

283  
G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, F. SCALARI

---

# **Cinetica eterogenea della polimerizzazione del propilene a polimero isotattico in presenza di catalizzatori ad elevata stereospecificità**

**Nota IV - Influenza della pressione e della temperatura sulla cinetica  
dei processi di accrescimento e di rottura delle catene polimeriche**

---

---

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

**ANNO XL - FEBBRAIO 1958, Pag. 103**

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, F. SCALARI

## Cinetica eterogenea della polimerizzazione del propilene a polimero isotattico in presenza di catalizzatori ad elevata stereospecificità

### Nota IV - Influenza della pressione e della temperatura sulla cinetica dei processi di accrescimento e di rottura delle catene polimeriche

*Proseguendo le ricerche di cui si è riferito nelle 3 note precedenti si è dimostrato che, nella polimerizzazione del propilene in presenza di quantità limitate di catalizzatore stereospecifico, il processo predominante di rottura della catena polimerica in accrescimento è un processo di prim'ordine rispetto alla concentrazione del monomero, equivalente ad un trasferimento della catena di reazione su di una molecola del monomero stesso.*

*Operando a basse pressioni parziali di propilene si è potuto rilevare la esistenza di un processo di rottura delle catene indipendente dalle concentrazioni del monomero e del catalizzatore. L'effetto di questo processo sulla diminuzione dei pesi molecolari è molto limitato, al disotto di 80°C.*

*Vengono discussi i singoli meccanismi dei diversi processi identificati di accrescimento, di trasferimento e di rottura (di 4 tipi diversi) di processi che interessano il processo globale di polimerizzazione.*

Nella nota precedente sono stati messi in evidenza alcuni processi di rottura delle catene polimeriche in accrescimento dipendenti dalle quantità relative dei componenti il catalizzatore rispetto al solvente. Tali processi di rottura presentano un'importanza secondaria quando si operi, come avviene per lo più in pratica, in presenza di piccole quantità di catalizzatore.

Operando in modo da poter prescindere dai processi di rottura dipendenti dalla concentrazione del catalizzatore, si è potuto dimostrare che il processo più importante di interruzione delle catene polimeriche in accrescimento è un processo di primo ordine rispetto al monomero, che può essere paragonato a un trasferimento di catena. L'esame delle prove condotte a bas-

se pressioni parziali di propilene (450 mm Hg) ha consentito inoltre di mettere in evidenza un processo di rottura indipendente dalla concentrazione del monomero che abbiamo interpretato come un processo di rottura spontaneo a idruro.

La limitata variazione della viscosità intrinseca del polimero, nell'intervallo di temperatura indagato (30-70°C), dimostra che, in tale intervallo, l'energia di attivazione dei processi di rottura delle catene appare dello stesso ordine di quella del processo di propagazione. Poiché, per concentrazioni limitate di catalizzatore, il processo di rottura predominante è il processo di primo ordine rispetto al monomero, il suo calore di attivazione, nell'ipotesi che i centri attivi del

TABELLA 1

Prove di polimerizzazione del propilene a polimero isotattico condotte a 31°C, 700 mm Hg di pressione parziale di propilene ( $[C_3H_6] = 0,57$  mol/l n-eptano).

| $[Al(C_2H_5)_3]$<br>(mol/l) | $TiCl_3$<br>(g/l) | $\frac{Al}{Ti}$<br>(mol) | Durata<br>(h) | % residuo al<br>trattamento con<br>n-eptano a freddo | Viscosità intrinseca<br>del polimero residuo<br>al trattamento con<br>n-eptano a freddo<br>$[\eta] \cdot (100 \text{ cm}^3/\text{g})$ | P. M. convenzionale<br>del polimero residuo<br>al trattamento con<br>n-eptano a freddo |
|-----------------------------|-------------------|--------------------------|---------------|--|---|--|
| $1,47 \times 10^{-2}$       | 0,75              | 3                        | 40            | 89,5   | 5,85  | 485.000  |
| $2,94 \times 10^{-2}$       | 1,50              | 3                        | 14            | 89   | 4,40  | 311.000  |
| $2,94 \times 10^{-2}$       | 1,50              | 3                        | 31            | 88,5   | 4,34  | 304.500  |
| $5,88 \times 10^{-2}$       | 3,00              | 3                        | 2             | 89,5   | 4,00  | 270.500  |

catalizzatore non varino al variare della temperatura, dovrebbe risultare di 11-14.000 cal/mol come quello del processo di accrescimento.

