

286
286
G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, G. PAJARO

Cinetica della polimerizzazione del propilene con catalizzatori eterogenei ad elevata stereospecificità

Nota V - Studio dei processi di trasferimento di catena con l'impiego
di alluminio-alchili segnati con C^{14}

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

ANNO XL - APRILE 1958, Pag. 267

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

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

Cinetica della polimerizzazione del propilene con catalizzatori eterogenei ad elevata stereospecificità

Nota V - Studio dei processi di trasferimento di catena con l'impiego di alluminio-alchili segnati con C^{14}

L'impiego di alluminio trietile, segnato con C^{14} , ha consentito di dimostrare che nella polimerizzazione del propilene [in presenza del sistema catalitico $TiCl_3$ (modificazione violetta)- $Al(C_2H_5)_3$ -n-eptano], una parte dei processi di rottura delle catene polimeriche in accrescimento, e precisamente quelli dipendenti dalle concentrazioni di ciascun componente il catalizzatore, dà luogo ad una introduzione di gruppi $-C_2H_5$ [provenienti dall' $Al(C_2H_5)_3$] nel polimero.

Sono stati determinati gli ordini delle velocità dei processi di rottura delle catene polimeriche rispetto alle variabili interessate.

Il confronto tra i risultati riportati in questa nota e quelli ottenuti attraverso lo studio delle variazioni dei pesi molecolari in funzione delle diverse variabili della polimerizzazione (riportati in note precedenti), ha confermato le ipotesi avanzate in precedenti lavori riguardanti i processi di rottura delle catene polimeriche.

I risultati ottenuti nello studio della polimerizzazione stereospecifica del propilene, riportati in Note precedenti ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾, avevano consentito di individuare diversi processi di rottura delle catene polimeriche in accrescimento sui centri attivi, presenti sulla superficie del catalizzatore solido. Erano stati rilevati processi dipendenti dalla concentrazione rispettivamente del monomero e da quella di ciascun componente il catalizzatore ed inoltre un processo dipendente solo dalla temperatura. Si era giunti a queste conclusioni attraverso l'analisi della variazione del grado di polimerizzazione dei polimeri ottenuti (deducibile dalle viscosità intrinseche) in funzione delle variabili sopra indicate.

Per confermare tali risultati e precisare i fattori che influenzano alcuni processi di rottura delle catene, ed in particolare quelli dipendenti dalla concentrazione dell'alluminio-alchile, si sono ora effettuate prove di polimerizzazione impiegando alluminio-alchile radioattivo e determinando la radioattività del polimero.

E' interessante rilevare che su tale radioattività non influiscono le cause di rottura delle catene indipendenti dall'alluminio-trietile (terminazioni o trasferimenti di catena causati da agenti estranei, o degradazione del polimero durante il suo trattamento successivo), che possono dar luogo a variazioni sensibili del peso molecolare del polimero ottenuto.

Lo studio così impostato ha consentito di prescindere da determinazioni dirette del peso molecolare medio dei polimeri.

L'interpretazione dei risultati ottenuti con l'impiego di alluminio-alchili, segnati con C^{14} , ha richiesto una accurata indagine preliminare per dimostrare l'applicabilità del metodo allo studio che ci siamo proposto. In particolare è stato necessario appurare che la ra-

dioattività che si trova nel polimero non possa provenire da inquinamenti o da processi diversi da quelli presi in considerazione.

La determinazione della quantità di etili radioattivi, provenienti dall' $Al(C_2H_5)_3$, presenti nel polimero, ci ha consentito di dimostrare che i due processi di rottura delle catene polimeriche in accrescimento, già rilevati nelle note precedenti, e dipendenti rispettivamente dalle quantità di ciascun componente il catalizzatore ($TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_3$), sono entrambi connessi con scambi di alchili tra composti alchilici in soluzione, contenenti gruppi etili, provenienti dall' $Al(C_2H_5)_3$, ed alchili polimerici.

I - Impostazione delle ricerche e risultati ottenuti.

In primo luogo si è constatato che, qualora si impieghino catalizzatori ottenuti da $TiCl_3$ cristallino (modificazione violetta), l'entità degli inquinamenti di radioattività del polimero dovuti a cause diverse da quelle da noi considerate, è limitata. Numerose prove di polimerizzazione del propilene sono state effettuate a 70° , mantenendo costante la pressione di olefina per tutta la durata della reazione, operando in condizioni diverse, per indagare l'influenza delle diverse variabili nei seguenti intervalli:

- pressione parziale di propilene: $210 \div 1450$ mm Hg
- durata: $15' \div 3$ h
- $Al(C_2H_5)_3$ marcato: $1,5 \cdot 10^{-2} \div 12 \cdot 10^{-2}$ moli/l di n-eptano
- $TiCl_3$: $0,38 \cdot 10^{-2} \div 12 \cdot 10^{-2}$ moli/l di n-eptano (0,58 \div 18,5 g/l)
- Rapporto molare Al/Ti : $1 \div 8$.

L'apparecchiatura usata per effettuare le misure cinetiche e la preparazione dei reattivi è stata descritta in note precedenti ⁽¹⁾ ⁽²⁾.

TABELLA 1

Influenza della durata della polimerizzazione sulla radioattività specifica (C) della frazione di polipropilene prevalentemente isotattica ottenuta in presenza di $1,75 \cdot 10^{-3}$ moli di $TiCl_3$ e $3,74 \cdot 10^{-3}$ moli di $Al(C_2H_5)_3$ radioattivo. (solvente: 100 cm³ n-eptano; $t = 70^\circ C$; $p_{C_3H_6} = 450$ mm Hg).

