

276
282

842

G. NATTA - I. PASQUON - E. GIACHETTI

Cinetica della polimerizzazione del propilene con catalizzatori eterogenei ad elevata stereospecificità

**Nota III - Processi di rottura delle catene
dipendenti dalla concentrazione del catalizzatore**

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

ANNO XL - FEBBRAIO 1958, Pag. 97

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

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI

Cinetica della polimerizzazione del propilene con catalizzatori eterogenei ad elevata stereospecificità

Nota III - Processi di rottura delle catene dipendenti dalla concentrazione del catalizzatore

Vengono riferiti i risultati di ulteriori ricerche effettuate sulla produzione di polimeri isotattici per catalisi anionica coordinata.

Operando a pressione e temperatura costanti, il peso molecolare del polipropilene isotattico, ottenuto in presenza di catalizzatori preparati da tricloruro di titanio (modificazione violetta) e da alluminio-trialchile, diminuisce all'aumentare della quantità relativa di ciascuno di questi composti rispetto al solvente.

La diminuzione del peso molecolare viene attribuita a dei processi di rottura delle catene in accrescimento, dipendenti dalla concentrazione in soluzione di composti metallorganici e di complessi contenenti titanio.

Viene rilevata l'esistenza di altri processi di rottura, indipendenti da tali concentrazioni, che in generale hanno un effetto prevalente rispetto a quelli sopraindicati.

Tutti i processi di rottura delle catene polimeriche riscontrati risultano cinematicamente equivalenti a trasferimenti di catena di reazione.

Nel campo indagato, i pesi molecolari e la composizione stereoisomerica del polimero ottenuto sono indipendenti dalla durata della polimerizzazione.

In lavori precedenti (1) (2) si è riferito sulla cinetica globale del processo di polimerizzazione del propilene a polimero isotattico, in presenza di catalizzatori ad elevata stereospecificità, composti da tricloruro di titanio cristallino (modificazione violetta) e soluzioni di alluminio-trietile in un idrocarburo paraffinico (n-eptano) e si era giunti alle seguenti conclusioni:

- 1°) Il processo di polimerizzazione è veramente catalitico rispetto al catalizzatore solido. Esso differisce perciò in modo sostanziale dai processi di polimerizzazione più noti, di natura radicalica, per i quali il cosiddetto catalizzatore, che più propriamente è un iniziatore, viene consumato durante la polimerizzazione stessa.
- 2°) La velocità di polimerizzazione in condizioni di regime è:
 - funzione lineare della quantità di componente solido (tricloruro di titanio) del catalizzatore presente nel sistema catalitico;
 - funzione lineare della pressione parziale dell'olefina;
 - indipendente dal rapporto Al/Ti , quando si operi con una quantità costante di tricloruro di titanio.

Riferiamo ora su nostre ulteriori ricerche effettuate allo scopo di approfondire lo studio cinetico della polimerizzazione estendendolo all'analisi dei fattori che influenzano i meccanismi di accrescimento e di rottura delle catene polimeriche, ossia di quei fattori che determinano il peso molecolare del polimero.

Da tale studio è risultato che nessuno dei processi di rottura delle catene polimeriche in accrescimento dà luogo a degradazioni rilevabili della velocità globale di polimerizzazione e ciò ci ha consentito di affrontare separatamente lo studio dell'influenza dei diversi fattori sulla velocità globale di polimerizzazione e sul peso molecolare del polimero.

Operando con concentrazioni limitate di catalizzatore, il processo di rottura delle catene prevalente sugli altri è, come vedremo, un processo di primo ordine rispetto al monomero, interpretabile come un trasferimento di catena con il monomero.

In questa Nota riferiremo in particolare soltanto sull'influenza di altri fattori, e precisamente della concentrazione dell'alluminio-alchile, della quantità di composto di titanio introdotto nel sistema reagente e del tempo di polimerizzazione, sul peso molecolare del polimero ottenuto.

TABELLA 1

Influenza della durata della polimerizzazione sulle caratteristiche del polimero prevalentemente isotattico ottenuto nella polimerizzazione del propilene.

t (°C)	$P_{C_3H_6}$ (mm Hg)	$[C_3H_6]$ (mol/l)	$[Al(C_2H_5)_3]$ (mol/l)	$TiCl_3$ (g/l)	$\frac{Al}{Ti}$ (mol)	Durata (h)	% residuo al tratta- mento con n-eptano a freddo	Viscosità in- trinseca del polimero residuo al tratt. con n-eptano a freddo $[\eta]$ (100 cm ³ /g)	P.M. conven- zionale del polimero residuo al tratt. con n-eptano a freddo (*)
31	700	0,57	$2,94 \times 10^{-2}$	1,50	3	14	89	4,40	311.000
»	»	»	»	»	»	31	88,5	4,34	304.500
31	1450	1,18	$2,94 \times 10^{-2}$	3,00	1,5	1	85	4,66	339.000
»	»	»	»	»	»	4	86	4,65	338.000
31	1450	1,18	$2,94 \times 10^{-2}$	1,50	3	8	86	4,70	340.000
»	»	»	»	»	»	17	84	4,90	368.000
51	1110	0,63	$1,47 \times 10^{-2}$	0,30	7,5	8	87	4,50	320.000
»	»	»	»	»	»	24	87	4,45	315.000
70	450	0,19	$2,36 \times 10^{-2}$	1,20	3	10	90	3,56	225.000
»	»	»	»	»	»	15	90	3,47	217.000
70	450	0,19	$2,94 \times 10^{-2}$	1,50	3	4	91	3,28	197.000
»	»	»	»	»	»	7	91	3,14	183.000
70	450	0,19	$7,36 \times 10^{-2}$	11,30	1	1/3	91	2,18	107.000
»	»	»	»	»	»	1	90	2,13	104.000
70	950	0,41	$2,94 \times 10^{-2}$	1,50	3	1/2	88,5	3,84	253.000
»	»	»	»	»	»	2	88,5	3,78	247.000
»	»	»	»	»	»	6	88	3,84	253.000
70	1450	0,62	$1,77 \times 10^{-2}$	0,91	3	4	88	4,16	286.000
»	»	»	»	»	»	7	87	4,20	290.000

