

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Fondazione Donegani

Estratto dal Fascicolo "Cinetica chimica"

(II° Corso Estivo di Chimica - Varenna 7-22 agosto 1957)

G. NATTA, I. PASQUON (*)

CINETICA DELLE POLIMERIZZAZIONI ANIONICHE
STEREOSPECIFICHE

In una precedente lezione si era riferito sui processi di polimerizzazione anionica delle alfa-olefine. Essi sono determinati da catalizzatori organometallici o da idruri o da metalli capaci, nelle condizioni di esperienza, di formare complessi organometallici. I catalizzatori più attivi provengono da complessi che contengono almeno due metalli diversi, l'uno essendo generalmente un metallo di transizione. Tratteremo ora la cinetica delle polimerizzazioni anioniche coordinate con l'impiego di catalizzatori molto stereospecifici.

I. - SISTEMI CATALITICI STEREOSPECIFICI NELLA POLIMERIZZAZIONE DELLE
ALFA-OLEFINE.

Tra i numerosi sistemi catalitici di questo tipo, si possono osservare notevoli differenze nella stereospecificità. Alcuni hanno una elevata stereospecificità, altri non ne hanno affatto, e altri ancora forniscono miscele di prodotti aventi composizione stereoisomerica diversa.

Da un punto di vista cinetico questi sistemi si possono racchiudere in due gruppi.

a) *Sistemi instabili.* - Sono preparati in un solvente idrocarburico partendo da un alogenuro (o un ossialogenuro) a valenza elevata di un metallo di transizione e da un composto metallo-organico di un metallo appartenente ad uno dei tre primi gruppi del sistema periodico. Di tutti i sistemi esaminati sono risultati attivi nella polimerizzazione delle alfa-olefine solo quelli che danno luogo ad un precipitato.

Questo precipitato non è generalmente ben definito chimicamente [1] e contiene composti del metallo di transizione a valenza variabile a seconda del rapporto metallo alchile/composto del metallo di transizione (ad esempio da 3 a 1 con rapporti Al/Ti che vanno da circa 1,5 a 15 in moli nel caso del sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, TiCl_4). Questi sistemi sono stati definiti instabili perché la velo-

(*) Istituto di Chimica industriale - Politecnico di Milano.

cià di polimerizzazione che si ottiene con essi, anche operando a concentrazione costante di olefina, presenta in funzione del tempo l'andamento rappresentato in fig. 1.

Il valore della velocità iniziale dipende inoltre dalla durata e dalla temperatura per cui il composto metallorganico ed il composto del metallo di transizione sono rimasti a contatto in assenza di olefina.

La velocità di polimerizzazione presentata da questi sistemi è inoltre funzione del rapporto: composto metallorganico/composto del metallo di transizione [I].

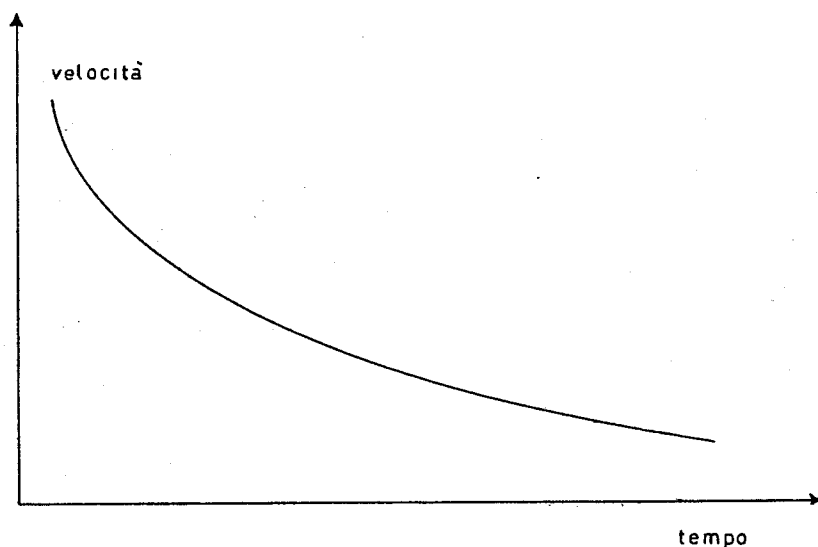


Fig. 1. — Esempio di curva cinetica (velocità di polimerizzazione del propilene, a pressione e temperatura costanti, in funzione del tempo) ottenuta con un sistema catalitico instabile (es. TiCl_4 e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$).

Diremo infine che la stereospecificità di questi sistemi è sempre piuttosto bassa.

Da quanto precede si comprende come l'interpretazione del comportamento cinetico di questi sistemi possa presentare notevoli difficoltà.

b) *Sistemi stabili.* — Sono preparati partendo da una soluzione idrocarburica di un composto metallorganico di un metallo appartenente ad uno dei tre primi gruppi del sistema periodico e da un alogenuro solido cristallino, a valenza inferiore alla massima, di un metallo di transizione. La velocità di polimerizzazione che si ottiene con questi sistemi, operando a concentrazione costante di olefina, presenta in funzione del tempo o l'andamento riportato in fig. 2 o quello riportato in fig. 3.

Dopo un periodo iniziale più o meno lungo la velocità si mantiene praticamente costante nel tempo.

La stereospecificità di questi sistemi è generalmente superiore a quella dei sistemi instabili.

Nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano sono stati studiati diversi sistemi catalitici stabili ed instabili, con olefine diverse, ma poiché è evidente il maggiore interesse dei sistemi stabili parleremo prevalentemente di questi ultimi ed in particolare del sistema TiCl_3 (modifica-

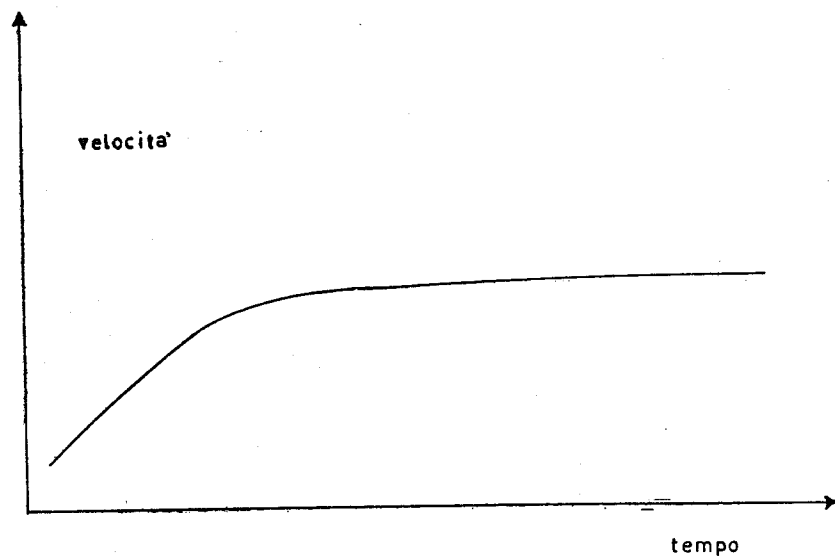


Fig. 2. - Esempio di curva cinetica (velocità di polimerizzazione del propilene, a pressione e temperatura costanti, in funzione del tempo) ottenuta con il sistema catalitico: TiCl_3 (modificazione violetta - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$).

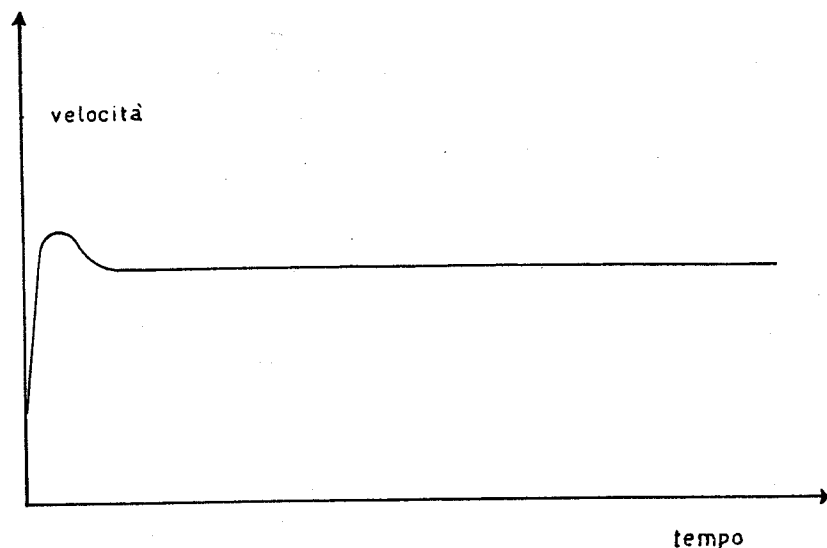


Fig. 3. - Esempio di curva cinetica (velocità di polimerizzazione del propilene, a pressione e temperatura costanti, in funzione del tempo) ottenuta con un sistema catalitico stabile (es. TiCl_3 - modificazione violetta - macinato e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$).

zione violetta) + $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in *n*-eptano che ne è un esempio caratteristico. Questo sistema dà luogo ad un polimero del propilene contenente una frazione prevalentemente isotattica che rappresenta, nella maggior parte dei casi, il 90 % del polimero totale.

II. — POLIMERIZZAZIONE DEL PROPILENE A POLIMERO ISOTATTICO IN PRESENZA DI $TiCl_3$ CRISTALLINO — MODIFICAZIONE VIOLETTA — E ALLUMINIO TRIETILE IN SOLUZIONE EPTANICA [2] [3] [4].

Per facilitare l'interpretazione dei dati cinetici e le trattazioni analitiche è conveniente operare a temperatura costante ed a concentrazione (o pressione) di olefina costante per tutta la durata della reazione. Queste condizioni si possono facilmente ottenere operando con una apparecchiatura simile a quella rappresentata in fig. 4.

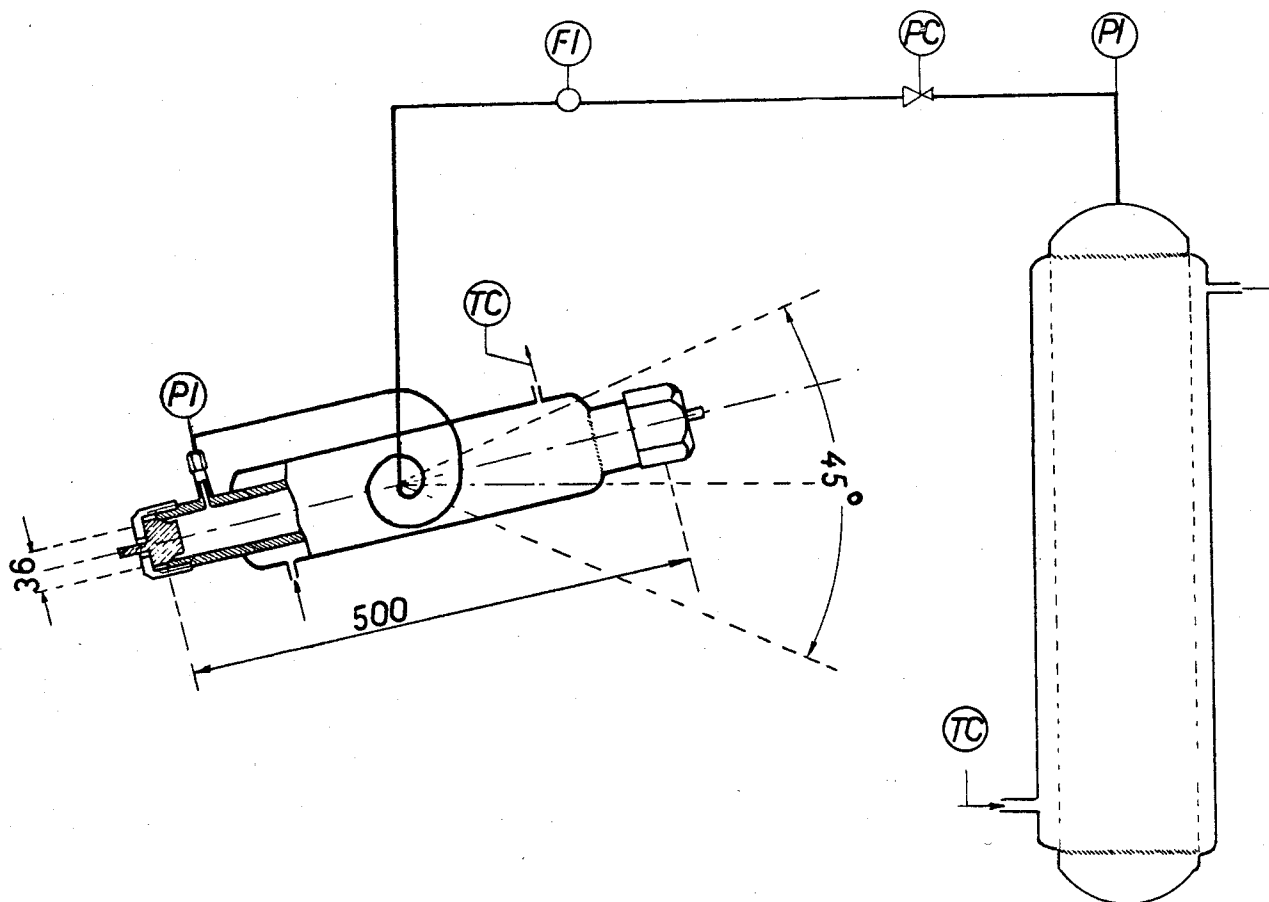


Fig. 4. — Schema di apparecchiatura impiegata per effettuare misure cinetiche a temperatura e pressione costanti nella polimerizzazione con sistemi catalitici eterogenei di un monomero gassoso.