Durata (min)	15	60	180
C (colpi/min)	127	141	141

Operando a 70° e ad una pressione parziale costante di propilene (450 mm Hg) si sono ottenuti i seguenti risultati:

1) La radioattività specifica (riferita all'unità di peso di propilene polimerizzato) della frazione prevalentemente isotattica del polimero ottenuto in prove di diversa durata (compresa tra 15' e 3 h) e di conseguenza la quantità di gruppi $-C_2H_5$ presenti nell'unità di peso di polimero, risultano indipendenti dal tempo (Tab. 1), ad eccezione di qualche irregolarità verificatasi in prove di breve durata.

2) Nelle condizioni sopraindicate, la quantità di alchili che si ritrova nel polimero a fine polimerizzazione è trascurabile (poche unità per cento) rispetto a quella dell'alluminio-trietile introdotto nel sistema reagente.

3) La radioattività specifica della frazione prevalentemente isotattica del polimero ottenuto operando con un dato rapporto Al/Ti , è funzione lineare crescente della radice quadrata della concentrazione di $Al(C_2H_5)_3$ (o della quantità di $TiCl_3$) nel sistema catalitico (Tab. 2 e fig. 1).

4) La radioattività specifica della frazione prevalentemente isotattica del polimero ottenuto operando con quantità costanti di $TiCl_3$, è funzione lineare crescente della radice quadrata della concentrazione dell'alluminio-alchile (Tab. 2 e fig. 2).

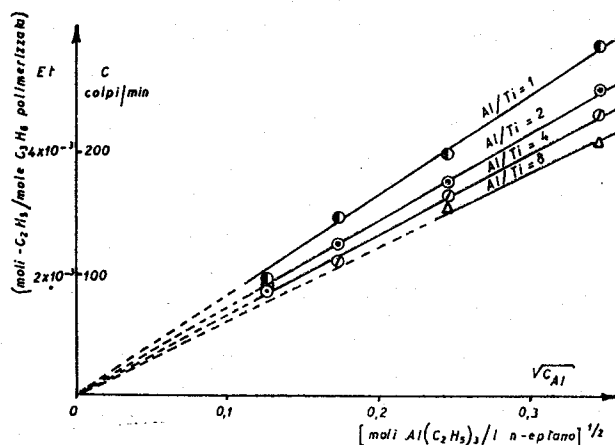


Fig. 1 - Radioattività specifica, e corrispondenti moli di $-C_2H_5$ /mole di C_3H_6 polimerizzata, della frazione di polipropilene prevalentemente isotattica, ottenuta con i rapporti $TiCl_3/Al(C_2H_5)_3$ radioattivo indicati, riportate in funzione della radice quadrata della concentrazione dell'alluminio-alchile. (Condizioni di polimerizzazione: $t = 70^\circ C$; $p_{C_3H_6} = 450$ mm Hg; solvente: 100 cm³ n-eptano).

5) La radioattività specifica della frazione prevalentemente isotattica del polimero ottenuto operando con concentrazioni costanti di alluminio-trietile, è funzione lineare crescente della radice quadrata della quantità di tricloruro di titanio (Tab. 2 e fig. 3).

Operando a 70° , con quantità fisse di catalizzatore, ma con pressioni diverse di propilene:

TABELLA 2

Prove di polimerizzazione del propilene effettuate a $70^\circ C$ in presenza di $TiCl_3$ cristallino (modificazione violetta) e $Al(C_2H_5)_3$ radioattivo. (solvente: 100 cm³ n-eptano).

C_{Al} (*) [$Al(C_2H_5)_3$] moli/l	G_{Ti} ($TiCl_3$) moli/l	Al/Ti mol	$p_{C_3H_6}$ atm	Durata minuti	Polimero ottenuto		Radioattività specifica del polimero prev. isotat- tico (C) (*) colpi/min.	$Et =$ moli- C_2H_5 mole C_3H_6 polimerizzata
					totale g	prev. isotattico g		
$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	1	0,59	100	7,25	6,50	149	$2,98 \cdot 10^{-3}$
$3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	2	»	90	3,48	3,08	127	$2,54 \cdot 10^{-3}$
$3 \cdot 10^{-2}$	$0,75 \cdot 10^{-2}$	4	»	100	2,02	1,78	121	$2,42 \cdot 10^{-3}$
$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	1	»	90	13,05	11,50	200	$4,00 \cdot 10^{-3}$
$6 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	2	»	90	7,50	6,60	177	$3,54 \cdot 10^{-3}$
$6 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	4	»	90	3,65	3,25	168	$3,36 \cdot 10^{-3}$
$6 \cdot 10^{-2}$	$0,75 \cdot 10^{-2}$	8	»	100	2,16	1,90	158	$3,16 \cdot 10^{-3}$
$12 \cdot 10^{-2}$	$12 \cdot 10^{-2}$	1	»	100	16,40	14,60	293	$5,86 \cdot 10^{-3}$
$12 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	2	»	90	12,20	10,80	255	$5,10 \cdot 10^{-3}$
$12 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	4	»	100	5,96	5,30	234	$4,68 \cdot 10^{-3}$
$12 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	8	»	90	3,15	2,78	209	$4,18 \cdot 10^{-3}$
$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1	»	95	3,40	3,00	95	$1,90 \cdot 10^{-3}$
$1,5 \cdot 10^{-2}$	$0,75 \cdot 10^{-2}$	2	»	100	1,38	1,20	87	$1,74 \cdot 10^{-3}$
$1,5 \cdot 10^{-2}$	$0,38 \cdot 10^{-2}$	4	»	165	1,07	0,93	89	$1,78 \cdot 10^{-3}$
$3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	2	1,90	90	10,60	9,35	64	$1,28 \cdot 10^{-3}$
$3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	2	1,25	90	7,45	6,75	78	$1,56 \cdot 10^{-3}$
$3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	2	0,28	90	1,50	1,35	220	$4,40 \cdot 10^{-3}$

(*) L'attività specifica di un campione di politene ottenuto dall'etilene con il quale si è preparato l' $Al(C_2H_5)_3$ (8) è uguale a 75.000 colpi/min.

