

228

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE
COMITATO NAZIONALE PER LA CHIMICA

GIULIO NATTA, PIERO PINO, MARIO FARINA
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico e Montecatini S. p. a. - Milano.

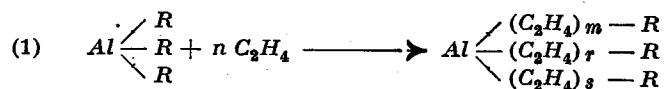
**Cinetica della polimerizzazione dell'etilene catalizzata
da composti alluminio-alchilici**

ESTRATTO DAGLI ATTI DEL :
« SIMPOSIO INTERNAZIONALE DI CHIMICA MACROMOLECOLARE »
SUPPLEMENTO A « LA RICERCA SCIENTIFICA »
ANNO 25° - 1955

Riassunto: La polimerizzazione dell'etilene in presenza di composti litioalchilici o alluminioalchilici, scoperta da Ziegler, è un tipo particolare di polimerizzazione per addizione.

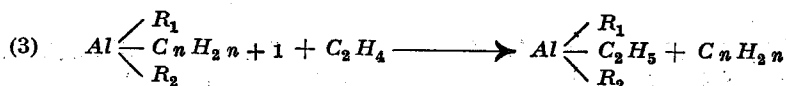
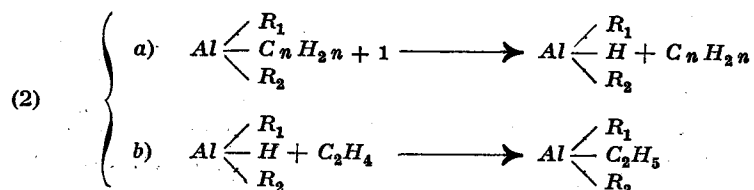
Il meccanismo della polimerizzazione dell'etilene in presenza di alluminio trietile è stato ora studiato determinando la velocità di reazione e la distribuzione del peso molecolare dei prodotti di reazione. Operando in recipienti di reazione in alluminio e a temperatura superiore a 100°C, la reazione procede attraverso due stadi che possono essere schematizzati come segue:

1) addizione dell'etilene al composto alluminioalchilico, secondo lo schema (1).



dove R è un radicale alchilico e $m + r + s = n$.

2) Decomposizione del composto alluminioalchilico secondo gli schemi (2) o (3).



La velocità di addizione (1) è proporzionale alla concentrazione dell'etilene nella fase liquida e non è dipendente dalla lunghezza della catena per i termini iniziali della catena stessa (almeno fino a circa 30 molecole di etilene per molecola di alluminio trialchile).

Ad una temperatura superiore a 100°C, la velocità di decomposizione degli alluminioalchili diventa apprezzabile, e la polimerizzazione continua in modo catalitico. I dati sperimentali sulla velocità di reazione e sulla distribuzione del peso molecolare delle olefine non possono essere spiegati da uno solo dei meccanismi schematizzati in (2) e (3); si ha un buon accordo tra i dati calcolati e quelli sperimentali solo supponendo che le reazioni (2) e (3) avvengano nello stesso tempo. Dalla distribuzione dei pesi molecolari dei prodotti di reazione sono stati calcolati i rapporti tra la somma delle velocità dei due processi di decomposizione (2) e (3), e il procedimento di addizione per ciascun stadio della polimerizzazione. Dagli stessi dati sono stati calcolati i rapporti tra le velocità dei due processi di decomposizione (2) e (3).

Ad una pressione inferiore a 60 at, il rapporto tra la somma delle velocità dei due processi di decomposizione e la velocità del processo di addizione, per ciascun stadio, è più alto dello stesso rapporto per lo stadio precedente.

Il rapporto tra la velocità dei processi di decomposizione (2) e (3) varia nello stesso modo.

La polimerizzazione dell'etilene in presenza di alluminio trietile, secondo Ziegler [1], porta, a seconda delle condizioni in cui si opera, alla formazione di alluminio alchili a peso molecolare elevato, ossia a prodotti di addizione di più molecole di etilene all'alluminio etile di partenza, oppure ad una miscela di olefine, polimeri dell'etilene. Nel primo caso la reazione apparterebbe alla categoria di quelle reazioni che Bauer e Magat [2] definiscono come reazioni di policondensazione di secondo tipo, mentre, nel secondo caso la reazione, almeno da un punto di vista formale, risulta una vera polimerizzazione per addizione.

Poiché il meccanismo di tale processo appare notevolmente diverso da quello dei tipi più studiati di polimerizzazione per addizione, abbiamo ritenuto interessante esaminare, dal punto di vista cinetico, sia l'addizione dell'etilene all'alluminio trietile, sia la formazione di olefine, polimeri dell'etilene.

PARTE SPERIMENTALE

a) *Apparecchiatura impiegata e determinazione dell'etilene assorbita a tempi diversi.*

Le prove sulla reazione fra alluminio etile ed etilene vennero effettuate in un autoclave oscillante, costruito in alluminio, mantenuto in ciascuna prova a temperatura costante entro $\pm 0.5^\circ$ ed a pressione di etilene costante entro $\mp 2\%$. L'andamento cinetico della reazione venne seguito determinando la quantità di etilene assorbita nella reazione stessa in base alla diminuzione di pressione di un serbatoio di alimentazione, da cui l'etilene veniva prelevato in modo continuo. Tale serbatoio, di volume noto, contenente l'etilene ad una pressione più alta di quella dell'apparecchio di reazione, era mantenuto a temperatura costante.