In questa nota si è anche presa in considerazione la piccola frazione di polimero amorfo che accompagna sempre il polimero prevalentemente isotattico. Si è osservato che alcune variabili, che influenzano i processi di formazione di una specie stereoisomerica, influenzano in genere nello stesso modo la velocità di formazione ed il peso molecolare degli stereoisomeri che si formano parallelamente. I meccanismi di formazione del polimero amorfo e del polimero prevalentemente isotattico appaiono cinematicamente simili, indipendentemente dai fenomeni di natura sterica.

#### I - Impostazione delle ricerche:

a) Prove di polimerizzazione — Allo scopo di dimostrare in modo univoco l'esistenza di un processo di rottura delle catene in accrescimento, dipendente dalla concentrazione del monomero, è stato opportuno operare in condizioni tali da rendere nulla o trascurabile l'influenza dei fattori dipendenti dalle quantità di catalizzatore presenti.

Poiché questo si verifica teoricamente solo per le condizioni limiti:  $[Al(C_2H_5)_3] = 0$  e  $TiCl_3 = 0$ , alle quali ovviamente la polimerizzazione non ha luogo, si sono effettuate delle prove, per ciascun valore delle variabili considerate, con quantità decrescenti di

$Al(C_2H_5)_3$  e  $TiCl_3$  e si sono quindi estrapolati i risultati ottenuti fino a concentrazioni nulle di catalizzatore.

Il sistema catalitico impiegato in questo studio, gli intervalli di variabilità indagati e i criteri usati per le misure cinetiche (velocità in funzione del tempo) corrispondono a quelli riportati in note precedenti (1, 2).

L'impiego di triclورو di titanio cristallino, macinato e ripetutamente lavato con n-eptano anidro, che consente di raggiungere rapidamente la velocità di regime e di ottenere dati ben riproducibili, indipendenti dal tempo nelle condizioni considerate, anche per quanto riguarda i pesi molecolari e la composizione stereoisomerica del prodotto, ci ha permesso di prescindere in questo studio dalla variabile tempo.

b) Frazionamento dei polimeri grezzi — In altri lavori (3) sono già stati descritti dei metodi di separazione dei polipropilene grezzi in frazioni aventi gradi diversi di cristallinità, basati su estrazioni successive con solventi a diverse temperature. Nel nostro studio abbiamo osservato che durante l'estrazione con etere o eptano bollenti, anche operando in ambiente di azoto, il polimero subisce talvolta una leggera degradazione. Data la finalità di questo lavoro abbiamo pertanto preferito limitare il frazionamento del polimero ad una sola operazione di estrazione, a temperatura ambiente con n-eptano (usato per lo più nel rapporto 200 cm<sup>3</sup> per g di polimero grezzo), in modo da

TABELLA 2

Prove di polimerizzazione del propilene a polimero isotattico condotte a 31°C, 1450 mm Hg di pressione parziale di propilene ( $[C_3H_6] = 1,18$  mol/l n-eptano).

| $[Al(C_2H_5)_3]$<br>(mol/l) | $TiCl_3$<br>(g/l) | $\frac{Al}{Ti}$<br>(mol) | Durata<br>(h) | % residuo al<br>trattamento con<br>n-eptano a freddo | Viscosità intrinseca<br>del polimero residuo<br>al trattamento con<br>n-eptano a freddo<br>$[\eta] \cdot (100 \text{ cm}^3/\text{g})$ | P. M. convenzionale<br>del polimero residuo<br>al trattamento con<br>n-eptano a freddo |
|-----------------------------|-------------------|--------------------------|---------------|--|---|--|
| $1,77 \times 10^{-2}$       | 0,91              | 3                        | 2             | 85   | 4,70  | 340.000  |
| $2,06 \times 10^{-2}$       | 1,05              | 3                        | 9             | 85   | 4,90  | 368.000  |
| $2,94 \times 10^{-2}$       | 3,00              | 1,5                      | 1             | 85   | 4,66  | 339.000  |
| $2,94 \times 10^{-2}$       | 3,00              | 1,5                      | 4             | 86   | 4,65  | 338.000  |
| $2,94 \times 10^{-2}$       | 1,50              | 3                        | 8             | 86   | 4,70  | 340.000  |
| $2,94 \times 10^{-2}$       | 1,50              | 3                        | 17            | 84   | 4,90  | 368.000  |
| $5,88 \times 10^{-2}$       | 3,02              | 3                        | 2             | 85   | 3,94  | 263.000  |