6) La radioattività specifica della frazione prevalentemente isotattica del polimero è funzione lineare crescente dell'inverso della pressione parziale del propilene (Tab. 2 e fig. 4).

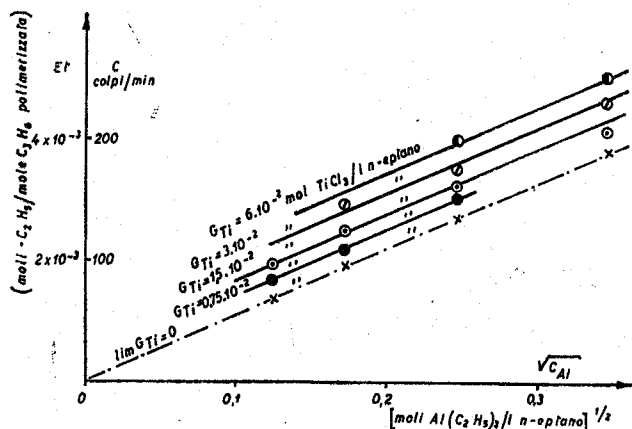


Fig. 2 - Radioattività specifica, e corrispondenti moli di $-C_2H_5$ /mole di C_3H_6 polimerizzata, della frazione di polipropilene prevalentemente isotattica, ottenuta con le quantità di $TiCl_3$ indicate e con $Al(C_2H_5)_3$ radioattivo, riportate in funzione della radice quadrata della concentrazione dell'alluminio alchile. (Condizioni di polimerizzazione: $t = 70^\circ C$; $p_{C_3H_6} = 450$ mm Hg; solvente: 100 cm 3 n.eptano).

7) La radioattività totale della frazione prevalentemente isotattica del polimero è funzione lineare crescente della pressione parziale del propilene (Tab. 2 e fig. 5).

II - Interpretazione dei risultati ottenuti.

Dagli schemi di reazione delle diverse fasi del processo di polimerizzazione del propilene a polimero isotattico (in presenza di catalizzatori stereospecifici),

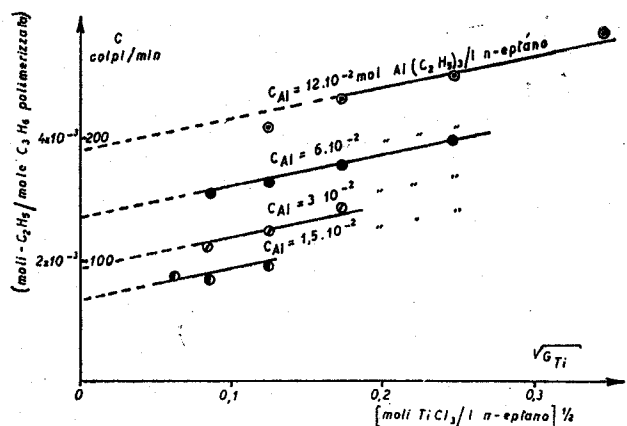


Fig. 3 - Radioattività specifica, e corrispondenti moli di $-C_2H_5$ /mole di C_3H_6 polimerizzata, della frazione di polipropilene prevalentemente isotattica, ottenuta con le concentrazioni di $Al(C_2H_5)_3$ radioattivo indicate e con $TiCl_3$, riportate in funzione della radice quadrata della quantità di $TiCl_3$ /l n.eptano. (Condizioni di polimerizzazione: $t = 70^\circ C$; $p_{C_3H_6} = 450$ mm Hg; solvente: 100 cm 3 n.eptano).

riportati in nostri lavori precedenti ⁽²⁾ ⁽³⁾, si può rilevare che gli alchili (R), contenuti inizialmente nell'alluminio-alchile, possono entrare nel polimero attraverso i seguenti processi:

1^o) Formazione di un complesso catalitico ($[Cat].R$) per azione del composto metallorganico (p. es. AlR_3)

su molecole di alogenuro del metallo di transizione (p. es. $TiCl_3$) alla superficie dei cristalli; addizione delle unità monomeriche sul legame metallo-carbonio del complesso $[Cat].R$ e distacco della catena polimerica dal centro attivo del catalizzatore.

2^o) Processi di trasferimento della catena di reazione, da alchili legati al composto che faceva parte

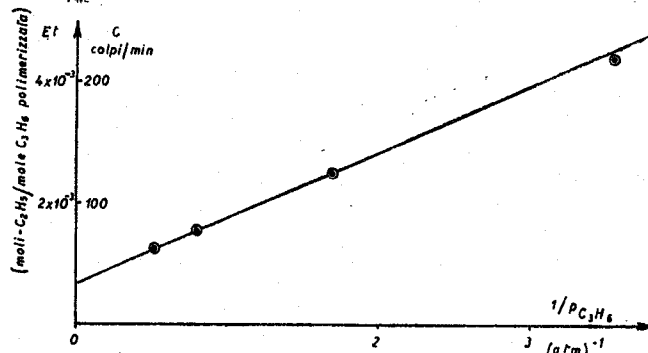


Fig. 4 - Radioattività specifica, e corrispondenti moli di $-C_2H_5$ /mole di C_3H_6 polimerizzata, della frazione di polipropilene prevalentemente isotattica, ottenuta in presenza di $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_3$ radioattivo, riportate in funzione dell'inverso della pressione parziale del propilene. (Condizioni di polimerizzazione: $t = 70^\circ C$; $TiCl_3 = 1.5 \cdot 10^{-3}$ mol; $Al(C_2H_5)_3 = 3 \cdot 10^{-3}$ mol; solvente: 100 cm 3 n.eptano).

del centro attivo nella polimerizzazione, ad altri alchili provenienti dall' $Al(C_2H_5)_3$ in soluzione o da suoi complessi, che provocano l'introduzione di etili in nuove catene polimeriche.