(*) I pesi molecolari sono convenzionali e sono stati determinati per via viscosimetrica con la relazione:

$$[\eta] = 1,18 \times 10^{-3} M^{0,65}, \text{ valida per il polietilene, ove } [\eta] \text{ è espresso in } 100 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

Abbiamo ritenuto utile fare precedere l'esame di queste variabili perchè la conoscenza separata del loro effetto è risultata un presupposto necessario per lo studio rigoroso dell'influenza di altri fattori, anche se più importanti, quali la pressione parziale dell'olefina e la temperatura, sulla rottura delle catene polimeriche in accrescimento.

L'impiego, come substrato solido cristallino del catalizzatore, di tricloruro di titanio (modificazione violetta) depurato per macinazione e ripetuti lavaggi con n-eptano, ci ha consentito di giungere alle seguenti conclusioni:

1°) Il peso molecolare del polimero è indipendente dalla durata della reazione (intervallo indagato da 20' a 30 h, a diverse temperature e pressioni; vedi tabella 1). Da ciò si deduce che in tali condizioni la velocità di accrescimento delle catene polimeriche su ciascun centro attivo del catalizzatore, supposto che tutti i centri siano ugualmente attivi, è troppo rapida per poter essere determinata in base ai dati risultanti dalle nostre misure cinetiche negli intervalli di tempo considerati.

2°) Il peso molecolare del polimero è dipendente dalla concentrazione dell'alluminio-trietile introdotto

nel sistema. L'inverso della viscosità intrinseca del polimero risulta funzione lineare della radice quadrata della concentrazione dell'alluminio-alchile (intervallo indagato: $1,4 \cdot 10^{-2} \div 14,75 \cdot 10^{-2}$ mol $Al(C_2H_5)_3/l$ n-eptano). Questo risultato viene interpretato ammettendo che l'alluminio-alchile in soluzione partecipi alla rottura della catena in accrescimento con un meccanismo che dia luogo ad un trasferimento di catene di polimerizzazione con un alchile o con un alluminio-alchile sullo stesso centro attivo.

3°) Il peso molecolare del polimero è influenzato dalla quantità di tricloruro di titanio introdotto nel sistema reagente (intervallo indagato $0,34 \div 9,05$ g $TiCl_3/l$ n-eptano).

Questo risultato può essere interpretato ammettendo che una parte della superficie del tricloruro introdotto dia luogo, in presenza di alluminio-alchili, a complessi (probabilmente chemiadsorbiti) che, pur non essendo di per sé cataliticamente attivi nella polimerizzazione del propilene, influenzano i processi di trasferimento di catena.

In una prossima Nota riferiremo sul processo di rottura, che è in generale il più importante, quello di prim'ordine rispetto alla concentrazione del monomero.

a) Catalizzatori impiegati.

I pesi molecolari e la composizione stereoisomerica dei polimeri ottenuti sono alquanto influenzati dai trattamenti fisici ai quali si sottopone il $TiCl_3$ (*).

L'impiego di un triclورو di titanio cristallino (modificazione violetta) ottenuto ad alta temperatura per riduzione con idrogeno del $TiCl_4$ e successivamente macinato e ripetutamente lavato con n-eptano anidro, ci ha però consentito l'ottenimento di risultati sufficientemente riproducibili e attendibili, per quanto riguarda i pesi molecolari dei polimeri sintetizzati. I catalizzatori usati nelle prove descritte in questa Nota sono stati tutti preparati partendo da una stessa partita di $TiCl_3$, trattato come sopra, e poi con una soluzione eptanica di alluminio-trietile.

Le modalità sperimentali e la preparazione dei reattivi impiegati in questo studio sono quelle descritte in Note precedenti.

I dati cinetici globali (velocità di reazione in funzione del tempo), relativi ai risultati che riportiamo in questa Nota, sono già stati illustrati in una Nota precedente (2).