PI = indicatore di pressione
 TC = regolatore di temperatura
 PC = regolatore di pressione
 FI = indicatore di flusso.
 — (n° di oscillazioni: 45 al minuto)

A) Risultati cinetici ottenuti.

I. — Velocità di polimerizzazione in condizioni di regime.

Si è osservato che il processo di polimerizzazione è caratterizzato da due periodi distinti nel tempo: il primo, che chiameremo periodo di assesta-

mento, durante il quale la velocità di reazione aumenta ed il secondo, durante il quale il catalizzatore risulta stabile e mantiene la sua attività costante nel tempo (fig. 5). Questo risultato ci permette di chiarire la natura catalitica eterogenea rispetto al $TiCl_3$ (nel senso più stretto della parola) del processo di polimerizzazione. Mentre nei processi di polimerizzazione più conosciuti (processi a radicali liberi) l'iniziatore non è un vero catalizzatore, poichè si decompone durante la reazione in frammenti che restano legati al polimero finale, nel caso invece delle catalisi stereospecifiche da noi studiate le molecole di polimero, al termine del loro accrescimento, si staccano dai centri attivi sulla superficie solida del catalizzatore, che mantengono la loro attività iniziale.

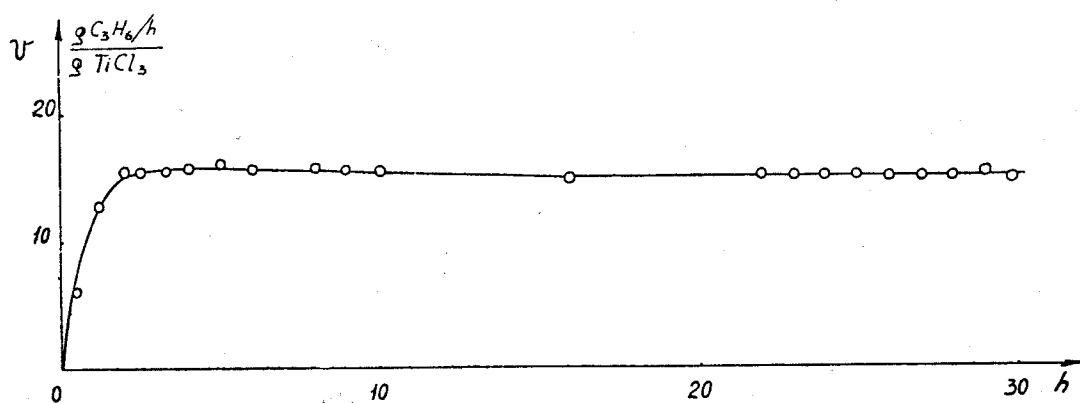


Fig. 5. - Curva cinetica di polimerizzazione del propilene a pressione e temperatura costanti.

$TiCl_3$: 0,80 g/l
 $Al(C_2H_5)_3$: $4,45 \times 10^{-2}$ mol/l
 $t = 70^\circ C$
 $p_{C_3H_6} = 1450$ mm Hg
 Prova condotta in 250 cm³ di *n*-eptano

Si può pertanto ritenere che ciascun centro attivo iniziatore di catena polimerica, mantenga inalterata la sua capacità di generare macromolecole, indipendentemente dalla presenza dell'olefina e dal numero di molecole di polimero prodotte.

Le nostre prove cinetiche hanno inoltre dato luogo ai seguenti risultati:

La velocità di reazione in condizioni di regime è:

- 1° proporzionale alla quantità di $TiCl_3$ introdotta nel sistema reagente (fig. 6);
- 2° proporzionale alla pressione parziale dell'olefina (fig. 7);
- 3° indipendente, nel campo indagato, dalla concentrazione dell'alluminio trietile e dai rapporti Al/Ti e Al/olefina (fig. 8);
- 4° indipendente dall'ordine con il quale i componenti del sistema catalitico e l'olefina vengono portati a contatto.

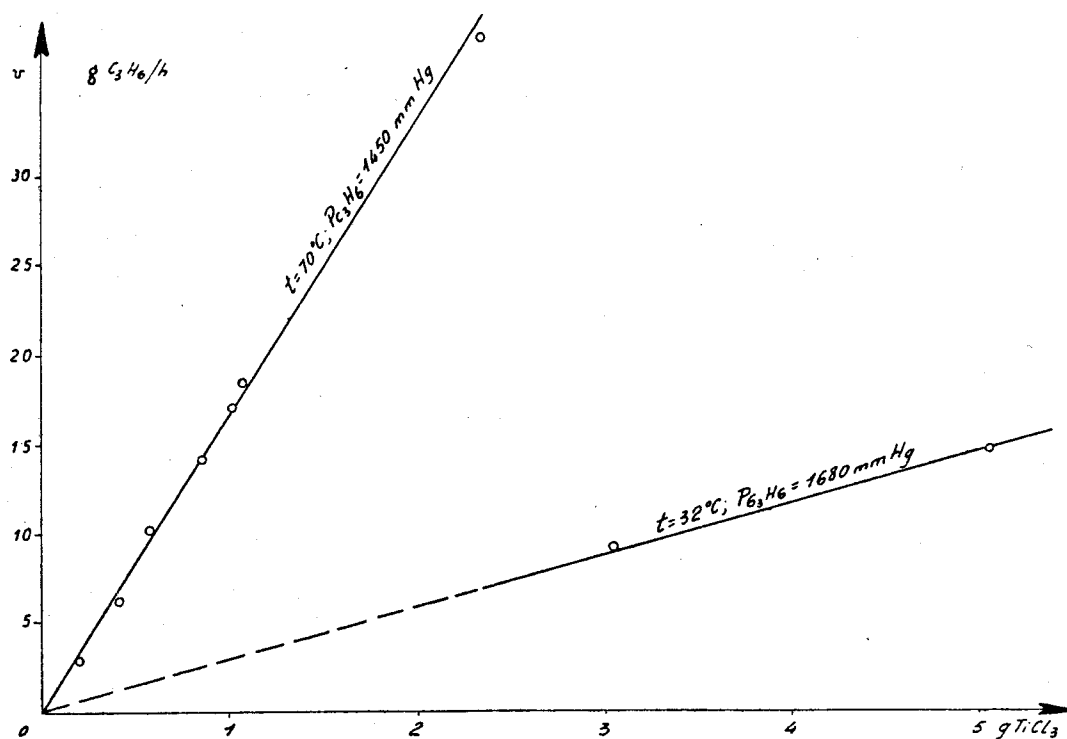


Fig. 6. - Velocità di reazione in condizioni di regime nella polimerizzazione del propilene in funzione della quantità di TiCl₃.

Al(C₂H₅)₃ = $1,50 \pm 20 \times 10^{-2}$ mol/l di *n*-eptano
 Prove condotte in 250 cm³ di *n*-eptano.

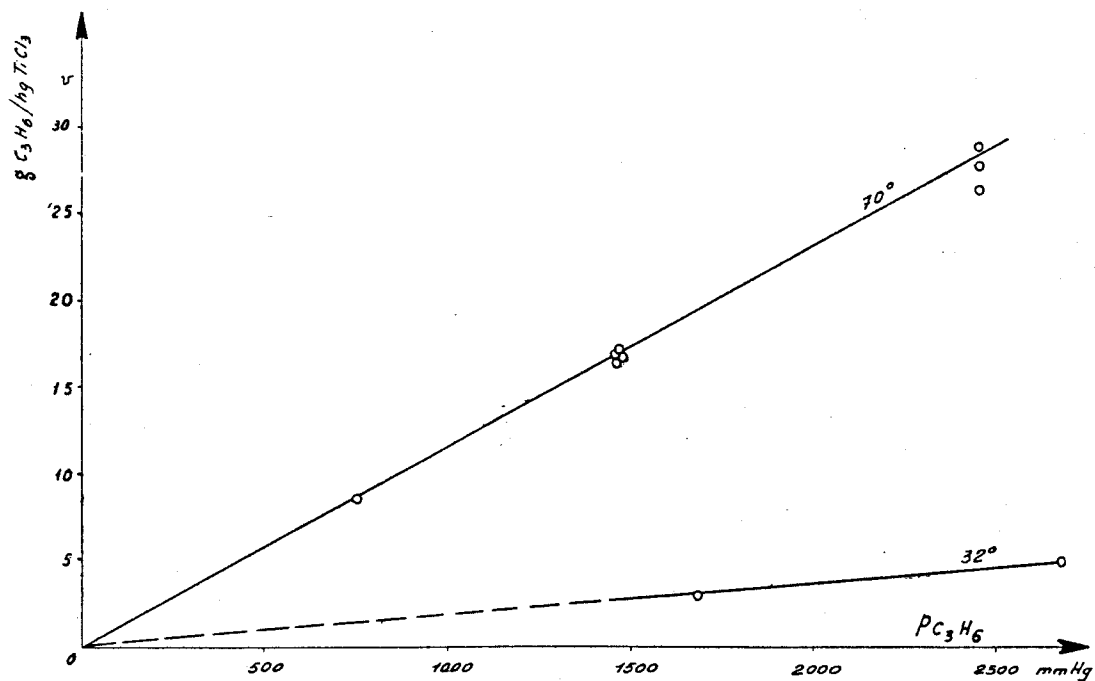


Fig. 7. - Velocità di reazione in condizioni di regime nella polimerizzazione del propilene in funzione della pressione parziale dell'olefina.

Prove condotte in 250 cm³ di *n*-eptano con diverse quantità di TiCl₃ (variabili da 0,8 a 20 g/l) e di Al(C₂H₅)₃ (variabili da $1,50 \times 10^{-2}$ a 20×10^{-2} moli/l).

L'energia di attivazione del processo complessivo è risultata essere uguale a 14.000 cal/mole a concentrazione costante di olefina (fig. 9) (fig. 10).

Questi primi risultati cinetici non sono sufficienti ad interpretare dettagliatamente il meccanismo della polimerizzazione.

Abbiamo pertanto cercato di chiarire la natura del periodo di assestamento, che in alcuni casi consente di precisare la cinetica dello stadio di attivazione.