Amnesso che, nel caso di impiego di alluminio-trietile, l'introduzione degli etili dell'alluminio-trietile nelle catene polimeriche avvenga soltanto attraverso questi processi, la quantità, $Et.Q$, di gruppi $-C_2H_5$, riscontrati nel polimero totale prodotto al tempo t ,

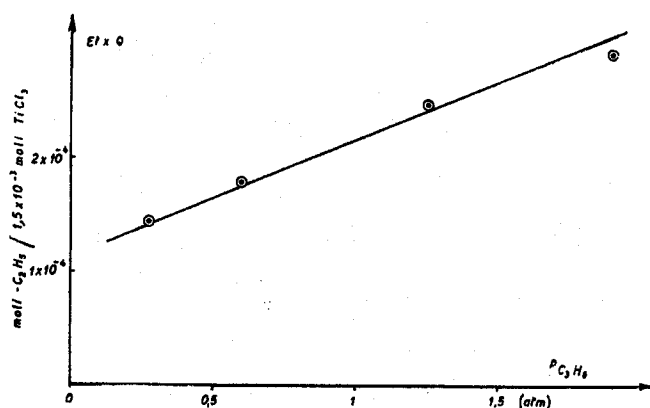


Fig. 5 - Moli di $-C_2H_5$ totali ritrovate nella frazione di polipropilene prevalentemente isotattica, ottenuta in presenza di $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_3$ radioattivo, in funzione della pressione parziale del propilene. (Condizioni di polimerizzazione: $t = 70^\circ C$; $TiCl_3 = 1.5 \cdot 10^{-3}$ mol; $Al(C_2H_5)_3 = 3 \cdot 10^{-3}$ mol; solvente: 100 cm 3 n.eptano; durata: $1 \frac{1}{2}$ h).

dovrebbe essere rappresentata dalla seguente relazione (6):

$$(1) \quad Et.Q = KC^* + \int_0^t v dt,$$

ove: Et = « moli » di $-C_2H_5$ presenti nel polimero per mole di propilene polimerizzata,

Q = moli di propilene polimerizzate al tempo t .

K = fattore dipendente dalle condizioni di polimerizzazione (6),

C^* = concentrazione dei complessi catalitici attivi,

v = velocità dei trasferimenti di catena, tra composti alchilici in soluzione ed alchili polimerici.

In note precedenti ⁽⁵⁾ ⁽⁷⁾ è già stato dimostrato che la quantità di propilene polimerizzata al tempo t è data dalla relazione:

$$(2) \quad Q = k_p p_{C_3H_6} C^* t,$$

ove: k_p = costante di velocità del processo di propagazione delle catene polimeriche,

$p_{C_3H_6}$ = pressione parziale del propilene.

Inoltre, la velocità v dei processi di trasferimento di catena presi in considerazione, può in ogni caso essere rappresentata dalla relazione

$$(3) \quad v = \sum_i k_i X_i^\alpha C^*,$$

ove: k_i = costante di velocità del processo di trasferimento di catena considerato,

X_i = concentrazione dell'agente trasferitore di catena,

α = esponente da determinarsi.

Supposto v costante nel tempo e tenute presenti la (2) e la (3), la (1) può essere trasformata nella relazione seguente:

$$(4) \quad Et = \frac{KC^* + \sum_i k_i X_i^\alpha C^* t}{k_p p_{C_3H_6} C^* t}$$

Dai risultati da noi ottenuti, riportati nella tabella 2 e nelle figg. 1 ÷ 5, si rileva che il numero di gruppi $-C_2H_5$ [provenienti dall' $Al(C_2H_5)_3$] presenti in una data quantità di polimero (grandezza proporzionale alla radioattività specifica (C) del polimero stesso), può essere rappresentato dalla reazione seguente:

$$(5) \quad Et = K'C = \frac{k_1' \sqrt{C_{Al}}}{p_{C_3H_6}} + k_2' \sqrt{G_{Ti}}$$

Sostituendo a k_1' e k_2' i valori numerici ricavabili dai d'agrammi delle figure 1, 2, 3 e 4, risulta:

$$(6) \quad Et = K'C = 6,5 \cdot 10^{-3} \frac{\sqrt{C_{Al}}}{p_{C_3H_6}} + 5,1 \cdot 10^{-3} \sqrt{G_{Ti}}$$

ove: Et = « moli » di $-C_2H_5$ (riferite alla mole di propilene polimerizzata), provenienti dall' $Al(C_2H_5)_3$, presenti nel polimero,

K' = costante di proporzionalità (= $2 \cdot 10^{-3}$),

k_1' e k_2' = grandezze funzioni della sola temperatura,

C = radioattività specifica (colpi/minuto),

C_{Al} = concentrazione dell'alluminio trietile nel sistema reagente (moli/l n-eptano),

G_{Ti} = quantità di $TiCl_3$ nel sistema reagente (moli/l n-eptano),

$p_{C_3H_6}$ = pressione parziale del propilene (atm).

La relazione sperimentale (5) può essere a sua volta così trasformata:

$$(7) \quad Et = \frac{k_c' \sqrt{C_{Al}} C^* t + k_d' p_{C_3H_6} \sqrt{G_{Ti}} C^* t}{k_p p_{C_3H_6} C^* t}$$

ove si è posto:

$$k_1' = \frac{k_c'}{k_p} \quad k_2' = \frac{k_d'}{k_p}$$

con: k_p = costante di velocità del processo di propagazione delle catene polimeriche.