Il polipropilene ottenuto in queste condizioni è prevalentemente isotattico (cristallino insolubile in n-eptano all'ebollizione). In questo studio, la parte amorfa (ca. 10% sul totale) atattica è stata separata da quella isotattica per trattamento con n-eptano a temperatura ambiente. I pesi molecolari sono convenzionali e sono stati determinati per via viscosimetrica con la relazione:

$$[\eta] = 1,18 \times 10^{-3} M^{0,55}$$

valida per il politene, ove $[\eta]$ è espresso in $100 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Ci limitiamo qui a riportare in dettaglio i risultati ottenuti nello studio dei pesi molecolari della frazione prevalentemente isotattica di polimero che rappresenta circa il 90% del polimero totale ottenuto.

(*) Si è constatato infatti che impiegando il $TiCl_3$ da noi usato allo stato non macinato, anche se ripetutamente lavato con n-eptano anidro, si producono talvolta dei polimeri aventi composizione stereoisomerica e pesi molecolari variabili nel tempo a differenza di quanto si verifica con $TiCl_3$ macinato. Queste variazioni sono state osservate generalmente durante il periodo di assestamento ed in particolare alle temperature di polimerizzazione più basse alle quali tale periodo risulta più lungo. Anche il numero di lavaggi del $TiCl_3$ cristallino grezzo, con n-eptano anidro, ha una certa influenza sui pesi molecolari. Uno stesso campione di $TiCl_3$ che, non lavato, forniva, in due ore di polimerizzazione, polimeri aventi una viscosità intrinseca uguale a 1,5, ha fornito, dopo una serie di lavaggi con n-eptano anidro e operando sempre nelle stesse condizioni di sintesi, dei polimeri con viscosità intrinseche sempre più alte all'aumentare del numero di lavaggi, fino a raggiungere un valore asintotico di circa 3,3. Contemporaneamente si è riscontrata una sensibile diminuzione della percentuale di polimero amorfo.

b) Risultati ottenuti.

1° - Influenza della durata della reazione.

Si sono condotte numerose prove di polimerizzazione di durata variabile, in diverse condizioni di sintesi. In nessun caso si sono osservate, in funzione del tempo di polimerizzazione, variazioni rilevabili nei pesi molecolari e nella composizione stereoisomerica del polimero, sia operando per durate delle polimerizzazioni di pochi minuti dall'inizio, ossia nell'intervallo in cui la velocità di reazione con catalizzatori macinati presenta un massimo, sia per durate di decine di ore, alle quali si comincia a rilevare una lieve diminuzione della velocità di reazione (Tab. 1).

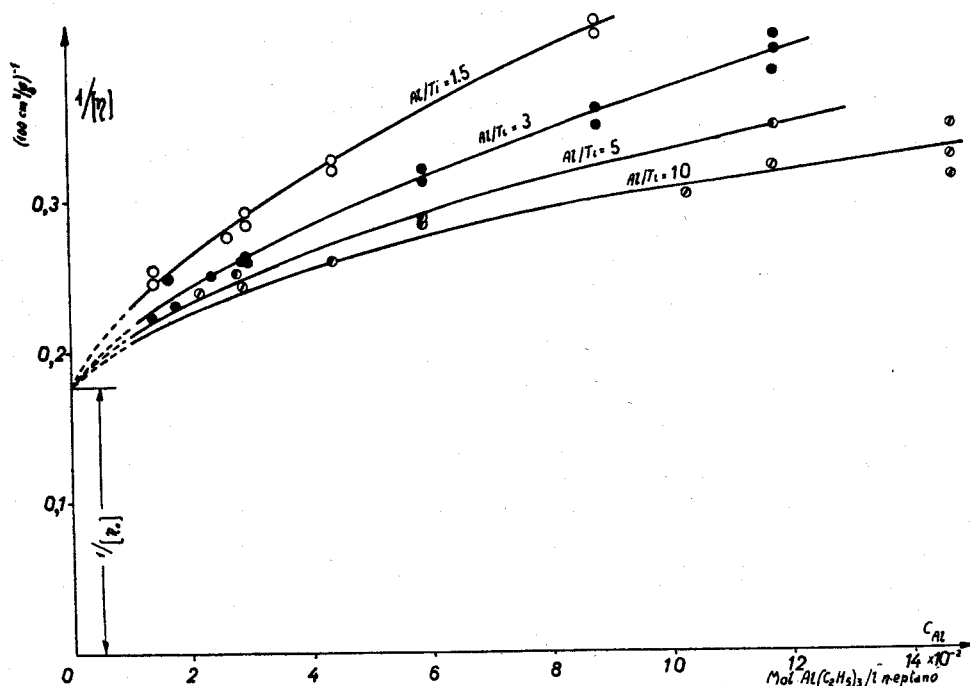


Fig. 1 - Inverso della viscosità intrinseca del polimero, prevalentemente isotattico, ottenuto nella polimerizzazione del propilene in presenza di $TiCl_3$ cristallino e $Al(C_2H_5)_3$, per alcuni rapporti Al/Ti , in funzione della concentrazione dell'alluminio-trietile. ($t = 70^\circ C$; $p_{C_3H_6} = 950 \text{ mm Hg}$; solvente: 250 cm^3 di n-eptano). Il valore di $1/[\eta]_0$ è ricavato dalle fig. 2 e 3.

2° - Influenza della concentrazione dell'alluminio trietile.