TABELLA 3

Prove di polimerizzazione del propilene a polimero isotattico condotte a 51°C, 1110 mm Hg di pressione parziale di propilene ( $[C_3H_6] = 0,63$  mol/l n-eptano).

| $[Al(C_2H_5)_3]$<br>(mol/l) | $TiCl_3$<br>(g/l) | $\frac{Al}{Ti}$<br>(mol) | Durata<br>(h) | % residuo al<br>trattamento con<br>n-eptano a freddo | Viscosità intrinseca<br>del polimero residuo<br>al trattamento con<br>n-eptano a freddo<br>$[\eta] \cdot (100 \text{ cm}^3/\text{g})$ | P. M. convenzionale<br>del polimero residuo<br>al trattamento con<br>n-eptano a freddo |
|-----------------------------|-------------------|--------------------------|---------------|--|---|--|
| $1,47 \times 10^{-2}$       | 1,13              | 2                        | 8             | 83   | 4,20  | 290.000  |
| $1,47 \times 10^{-2}$       | 0,75              | 3                        | 9             | 85   | 4,38  | 308.000  |
| $1,47 \times 10^{-2}$       | 0,75              | 3                        | 9             | 86   | 4,35  | 306.000  |
| $1,47 \times 10^{-2}$       | 0,30              | 7,5                      | 8             | 87   | 4,50  | 320.000  |
| $1,47 \times 10^{-2}$       | 0,30              | 7,5                      | 24            | 87   | 4,45  | 315.000  |
| $2,36 \times 10^{-2}$       | 0,60              | 6                        | 9             | 85   | 4,00  | 270.000  |
| $2,94 \times 10^{-2}$       | 1,50              | 3                        | 5             | 87   | 4,16  | 286.000  |
| $4,42 \times 10^{-2}$       | 2,26              | 3                        | 1½            | 88,5   | 3,60  | 229.000  |
| $11,75 \times 10^{-2}$      | 6,05              | 3                        | 2½            | 89   | 2,92  | 165.000  |

allontanare la massima parte delle molecole atattiche presenti. Il residuo contenente le molecole isotattiche e praticamente anche tutte quelle a stereoblocchi (costituite da segmenti di catena isotattici cristallizzabili alternati con segmenti aventi configurazione opposta o con segmenti atattici), è stato essiccato poi a temperatura ambiente.

Per ogni frazione è stata determinata la viscosità intrinseca.

## II - Risultati delle prove sistematiche:

a) **Composizione stereoisomerica dei polimeri** — Le ricerche cinetiche riferite in questa nota sono state

effettuate con lo stesso tipo di catalizzatore, usato nelle precedenti nostre ricerche cinetiche, che, pur essendo tra i più stereospecifici, non lo è (in presenza di alchili di alluminio) in modo assoluto. La piccola percentuale di polimero amorfo, che si forma accanto al polimero prevalentemente isotattico, è indipendente dalla durata della polimerizzazione (2), ma è strettamente connessa alla natura del sistema catalitico impiegato e varia ad esempio quando si sostituisce l'alluminio-trietile con metallo-alchili diversi (4), e dipende dalla forma cristallina del tricloruro di titanio e dalla sua purezza (in particolare per la presenza di altre modificazioni cristalline e di composti a valenza superiore).

TABELLA 4

Prove di polimerizzazione del propilene a polimero isotattico condotte a 70°C, 450 mm Hg di pressione parziale di propilene ( $[C_3H_6] = 0,19$  mol/l n-eptano).