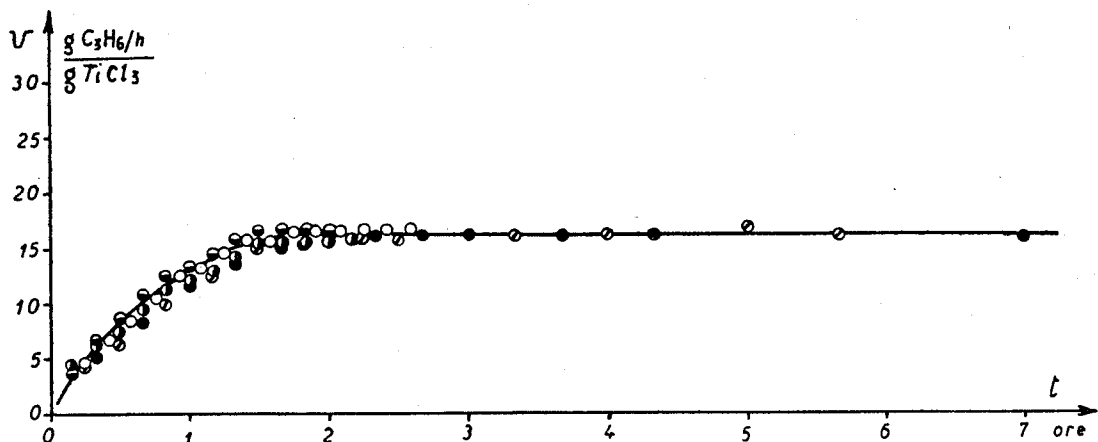


Fig. 8. - Curva cinetica ottenuta nella polimerizzazione del propilene operando con diverse concentrazioni dei reagenti.

| | TiCl ₃ g/l | Al(C ₂ H ₅) ₃ mol/l | Al/Ti mol | Al(C ₂ H ₅) ₃ C ₃ H ₆ |
|---|--------------------------|--|--------------|--|
| ○ | 3,80 | $2,95 \times 10^{-2}$ | 1,18 | 0,048 |
| ● | 4,36 | $8,65 \times 10^{-2}$ | 3,10 | 0,143 |
| ⊙ | 3,80 | $11,80 \times 10^{-2}$ | 4,80 | 0,190 |
| ● | 1,64 | $5,90 \times 10^{-2}$ | 5,50 | 0,095 |
| ▲ | 3,60 | $5,90 \times 10^{-2}$ | 2,50 | 0,185 |
| × | 3,60 | $5,90 \times 10^{-2}$ | 2,50 | 0,056 |
| ⊖ | 0,80 | $4,45 \times 10^{-2}$ | 8,50 | 0,072 |

Prove condotte a 70°C e 1450 mm Hg di pressione parziale di propilene, in 250 cm³ di *n*-eptano.

2. - Periodo di assestamento.

Come indice della durata del periodo di assestamento si è assunto il tempo ($t_{3/4}$) che la velocità impiega per raggiungere i 3/4 del suo valore di regime. Si sono ottenuti i risultati seguenti:

La durata del periodo di assestamento è:

1° funzione lineare, per una data temperatura, dell'inverso della pressione parziale della olefina (fig. 11);

2° indipendente, nel campo indagato, dalla concentrazione dell'alluminio trietile, dalla quantità di TiCl₃ e dai rapporti Al/Ti ed Al/olefina (fig. 8);

3° funzione lineare dell'inverso della velocità di regime riferita alla unità di peso di TiCl₃, misurata a temperature e pressioni diverse (fig. 12).

Il periodo di assestamento non riappare se, dopo aver portato la reazione in condizioni di regime, la si interrompe per raffreddamento o per allontanamento del monomero e la si riavvia successivamente per riscaldamento o per immissione di monomero.

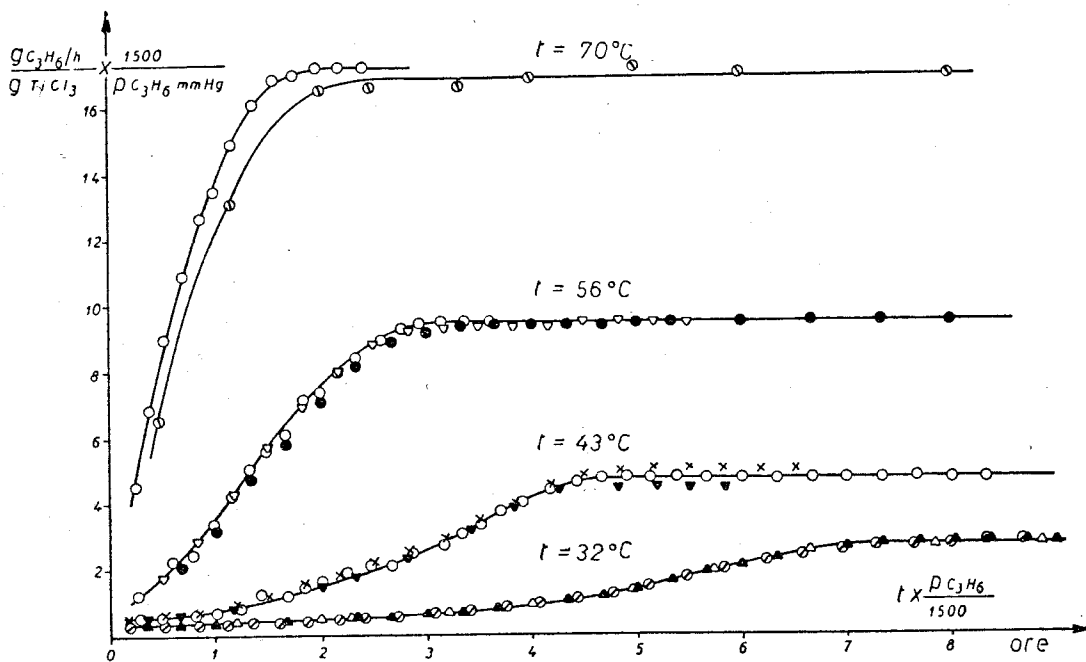


Fig. 9. - Curve cinetiche ottenute nella polimerizzazione del propilene a diverse temperature, ridotte alla pressione di 1500 mm Hg (vedi figg. 7 e 11).

| | TiCl ₃ g/l | [Al(C ₂ H ₅) ₃] mol/l | Al/Ti mol | t °C | $\bar{P}_{C_3H_6}$ mm Hg |
|---|--------------------------|---|--------------|---------|-----------------------------|
| ⊙ | 0,80 | $4,45 \times 10^{-2}$ | 8,50 | 70 | 1450 |
| ○ | 3,80 | $2,95 \times 10^{-2}$ | 1,18 | 70 | 1450 |
| ● | 1,60 | $5,90 \times 10^{-2}$ | 5,60 | 56 | 1570 |
| ○ | 3,80 | $2,95 \times 10^{-2}$ | 1,18 | 56 | 1570 |
| ▽ | 7,60 | $7,36 \times 10^{-2}$ | 1,50 | 56 | 1570 |
| ○ | 3,80 | $2,95 \times 10^{-2}$ | 1,18 | 43 | 1640 |
| × | 7,60 | $17,70 \times 10^{-2}$ | 3,60 | 43 | 1640 |
| ▼ | 10,80 | $7,36 \times 10^{-2}$ | 1,05 | 43 | 1640 |
| ○ | 12,10 | $7,36 \times 10^{-2}$ | 0,94 | 32 | 1680 |
| ▲ | 12,16 | $17,70 \times 10^{-2}$ | 2,20 | 32 | 1680 |
| △ | 20,20 | $7,36 \times 10^{-2}$ | 0,52 | 32 | 1680 |

Prove condotte in 250 cm³ di n-eptano.

L'interpretazione di questi risultati dimostra che ci si trova di fronte ad un fenomeno alquanto singolare nella catalisi eterogenea. Non è stato possibile infatti trovare alcun plausibile meccanismo di natura chimica in accordo con i risultati ottenuti. Questo periodo di assestamento non può nemmeno essere attribuito ad impurezze, data la riproducibilità delle nostre misure ed in particolare la loro indipendenza dalla concentrazione dell'Al

(C_2H_5)₃. Tenuto conto, come vedremo, dell'effetto di certi trattamenti meccanici (macinazione) effettuati sul $TiCl_3$, si è giunti alla conclusione che il periodo di assestamento è dovuto ad un aumento progressivo, fino ad un valore costante, del numero dei centri attivi del catalizzatore solido ($TiCl_3$), che prendono direttamente parte alla polimerizzazione. Si è attribuito questo aumento ad uno sgretolamento degli aggregati cristallini ed a uno sfaldamento dei cristalli di $TiCl_3$, sotto l'azione meccanica delle catene polimeriche in

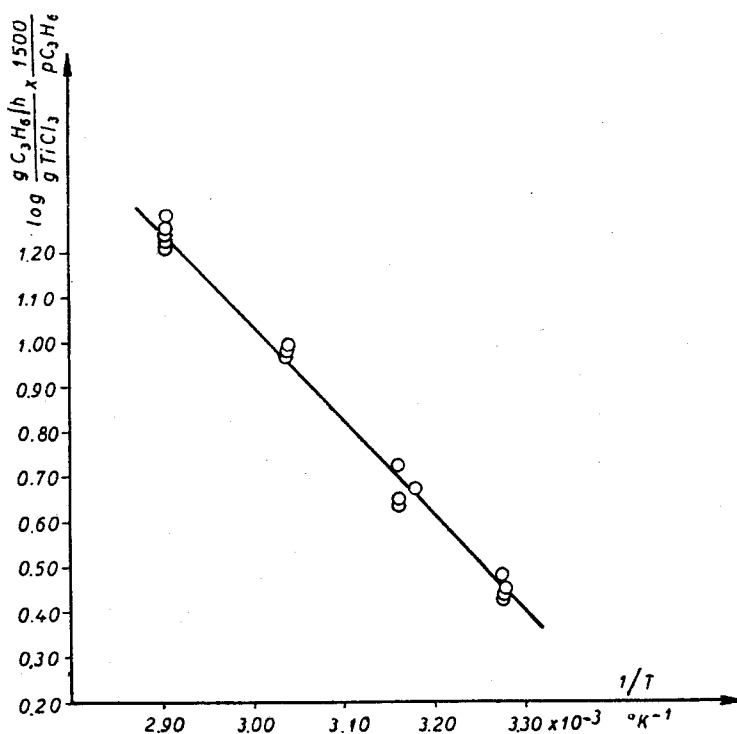


Fig. 10. - Logaritmo della velocità di reazione nella polimerizzazione del propilene, in condizioni di regime, in funzione dell'inverso della temperatura assoluta (le velocità sono ridotte ad una pressione parziale di 1500 mm Hg).

accrescimento. Tale sgretolamento darebbe contemporaneamente luogo a superfici fresche meno alterate e meno impure.

Questa ipotesi è appoggiata dai seguenti fatti sperimentali:

La dipendenza lineare della durata del periodo di assestamento dall'inverso del valore che assume la velocità di polimerizzazione in condizioni di regime (fig. 12).

L'andamento della velocità di reazione in funzione del tempo alle temperature più basse (fig. 9): (la velocità iniziale è diversa da zero e la curva presenta un flesso).

Il polimero che si forma sin dall'inizio della reazione è prevalentemente isotattico ed il suo peso molecolare è elevato.

L'esame al microscopio del TiCl_3 da noi impiegato ha mostrato che esso è costituito da un insieme di cristalli esagonali ed aggregati cristallini di dimensioni alquanto eterogenee: si osservano cristalli aventi dimensioni fino a 10μ .

