alquanto superiore a quella del secondo, non prende apparentemente parte al processo di polimerizzazione;

il secondo è responsabile del processo di polimerizzazione.

Le modalità sperimentali, secondo cui sono state effettuate le misure riportate in questa Nota (trattamento dell' α - TiCl_3 con alluminio alchile, allontanamento dell'alluminio alchile adsorbito in modo non irreversibile, mediante ripetuti lavaggi con solventi anidri, determinazione radiochimica degli alchili adsorbiti), fanno ritenere che almeno una parte degli alchili, quelli che agiscono da iniziatori nella catalisi, e che corrispondono al secondo tipo di adsorbimento, faccia parte di complessi metallorganici, contenenti alluminio, fortemente fissati al substrato cristallino (TiCl_3).

Il numero di centri attivi determinati per questa via, potrà avvicinarsi al valore effettivo di quelli agenti durante la polimerizzazione in condizioni di regime, soltanto qualora i lavaggi del TiCl_3 , pretrattato con alluminio alchile, vengano effettuati a temperature inferiori ad un certo valore (di poco superiore alla temperatura ambiente) al di sopra del quale anche il secondo tipo di adsorbimento è in parte reversibile.

I valori così ottenuti sono tuttavia in accordo con quelli ottenuti indipendentemente per il sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \alpha\text{-TiCl}_3$, attraverso misure cinetiche ⁽⁵⁾.