Il peso di etilene assorbita venne calcolato dalla diminuzione di pressione in base ai noti coefficienti di comprimibilità dell'etilene [3], [4] [5] [6]. Il peso così calcolato coincideva in ciascuna prova a meno del $\mp 3\%$ con quello risultante dal peso totale dei prodotti di reazione.

b) *Reagenti usati.*

L'etilene impiegata, esente da CO_2 , O_2 ed H_2O avente una purezza di oltre il 99%, venne depurata e seccata per lunga permanenza su KOH solida.

L'alluminio trietile, esente da cloro, aveva p. eb. $75-78^\circ$ a 2-3 mmHg ed una purezza di oltre il 98%.

I solventi, impiegati nella reazione dopo distillazione su sodio, avevano il punto di ebollizione e l'indice di rifrazione corrispondenti ai migliori dati di letteratura.

c) *Metodi analitici impiegati.*

a) *Alluminio trietile.*

Il contenuto in alluminio dell'alluminio trietile venne determinato come ossichinolinato dopo decomposizione dello stesso alluminio trietile, sciolto in etere, con H_2O .

b) *Etilene.*

Le impurezze presenti nell'etilene impiegata vennero così determinate:

O_2 , secondo Mugden e Six [7]

CO_2 per via ponderale.

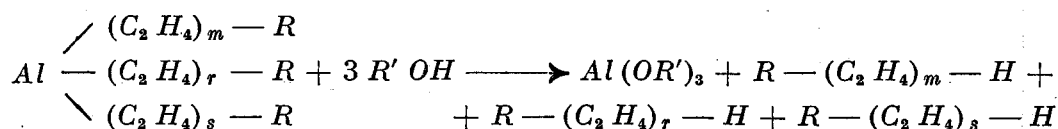
c) *Olefine.*

La determinazione delle olefine è stata condotta secondo Johnson e Clark [8] con soluzione di bromato-bromuro. I numeri di bromo trovati con tale metodo coin-

cidono con i valori di insaturazione ricavati per idrogenazione catalitica su $PtO_2 \cdot H_2O$, eseguita a temperatura ambiente e pressione atmosferica. Le prove di idrogenazione sono state compiute per le frazioni sino a C_{10} in acido acetico glaciale stabilizzato e saturato con H_2 . Quando le frazioni contenevano benzolo, usato come solvente nella reazione, vennero trovati valori di insaturazione maggiori di quelli ottenuti per bromurazione. Poiché l'idrogenazione del benzolo nelle condizioni descritte è risultata quantitativa, ciò ha offerto un metodo per la determinazione delle miscele ternarie olefina-paraffina-benzolo.

d) *Composti alluminio alchilici.*

L'analisi dei composti alluminio alchilici presenti fra i prodotti di reazione venne compiuta decomponendo i composti stessi con alcool etilico secondo lo schema:



Le paraffine così ottenute vennero rettificate con una colonna alta 700 mm avente diametro di 10 mm e riempimento di Fenske.

MODO DI CONDURRE LE PROVE

Per brevità descriviamo particolareggiatamente una sola delle numerose esperienze eseguite.

g 16 di $Al(C_2 H_5)_3$ sciolti in 85 g di benzolo vengono introdotti per aspirazione nel recipiente di reazione accuratamente lavato e seccato dopo aver allontanato l'aria con numerosi lavaggi con etilene. L'autoclave viene termostattizzata a $130^\circ \pm 0.5^\circ C$ e successivamente si introducono 26 ± 0.5 atm di $C_2 H_4$ prelevata da un serbatoio della capacità di 450 cm³ termostattizzato a 100° e caricato a 300 atm.

La reazione ha immediatamente inizio e la pressione nel recipiente di reazione viene mantenuta costante introducendo in modo continuo etilene prelevata dal serbatoio sopradescritto. L'assorbimento di etilene avviene con velocità di 0.95 g di $C_2 H_4$ per g di $Al(C_2 H_5)_3$ per ora, praticamente costante per tutta la durata della reazione. Dopo 6 ore l'autoclave viene tolta dal forno e raffreddata rapidamente con acqua. In base alla diminuzione di pressione del serbatoio, introducendo le necessarie correzioni, risultano assorbiti g 102 di etilene, di cui 8 g circa corrispondono alla quantità di etilene disciolta. Raffreddata l'autoclave a temperatura ambiente, si estraggono i prodotti liquidi in essa contenuti facendoli colare in un pallone di distillazione, da cui era stata allontanata l'aria mediante lavaggio con azoto, collegato con un recipiente di raccolta raffreddato a $-70^\circ C$ e successivamente con un gasometro. Nel gasometro stesso vengono scaricati i prodotti gassosi rimasti nell'apparecchio di reazione.

Allontanati l'etilene ed il butilene dai prodotti di reazione, gli alluminio alchili presenti vengono decomposti con la quantità stechiometrica di alcool etilico a temperatura al di sotto di $20^\circ C$. Si raccolgono l'etano ed il butano che si sviluppano, in una buretta e si lavano i prodotti liquidi residui più volte con HCl diluito e con H_2O per allontanare l'alluminio presente. I prodotti liquidi così purificati (g 196) ven-

gono rettificati in una colonna a riempimento di Fenske di 10 mm di diametro alta 700 mm.