Mentre nella relazione (4), dedotta da considerazioni teoriche, Et è funzione decrescente del tempo, la radioattività specifica del polimero da noi ottenuto [rappresentata dall'equazione (7)] è indipendente dal tempo (Tab. 1). Ciò dimostra che il termine $K'C^*$, della equazione (4), applicata al caso in esame, già dopo tempi relativamente brevi, diventa trascurabile rispetto agli altri termini del numeratore. In altre parole nelle condizioni da noi indagate, la velocità di formazione delle catene polimeriche radioattive è sufficientemente elevata per rendere trascurabile, dopo brevi tempi di polimerizzazione, il numero di centri attivi rispetto alle catene polimeriche formate. Questo risultato dimostra che i rapporti: velocità di rottura delle catene / velocità di propagazione delle catene sono praticamente costanti durante tutto il decorso della polimerizzazione e che il rapporto tra etili ritrovati nel polimero e catene polimeriche non subisce notevoli variazioni nel tempo considerato.

I termini $k_c' \sqrt{C_{Al}} C^*$ e $k_d' p_{C_3H_6} \sqrt{G_{Ti}} C^*$ dell'equazione (7), rappresentano le velocità di introduzione di etili nelle catene polimeriche attraverso processi, funzione rispettivamente della concentrazione dell'alluminio trietile e della quantità di $TiCl_3$.

III - Confronto tra radioattività specifica e pesi molecolari.

In lavori precedenti ⁽²⁾ ⁽³⁾ era stato dimostrato che il grado di polimerizzazione ($G.P.$) della frazione prevalentemente isotattica, del polimero ottenuto con il sistema catalitico $TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$, può essere rappresentato dalla relazione:

$$(8) \quad \frac{1}{G.P.} = \frac{k_1 C^* t + k_2 p_{C_3H_6} C^* t + k_c \sqrt{C_{Al}} C^* t + k_d p_{C_3H_6} G_{Ti}^\alpha C^* t}{k_p p_{C_3H_6} C^* t}$$

direttamente paragonabile alla relazione (7).

I termini al numeratore sono uguali alla velocità dei processi di rottura delle catene polimeriche in accrescimento, dipendenti rispettivamente dalla sola temperatura, dalla pressione parziale dell'olefina, dalla concentrazione dell'alluminio-trietile e dalla quantità di $TiCl_3$.

Può essere interessante esaminare se i processi di rottura dipendenti rispettivamente dalla quantità di $TiCl_3$ e dalla concentrazione di $Al(C_2H_5)_3$, messi in evidenza attraverso l'esame della variazione dei pesi molecolari, corrispondono esattamente a quelli rivelati con l'impiego di alluminio-trietile radioattivo. Ciò significherebbe che anche il processo di rottura delle catene, dipendente dalla quantità di $TiCl_3$, come quel-

lo funzione della radice quadrata della concentrazione dell' $Al(C_2H_5)_3$, è interessato da uno scambio di alchili tra composti alchilici in soluzione [contenenti etili provenienti da $Al(C_2H_5)_3$] e catene polimeriche in accrescimento.

I processi di rottura, individuati attraverso le diverse vie, si identificano se le costanti di velocità che compaiono nelle relazioni (7) e (8), risultano tra loro uguali ($k_c' = k_c$; $k_d' = k_d$).

In questo caso, supposto che nella (8) si abbia $\alpha = 1/2$, la quantità di etili provenienti dall'alluminio-trietile, ritrovata nel polimero, risulterebbe funzione lineare dell'inverso del grado di polimerizzazione, os-

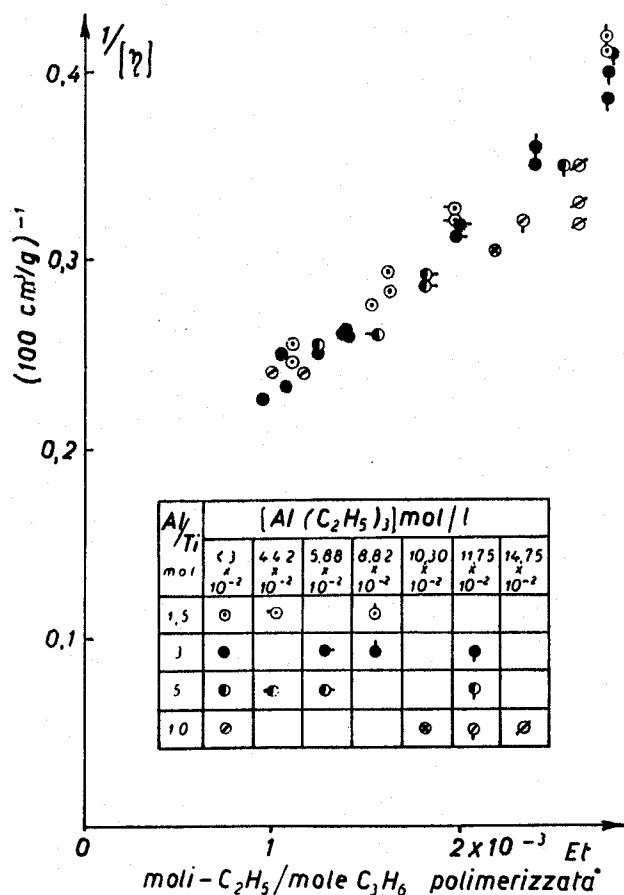


Fig. 6 - Inverso della viscosità intrinseca della frazione di polipropilene prevalentemente isotattica, ottenuta in presenza di $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_3$, in funzione delle moli di $-C_2H_5$ (provenienti da $l'Al(C_2H_5)_3$) ritrovate nel polimero. (Condizioni di polimerizzazione: $t = 70^\circ C$; $p_{C_3H_6} = 950 \text{ mm/Hg}$; solvente $250 \text{ cm}^3 \text{ n.eptano}$).

sia funzione univoca e monotona dell'inverso della viscosità intrinseca del polimero. Ciò appare confermato con soddisfacente approssimazione ad eccezione di qualche irregolarità per concentrazioni elevate di alluminio-alchile, dall'esame della figura 6, ove l'inverso della viscosità intrinseca del polimero, ottenuto operando con alcune quantità di $TiCl_3$ e per alcune concentrazioni di $Al(C_2H_5)_3$, è riportato in funzione della quantità di etili ritrovata nel polimero. Le viscosità intrinseche riportate nella fig. 6 sono state ricavate da una nota precedente (1). «Et» è stato calcolato con la relazione (6).