La natura a strati del reticolo cristallino del TiCl_3 , (modificazione violetta) simile a quella del TiCl_2 , caratterizzata dalla successione lungo l'asse c

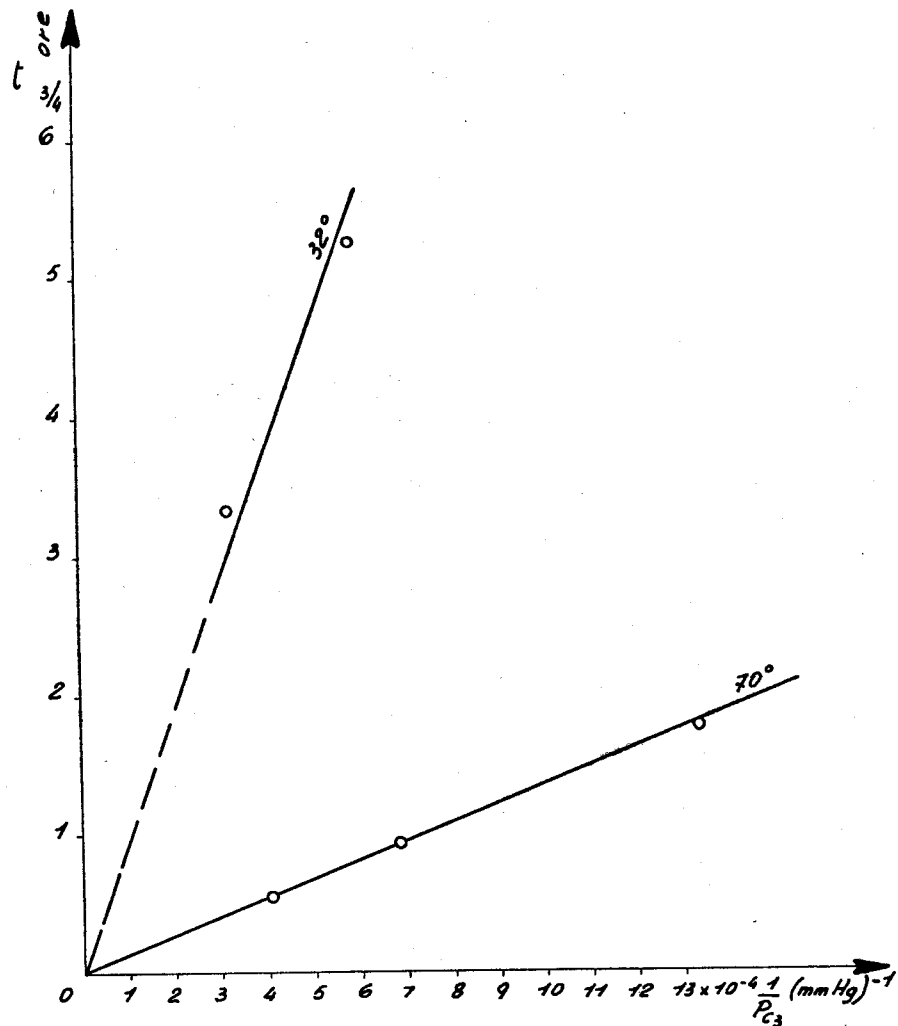


Fig. 11. — Indice $t_{3/4}$ della durata del periodo di assestamento in funzione dell'inverso della pressione parziale del propilene.

Prove condotte a 70°C , in 250 cm^3 di n -eptano.

di un piano contenente solo atomi di titanio e da due piani contenenti solo atomi di cloro, disposti nel reticolo secondo un impacchettamento esagonale compatto, giustifica una tale sfaldabilità.

Per confermare questa ipotesi abbiamo effettuato prove di polimerizzazione con catalizzatori solidi (TiCl_3 cristallino) sottoposti prima del loro impiego a prolungata macinazione. Con catalizzatori così trattati infatti, il periodo di assestamento, che prima poteva avere una durata anche di 7-8 ore, risulta fortemente ridotto e modificato nei suoi effetti catalitici (fig. 13).

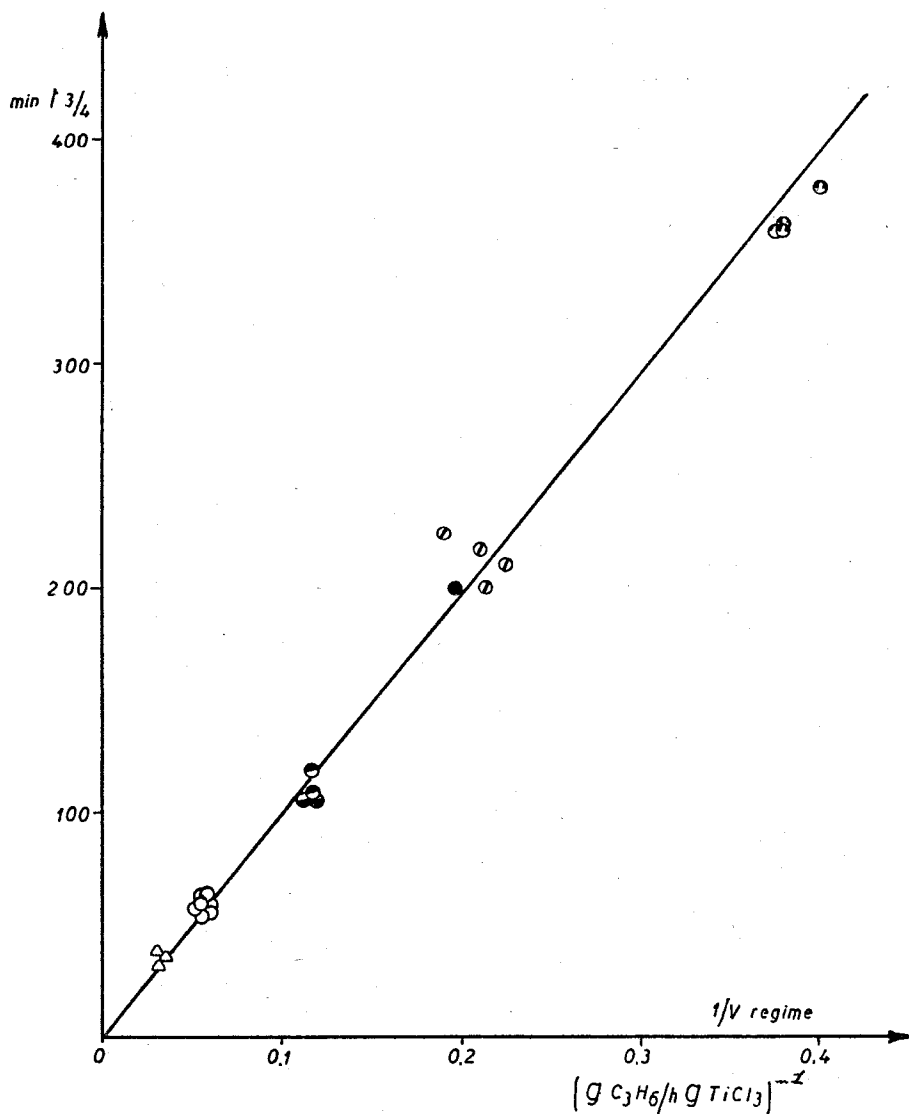


Fig. 12. — Indice $t_{3/4}$ della durata del periodo di assestamento in funzione dell'inverso della velocità di regime riferita all'unità di peso di $TiCl_3$.

| | ● | ○ | ● | ● | ● | ○ | △ |
|---------------------|------|------|------|------|-----|------|------|
| $t^{\circ}C$: | 32 | 43 | 32 | 56 | 70 | 70 | 70 |
| $p_{C_3H_6}$ mm Hg: | 1680 | 1640 | 2680 | 1570 | 750 | 1450 | 1450 |

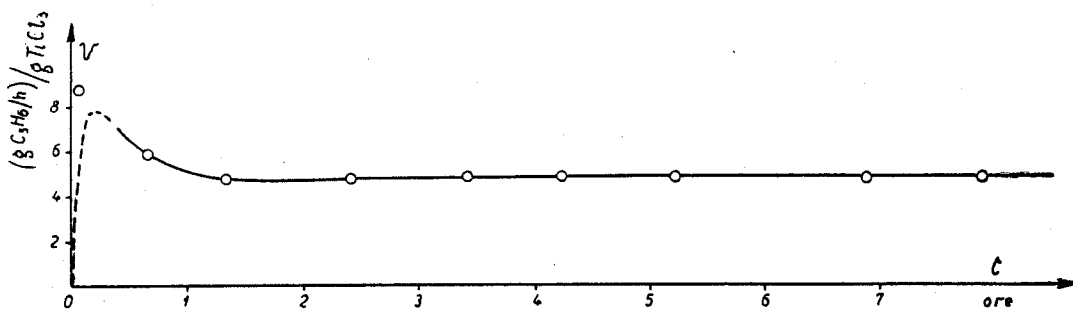


Fig. 13. — Curva cinetica ottenuta nella polimerizzazione del propilene con l'impiego di $TiCl_3$ macinato:

$TiCl_3$: 1,08 g/l
 $Al(C_2H_5)_3$: 2,06 mol/l
 $t = 31^{\circ}C$: $p_{C_3H_6} = 1450$ mm Hg

È interessante osservare che operando in particolare alle temperature più alte da noi esaminate (70°C), i due tipi di TiCl_3 (non macinato e macinato) hanno dato luogo a velocità di reazione in condizioni di regime non molto diverse tra loro. L'effetto che si esplica attraverso la macinazione sulla estensione della superficie attiva del TiCl_3 , deve essere molto simile a quello che si ha sotto l'azione meccanica delle catene in accrescimento. Si può ammettere che nei due casi le dimensioni finali del TiCl_3 raggiungano approssimativamente uno stesso valore limite. D'altra parte è molto probabile che particelle di TiCl_3 troppo piccole e molto attive ottenute durante la macinazione siano instabili, e non conservino indeterminatamente la loro attività. Infatti, all'inizio della reazione, con l'impiego del TiCl_3 macinato, si osserva in molti casi un massimo di velocità che scompare se si sottopone il TiCl_3 ad altri trattamenti fisici (per esempio essiccamento del TiCl_3 , dopo macinazione in presenza di *n*-eptano) suscettibili di influire sulla attività catalitica delle particelle estremamente fini.

Il TiCl_3 macinato risulta, all'esame al microscopio, di dimensioni più piccole e più omogenee del TiCl_3 non macinato, le dimensioni dei cristalli essendo contenute entro $2\ \mu$. La stereospecificità del sistema catalitico non è praticamente alterata da questi trattamenti fisici.

B) *Conclusioni sullo studio della cinetica globale del processo di polimerizzazione del propilene in presenza di TiCl_3 e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in *n*-eptano.*

La natura del periodo di assestamento non consente di chiarire ulteriormente il meccanismo di polimerizzazione. Si può tuttavia concludere che la velocità di propagazione delle catene in accrescimento è troppo rapida per essere determinata direttamente.

I risultati ottenuti non consentono di individuare con certezza nessun processo di terminazione delle catene e di conseguenza neppure il metodo delle condizioni stazionarie, supposto applicabile al nostro caso, può darci qualche aiuto. Soltanto lo studio dell'andamento dei pesi molecolari in funzione delle diverse variabili ci consentirà di individuare eventuali processi di terminazione e di trasferimento di catena.

Vedremo inoltre come si possa, con l'impiego di alluminio alchili segnati, giungere ad una conoscenza più intima di alcuni stadi del processo di polimerizzazione.

C) *Studio dei processi di rottura delle catene nella polimerizzazione stereospecifica del propilene.*

Questo studio è stato effettuato impiegando del TiCl_3 macinato e ripetutamente lavato con *n*-eptano anidro. Solo in questo modo si sono ottenuti risultati sufficientemente riproducibili ed attendibili, per quanto riguarda in particolare i pesi molecolari dei polimeri prodotti. Infatti il TiCl_3 cristallino non macinato, anche se ripetutamente lavato con *n*-eptano anidro,

dava spesso luogo, durante il periodo di assestamento, a lievi aumenti del peso molecolare e del % di polimero amorfo.

a) Risultati ottenuti.

I dati cinetici globali (velocità di reazione in funzione del tempo) relativi al TiCl_3 macinato hanno confermato quanto visto per il TiCl_3 non macinato [2] [3] [4].