La quantità di etilene reagita, calcolata in base alla diminuzione di pressione del serbatoio, risulta 94 g; quella calcolata in base alla somma dei corrispondenti prodotti di reazione liquidi e gassosi ottenuti, risulta 97 g.

L'andamento della rettifica dei prodotti liquidi e l'analisi delle singole frazioni sono riportate in Tabella 1.

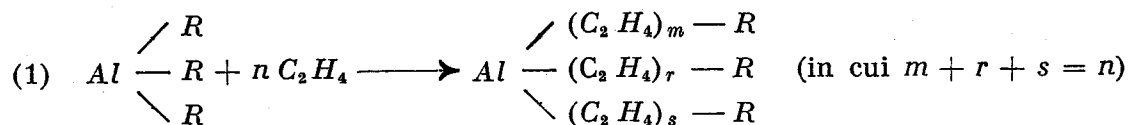
TABELLA 1.

| Frazione | Temperatura condensata | Pressione | Peso in g | n_{20}° D | Num. Bromo | Composizione in peso |
|----------|------------------------|-----------|-----------|-------------------------|------------|--|
| 1 | < 20° | — | 4.40 | — | — | Butene + Butano |
| 2 | 64-66° | 748 mm | 9.95 | 1.3942 | 101 | Esene 53 % Esano 37.5 % Benzolo 9.5 % |
| 3 | 67-71° | » | 2.00 | 1.4046 | 67 | Esene 35 % Esano 40 % Benzolo 25 % |
| 4 | 71-80° | » | 6.50 | 1.4762 | 12.5 | Esene 6.5 % Esano + Benzolo 93.5 % |
| 5 | 80° | » | 63.00 | 1.5001 | — | Benzolo |
| 6 | 81-105° | » | 3.85 | 1.4917 | 3.8 | Ottene 2.7 % Ottano + Benzolo 97.3 % |
| 7 | 121-125° | » | 10.50 | 1.4059 | 94 | Ottene 66 % Ottano 34 % |
| 8 | 129-135° | » | 2.55 | 1.4022 | 55 | Ottene 38 % Ottano 62 % |
| 9 | 102-110° | 102 mm | 14.75 | 1.4166 | 69 | Decene 60.5 % Decano 39.5 % |
| 10 | 90-95° | 13 » | 13.00 | 1.4260 | 59.5 | Dodecene 62.5 % Dodecano 37.5 % |
| 11 | 98-108° | 10 » | 1.60 | 1.4298 | 55 | Dodecene + Tetradecene 63 % Dodecano + Tetradecano 37 % |
| 12 | 100-104° | 4 » | 11.20 | 1.4324 | 46 | Tetradecene 56.5 % Tetradecano 43.5 % |
| 13 | 100-105° | 1 » | 8.55 | 1.4378 | 43 | Esadecene 60 % Esadecano 40 % |
| 14 | 100-115° | 0.5 » | 1.25 | 1.4364 | 23.6 | Esadecene 33 % Esadecano 67 % |
| 15 | 115-140° | 0,5 » | 7.55 | 1.4424 | 35 | Ottadecene 55 % Ottadecano 45 % |
| | Residuo | | 20.20 | (a 28°) | | |

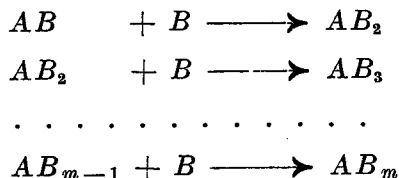
DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Addizione di etilene all'alluminio trietile.

Operando a temperatura inferiore a 100°C, ha luogo soltanto l'addizione di etilene all'alluminio trietile con formazione di alluminio trialchili a più alto peso molecolare secondo lo schema complessivo 1).



Tale reazione avviene per stadi e pertanto può essere rappresentata come segue:



Per questo tipo di reazioni successive, qualora le costanti di velocità di ogni singolo stadio abbiano il medesimo valore, la composizione dei prodotti di reazione può essere prevista in base alla formula (2):

$$(2) \quad n_m = \frac{n_B^{m-1}}{(m-1)!} e^{-n_B}$$

in cui n_m = moli di AB_m e n_B moli di B complessivamente reagite per ogni mole di AB iniziale.

I risultati sperimentali sono in buon accordo con tali ipotesi. È stato infatti trovato:

che la velocità di assorbimento dell'etilene è proporzionale alla concentrazione dell'etilene in fase liquida;

che essa è pure proporzionale al numero di moli di alluminio alchili presenti;

che le composizioni dei prodotti di reazione si accordano molto bene con quelle calcolate in base alla formula (2) sostituendo a n_m le moli di prodotto $C_{2m}H_{4m+2}$ ottenute dopo decomposizione degli alluminio alchili per 1/3 di mole di $Al(C_2H_5)_3$ ed a n_B le moli di etilene reagite per 1/3 di mole di $Al(C_2H_5)_3$.

Nella tabella 2 sono confrontate le composizioni dei prodotti così calcolate e quelle trovate: esse risultano in ottimo accordo per bassi valori di n_B . Per alti valori di n_B non è stata possibile una verifica sperimentale accurata, perché in tal caso l'analisi quantitativa per rettifica risulta incerta a causa della elevata temperatura di ebollizione della maggior parte delle paraffine prodotte.

TABELLA 2.