I risultati riportati in questa Nota potrebbero consentire inoltre, in base al numero di etili presenti nel polimero, di giungere ad una valutazione approssimata del peso molecolare medio numerico della frazione prevalentemente isotattica del polimero ottenuto, senza ricorrere ad ulteriori determinazioni fisiche sul polimero.

Consideriamo per esempio una prova condotta a 70° e ad una pressione parziale di propilene di $1,25$ atmosfere con $3 \cdot 10^{-2}$ moli di $Al(C_2H_5)_3/l$ di n-eptano e $1,5 \cdot 10^{-2}$ moli di $TiCl_3/l$ di n-eptano. La frazione polimerica prevalentemente isotattica ottenuta in questa prova contiene $1,53 \cdot 10^{-3}$ «moli» di $-C_2H_5$ /mole di propilene.

Poiché nelle condizioni di polimerizzazione considerate in questo esempio, circa il 60% delle catene polimeriche [in base ai risultati riportati in note precedenti (1) (2)] risulterebbero interrotte dai processi di trasferimento dipendenti dall'alluminio-trietile e dal triclورو di titanio, si calcolerebbe per il polimero un peso molecolare medio numerico uguale a 17.000, supposto che ciascuna catena interrotta in uno di questi processi contenga un solo gruppo $-C_2H_5$.

Il peso molecolare medio viscosimetrico convenzionale determinato con la relazione empirica $[\eta] = 1,18 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{M}^{0,65}$ (valida per il polietilene) risulterebbe assai più alto: 200.000. Ciò non sorprende poichè è probabile che la distribuzione dei pesi molecolari della frazione prevalentemente isotattica del polipropilene ottenuto nelle nostre condizioni (catalisi eterogenea) sia fortemente dispersa e poichè normalmente, per polimeri dispersi, il peso molecolare medio numerico è inferiore a quello viscosimetrico.

IV - Parte sperimentale.

Prima di adottare l'impiego dell'alluminio-alchile radioattivo nello studio delle polimerizzazioni stereospecifiche si è dovuto stabilire se la radioattività ritrovata nel polimero non derivi in parte notevole da cause estranee al processo di polimerizzazione vero e proprio.

Si sono pertanto condotte prove allo scopo di determinare l'entità di eventuali inquinamenti radioattivi del polimero, indipendenti dai processi di accrescimento e di rottura delle catene polimeriche.

a) Misure di inquinamenti radioattivi

Operando in presenza di $TiCl_3$ cristallino e di alluminio-trietile radioattivo si sono prese in considerazione le seguenti possibilità di inquinamento del prodotto ottenuto:

— Rimozione incompleta dal polimero di prodotti assorbiti (alluminio-trietile e suoi complessi con i sali di titanio).

— Alchilazione del polimero da parte dell' $Al(C_2H_5)_3$ e suoi derivati.

— Contaminazione di fondo dovuta ad altri processi secondari indipendenti dalla polimerizzazione.

A tale scopo sono state effettuate le seguenti prove:

1) Si è mescolato dell' $Al(C_2H_5)_3$ radioattivo in soluzione benzenica, a dei polimeri inattivi, a temperature diverse (tra 20° e $70^\circ C$) e variando il tempo di

TABELLA 3

Prove di contaminazione di fondo del polimero da parte dell' $Al(C_2H_5)_3$ radioattivo, in presenza di solo $Al(C_2H_5)_3$.
(Prove condotte in 30 cm³ di benzolo).

t °C	[$Al(C_2H_5)_3$] mol/l	Durata h	Polimero aggiunto g/l	Attività specifica del polimero (colpi/min)		
				Senza riprecipitazione del polimero	Dopo 1 riprecipitazione del polimero	Dopo 2 riprecipitazioni del polimero
20	0,0875	1	10	3	0	0
20	0,0440	3	10	0	0	0
70	0,0875	1	10	7	0	0

contatto ed il numero di lavaggi successivi. I polimeri così trattati, successivamente sciolti in toluolo (soluzione 1%) e precipitati, risultano inattivi (Tab. 3).

2) Si sono trattati dei polimeri inattivi con soluzioni di $Al(C_2H_5)_3$ radioattivo, in presenza di $TiCl_3$.

3) Si è trattato del $TiCl_3$ con soluzioni di $Al(C_2H_5)_3$ radioattivo, si è decomposto il catalizzatore con metanolo e si è sospeso poi nelle soluzioni un polimero inattivo.

In entrambi i due ultimi casi il polimero finale, dopo filtrazione delle soluzioni, lavaggio e ripetute precipitazioni, presenta praticamente la stessa attività permanente [confrontando prove eseguite con la stessa quantità di $TiCl_3$ (Tab. 4)]. Il confronto tra i tre tipi di prove dimostra che la contaminazione è dovuta alla presenza di prodotti formati per azione diretta dell' $Al(C_2H_5)_3$ sul $TiCl_3$, indipendentemente dalla presenza del polimero.