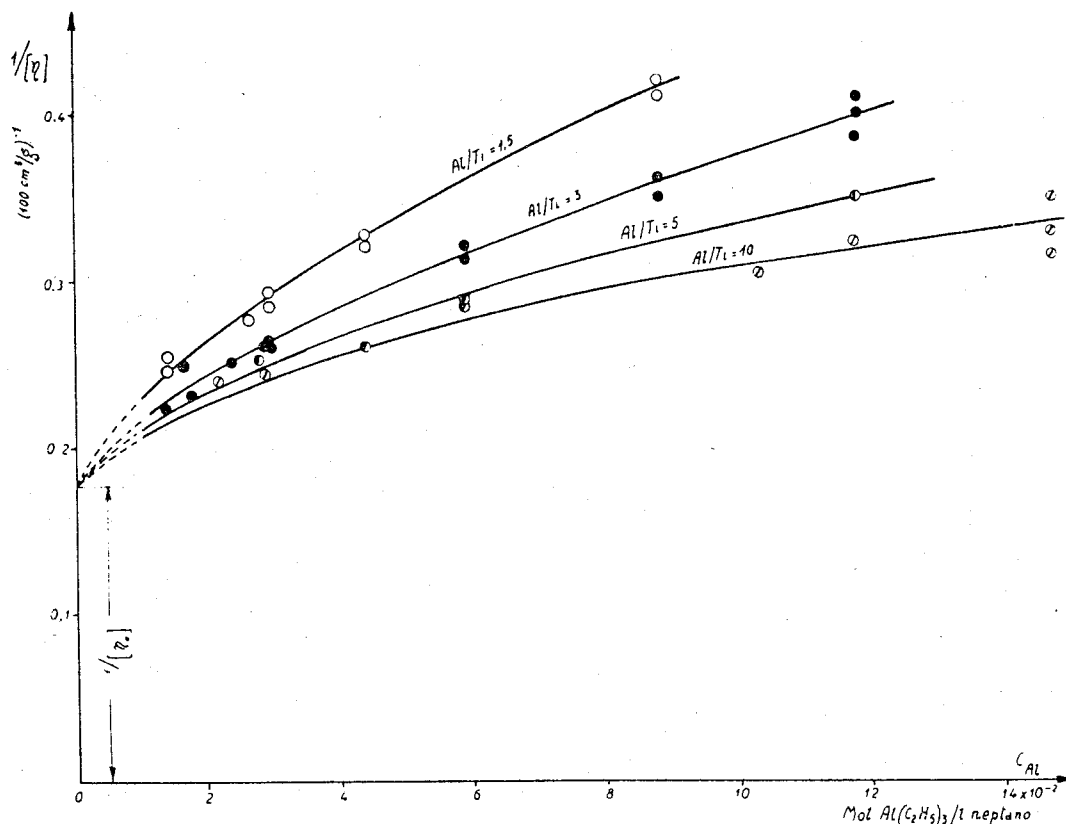


Fig. 14. - Inverso della viscosità intrinseca del polimero prevalentemente isotattico ottenuto nella polimerizzazione del propilene, con alcuni rapporti $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_3$, in funzione della concentrazione dell'alluminio trietile.

Prove condotte a 950 mmHg di pressione parziale di propilene e a 70°C , in 250 cm^3 di *n*-eptano (il valore di $1/[\eta]_0$ è in accordo con i valori riportati in figg. 15 e 16).

In quanto segue ci limiteremo a riportare in dettaglio i risultati ottenuti nello studio dei pesi molecolari della frazione prevalentemente isotattica del polimero, che rappresenta circa $85 \div 90\%$ del polimero totale ottenuto.

Preciseremo inoltre che, data la mancanza di dati sperimentali che mettano esattamente in relazione la viscosità intrinseca $[\eta]$ ed il peso molecolare (P.M.), del polipropilene isotattico, abbiamo riportato in diagramma $1/[\eta]$ anzichè $1/\overline{\text{P.M.}}$.

Si sono ottenuti i seguenti risultati:

1° Nelle condizioni sperimentate il peso molecolare e la composizione stereoisomerica del polimero ottenuto sono indipendenti dalla durata della reazione anche per durate che vanno da dieci minuti a decine di ore.

2° Il peso molecolare è influenzato dalla concentrazione dell' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (fig. 14) e, precisamente: l'inverso della viscosità intrinseca è (funzione lineare della radice quadrata della concentrazione dell' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (fig. 15).

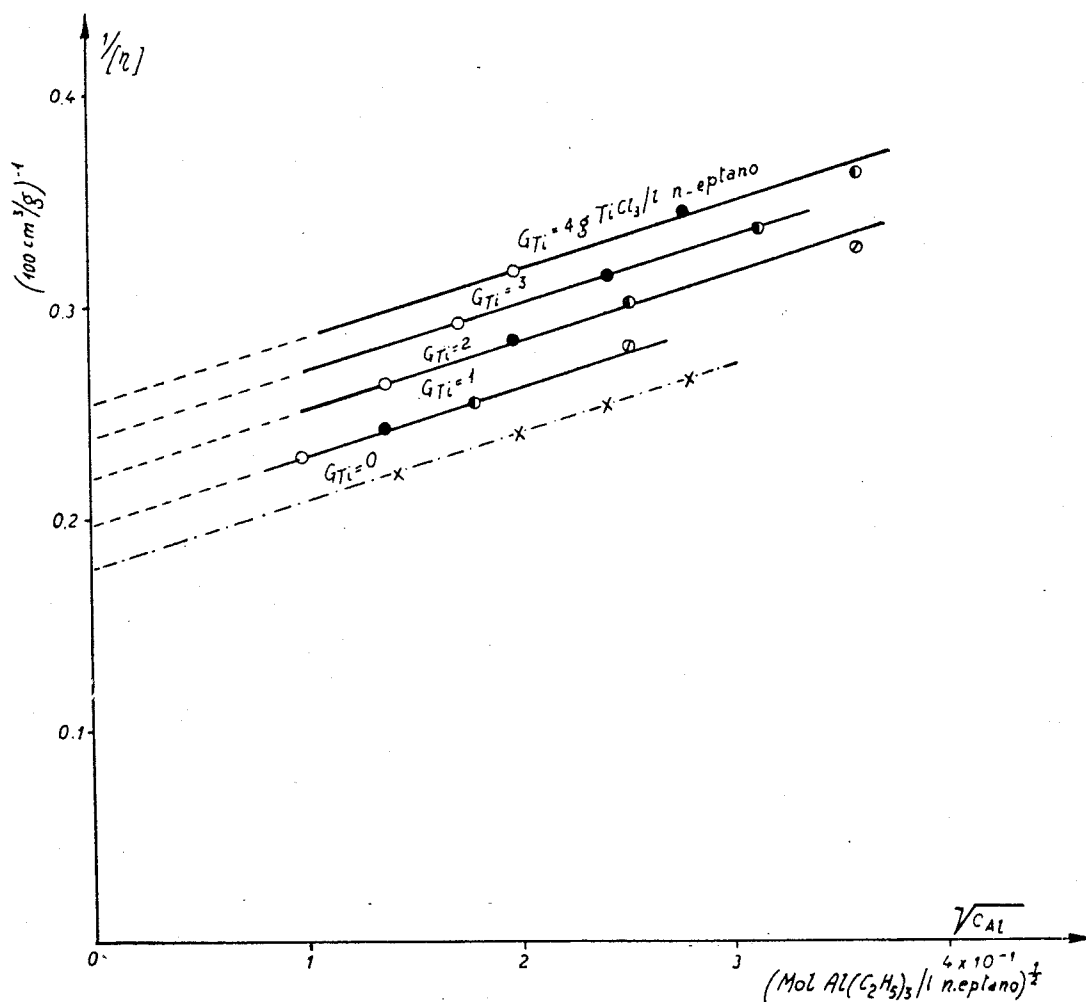


Fig. 15. — Inverso della viscosità intrinseca del polimero prevalentemente isotattico ottenuto nella polimerizzazione del propilene per alcune quantità di TiCl_3 (G_{Ti}) per l di *n*-eptano, in funzione della radice quadrata della concentrazione dell'alluminio trietile ($\sqrt{C_{\text{Al}}}$).

I punti: ○ ● ● ⊙ sono dedotti dalla fig. 14.

I punti × sono dedotti dalla figura 16.

3° Il peso molecolare è influenzato dalla quantità di composto di titanio introdotta nel sistema reagente (fig. 14) nel senso che il peso molecolare aumenta al diminuire della quantità di composto di titanio (fig. 16).

4° La pressione, nel campo indagato (450–1450 mm di Hg), non ha che una piccola influenza sui pesi molecolari (figg. 17 e 18).

5° La temperatura, nel campo indagato (30–70° C), ha scarsa influenza sui pesi molecolari (fig. 19).

b) Interpretazione dei risultati ottenuti.

Nel caso di polimerizzazioni nelle quali l'accrescimento è molto rapido il grado di polimerizzazione (G.P.)_{ist} del polimero prodotto in un tempo infinitesimo dt è dato dalla relazione

$$\text{G.P.}_{\text{ist}} = \frac{\text{monomero reagito nel tempo } dt}{\text{numero di macromolecole formate nel tempo } dt}$$

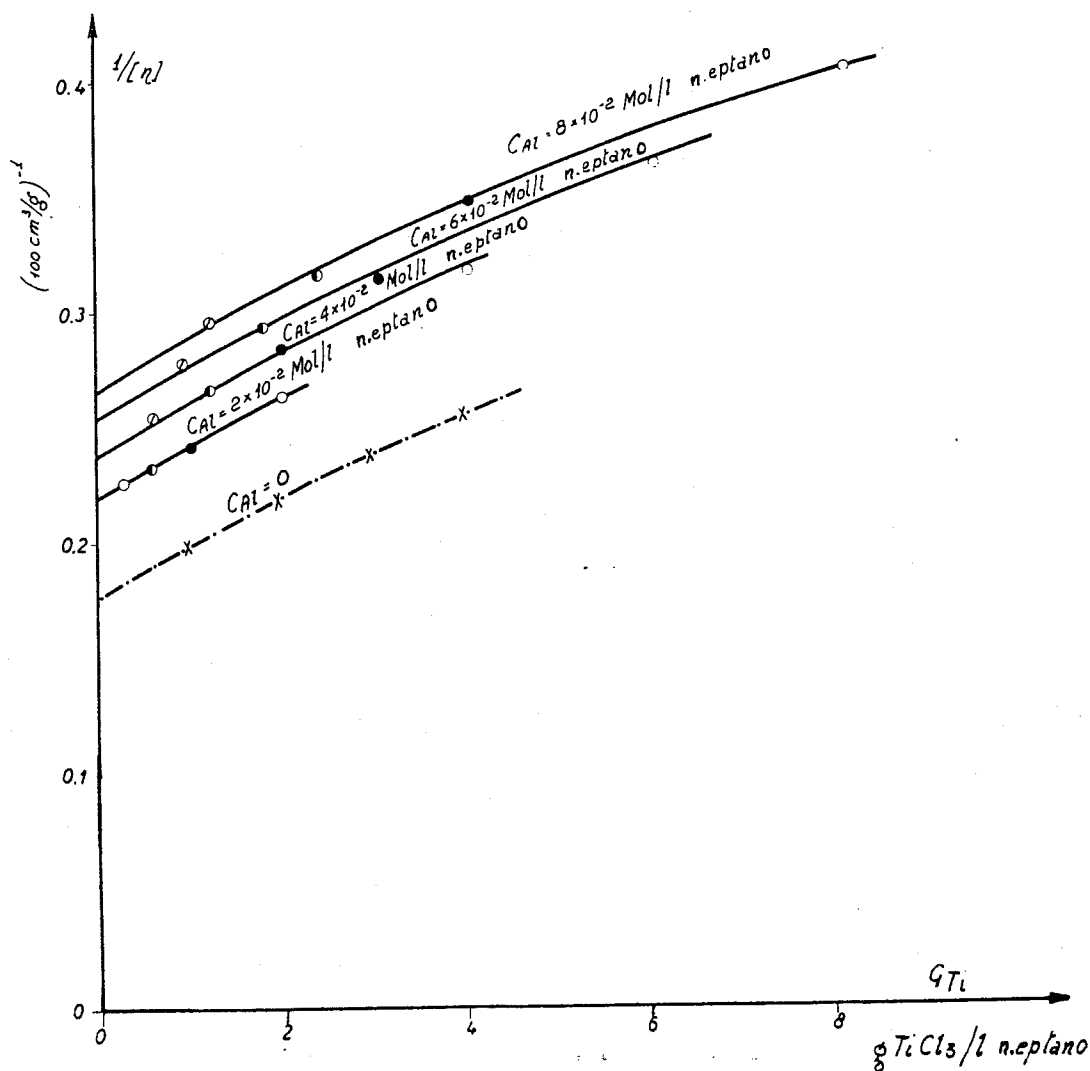


Fig. 16. - Inverso della viscosità intrinseca del polimero prevalentemente isotattico ottenuto nella polimerizzazione del propilene, per alcune concentrazioni di alluminio trietile (C_{Al}) in funzione della quantità di TiCl₃(G_{Ti}).

I punti: ○ ● ● ⊙ sono dedotti dalla figura 14.

I punti × sono dedotti dalla figura 15.

ossia:

$$(1) \quad \text{G.P.}_{\text{ist}} = \frac{v_p dt}{\sum_i v_{t_i} dt} = \frac{k_p [C^*] [M] dt}{\sum_i k_{t_i} [C^*] [X]^\alpha dt} = \frac{k_p [M]}{\sum_i k_{t_i} [X]^\alpha}$$

ove:

G.P._{ist} = grado di polimerizzazione istantaneo.