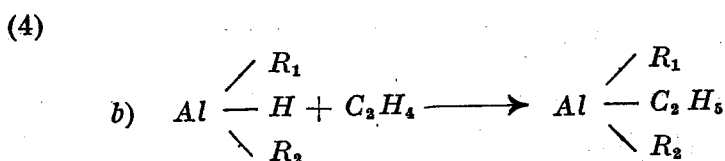
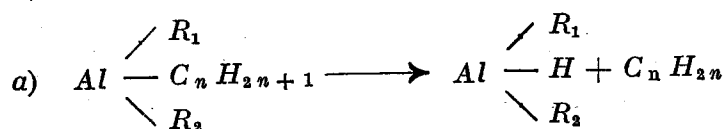
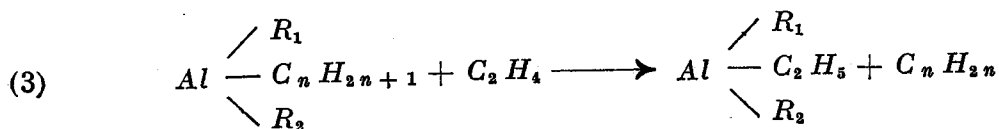
| Frazione | Prova 1 | | Prova 2 | | Prova 3 | |
|----------------|-------------------------------|------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------------|------------------------|
| | sper. per $n_B = 4.3 \pm 0.2$ | calc. per $n_B = 4.06$ | sper. per $n_B = 5.07 \pm 0.2$ | calc. per $n_B = 4.9$ | sper. per $n_B = 6.6 \pm 0.2$ | calc. per $n_B = 6.52$ |
| C_6 | 11.5 | 14.2 | — | — | — | — |
| C_8 | 18.8 | 19.2 | 13.2 | 14.5 | — | — |
| C_{10} | 19.5 | 19.6 | 17.4 | 17.8 | 10.7 | 11.2 |
| C_{12} | 15.7 | 15.8 | 17.4 | 17.5 | 13.4 | 14.3 |
| C_{14} | 10.85 | 10.75 | 14.6 | 14.2 | 15.7 | 15.7 |
| C_{16} | 6.3 | 6.3 | } 22.5 | } 22.3 | } 46.5 | } 47.1 |
| C_{18} | 3.0 | 3.1 | | | | |
| oltre C_{18} | n. d. | n. d. | | | | |

I nostri risultati confermano quindi per l'alluminio trietile quanto era stato osservato da Ziegler [9] nel caso analogo dell'addizione dell'etilene ai litio alchili.

Produzione di polimeri dell'etilene.

Se la reazione fra alluminio trietile ed etilene viene condotta al di sopra di 100°C comincia ad essere sensibile la formazione di olefine polimeri dell'etilene. Tale polimerizzazione, che prevale sull'addizione alle alte temperature ($> 140^\circ\text{C}$), può essere

interpretata secondo Ziegler attraverso la concatenazione di una delle reazioni (3) o (4) alla reazione (1) del precedente paragrafo



Le nostre prove, eseguite a temperature fra 110° e 150°C ed a pressioni di etilene fra 14 e 90 at, hanno mostrato che la velocità complessiva di assorbimento

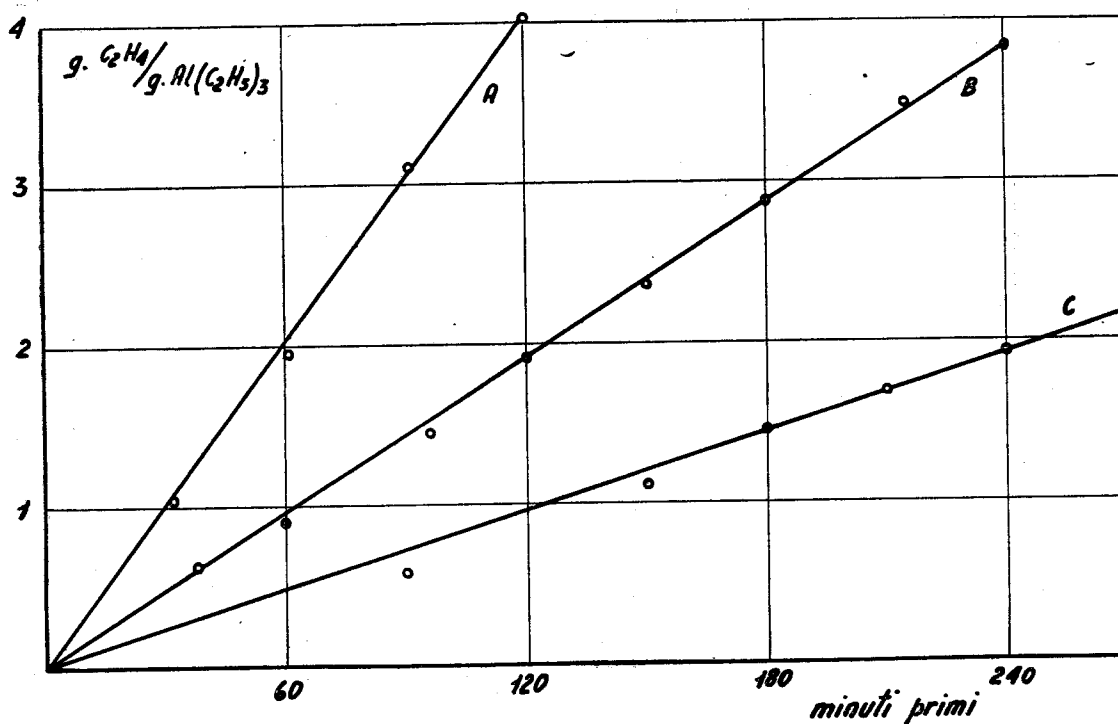


FIG. 1. - Peso di etilene assorbito per g. di alluminio trietile, in funzione del tempo, a 130 °C ed a pressioni rispettivamente di 51 at (A), 26 at (B), 14 at (C).

dell'etilene è proporzionale al numero di moli di alluminio alchili presenti e approssimativamente alla concentrazione di etilene in soluzione [10] e rimane praticamente costante nel tempo (Fig. 1).