| $[Al(C_2H_5)_3]$<br>(mol/l) | $TiCl_3$<br>(g/l) | $\frac{Al}{Ti}$<br>(mol) | Durata<br>(h) | % residuo al<br>trattamento con<br>n-eptano a freddo | Viscosità intrinseca<br>del polimero residuo<br>al trattamento con<br>n-eptano a freddo<br>$[\eta] \cdot (100 \text{ cm}^3/\text{g})$ | P. M. convenzionale<br>del polimero residuo<br>al trattamento con<br>n-eptano a freddo |
|-----------------------------|-------------------|--------------------------|---------------|--|---|--|
| $1,18 \times 10^{-2}$       | 0,62              | 3                        | 30            | 89   | 4,10  | 280.000  |
| $1,18 \times 10^{-2}$       | 0,62              | 3                        | 30            | 89   | 3,70  | 239.000  |
| $1,77 \times 10^{-2}$       | 1,82              | 1,5                      | 11            | 90   | 3,52  | 221.000  |
| $2,06 \times 10^{-2}$       | 3,18              | 1                        | 11            | 90,5   | 3,22  | 192.000  |
| $2,36 \times 10^{-2}$       | 1,20              | 3                        | 10            | 90   | 3,56  | 225.000  |
| $2,36 \times 10^{-2}$       | 1,20              | 3                        | 15            | 90   | 3,47  | 217.000  |
| $2,94 \times 10^{-2}$       | 3,00              | 1,5                      | 2½            | 90   | 3,14  | 183.000  |
| $2,94 \times 10^{-2}$       | 3,00              | 1,5                      | 2½            | 90   | 3,22  | 192.000  |
| $2,94 \times 10^{-2}$       | 1,50              | 3                        | 4             | 91   | 3,28  | 197.000  |
| $2,94 \times 10^{-2}$       | 1,50              | 3                        | 7             | 91   | 3,14  | 183.000  |
| $3,24 \times 10^{-2}$       | 5,00              | 1                        | 3/4           | 90   | 2,86  | 160.000  |
| $4,42 \times 10^{-2}$       | 6,80              | 1                        | 5             | 91   | 2,63  | 144.000  |
| $4,42 \times 10^{-2}$       | 4,54              | 1,5                      | 3             | 90,5   | 2,74  | 150.000  |
| $7,36 \times 10^{-2}$       | 11,30             | 1                        | 1/3           | 91   | 2,18  | 107.000  |
| $7,36 \times 10^{-2}$       | 11,30             | 1                        | 1             | 90   | 2,13  | 104.000  |

TABELLA 5

Prove di polimerizzazione del propilene a polimero isotattico condotte a 70°C, 950 mm Hg di pressione parziale di propilene ( $[C_3H_6] = 0,41$  mol/l n-eptano).