Nella fig. 1 sono riportati gli inversi delle viscosità intrinseche (*) del polimero prevalentemente isotattico ottenuto a $70^\circ C$ ed a 950 mm Hg di pressione parziale di propilene, in funzione della concentrazione di $Al(C_2H_5)_3$ per alcuni rapporti Al/Ti .

Abbiamo ritenuto interessante conoscere il valore limite $1/[\eta]_0$, non determinabile sperimentalmente (riportato nelle figure 1 e successive), a cui tende $1/[\eta]$ al diminuire della concentrazione dell'alluminio-alchile fino alla condizione limite zero. A tale scopo abbiamo riportato in diagramma (fig. 2) $1/[\eta]$ in funzione della radice quadrata della concentrazione dell'alluminio-trietile (C_{Al}), ricavando i dati a titanio costante dalla

(*) Data la mancanza di dati sperimentali che mettono in relazione la viscosità intrinseca ed il peso molecolare del polipropilene isotattico, abbiamo preferito riportare in diagramma $1/[\eta]$ anziché $1/G.P.$

fig. 1. Il valore limite $1/[\eta]_0$ di $1/[\eta]$ per $G_{Ti} = 0$ e $C_{Al} = 0$ concorda con il valore riportato nella fig. 1.

I punti riportati nella fig. 2, corrispondenti a quantità costanti di titanio tricloruro ($G_{Ti} = g$ di $TiCl_3/l$ n-eptano = cost) per diversi valori di C_{Al} , si possono ritenere allineati e le rette che si ottengono, per diversi valori di G_{Ti} , si possono ritenere tra loro parallele. La retta limite ($G_{Ti} = 0$) è stata ricavata dai dati della figura 3.

3° - Influenza della quantità di composto di titanio introdotto in un sistema reagente.

Anche questa variabile influenza i pesi molecolari. Infatti dall'esame della figura 3 si può osservare che le viscosità intrinseche del polimero prevalentemente isotattico ottenuto diminuiscono all'aumentare della quantità di composto di titanio introdotto in un sistema reagente.

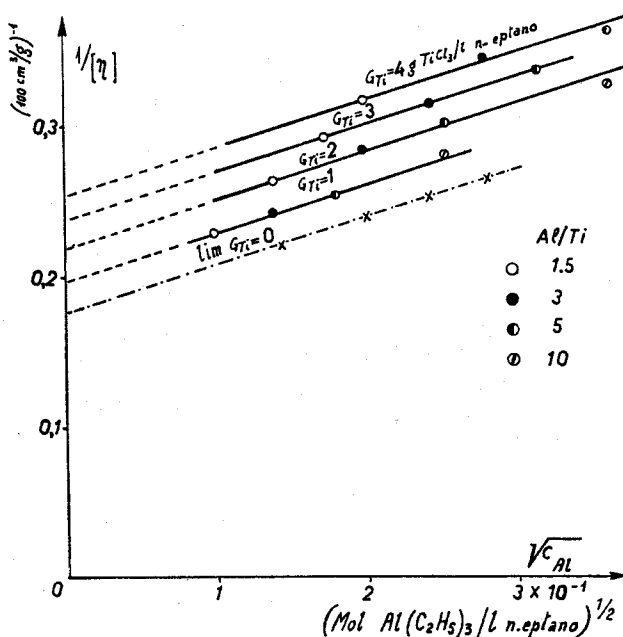


Fig. 2. - Inverso della viscosità intrinseca del polimero, prevalentemente isotattico, ottenuto nella polimerizzazione del propilene in presenza di $TiCl_3$ cristallino e $Al(C_2H_5)_3$, per alcune quantità costanti di $TiCl_3$ in funzione della radice quadrata dell'alluminio-trietile.

$t = 70^\circ C$; $p_{C_3H_6} = 950$ mm Hg; solvente: 250 cm^3 di n-eptano).

La retta tratteggiata si riferisce ai dati limiti per $G_{Ti} = 0$, ricavati dalla figura 3; gli altri punti sono ricavati dalla figura 1.

c) Interpretazione dei risultati ottenuti.

In un processo di polimerizzazione qualsiasi il grado medio di polimerizzazione ($G.P.$) del polimero totale prodotto al tempo t , è dato dalla seguente relazione

$$[1] \quad G.P. = \frac{\text{moli di monomero reagite al tempo } t}{\text{n° totale di catene polimeriche presenti nel sistema al tempo } t}$$

Supposto di operare in modo continuo e in condizioni tali che la velocità dei singoli processi elementari interessanti la polimerizzazione sia costante nel tempo e supposto di riferirsi a dei tempi non troppo brevi, per i quali il numero presente delle catene

polimeriche in accrescimento risulti trascurabile rispetto a quelle già terminate, risulta:

$$\begin{aligned} & \text{— moli di monomero reagite al tempo } t: k_p C^* m t \\ & \text{— n° di catene di polimero formate al tempo } t: \\ & \quad : \sum_1 k_i C^* X_i^\alpha t \end{aligned}$$

ove:

k_p = costante di velocità di propagazione del processo di polimerizzazione,

C^* = concentrazione dei centri attivi (ossia delle catene in accrescimento),

m = concentrazione del monomero,

k_i = costante di velocità di un generico stadio di rottura delle catene attive,

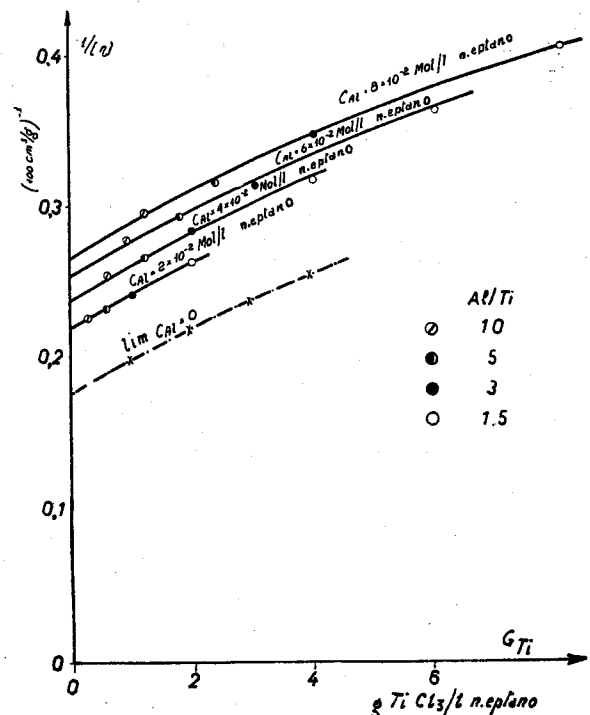


Fig. 3. - Inverso della viscosità intrinseca del polimero prevalentemente isotattico ottenuto nella polimerizzazione del propilene in presenza di $TiCl_3$ cristallino e $Al(C_2H_5)_3$, per alcune concentrazioni costanti di alluminio-trietile in funzione della quantità di $TiCl_3$.

$t = 70^\circ C$; $p_{C_3H_6} = 950$ mm Hg; solvente: 250 cm^3 di n-eptano).

La curva tratteggiata si riferisce ai dati limiti per $C_{Al} = 0$, ricavati dalla figura 2; gli altri punti sono ricavati dalla figura 1.

X_i = concentrazione di un generico agente di rottura delle catene (nel caso di rottura spontanea $X_i = 1$),

α = esponente da determinarsi.

Dalla [1] si può ricavare

$$[2] \quad \frac{1}{G.P.} = \frac{\sum_1 k_i C^* X_i^\alpha}{k_p C^* m}$$

e nel caso che sia $\alpha = 1$

$$[3] \quad \frac{1}{G.P.} = \frac{\sum_1 k_i X_i}{k_p m}$$

1° - Processi di rottura delle catene dipendenti dall'alluminio-alchile

I risultati ottenuti dimostrano che l'alluminio-trietile prende parte ad un processo di rottura delle catene, senza tuttavia dare luogo a consumi, cineticamente apprezzabili, di alluminio alchile, come è dimostrato dalla indipendenza dei risultati ottenuti dalla durata della reazione. L'analisi potenziometrica (3) ha anche dimostrato che trattando il $TiCl_3$ da noi impiegato con $Al(C_2H_5)_3$ non si hanno consumi di $Al(C_2H_5)_3$ rilevabili con tale metodo. Inoltre è già stato osservato che la velocità di reazione non è apparentemente influenzata dalla concentrazione dell'alluminio-alchile (1) (2). Si può quindi precisare che l'alluminio-alchile, pur prendendo parte ad un processo di rottura delle catene, non dà luogo ad un processo degradativo della velocità di reazione. La rottura in esame è dunque equivalente ad un trasferimento di catena.

Si è osservata una dipendenza lineare di $1/[\eta]$ dalla radice quadrata della concentrazione dell'alluminio-alchile (fig. 2).

Allo stesso risultato si è giunti in base a ricerche di prossima pubblicazione (4) effettuate con carbonio segnato.

La velocità del processo di rottura in esame può essere perciò espressa con la relazione:

$$v = k_c C^* \sqrt{C_{Al}}$$

dove C_{Al} è la concentrazione molecolare di $Al(C_2H_5)_3$.

Riportando questa espressione nella [3] si ottiene:

$$\frac{1}{G.P.} = A + \frac{k_c \sqrt{C_{Al}}}{k_p m}$$

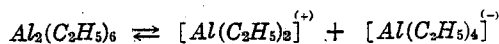
ove:

k_c = costante di velocità del processo di rottura dipendente dall'alluminio-alchile, funzione della temperatura;

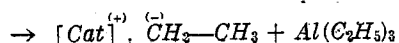
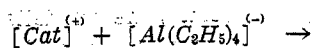
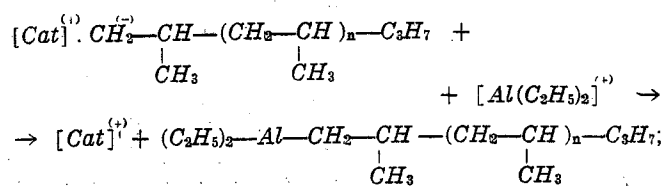
A = termine relativo ai processi di rottura indipendenti dall'alluminio-trietile.

Questa dipendenza dalla radice quadrata può essere interpretata ammettendo che l'alluminio-trietile intervenga nel processo di terminazione delle catene sotto forma dissociata; infatti è noto che l'alluminio-trietile è dimero e che è poco dissociato (5) secondo l'equilibrio: $Al_2(C_2H_5)_6 \rightleftharpoons 2Al(C_2H_5)_3$.