[C*] = concentrazione delle catene attive.

[X] = concentrazione di un generico agente di rottura delle catene.

Nel caso di processo di terminazione di ordine due rispetto alle catene in accrescimento $[X]^\alpha = [C^*]$. Nel caso di processo di terminazione spontanea $[X]^\alpha = 1$.

[M] = concentrazione del monomero.

α = esponente da determinarsi.

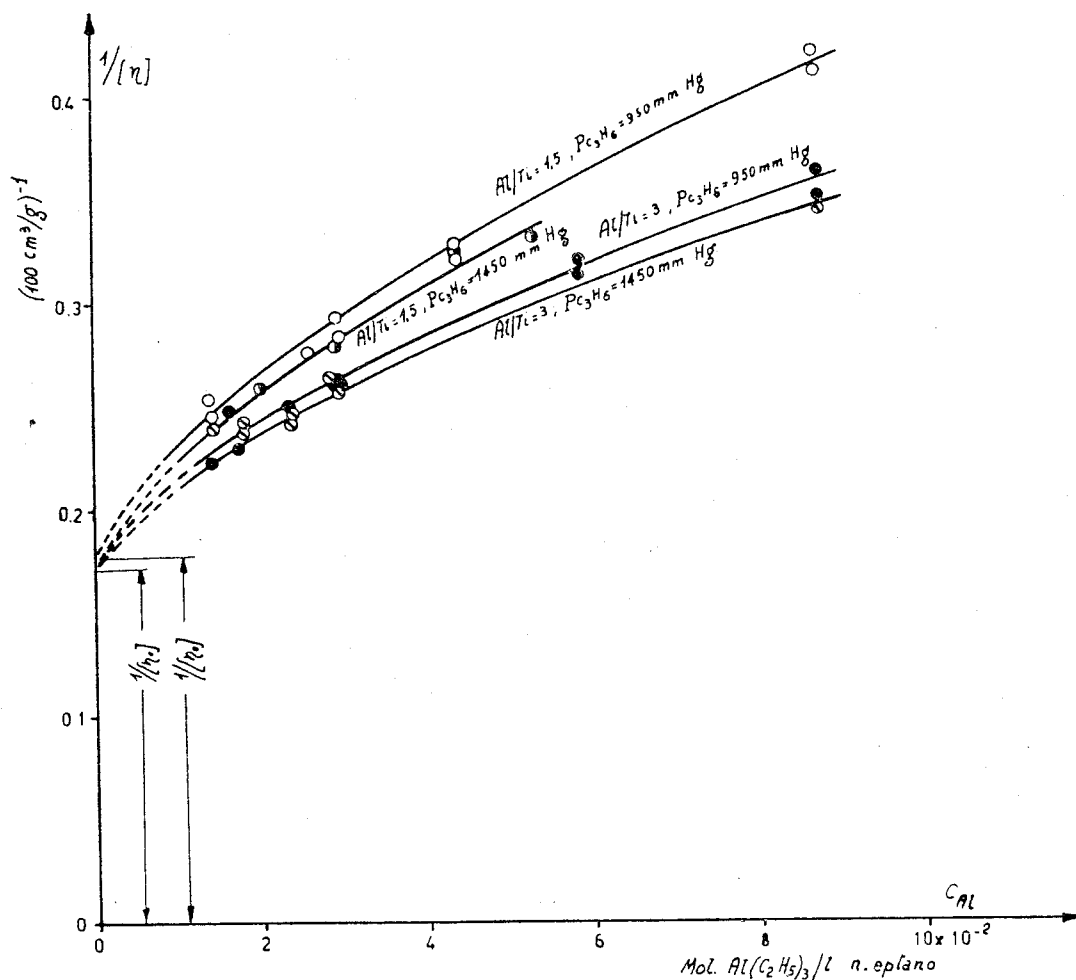


Fig. 17. - Inverso della viscosità intrinseca del polimero prevalentemente isotattico ottenuto nella polimerizzazione del propilene a due pressioni diverse ($P_{C_3H_6} = 950$ mm Hg e $P_{C_3H_6} = 1450$ mm Hg) a $70^\circ C$, in funzione della concentrazione dell'alluminio trietile.

Dall'esame della (1) si osserva che se $[X]^\alpha$ e $[M]$ sono indipendenti dal tempo, G.P._{ist} è costante, e il grado di polimerizzazione medio del polimero prodotto in un tempo finito t è a sua volta indipendente dal tempo e: G.P. = G.P._{ist}.

L'analisi dei diversi fattori che influenzano il peso molecolare si effettua con maggiore facilità esaminando il comportamento di:

$$(2) \quad \frac{1}{\text{G.P.}} = \frac{\sum_i k_{t_i} [X]^a}{k_p [M]}$$

ove $[X]^a$ compare al numeratore.

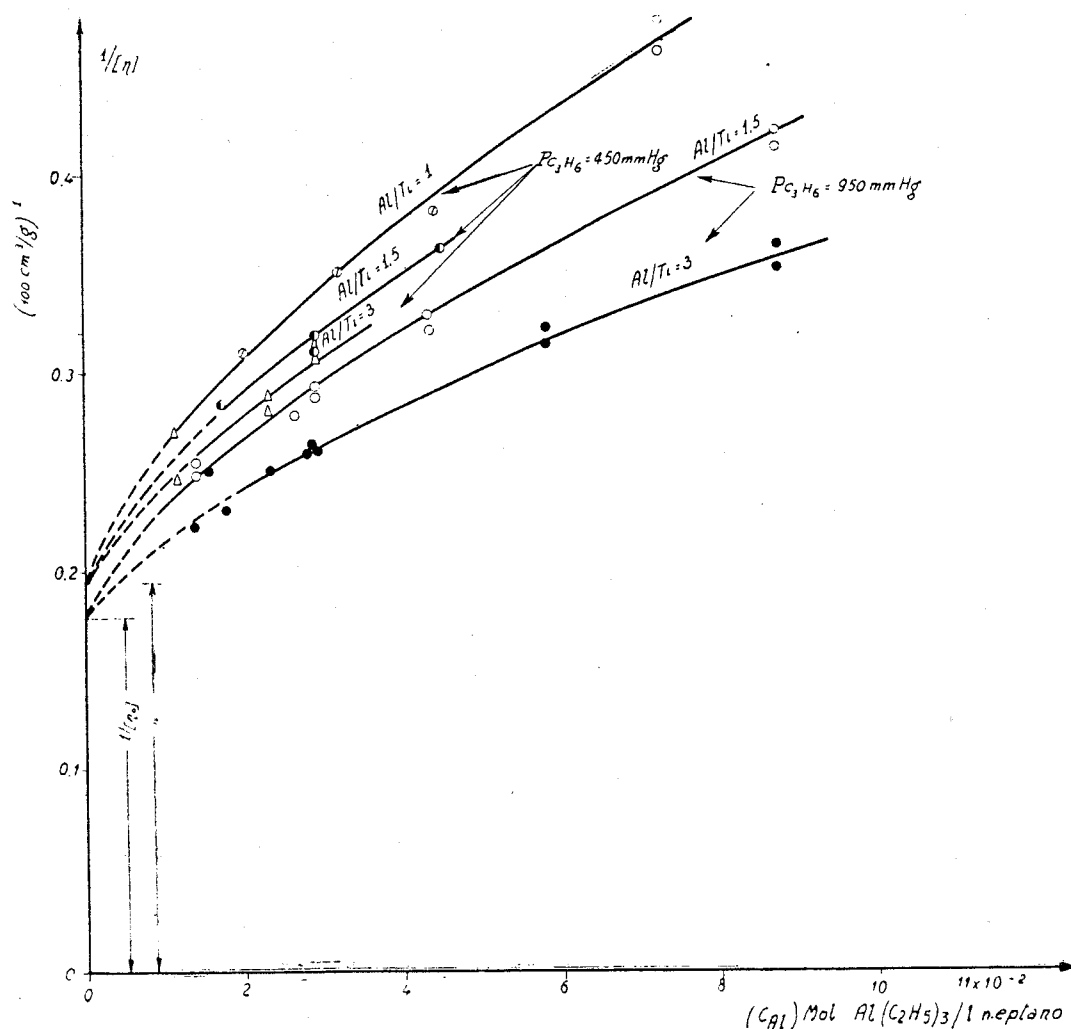


Fig. 18. — Inverso della viscosità intrinseca del polimero prevalentemente isotattico ottenuto nella polimerizzazione del propilene a due pressioni diverse ($p_{C_3H_6} = 450$ mm Hg e $p_{C_3H_6} = 950$ mm Hg), a 70° C, in funzione della concentrazione dell'alluminio alchile.

Con questa impostazione si è trascurata la concentrazione delle macromolecole in accrescimento. La (2) sarà quindi valida soltanto se il numero di macromolecole attive sarà trascurabile rispetto al numero di macromolecole totali formate. Perché questo si verifichi è necessario che la velocità dei processi di rottura delle catene sia relativamente elevata e, evidentemente, per dare luogo a polimeri a peso molecolare alto, che anche la velocità di propagazione sia proporzionalmente più elevata.

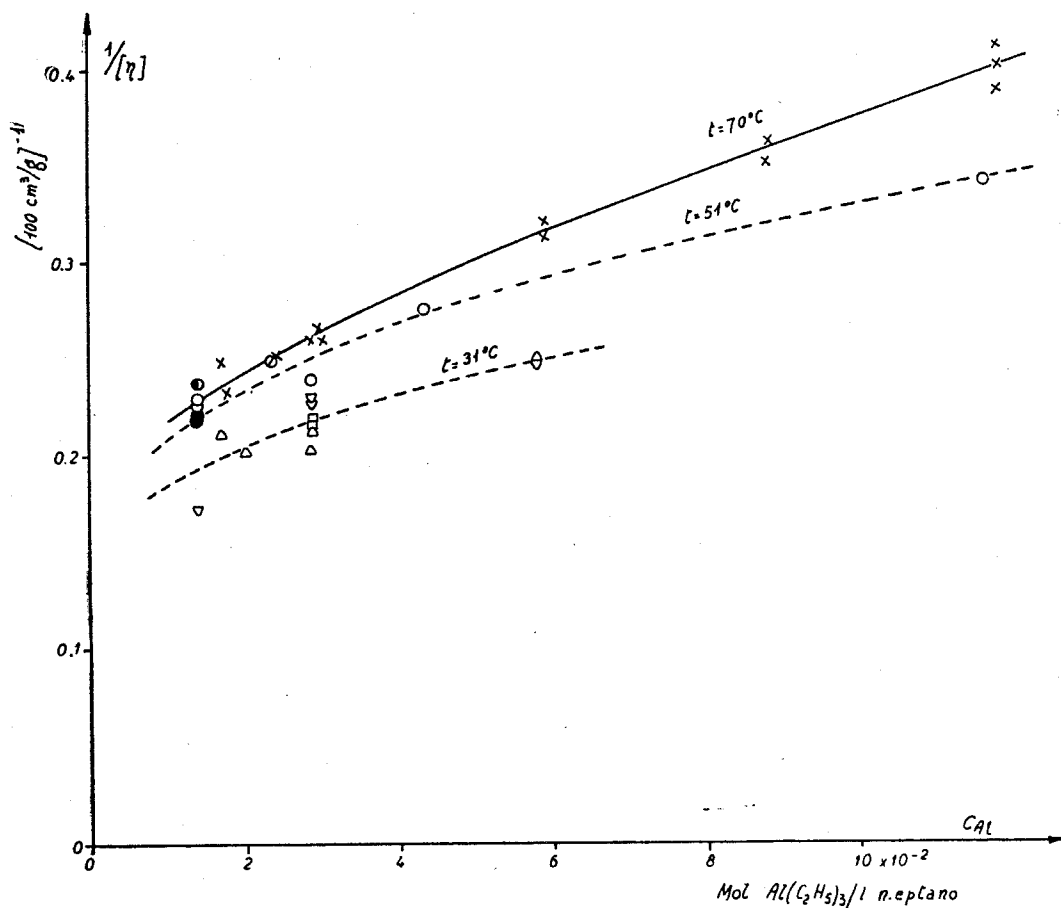


Fig. 19. - Inverso della viscosità intrinseca del polimero prevalentemente isotattico ottenuto nella polimerizzazione del propilene ad alcune temperature in funzione della concentrazione dell'alluminio trietile.

| | Al/Ti mol | t °C | [C ₃ H ₆] mol/l | p _{C₃H₆} mm Hg |
|---|--------------|---------|---|--|
| ▽ | 3 | 31 | 0,57 | 700 |
| □ | 1,5 | 31 | 1,18 | 1450 |
| △ | 3 | 31 | 1,18 | 1450 |
| ● | 2 | 51 | 0,63 | 1110 |
| ○ | 3 | 51 | 0,63 | 1110 |
| ⊙ | 6 | 51 | 0,63 | 1110 |
| ● | 7,5 | 51 | 0,63 | 1110 |
| x | 3 | 70 | 0,62 | 1450 |

Volendo tenere conto della quantità di catene attive nella determinazione del peso molecolare dovremo scrivere:

$$(3) \quad \frac{1}{G.P.} = \frac{[C^*] + \sum_i \int_0^t k_{t_i} [C^*] [X]^{\alpha} dt}{\int_0^t k_p [C^*] [M] dt}$$

ove $\overline{\text{G.P.}}$ = grado medio di polimerizzazione del polimero totale formato al tempo t .