Riteniamo che questa radioattività di fondo sia dovuta alla presenza di piccolissime quantità di polietilene radioattivo formantesi per polimerizzazione di etilene. Piccole quantità di etilene radioattivo potrebbero formarsi per disproporzione dei radicali liberi $-C_2H_5$, che si liberano per decomposizione dei titanio-cloroalchili formati per reazione dell'alluminio-trietile con eventuali tracce di $TiCl_4$ (*) contenute nel $TiCl_3$, o attraverso una alchilazione superficiale del $TiCl_3$ stesso.

Con il $TiCl_3$ da noi impiegato l'entità di questo inquinamento è modesta e la sua influenza sui risultati

ottenuti in questo studio è trascurabile, date le sufficientemente elevate quantità di polimero prodotto in ciascuna prova di polimerizzazione. Sostituendo il $TiCl_3$ al $TiCl_4$ l'entità dell'inquinamento radioattivo del polimero è rilevante (Tab. 4), e ciò conferma la interpretazione da noi data dell'inquinamento per tracce di polietilene.

b) Misure di radioattività.

Il polimero prevalentemente isotattico, separato dalla parte amorfa e purificato come già descritto in Note precedenti (1) (3), è stato, in questo caso, ripetutamente sciolto in toluolo e riprecipitato con acetone, fino a costanza di radioattività.

Tutte le misure di radioattività sono fatte su lamine di polimero, ottenute per stampaggio a caldo, come già descritto (9).

I campioni vengono misurati in «strato spesso» con un G.M. con una finestra da 1,5 mg/cm².

Tutte le misure riportate nelle tabelle 1 e 2 e nei diagrammi sono già corrette per il fondo.

c) Preparazione dei reagenti e modo di condurre le prove di polimerizzazione.

Il $TiCl_3$ cristallino (modificazione violetta) impiegato in questo studio, preparato per riduzione ad alta temperatura del $TiCl_4$ in corrente di idrogeno è stato sottoposto successivamente a macinazione e lavaggio

TABELLA 4

Prove di contaminazione di fondo del polimero da parte dell' $Al(C_2H_5)_3$ radioattivo, in presenza di $TiCl_3$ o $TiCl_4$.
(Prove condotte in 30 cm³ di benzolo).

t °C	Durata h	[$Al(C_2H_5)_3$] mol/l	$TiCl_3$ moi/l	$TiCl_4$ mol/l	Polimero aggiunto g/l	Attività specifica del polimero (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	—	9 (*)	45	40	42
20	2	0,022	—	0,15	6	832	603	610
57	1	0,022	—	0,15	7,2	510	490	487
57	1	0,022	—	0,15	7,2 (*)	630	514	510

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

secondo le modalità descritte in un lavoro precedente (7).

Per la preparazione dell'alluminio-trietile radioattivo, del propilene e dei solventi anidri e per la descrizione dell'apparecchiatura e delle modalità seguite per effettuare le prove di polimerizzazione del propilene rimandiamo a lavori precedenti (10) (5).

V - Conclusioni.

Lo studio della polimerizzazione del propilene a polimero isotattico in presenza di tricloruro di titanio cristallino e di alluminio-trietile radioattivo (contenente C^{14}) ha dimostrato che la quantità di gruppi $-C_2H_5$ (provenienti dall'alluminio-trietile) presenti nella frazione polimerica prevalentemente isotattica è data dalla relazione:

$$Et = \frac{k_c \sqrt{C_{Al}} + k_d p_{C_3H_6} \sqrt{G_{Ti}}}{k_p p_{C_3H_6}}$$

ove:

Et indica la quantità di gruppi $-C_2H_5$ (in moli), provenienti dall' $Al(C_2H_5)_3$, introdotti nel polimero, per mole di propilene polimerizzata,

k_p , k_c , k_d indicano rispettivamente la costante di velocità del processo di propagazione delle catene polimeriche e dei due processi indipendenti tra loro di rottura delle catene polimeriche.

L'ottimo accordo tra la relazione precedente ed i risultati sperimentali e l'analogia con i risultati dedotti dal solo studio della variazione dei pesi molecolari, riportati in note precedenti, confermano le ipotesi avanzate sull'esistenza di due processi indipendenti di rottura delle catene, l'uno dipendente dalla sola concentrazione dell'alluminio-trietile, l'altro dipendente dalla quantità di tricloruro di titanio.

La constatazione che la viscosità intrinseca è funzione univoca del numero di etili (provenienti dall'alluminio-trietile) presenti nel polimero, indipendentemente dal processo che ha provocato la rottura di catena, dimostra che i processi di rottura considerati (che non modificano apparentemente la velocità globale di polimerizzazione) sono accompagnati da una introduzione di etili o nella terminazione delle catene che si rompono o nella formazione delle nuove catene in accrescimento che le sostituiscono su dei centri attivi presenti in quantità costanti.

Tale ipotesi, che era già stata proposta (1) (2) per uno dei processi di rottura, quello la cui velocità è funzione della radice quadrata della concentrazione dell'alluminio-trietile, viene ora estesa anche all'altro processo di rottura dipendente dalla quantità di tricloruro di titanio.

Riprendiamo in esame l'espressione generale (7): il termine al denominatore rappresenta la quantità globale di polimero prodotto espressa come numero di moli di monomero polimerizzate. I termini al numeratore rappresentano la quantità globale di etili intro-

dotti nel polimero, coincidente col numero di nuove catene polimeriche iniziate (equivalenti a quelle vecchie interrotte).

Il primo dei termini del numeratore rappresenta un processo di rottura indipendente dalla velocità di polimerizzazione (indipendente da $p_{C_3H_6}$), ma dipendente dal numero dei centri che sono attivi nella polimerizzazione, e può perciò essere considerato come uno scambio tra alchili in soluzione ed alchili polimerici legati al centro attivo. Se si arresta la polimerizzazione, asportando bruscamente il monomero, tale processo dovrebbe continuare ma, data la mancanza del monomero, è da ritenersi che si autoestingua asintoticamente nel tempo.