E' stato anche osservato da BONITZ (6) che, accanto a quest'equilibrio, l'alluminio-trietile può essere parzialmente dissociato ionicamente secondo l'equilibrio:

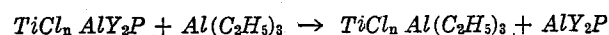


Nel nostro caso, per giustificare l'influenza dell'alluminio trietile sui pesi molecolari, si potrebbe prendere in considerazione il seguente meccanismo:



Si rigenererebbe così il catalizzatore mentre l'alluminio-alchile monomero prenderebbe parte all'equilibrio di associazione con gli altri alchili in soluzione.

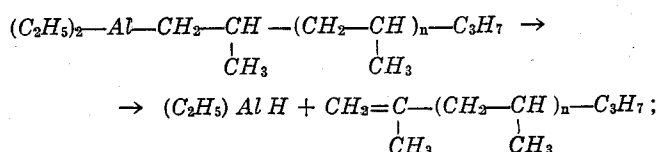
Un'altra interpretazione che può essere presa in considerazione, e che può risultare cineticamente equivalente, è la sostituzione del composto alluminio-alchilico legato in un complesso cataliticamente attivo contenente il metallo di transizione:



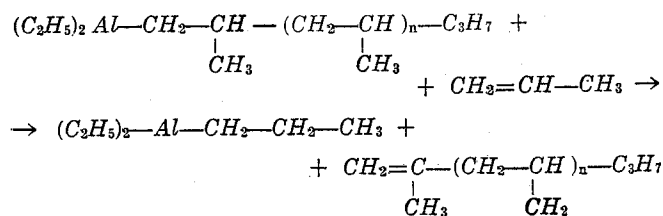
ove Y = alchile

P = catena polimerica.

L'alluminio-alchile misto, contenente la catena polimerica, potrebbe rigenerare un alluminio-alchile a basso peso molecolare, secondo uno dei seguenti schemi, simili a quelli esposti nello studio del comportamento cinetico della polimerizzazione dell'etilene in presenza di $Al(C_2H_5)_3$ (7): o attraverso una dissociazione a idruro:



o attraverso una reazione di trasferimento di catena con il monomero:



Operando però a basse temperature, la reazione di scambio etilene + alchile \rightarrow etile + alchene, che termodinamicamente è spostata verso destra, non ha luogo che con lentezza in assenza di catalizzatori. La nota difficoltà di purificazione completa dall'alluminio, per semplice lavaggio con solventi, di certi polimeri ottenuti per questa via, può essere attribuita al fatto che esso permane in parte legato alle catene, e non soltanto a quelle che erano in fase di crescita all'istante dell'arresto della polimerizzazione.

2° - Processi di rottura delle catene dipendenti dalla quantità di composto di titanio introdotto nel sistema reagente.

I risultati riportati nella figura 3 dimostrano che esiste un agente, la cui concentrazione è funzione della quantità del catalizzatore solido introdotto nel sistema reagente, che prende parte alla rottura delle catene attive. Anche in questo caso la dipendenza lineare della velocità di reazione dalla quantità di $TiCl_3$ fa ritenere che il processo di rottura in esame sia equivalente ad un trasferimento di catena.

La velocità di questo processo di rottura può essere così rappresentata:

$$v = k_d C^* G_{Ti}$$

ove: G_{Ti} = g di $TiCl_3$ per litro di n-eptano;

riportando questa espressione nella [3] si ottiene

$$\frac{1}{G.P.} = B + \frac{k_d'}{k_p m} G_{Ti}^\alpha$$

ove:

B = termine relativo ai processi di rottura indipendenti dal $TiCl_3$;

k_d' = costante di velocità del processo di rottura dipendente dal composto di titanio, funzione della temperatura e, come vedremo, della pressione parziale dell'olefina.

L'influenza sui pesi molecolari della quantità di composto di titanio può essere interpretata ammettendo che il $TiCl_3$, da noi impiegato, generi, per azione dell'alluminio-alchile, un agente che interviene in un processo di rottura delle catene e che tale agente sia presente in quantità dipendente dalla superficie del $TiCl_3$ impiegato.

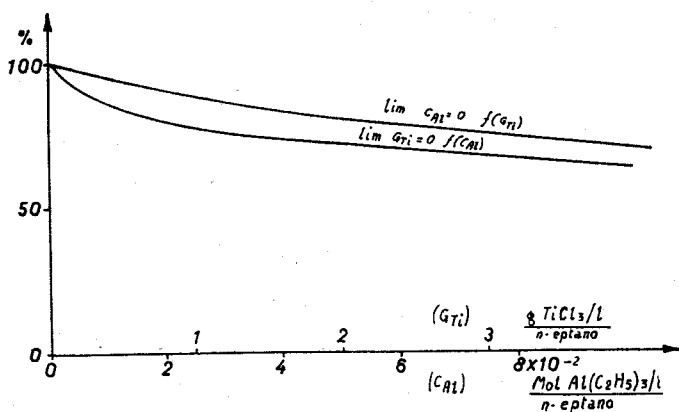


Fig. 4 - Percentuale di catene polimeriche interrotte nella polimerizzazione del propilene in presenza di $TiCl_3$ cristallino e $Al(C_2H_5)_3$, attraverso un processo di rottura (di primo ordine rispetto al monomero), indipendente dai componenti il catalizzatore.
($t = 70^\circ C$; $p_{C_3H_6} = 950$ mm Hg; solvente: 250 cm³ di n-eptano).