Se la velocità di ogni singolo stadio è costante nel tempo:

$$(4) \quad \frac{1}{\text{G.P.}} = \frac{[\text{C}^*] + \sum_i k_{t_i} [\text{C}^*] [\text{X}]^\alpha t}{k_p [\text{C}^*] [\text{M}] t}.$$

Pertanto, se $[\text{C}^*]$ non è trascurabile rispetto al numero di catene di polimero formate al tempo t , il grado di polimerizzazione aumenta all'aumentare del tempo.

Nel nostro caso possiamo subito osservare che essendo il peso molecolare costante sin dall'inizio della reazione la vita media di ciascuna molecola sarà sufficientemente breve o, se si preferisce, il numero di catene attive $[\text{C}^*]$ diventa, durante la polimerizzazione, ben presto trascurabile rispetto alle catene polimeriche già formate.

Tenuta presente la relazione (4) e trascurando $[\text{C}^*]$ si può scrivere:

$$(5) \quad \frac{1}{\text{G.P.}} = \frac{\sum_i k_{t_i} [\text{C}^*] [\text{X}]^\alpha t}{k_p [\text{C}^*] [\text{M}] t}.$$

In prima approssimazione poniamo:

$$(6) \quad \frac{1}{\text{G.P.}} \cong \frac{K}{[\eta]} \cong \frac{\sum_i k_{t_i} [\text{C}^*] [\text{X}]^\alpha t}{k_p [\text{C}^*] [\text{M}] t}.$$

I dati sperimentali ottenuti si possono così rappresentare:

$$(7) \quad \frac{1}{[\eta]} = \frac{A + B [\text{M}] + D \sqrt{C_{\text{Al}}} + F [\text{M}] G_{\text{Ti}}^\alpha}{k [\text{M}]}$$

ove: A, B, D, F, k = grandezze funzioni della temperatura

$[\text{M}]$ = concentrazione del monomero

C_{Al} = concentrazione dell'alluminio alchile

G_{Ti} = quantità di titanio tricloruro introdotto nel sistema.

Infatti dalle figure 15 e 16 si deduce:

$$(8) \quad \frac{1}{[\eta]} = A'' + D' \sqrt{C_{\text{Al}}} + E' G_{\text{Ti}}^\alpha$$

oppure:

$$(9) \quad \frac{1}{[\eta]} = \frac{A' [\text{C}^*] t + D \sqrt{C_{\text{Al}}} [\text{C}^*] t + E G_{\text{Ti}}^\alpha [\text{C}^*] t}{k [\text{C}^*] [\text{M}] t}$$

ove: A', D, E, k = grandezze, funzioni della temperatura e, a priori, della pressione.

Esistono quindi:

Un processo di rottura delle catene la cui velocità è funzione lineare della radice quadrata della concentrazione dell'alluminio alchile:

$$v_{t_x} = k_{t_x} \sqrt{C_{\text{Al}}} [\text{C}^*].$$

Un processo di rottura delle catene la cui velocità è funzione della quantità di composto di titanio (TiCl_3) introdotta nel sistema reagente:

$$v_{t_2} = k_{t_2} G_{\text{Ti}}^\alpha [\text{C}^*].$$

Almeno un terzo processo di rottura indipendente dalle variabili precedenti: velocità:

$$v_{t_3} = k'_{t_3} [\text{C}^*].$$

Dato il valore relativamente elevato dell'inverso della viscosità intrinseca estrapolata per le condizioni limiti: G_{Ti} e $C_{\text{Al}} = 0$, si deve dedurre che per limitate concentrazioni di catalizzatore quest'ultimo processo di rottura è prevalente rispetto ai due precedenti. L'influenza della pressione sui pesi molecolari dimostra infine che si tratta di un processo di prim'ordine rispetto alla concentrazione del monomero. Infatti poichè la pressione ha scarsa influenza in particolare sul valore limite (per C_{Al} e $G_{\text{Ti}} = 0$) $1/[\eta]_0$ della viscosità intrinseca (fig. 17) la (9) può essere scritta:

$$(10) \quad \frac{1}{[\eta]} = \frac{A [\text{C}^*] t + B [\text{C}^*] [\text{M}] t + D \sqrt{C_{\text{Al}}} [\text{C}^*] t + E G_{\text{Ti}}^\alpha [\text{C}^*] t}{k [\text{C}^*] [\text{M}] t}$$

essendo:

$$(11) \quad \frac{1}{[\eta]_0} = \frac{A [\text{C}^*] t + B [\text{C}^*] [\text{M}] t}{k [\text{C}^*] [\text{M}] t} = \frac{A + B [\text{M}]}{k [\text{M}]}$$

Il termine A è senz'altro piccolo nell'intervallo di temperatura qui considerato ($30 \div 70^\circ \text{C}$). Sarà tanto più facilmente rilevabile quanto più la pressione (proporzionale ad M) sarà piccola. Infatti mentre tra prove condotte rispettivamente a 950 e 1450 mm di Hg non si riscontrano differenze sensibili nei valori di $1/[\eta]_0$ (fig. 17) il confronto delle prove condotte a 950 e 450 mm di Hg mette in evidenza una certa differenza tra i rispettivi valori di $1/[\eta]_0$ (fig. 18).

Per giustificare la presenza del fattore [M] nel termine $F [\text{M}] G_{\text{Ti}}^\alpha$ della relazione (7) sono sufficienti le seguenti osservazioni: consideriamo per esempio i diagrammi della fig. 17; le viscosità intrinseche sono quasi eguali per le due pressioni esaminate e non possono pertanto essere rappresentate con la relazione:

$$\frac{1}{[\eta]} = \frac{1}{[\eta]_0} + \frac{D \sqrt{C_{\text{Al}}} + E G_{\text{Ti}}^\alpha}{k [\text{M}]}$$

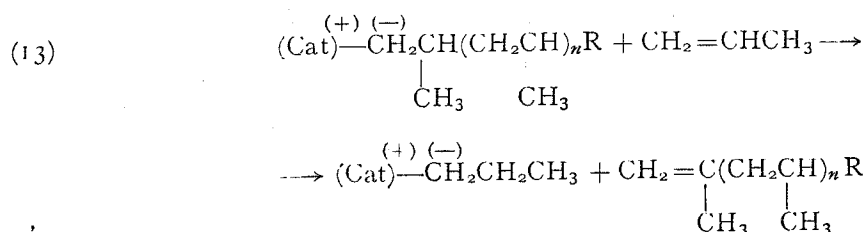
poichè, punto per punto, le differenze $1/[\eta] - 1/[\eta]_0$, per una data concentrazione di alluminio alchile, dovrebbero essere funzione dell'inverso del rapporto delle pressioni corrispondenti. Si deve quindi ammettere che almeno in uno dei processi di rottura, interessati dall'alluminio alchile o dal composto di titanio, intervenga anche l'olefina. Con l'impiego di alluminio trietile marcato

con C¹⁴ abbiamo infatti constatato che l'olefina interviene nel processo di rottura interessato dal composto di titanio [5]. Si dovrà quindi scrivere:

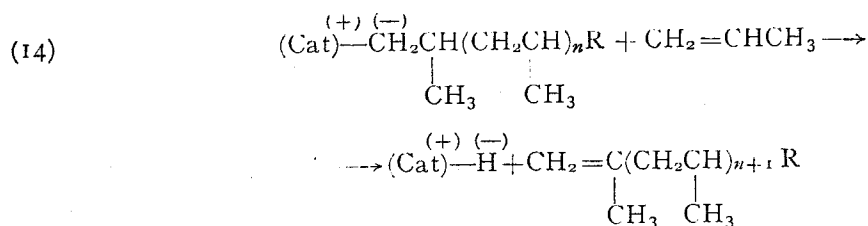
$$[\eta] = \frac{A + B[M] + D \sqrt{C_{Al}} + F[M] G_{Ti}^{\alpha}}{k[M]}$$

Dopo avere individuato questi processi di rottura vediamo ora di chiarire la loro natura.

Il meccanismo del processo di primo ordine rispetto al monomero potrebbe essere uno dei seguenti, in accordo con il fatto che l'esame all'infrarosso dei polimeri ottenuti da questa polimerizzazione presenta dei gruppi terminali vinilidenici [6]:

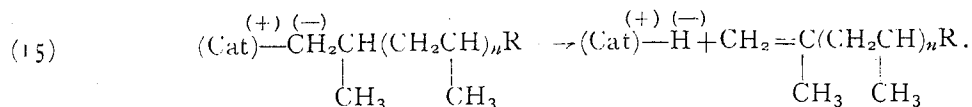


oppure:

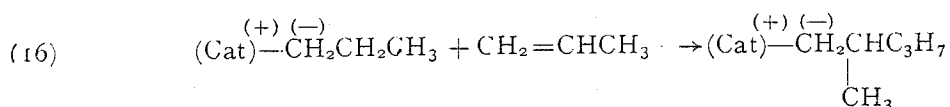


ove R = C₂H₅ o C₃H₇.

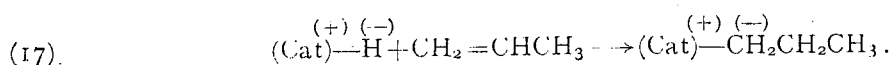
L'altro processo di rottura delle catene, indipendente dalla concentrazione del monomero e dai componenti il catalizzatore, rivelabile, alla temperatura considerata (70°), solo alle basse pressioni parziali di propilene, potrebbe essere un processo di dissociazione spontanea con formazione di un idruro attivo:



L'idruro e il propile possono per successiva reazione con il monomero iniziare una nuova catena di polimerizzazione:

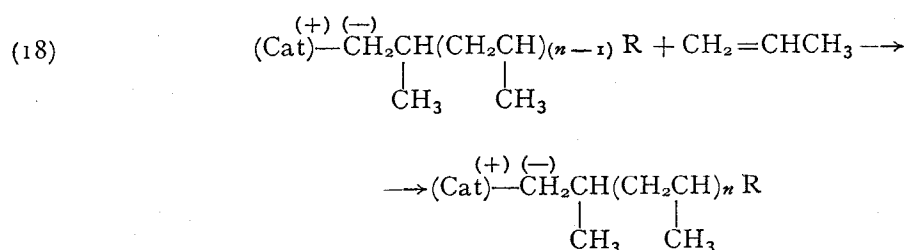


oppure:



Il trasferimento di uno ione idruro potrebbe quindi verificarsi anche durante la reazione di accrescimento, il che può dare luogo a un vero trasferimento di catena con il monomero (reazione 13), o in seguito ad una reazione di rottura (reazione 14) con trasferimento dello ione idruro sul catalizzatore connessa con una serie di reazioni consecutive, concatenate.

Infatti la reazione (15) è caratterizzata da una energia di attivazione elevata, come risulta dal fatto che i pesi molecolari diminuiscono notevolmente all'aumentare della temperatura, sopra 100°. Ora è possibile che una attivazione di questa reazione sia favorita dallo stesso calore di una reazione elementare di addizione del monomero:



nel tempo brevissimo che è necessario per trasmettere questo calore all'intorno. Un aumento della costante della velocità di reazione è stato dimostrato sperimentalmente da uno di noi in altre reazioni consecutive [7].