Il secondo termine può essere ritenuto legato ad un processo concomitante con la polimerizzazione e si può esprimere come funzione del numero di moli di monomero che si fissano nell'unità di tempo. Infatti $k_d C^* p_{C_3H_6} \sqrt{G_{Ti}}$ può essere scritto $(k_p C^* p_{C_3H_6}) \times \left(\frac{k_d}{k_p} \sqrt{G_{Ti}} \right)$. La quantità di alchili introdotti (o rotture di catene provocate) da tale processo, può perciò essere ritenuta dipendente da uno scambio tra le catene nell'istante del loro accrescimento con gli etili di complessi la cui concentrazione dipende dalla quantità di composto di titanio introdotta. Tale processo dovrebbe cessare se cessa la reazione di propagazione.

Non si hanno però elementi sufficienti per precisare ulteriormente la natura di quest'ultimo processo.

I risultati ottenuti dimostrano la grande utilità dell'impiego della radiochimica nello studio delle polimerizzazioni ioniche e ci invitano ad estendere l'impiego di composti metallorganici radioattivi allo studio di altri aspetti dei processi stereospecifici di polimerizzazione.

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

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

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *La Chimica e l'Industria* 40, 97 (1958).
- (2) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, F. SCALARI, *La Chimica e l'Industria* 40, 103 (1958).
- (3) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Makrom. Chemie* 24, 258 (1957).
- (4) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Angew. Chemie* 69, 213 (1957).
- (5) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *La Chimica e l'Industria* 39, 993 (1957).
- (6) G. NATTA, I. PASQUON, G. PAJARO, E. GIACHETTI. In corso di pubblicazione.
- (7) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *La Chimica e l'Industria* 39, 1002 (1957).
- (8) G. NATTA - Conferenza inaugurale del XVI congresso internazionale di chimica pura e applicata, Parigi, luglio 1957. *Experientia supplementum* VII, 21 (1957).
- (9) F. DANUSSO, G. PAJARO, *Atti Accad. Naz. Lincei* (8), 22, 48 (1957).
F. DANUSSO, G. PAJARO, D. SIANESI, *J. Polymer Science* 22, 179 (1956).
- (10) G. PAJARO. In corso di pubblicazione su *Annali di Chimica*.

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, G. PAJARO: Cinétique de la polymérisation du propylène avec des catalyseurs hétérogènes à stéréospécificité élevée. Note V - Etude des processus de transfert de chaîne avec l'emploi d'aluminium alcoyles marqués avec C^{14} .

L'emploi de triéthyle-aluminium, marqué avec C^{14} , a permis de démontrer que dans la polymérisation du propylène (en présence du système catalytique $TiCl_3$ (modification violette)- $Al(C_2H_5)_3$ -n-heptane), une partie des processus de rupture des chaînes polymériques en accroissement, et précisément ceux qui dépendent des concentrations des composés du catalyseur, donne lieu à une introduction des groupes $-C_2H_5$ [provenant de $Al(C_2H_5)_3$] dans le polymère.

Les ordres des vitesses des processus de rupture des chaînes polymériques par rapport aux variables intéressées sont déterminés.

La comparaison des résultats rapportés dans cette note avec ceux obtenus par l'étude des variations des poids moléculaires en fonction des diverses variables de la polymérisation (rapportés dans une note précédente) a confirmé les hypothèses, avancées dans des travaux précédents, relatives aux processus de rupture des chaînes polymériques.

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, G. PAJARO: Kinetics of Propylene Polymerization with Highly Stereospecific Heterogeneous Catalysts. V - Study of Chain Transfer Processes with C^{14} Labelled Aluminium Alkyls.

C^{14} -labelled triethylaluminium has shown that, in propylene polymerization [in the presence of the catalytic system $TiCl_3$ (violet form)- $Al(C_2H_5)_3$ -n-heptane] part of the growing chains rupture processes, namely those depending on the concentration of each component of the catalyst, results in the introduction of $-C_2H_5$ groups [from $Al(C_2H_5)_3$] in the polymer.

Orders of rates of polymeric chains' rupture processes have been determined with reference to the intervening variables.

The comparison between results here reported and those obtained by the study of molecular weight variations as function of the different polymerization variables (referred to in previous papers) confirmed the hypotheses set forth in former research on polymeric chain rupture processes.

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, G. PAJARO: Kinetik der Polymerisation des Propylens mit stark stereospezifischen heterogenen Katalysatoren. V - Studium der Kettenübertragungsprozesse unter Verwendung von C^{14} marklierten Aluminiumalkylen.

Die Verwendung von C^{14} -markiertem Aluminium-triäthyl hat zu beweisen gestattet, dass bei der Polymerisation des Propylens [in Gegenwart des Katalysator-Systems $TiCl_3$ (violette Modifikation)- $Al(C_2H_5)_3$ -n-Heptan] ein Teil der Abbruchsprozesse der wachsenden Polymerenkette, und zwar diejenigen die von der Konzentration einer jeden der Katalysator-Komponenten abhängen, die Einführung von Äthylgruppen [aus dem $Al(C_2H_5)_3$ stammend] in das Polymere zur Folge hat.

Die Reaktionsordnungen der Geschwindigkeiten der Abbruchsprozesse der Polymerenkette bezüglich der eine Rolle spielenden Variablen wurden bestimmt.

Der Vergleich zwischen den in dieser Mitteilung gebrachten Ergebnissen und denjenigen, die durch das Studium der Variation der Molekulargewichte in Funktion der verschiedenen Variablen der Polymerisation (in früheren Mitteilungen wiedergegeben) erhalten worden waren, hat die in früheren Arbeiten gemachten Hypothesen über die Abbruchsprozesse der Polymerenkette bestätigt.