3° - Importanza relativa dei diversi processi di rottura delle catene.

La relazione [3], per il caso in esame, può essere scritta nel seguente modo:

$$\frac{1}{G.P.} = \frac{D}{k_p m} + \frac{k_c \sqrt{C_{Al}}}{k_p m} + \frac{k_d' G_{Ti}^\alpha}{k_p m}$$

che in prima approssimazione sostituendo a

$$\frac{1}{G.P.}, \frac{K}{[\eta]}$$

diventa:

$$[4] \quad \frac{K}{[\eta]} = \frac{D}{k_p m} + \frac{k_c \sqrt{C_{Al}}}{k_p m} + \frac{k_d' G_{Ti}^\alpha}{k_p m}$$

ove:

D = termine relativo ai processi di rottura delle catene, indipendenti dai componenti il catalizzatore;

K = costante di proporzionalità.

Dall'esame delle figure 1, 2 e 3 si osserva che per le condizioni limiti C_{Al} e $G_{Ti} = 0$, D è diverso da zero. Di conseguenza esiste almeno un altro processo di rottura delle catene oltre a quelli già messi in evidenza.

Estrapolando i valori sperimentali sino a C_{Al} e $G_{Ti} = 0$, si può giungere ad un valore limite $1/[\eta]_0$ di $1/[\eta]$ e risulta:

$$\frac{K}{[\eta]_0} = \frac{D}{k_p m}$$

Consideriamo il rapporto:

$$\frac{1/[\eta]_0}{1/[\eta]} = \frac{D}{D + k_c \sqrt{C_{Al}} + k_d' G_{Ti}^\alpha}$$

in cui D , $k_c \sqrt{C_{Al}}$, $k_d' G_{Ti}^\alpha$ sono rispettivamente proporzionali alle velocità di rottura delle catene in accrescimento con i corrispondenti processi di rottura. In condizioni di regime, tale rapporto rappresenta, ammessa in prima approssimazione la proporzionalità tra la viscosità intrinseca ed il grado di polimerizzazione, la percentuale di catene polimeriche morte provenienti dai processi di rottura indipendenti dall'alluminio-alchile e dal composto di titanio.

Nella figura 4 abbiamo riportato il risultato dei calcoli effettuati in questo modo, con l'ausilio delle curve limiti $G_{Ti} = 0$ e $C_{Al} = 0$ riportate rispettivamente nelle figure 2 e 3. Si osserva che, per concentrazioni limitate di $Al(C_2H_5)_3$ e di $TiCl_3$, la maggior parte delle catene di polimero sono interrotte con processi nei quali non intervengono componenti del catalizzatore.

Vedremo in una nota successiva che a questi processi contribuisce prevalentemente un processo di primo ordine rispetto al monomero che può essere interpretato come un trasferimento di catena con il monomero stesso.

d) Conclusioni.

Operando a *pressione costante* ($p_{C_3H_6} = 950$ mm Hg) e *temperatura costante* ($70^\circ C$) i pesi molecolari dei polimeri prevalentemente isotattici che si formano nella polimerizzazione del propilene in presenza di $TiCl_3$ cristallino (modificazione violetta) sospeso in una soluzione eptanica di $Al(C_2H_5)_3$, dipendono dalle proporzioni relative dei componenti del catalizzatore rispetto al solvente e particolarmente:

1° - dalla concentrazione dell'alluminio-trietile

2° - dalla quantità di composto di titanio introdotto nel sistema reagente.

I componenti del catalizzatore intervengono in processi di rottura delle catene polimeriche in accrescimento senza dare luogo a degradazione rilevabile della velocità globale di polimerizzazione.

Sono stati proposti dei meccanismi, equivalenti ad un trasferimento di alchili, che consentono di interpretare il processo di rottura dipendente dall'alluminio-alchile. Per quanto riguarda invece il processo influenzato dalla quantità di composto di titanio, esso potrebbe venire attribuito ad un trasferimento di catena a cui partecipano dei complessi generati dalla interazione tra alluminio-alchili polimerici e la superficie del $TiCl_3$.

Oltre ai processi di rottura ora considerati esistono altri processi di rottura delle catene. Come vedremo in una Nota successiva, esiste un processo di prim'ordine rispetto alla concentrazione del monomero che risulta prevalente rispetto agli altri due e che può essere interpretato come un trasferimento di catena con il monomero. Lo studio di quest'altro processo risulta facilitato dai risultati ottenuti in questa Nota riguardanti l'influenza delle quantità dei componenti il catalizzatore sui pesi molecolari.