Per quanto riguarda l'intervento dell'alluminio trietile nei processi di rottura si può precisare che questo intervento non dà luogo ad una degradazione della velocità globale di reazione di polimerizzazione. Infatti la velocità di reazione non è praticamente influenzata dalla concentrazione dell'alluminio alchile. Il processo di rottura in esame è dunque simile ad un trasferimento di catena al quale si può ritenere, con buona approssimazione, che contribuisca cineticamente la concentrazione di alluminio alchile introdotta nel sistema.

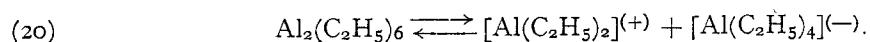
Dall'analisi dei risultati ottenuti si è osservato che la velocità del processo di rottura in esame può essere rappresentata con la relazione:

$$v = k_{t1} [C^*] \sqrt{C_{Al}}$$

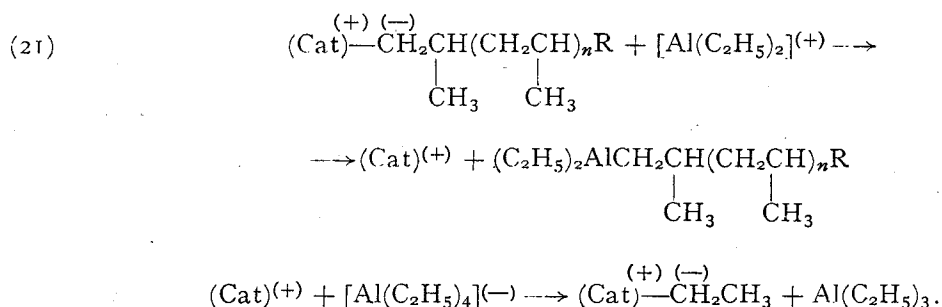
Questa dipendenza della radice quadrata fa ritenere che l'alluminio trietile intervenga nel processo di terminazione delle catene sotto forma dissociata: infatti è noto che l'alluminio trietile è dimero e che è poco dissociato [8] secondo l'equilibrio:



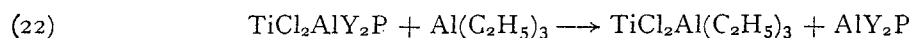
È stato anche osservato da Bonitz [9] che, accanto a questo equilibrio, l'alluminio trietile può essere parzialmente dissociato ionicamente secondo l'equilibrio:



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



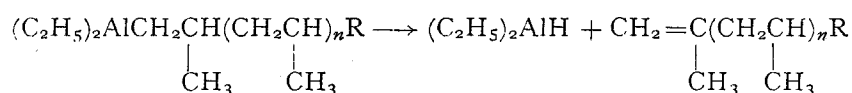
Un'altra possibilità, che può presentarsi è la sostituzione del composto alluminio alchilico, legato in un complesso cataliticamente attivo contenente il metallo di transizione secondo lo schema:



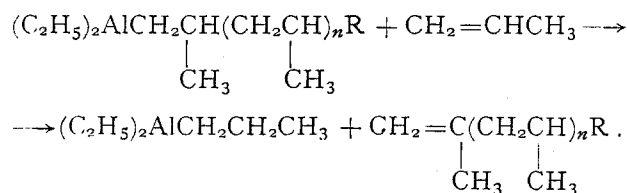
ove Y = alchile, P = polimero.

Questa reazione potrebbe anche seguire un meccanismo ionico, prendendo in considerazione la possibile dissociazione ionica dei dimeri degli alluminio alchili e un'analogia dissociazione dei complessi contenenti il metallo di transizione.

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 trietilalluminio [10], o attraverso una dissociazione a idruro:



o attraverso una reazione di scambio con il monomero:



L'influenza sui pesi molecolari della quantità di composto di titanio può essere interpretata ammettendo che il TiCl_3 reagisca parzialmente, con sue parti superficiali più reattive, con l'alluminio alchile, formando composti solubili contenenti titanio che intervengono nel processo di rottura delle catene. Tale parziale solubilizzazione del titanio è stata confermata sperimentalmente.

Questa ipotesi è in accordo con il fatto che campioni di TiCl_3 della stessa partita, lavati con quantità crescenti di *n*-eptano anidro contenente piccole

quantità di AlR_3 , danno luogo a polimeri aventi pesi molecolari sempre crescenti fino ad un valore asintotico.

Questi composti di titanio e di alluminio alchile in soluzione potrebbero catalizzare un trasferimento di catena con il monomero o favorire la rigenerazione dell'alluminio trietile dagli alchili superiori che riteniamo si formino nel processo di rottura interessato dall'alluminio alchile. 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 non è un processo degradativo della velocità globale di polimerizzazione e che si tratti di un trasferimento di catena.

D) *Energie di attivazione.*

Abbiamo visto che l'energia di attivazione del processo complessivo, misurata sulla velocità di polimerizzazione in condizioni di regime è uguale a 14.000 Kcal/Kmole, a concentrazione costante di olefina.

La velocità di polimerizzazione in condizioni di regime può essere rappresentata dalla espressione:

$$v = k_p [C^*] [M] = Ae^{-E/RT} [C^*] [M]$$

e solo se C^* è costante con la temperatura sarà $E = 14.000$ Kcal/Kmol.

Si è potuto rilevare che al di sotto di $80^\circ C$ non vi è nessuna variazione irreversibile del numero ed attività dei centri attivi con la temperatura; infatti conducendo prove operando nel modo seguente.

1° Avviamento della reazione ad una data temperatura, fino a raggiungere il valore di regime;

2° Interruzione della reazione per allontanamento del monomero;

3° Riscaldamento o raffreddamento dell'apparecchio di reazione ad una temperatura voluta;

4° Ripresa della reazione;

si è osservato che la velocità di reazione riprendeva immediatamente il valore che si sarebbe ottenuto a regime avviando la prova all'ultima temperatura considerata.

Per quanto riguarda i pesi molecolari si è visto che, al diminuire della temperatura da $70^\circ C$ a $30^\circ C$, essi aumentano solo debolmente (fig. 19). Si può pertanto ritenere che l'energia di attivazione del processo di rottura determinante, ossia del processo di prim'ordine rispetto alla concentrazione del monomero, differisce di poco dall'energia di attivazione E_p del processo di propagazione delle catene in accrescimento. Per una sua valutazione numerica sarebbe necessario conoscere E_p o in ultima analisi l'eventuale variazione di $[C^*]$ con la temperatura.

Questa determinazione è possibile con l'ausilio di alluminio alchili marcati (con C^{14}).

E) *Impiego di alluminio alchili marcati con C¹⁴ nello studio della polimerizzazione stereospecifica del propilene* [5].

Si può supporre che all'inizio della reazione ciascun centro iniziatore contenga almeno un gruppo alchilico (proveniente dall'alluminio alchile) che ritroveremo nel polimero; è quindi chiaro come si possa giungere con alluminio alchile marcato ad una valutazione dei centri attivi. Per esempio nell'ipotesi che un centro del TiCl₃ attivato inizialmente con alluminio alchile dia luogo ad una prima catena polimerica radioattiva e successivamente, attraverso processi di trasferimento non più interessati dall'alluminio alchile, alle altre catene polimeriche, la radioattività totale del polimero ottenuto consentirebbe subito il calcolo dei centri attivi. Se, come abbiamo osservato nel caso dell'alluminio trietile, l'alluminio alchile interviene in modo continuo nel tempo nel processo di rottura delle catene, la radioattività assoluta in funzione del tempo si dovrà esprimere (supposto che nessun'altro processo di trasferimento di catena dia luogo ad introduzione di gruppi etili nelle catene polimeriche):

$$R = [C^*] + K_1 \sqrt{C_{Al}} [C^*] t$$

e quella relativa:

$$(24) \quad R_{rel} = \frac{[C^*] + K_1 \sqrt{C_{Al}} [C^*] t}{K_3 [C^*] [M] t}.$$

Nel caso in cui il processo di terminazione interessato dall'alluminio alchile sia rapido, [C*] può diventare trascurabile in breve tempo e sarà:

$$(25) \quad R_{rel} = \frac{K_1 \sqrt{C_{Al}} [C^*] t}{K_3 [C^*] [M] t} = \frac{K_1 \sqrt{C_{Al}}}{K_3 [M]}$$

che è indipendente dal tempo. In questo caso non è più possibile evidentemente il calcolo dei centri attivi.

L'impiego di alluminio trietile radioattivo ha mostrato in effetti che nelle condizioni sperimentate la radioattività relativa è indipendente dalla durata della reazione, ed ha inoltre pienamente confermato i risultati ottenuti attraverso l'analisi dei pesi molecolari. Si è osservato infatti che nelle condizioni sperimentate R_{rel} può essere così rappresentato:

$$(26) \quad R_{rel} = \frac{K_1 \sqrt{C_{Al}} + K_2 [M] \sqrt{G_{Ti}}}{K_3 [M]}$$

in accordo con la relazione (7).

Per poter calcolare i centri attivi è quindi necessario operare in condizioni nelle quali l'alluminio alchile non possa intervenire che limitatamente nel processo di rottura delle catene. Abbiamo osservato che certamente tali condizioni si verificano se si impiega l'Al(C₂H₅)₂Cl invece dell'alluminio trietile.

In tale caso infatti, in base ad alcuni primi risultati si è constatato che la radioattività del polimero ottenuto decresce molto rapidamente all'aumentare della durata della polimerizzazione in accordo con la relazione:

$$(27) \quad R_{\text{rel}} = \frac{[C^*] + f(C_{\text{Al}}, G_{\text{Ti}}) t}{K [C^*] [M] t}$$

ove $f(C_{\text{Al}}, G_{\text{Ti}})$ è sufficientemente piccolo rispetto a $[C^*]$.

F) *Cenni sulla composizione stereoisomerica dei polimeri ottenuti* [3] [4].

Come è stato detto precedentemente, operando con il sistema catalitico esaminato, nella polimerizzazione del propilene si ottiene una frazione di polimero prevalentemente isotattico in generale compresa, con il TiCl_3 da noi qui usato, tra 85–90 % del polimero totale, l'altra frazione essendo amorfa.

Nei campi qui considerati (30–70°) si è osservato che le percentuali relative delle due frazioni stereoisomeriche sono scarsamente influenzate dalle diverse variabili, compresa la durata della reazione, e che il peso molecolare della frazione atattica varia nello stesso senso del peso molecolare della frazione isotattica. Si deve quindi ritenere che i processi di accrescimento e di rottura dei diversi stereoisomeri seguano meccanismi cinetici simili. Differenze notevoli si hanno però nei pesi molecolari che per la frazione di polimero amorfo sono risultati, in generale, compresi entro 10–30.000 mentre per la frazione isotattica si sono osservati valori superiori a 100.000.

Ne consegue che i rapporti tra le costanti dei processi di propagazione e di quelli di terminazione assumono valori molto diversi, per i centri attivi che portano a formazione di polimero isotattico, da quelli che danno polimero atattico.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, «Gazzetta Chimica Italiana», 87, 570 (1957).
- [2] G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, «Angew. Chemie», 69, 213 (1957).
- [3] G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, «Makrom. Chemie», 24, 258 (1957).
- [4] G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, «Chimica e Industria», 39, 993 (1957); 39, 1002 (1957).
- [5] G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, G. PAJARO, «Chimica e Industria» 40, 267 (1958).
- [6] G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI, P. PERALDO, «Chimica e Industria», 38, 19 (1957).
- [7] G. NATTA, E. MANTICA, «J. Am. Chem. Soc.», 74, 3152 (1952).
- [8] A. W. LAUBENGAYER, W. F. GILLIAN, «J. Am. Chem. Soc.», 63, 477 (1941); H. S. PITZER, H. S. GUTOWSKY, «J. Am. Chem. Soc.», 68, 2204 (1946).
- [9] E. BONITZ, «Angew. Chem.», 67, 525 (1955).
- [10] G. NATTA, P. PINO, M. FARINA, Atti Simposic Internaz. Chim. Macrom. Supplemento a «La Ricerca Scientifica», 120 (1955).