È da tener presente che nelle condizioni da noi adottate le reazioni di addi-

zione di olefine superiori agli alluminio-alchili non presentano velocità apprezzabili rispetto alla velocità di addizione dell'etilene.

Lo studio dei prodotti di reazione attraverso un accurato frazionamento e determinazione delle olefine presenti in ciascuna frazione, ci ha permesso di dimostrare che la reazione di rottura degli alluminio alchili presenti non poteva essere interpretata prendendo in considerazione uno soltanto dei due meccanismi proposti.

I° meccanismo. — Per la reazione (3), che può essere considerata un processo di trasferimento di catena col monomero, il rapporto fra le costanti di velocità della reazione di somma e di rottura per ciascun stadio può essere calcolato, come verrà pubblicato per esteso in altra sede, in base alla quantità delle olefine presenti e delle paraffine ottenute dopo decomposizione degli alluminio alchili, con la formula:

$$\frac{d n_{B_i}}{d x_{i+1}} = \frac{K_{ri}}{K_{ai}} = k_i$$

valida se si considera la (3) come irreversibile, dove

n_{B_i} = numero di moli di olefina a grado di polimerizzazione i ;

x_{i+1} = numero di gruppi $-(C_2H_4)_i-C_2H_5$ formati, ossia somma dei gruppi presenti più quelli trasformati;

K_{ri} = costante di velocità di formazione dell'olefina a grado di polimerizzazione i ;

K_{ai} = costante di velocità di formazione del gruppo alchilico $=(C_2H_4)_i-C_2H_5$.

L'equazione integrata fra zero ed un valore finale di x_{i+1} , supposto $n_B = 0$ per $x_{i+1} = 0$ risulta:

$$\frac{n_{B_i}}{x_{i+1}} = \frac{K_{ri}}{K_{ai}} = k_i$$

II° meccanismo. — Nel caso invece che la reazione di rottura degli alluminio alchili avvenga attraverso le due reazioni successive schematizzate in (4), il rapporto fra le costanti di velocità di somma e rottura per ciascun stadio è stato calcolato ammettendo:

1) che la reazione di addizione dell'etilene all'idruro di alluminio-di-alchile, in accordo col fatto che non si ritrovano alla fine della reazione apprezzabili quantità dell'idruro stesso, sia molto più rapida delle reazioni di formazione dell'idruro;

2) che la reazione (4) sia praticamente irreversibile nei casi, come il nostro, in cui si sia in presenza di concentrazioni di etilene notevolmente più alte di quelle di ogni altra singola olefina.

Il rapporto fra le costanti di velocità di somma e di rottura di ciascun stadio è dato in ogni caso da:

$$\frac{n_{B_i}}{x_{i+1}} = \frac{K_{ri}}{K_{ai} c_B} = k$$

dove i simboli hanno il significato ad essi precedentemente attribuito e c_B è la concentrazione dell'etilene in fase liquida.

Le costanti di velocità del processo (3) decrescono debolmente procedendo dagli stadi inferiori agli stadi superiori, mentre le costanti di velocità del processo (4) aumentano in modo molto notevole procedendo nello stesso senso.

I rapporti fra ciascuna delle costanti di velocità di rottura e quella di accrescimento per ciascuno degli stadi esaminati variano assai regolarmente passando da uno stadio a quello successivo, tanto che possono venir espressi approssimativamente, in funzione del numero i dello stadio, con le formule

$$\frac{K'_{ri}}{K_a} = 0.118 - 0.08 i$$

$$\frac{K''_{ri}}{K_a} = 0.064 (i - 2)$$

verificate per $2 < i < 7$.

Dallo studio cinetico sopra esposto risulta che il trasferimento di catene da parte del monomero viene solo leggermente rallentato dall'aumentare del peso del radicale alchilico.

Le dissociabilità degli alluminio alchili ad idruri di alluminio-di-alchili varia invece molto notevolmente al variare del radicale alchilico fra C_2 e C_{12} , risultando molto più grande per i termini aventi radicali alchilici a più alto numero di atomi di carbonio.

Valori delle costanti di velocità delle reazioni di somma e di rottura ed energia di attivazione della reazione di somma.

I valori assoluti delle costanti di velocità sono stati calcolati in base alla quantità di etilene assorbita nell'unità di tempo, assumendo per la costante di velocità di rottura del processo complessivo il valore corrispondente alla media ponderata delle singole velocità di rottura degli stadi esaminati.

Con tale semplificazione risulta:

$$\begin{aligned} \frac{d n_B}{d t} &= \sum_i \left(K_{ai} + K'_{ri} + \frac{K''_{ri}}{c_B} \right) n_i c_B = \\ &= \sum_i (1 + k_i) K_{ai} n_i c_B \end{aligned}$$

in cui K_{ai} , come è stato precedentemente constatato, si può ritenere costante, $\sum n_i$ corrisponde alle moli di alluminio etile introdotto inizialmente (M).