L'indipendenza dei pesi molecolari dal tempo di reazione dimostra che la velocità di accrescimento delle catene, nelle condizioni qui considerate, non è sufficientemente lenta da poter essere determinata in base ai dati cinetici qui riportati e che perciò, operando in particolare a 70°C e con pressioni parziali di propilene dell'ordine dell'atmosfera e supposto che i centri attivi abbiano tutti la stessa attività, la durata media di accrescimento di ogni macromolecola

è di un ordine di grandezza non superiore ai minuti primi.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano, dicembre 1957.

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Chim. e Ind.* 39, 993 (1957).
- G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Angew. Chem.* 69, 213 (1957).
- (1) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Chim. e Ind.* 39, 1002 (1957).
- (3) Misure effettuate con il metodo di BONITZ [*Chem. Ber.* 88, 142 (1955)], messo a punto nel nostro Istituto da M. FARINA per l'analisi potenziometrica. (Il lavoro verrà pubblicato su « *Annali di Chimica* »).
- (4) Lavoro in collaborazione con G. PAJARO, in corso di pubblicazione su questa rivista.
- (5) A. W. LAUBENGAYER e W. F. GILLIAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 477 (1941).
- K. S. PITZER e H. S. GUTOWSBY, *J. Amer. Chem. Soc.* 68, 2204 (1946).
- (6) E. BONITZ, *Angew. Chem.* 67, 525 (1955).
- (7) G. NATTA, P. PINO e M. FARINA, Lavoro presentato al Congresso IUPAC di Chimica Macromolecolare di Milano-Torino (1954).

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI: Cinétique de la polymérisation du propylène avec des catalyseurs hétérogènes à élevée stéréospécificité. Note III. Processus de rupture des chaînes dépendant de la concentration du catalyseur.

On signale les résultats d'ultérieures recherches qui ont été effectuées sur la production de polymères isotactiques par catalyse anionique coordonnée.

En opérant à pression et à température constantes, le poids moléculaire du polypropylène isotactique, obtenu en présence de catalyseurs préparés à partir de trichlorure de titane (modification violette) et à partir d'aluminium trialkyle, diminue si l'on augmente la quantité relative de chacun de ces composés par rapport au solvant.

La diminution du poids moléculaire est attribuée à des processus de rupture des chaînes en accroissement qui dépendent de la concentration en solution de composés organométalliques et de complexes contenant du titane.

D'autres processus de rupture indépendants de ces concentrations qui, en général, ont un effet prévalent par rapport à ceux sus-indiqués, sont mis en relief.

Tous les processus de rupture des chaînes polymériques qui ont été mis en évidence sont cinétiquement équivalents à des transferts de chaînes de réaction.

Dans le domaine étudié, les poids moléculaires et la composition stéréoisomérique du polymère obtenu sont indépendants de la durée de la polymérisation.

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI: Kinetics of Propylene Polymerization with Highly Stereospecific Heterogeneous Catalysts. III: Chain Rupture Processes Depending on Catalyst Concentration.

Results are reported of further research on the production of isotactic polymers through coordinated anionic catalysis. Operating at constant pressure and temperature, the molecular weight of the isotactic polymer, obtained in the presence of catalyst prepared from titanium trichloride (violet form) and trialkyl aluminium, decreases with the increase of the relative quantity of any of the two mentioned compounds with reference to the solvent.

Molecular weight decrease has been referred to processes involving the rupture of growing molecules, depending on the concentration in the solution of organometal compounds and titanium-containing complexes.

The existence has been noticed of other rupture processes, independent of the overmentioned concentrations, which in general show an influence prevailing over the overmentioned ones.

All the noticed processes of rupture of the polymeric chains are kinetically equivalent to reaction chain transfers. Within the limits investigated, molecular weights and stereoisomeric composition of the polymer obtained do not depend upon the polymerization time.

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI: Kinetik der Polymerisation des Propylens mit heterogenen Katalysatoren mit hoher Stereospezifität. III: Abbruchprozesse der Ketten in Abhängigkeit von der Katalysator-Konzentration.

Es wird über Ergebnisse weiterer Untersuchungen in der Darstellung von isotaktischen Polymeren durch koordinierte anionische Katalyse berichtet.

Bei konstantem Druck und Temperatur erniedrigt sich das Molekulargewicht des in Gegenwart eines aus Titantrichlorid (violette Modifikation) und Aluminium-Trichlorid hergestellten Katalysators gewonnenen isotaktischen Polypropylens bei Zunahme der relativen Menge einer jeden dieser Verbindungen im Verhältnis zum Lösungsmittel.

Die Erniedrigung des Molekulargewichts wird Abbruchvorgängen der in Wachstum befindlichen Ketten zugeschrieben, in Abhängigkeit von der Konzentration der Organometall-Verbindungen und der komplexen Ti-haltigen Verbindungen in der Lösung.

Es wird auf das Vorhandensein von anderen, von diesen Konzentrationen unabhängigen Abbruchprozessen hingewiesen, die im Allgemeinen eine gegenüber den vorerwähnten Prozessen vorwiegende Wirkung ausüben.

Alle Abbruchprozesse der Polymerketten erweisen sich kinetisch Uebertragungen von Reaktionsketten gleichwertig.

Auf dem untersuchten Gebiete sind die Molekulargewichte und die stereoisomere Zusammensetzung des gewonnenen Polymeren von der Dauer der Polymerisation unabhängig.