Sostituendo ai k_i il valore medio \bar{k} ,

$$\left(\bar{k} = \frac{\sum_i n_i k_i}{\sum_i n_i} \right)$$

ricavato dagli stadi da 3 a 7, si ha:

$$\frac{d n_B}{d t} = K_a M (1 + \bar{k}) c_B$$

Nelle Tabelle 5 e 6 sono riportati i valori di K'_{ri} e K''_{ri} a 130° per i vari stadi e di K_a a diversa temperatura.

TABELLA 5.

Valori di K'_{ri} e K''_{ri} alla temperatura di 130°C alla quale $K_a = 2.70 \cdot 10^{-4} \cdot l \cdot \text{moli}^{-1} \text{sec.}^{-1}$.

| Stadio i | K'_{ri} in $l \cdot \text{moli}^{-1} \text{sec.}^{-1}$ | K''_{ri} in sec.^{-1} |
|------------|--|----------------------------------|
| 3 | $2.54 \cdot 10^{-5}$ | $1.75 \cdot 10^{-5}$ |
| 4 | $2.35 \cdot 10^{-5}$ | $3.62 \cdot 10^{-5}$ |
| 5 | $2.22 \cdot 10^{-5}$ | $5.05 \cdot 10^{-5}$ |
| 6 | $1.90 \cdot 10^{-5}$ | $6.95 \cdot 10^{-5}$ |

TABELLA 6.

Valori di K_a a temperature diverse

| t° | K_a in $l \cdot \text{moli}^{-1} \text{in sec.}^{-1}$ |
|-----------|---|
| 100° | $0.35 \cdot 10^{-4}$ |
| 121° | $1.90 \cdot 10^{-4}$ |
| 130° | $2.70 \cdot 10^{-4}$ |
| 143° | $7.80 \cdot 10^{-4}$ |

I valori dei $\lg K_a$ così ottenuti riportati in un grafico rispetto a $1/T$ si allineano soddisfacentemente col valore di K_a osservato a 100°, temperatura alla quale, av-

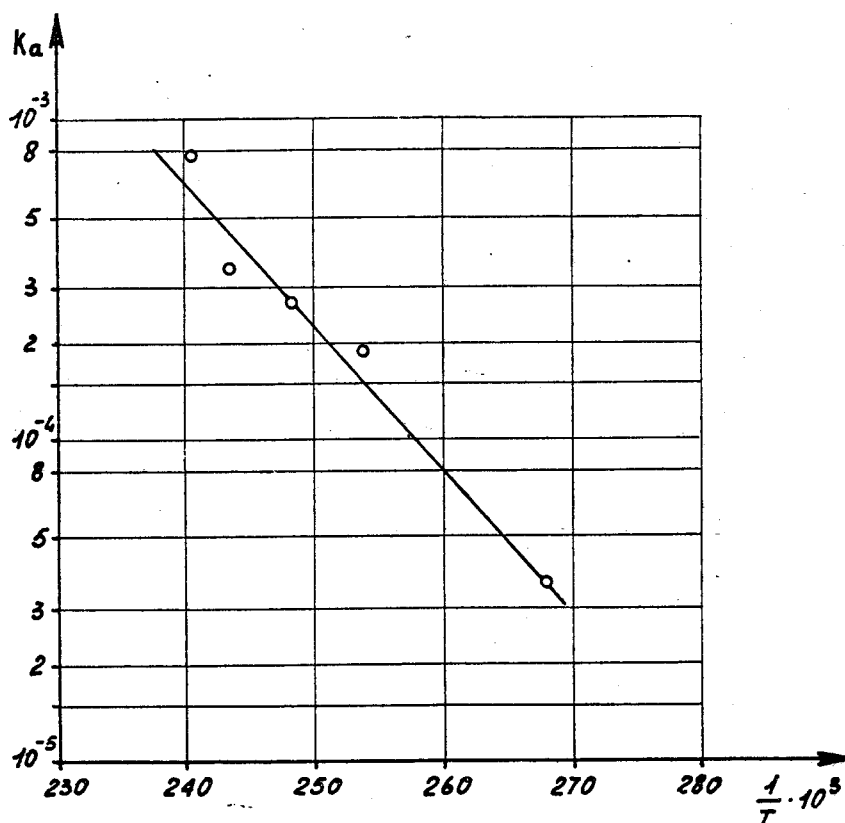


FIG. 3. - Velocità della reazione di somma dell'etilene all'alluminio trietile in funzione dell'inverso della temperatura espresso in $\frac{1}{T} \cdot 10^5$.

venendo soltanto la reazione di somma, esso può essere direttamente calcolato dalla quantità di etilene assorbita nel tempo (Fig. 3).

In base ai valori di K_a si calcola in prima approssimazione per l'energia di attivazione della reazione di addizione il valore di 21.300 cal.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ZIEGLER « Brennstoff. Chemie », 33, 193 (1952).
 [2] BAUER, MAGAT, « J. Chim. Phys. », 47, 841 (1950).
 [3] PERRY, *Chemical Engineers' Handbook*, 3^a ed., Mc Graw Hill N. Y., pag. 208, (1950).
 [4] *International Critical Tables*, vol. 3, pag. 15.
 [5] « Physica », 3, 346 (1936).
 [6] LANDOLT, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, III Eg, a, 98.
 [7] MUGDEN e SIX, « Z. angew. Chem. », 46, 90 (1933).
 [8] JOHNSON e CLARK, « Anal. Chem. », 19, 869 (1947).
 [9] ZIEGLER, *Ann.*, 567, 200 (1950).

[10] La concentrazione dell'etilene in soluzione nella miscela di reazione è stata dedotta dai dati di KAY (« *Ind. Eng. Chem.* », 40, 1459 (1948)) per il sistema *n*-eptano-etilene e i valori così ricavati sono risultati concordanti con alcuni dati sperimentali per il sistema eptano-alluminio etile-etilene determinati da noi a scopo comparativo.

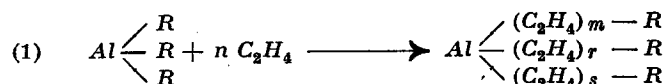
RÉSUMÉ

Cinétique de la polymérisation de l'éthylène, catalysés par les composés alkylés de l'aluminium.

La polymérisation de l'éthylène en présence de composés d'alkyl-lithium ou d'alkyl-aluminium, découverte par Ziegler, est un type particulier de polymérisation d'addition. Elle n'a pas lieu selon un mécanisme de réaction à chaîne, mais selon une addition graduelle.

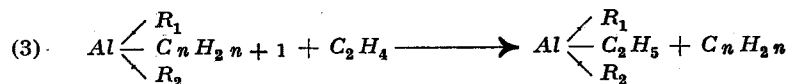
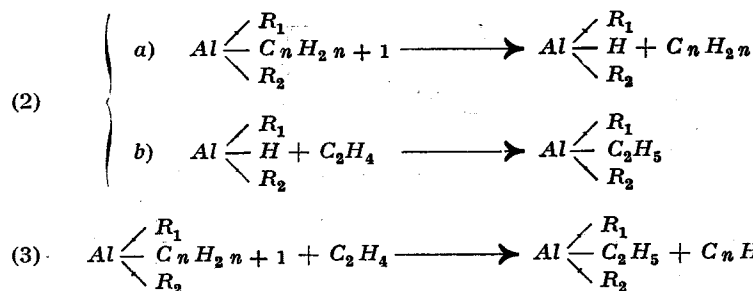
Le mécanisme de la polymérisation de l'éthylène en présence de triéthylaluminium a maintenant été examinée par détermination de la vitesse de réaction et de la distribution du poids moléculaire des produits de réaction. En opérant dans des autoclaves à une température supérieure à 100° C., la réaction a lieu en deux différentes marches qui peuvent être résumées de la façon suivante:

1) addition d'éthylène au composé d'alkylaluminium, selon le schéma (1)



où *R* est un radical alkylé et $m + r + s = n$.

2) décomposition de l'alkylaluminium selon les schémas (2) ou (3)



La vitesse de réaction de la marche d'addition (1) est à peu près proportionnelle à la concentration de l'éthylène dans la phase liquide et n'est pas dépendante de la longueur de chaîne (au moins jusqu'à environ 30 moles d'éthylène par mole de composé de trialkylaluminium).

A une température supérieure à 100°C, la vitesse de décomposition du composé d'alkylaluminium devient considérable et les processus de polymérisation se poursuivent catalytiquement. Les données expérimentales sur la vitesse de réaction et sur la distribution du poids moléculaire des oléfines ne peuvent pas être expliquées par un des mécanismes représentés à (2) ou à (3); une bonne concordance entre les données calculées et celles expérimentales a été trouvée seulement en supposant que les réactions (2) et (3) ont lieu en même temps.

Les rapports entre la somme des vitesses des deux processus de décomposition (2) et (3) et du processus d'addition (1) pour chaque marche de la polymérisation ont été calculées de la distribution du poids moléculaire des produits de réaction. Des mêmes données, les rapports entre les vitesses des deux processus de décomposition (2) et (3) ont été calculées.

A une pression au dessous de 60 atm., le rapport entre la somme des vitesses des deux processus de décomposition et la vitesse du processus d'addition, pour chaque marche, est plus haut que le même rapport pour la marche précédente.

Le rapport entre les vitesses des processus de décomposition (2) et (3) varie de la même façon.

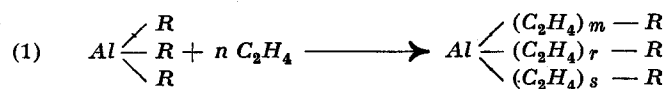
SUMMARY

Kinetics of the polymerization of ethylene catalysed by alkyl-aluminum compounds.

The ethylene polymerization in presence of alkyl-lithium or alkyl-aluminum compounds, discovered by Ziegler, is a particular type of addition polymerization. It does not proceed by a chain reaction mechanism but by stepwise addition.

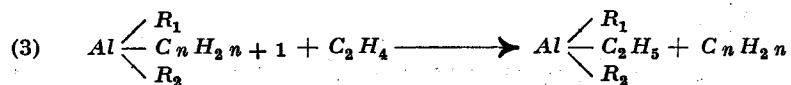
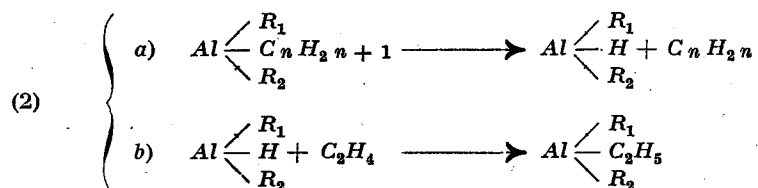
The mechanisms of the ethylene polymerization in presence of triethylaluminum has been now investigated by determination of reaction rate and molecular weight distribution of reaction products. Operating in aluminum reaction vessels and at temperature over 100°C, the reaction proceeds through two different steps which can be summarized as follows:

- 1) Addition of ethylene to alkyl-aluminum compound, according to the scheme (1)



where R is an alkyl radical and $m + r + s = n$.

- 2) Decomposition of aluminum alkyl according to the schemes (2) or (3).



The reaction rate of the addition step (1) is roughly proportional to the ethylene concentration in the liquid phase and is not dependent on chain length for the initial terms of the chain (at least until about 30 ethylene moles for trialkylaluminum compound mole).

At a temperature over 100°C, the decomposition rate of the alkyl-aluminum compound becomes appreciable, and the polymerization process proceeds catalytically. The experimental data on reaction rate and molecular weight distribution of the olefines can not be explained by one of the mechanisms summarized in (2) or (3); a good agreement between the calculated and experimental data has been found only supposing that the reactions (2) and (3) occur at the same time. From the molecular weight distribution of the reaction products the ratios between the sum of the rates of the two decomposition processes (2) and (3), and the addition process 1) for each single stage of the polymerization have been calculated. From the same data the ratios between the rates of the two decomposition processes 2) and (3) have been estimated.

At a pressure below 60 at, the ratio between the sum of the rates of the two decomposition processes and of the rate of the addition process, for each single stage, is higher than the same ratio for the proceeding stage.

The ratio between the rate of the decomposition processes (2) and (3) varies in the same way.

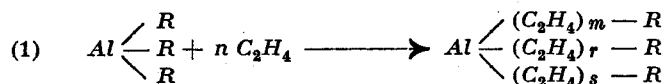
ZUSAMMENFASSUNG

Die Kinetik der von Alkyl-Aluminium-Verbindungen katalysierten Athylenpolymerisation.

Die von Ziegler entdeckte Athylenpolymerisation in Gegenwart von Alkyl-Lithium- oder Alkyl-Aluminium-Verbindungen ist ein besonderer Typ von Additionspolymerisation. Sie verläuft nicht nach einem Kettenmechanismus sondern durch stufenweise Addition.

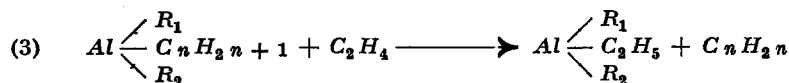
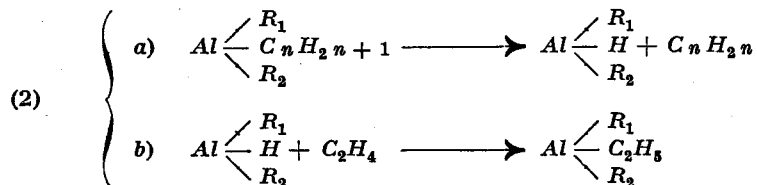
Der Mechanismus der Äthylenpolymerisation in Gegenwart von Triäthyl-Aluminium wurde jetzt durch Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Molekulargewichtsverteilung der Reaktionsprodukte untersucht. Arbeitet man in Reaktionsgefäßen aus Aluminium und bei Temperaturen oberhalb 100°C., so verläuft die Reaktion über zwei verschiedene Stufen, die folgendermassen zusammengefasst werden können:

1) Addition von Äthylen an die Alkyl-Aluminium-Verbindung entsprechend dem Schema (1)



wobei R ein Alkyl-Radikal darstellt, und $m + r + s = n$.

2) Zerfall des Alkyl-Aluminiums entsprechend den Schemata (2) oder (3).



Die Reaktionsgeschwindigkeit des Additionsschrittes (1) ist in etwa proportional der Äthylenkonzentration in der flüssigen Phase und (zumindest bis zu etwa 30 Äthylen-Molekülen pro Molekül Trialkyl-Aluminium-Verbindung) für die Anfangsglieder der Kette unabhängig von der Kettenlänge.

Bei Temperaturen oberhalb 100°C. wird die Zerfallsgeschwindigkeit der Alkyl-Aluminium-Verbindung merklich, unter der Polymerisationsprozess verläuft katalytisch. Die experimentell ermittelten Werte der Reaktionsgeschwindigkeit und der Molekulargewichtsverteilung der Olefine können durch einen der unter (2) und (3) zusammengefassten Mechanismen nicht erklärt werden. Eine gute Übereinstimmung zwischen errechneten und experimentell ermittelten Werten wurde lediglich gefunden, wenn man annimmt, dass die Reaktionen (2) und (3) gleichzeitig ablaufen. Aus der Molekulargewichtsverteilung der Reaktionsprodukte wurden die Verhältnisse zwischen der Summe der Geschwindigkeiten der beiden Zerfallsprozesse (2) und (3) und der Geschwindigkeit des Additionsprozesses (1) für jede einzelne Polymerisationsstufe errechnet. Aus den gleichen Werten wurden die Verhältnisse zwischen den Geschwindigkeiten der beiden Zerfallsprozesse (2) und (3) abgeschätzt.

Bei einem Druck unterhalb von 60 At ist das Verhältnis, zwischen der Summe der Geschwindigkeiten der beiden Zerfallsprozesse und der Geschwindigkeit des Additionsprozesses, für jeden einzelnen Schritt höher als das gleiche Verhältnis bei der vorhergehenden Stufe.

Das Verhältnis zwischen den Zerfallsprozessen (2) und (3) variiert in der selben Weise.