| $[Al(C_2H_5)_3]$<br>(mol/l) | $TiCl_3$<br>(g/l) | $\frac{Al}{Ti}$<br>(mol) | Durata<br>(h) | % residuo al<br>trattamento con<br>n-eptano a freddo | Viscosità intrinseca<br>del polimero residuo<br>al trattamento con<br>n-eptano a freddo<br>$[\eta] \cdot (100 \text{ cm}^3/\text{g})$ | P. M. convenzionale<br>del polimero residuo<br>al trattamento con<br>n-eptano a freddo |
|-----------------------------|-------------------|--------------------------|---------------|--|---|--|
| $1,47 \times 10^{-2}$       | 0,75              | 3                        | 2             | 89   | 4,52  | 322.000  |
| $1,47 \times 10^{-2}$       | 1,50              | 1,5                      | 2             | 89   | 3,92  | 262.000  |
| $1,47 \times 10^{-2}$       | 1,50              | 1,5                      | 2             | 88,5   | 4,06  | 275.000  |
| $1,62 \times 10^{-2}$       | 0,83              | 3                        | 2             | 88,5   | 4,00  | 270.000  |
| $1,77 \times 10^{-2}$       | 0,91              | 3                        | 9             | 88,5   | 4,30  | 300.000  |
| $2,36 \times 10^{-2}$       | 1,20              | 3                        | 2             | 89   | 4,00  | 270.000  |
| $2,22 \times 10^{-2}$       | 0,34              | 10                       | 10            | 89   | 4,16  | 285.000  |
| $2,65 \times 10^{-2}$       | 2,72              | 1,5                      | 1/2           | 89   | 3,60  | 230.000  |
| $2,80 \times 10^{-2}$       | 0,87              | 5                        | 7             | 89   | 3,92  | 262.000  |
| $2,94 \times 10^{-2}$       | 3,00              | 1,5                      | 2             | 89   | 3,43  | 213.000  |
| $2,94 \times 10^{-2}$       | 3,00              | 1,5                      | 2             | 89   | 3,51  | 220.000  |
| $2,94 \times 10^{-2}$       | 1,50              | 3                        | 1/2           | 88,5   | 3,84  | 253.000  |
| $2,94 \times 10^{-2}$       | 1,50              | 3                        | 2             | 88,5   | 3,78  | 247.000  |
| $2,94 \times 10^{-2}$       | 1,50              | 3                        | 6             | 88   | 3,84  | 253.000  |
| $2,94 \times 10^{-2}$       | 0,45              | 10                       | 4             | 89   | 4,08  | 285.000  |
| $4,42 \times 10^{-2}$       | 4,52              | 1,5                      | 2             | 89   | 3,07  | 178.000  |
| $4,42 \times 10^{-2}$       | 4,52              | 1,5                      | 2             | 89,5   | 3,12  | 182.000  |
| $4,42 \times 10^{-2}$       | 1,36              | 5                        | 2             | 90   | 3,84  | 253.000  |
| $5,88 \times 10^{-2}$       | 3,02              | 3                        | 2             | 90   | 3,12  | 182.000  |
| $5,88 \times 10^{-2}$       | 3,02              | 3                        | 2             | 90,5   | 3,18  | 187.000  |
| $5,88 \times 10^{-2}$       | 1,82              | 5                        | 2             | 88,5   | 3,47  | 217.000  |
| $5,88 \times 10^{-2}$       | 1,82              | 5                        | 2             | 89   | 3,51  | 220.000  |
| $8,82 \times 10^{-2}$       | 9,05              | 1,5                      | 1             | 90   | 2,38  | 122.000  |
| $8,82 \times 10^{-2}$       | 9,05              | 1,5                      | 1             | 89,5   | 2,42  | 125.000  |
| $8,82 \times 10^{-2}$       | 4,52              | 3                        | 1             | 90   | 2,76  | 153.000  |
| $8,82 \times 10^{-2}$       | 4,52              | 3                        | 1             | 90,5   | 2,86  | 160.000  |
| $10,30 \times 10^{-2}$      | 1,58              | 10                       | 2             | 90   | 3,28  | 197.000  |
| $11,75 \times 10^{-2}$      | 6,05              | 3                        | 2             | 90,5   | 2,44  | 127.000  |
| $11,75 \times 10^{-2}$      | 6,05              | 3                        | 2             | 90   | 2,50  | 131.000  |
| $11,75 \times 10^{-2}$      | 6,05              | 3                        | 2             | 90   | 2,60  | 140.000  |
| $11,75 \times 10^{-2}$      | 3,62              | 5                        | 2             | 90,5   | 2,86  | 160.000  |
| $11,75 \times 10^{-2}$      | 1,82              | 10                       | 2             | 90,5   | 3,08  | 179.000  |
| $14,75 \times 10^{-2}$      | 2,27              | 10                       | 2             | 90   | 2,84  | 159.000  |
| $14,75 \times 10^{-2}$      | 2,27              | 10                       | 2             | 90,5   | 3,03  | 175.000  |
| $14,75 \times 10^{-2}$      | 2,27              | 10                       | 2             | 91   | 3,18  | 187.000  |

Le prove qui riportate sono state tutte effettuate con alluminio-trietile e con la stessa partita di  $TiCl_3$ , in modo da ottenere dei valori confrontabili.

Nel caso da noi esaminato le variazioni di concentrazione del propilene e dell' $Al(C_2H_5)_3$ , nel sistema reagente, sembrano influenzare lievemente le proporzioni relative delle specie stereoisomeriche.

I dati riportati nelle tabelle (1 a 6) dimostrano infatti che un aumento di concentrazione dell'alluminio-alchile, come pure una diminuzione di concentrazione dell'olefina, causano un leggero aumento della percentuale di polimero isotattico, compreso entro poche

unità per cento. La temperatura, al di sotto di 80°, come risulta da prove effettuate a concentrazione costante di propilene in n-eptano, esercita solo una limitata influenza sulla percentuale di polimero amorfo (vedi tabelle 1, 3, 6).

Le piccole variazioni di produzione di polimero amorfo con la temperatura, con la concentrazione del metallo-alchile e con la pressione, possono venire spiegate, come vedremo meglio in lavori successivi, ammettendo che il polimero amorfo presente sia per la massima parte prodotto da componenti eterogenei del catalizzatore (per es. fasi non cristalline o di cristal-

TABELLA 6

Prove di polimerizzazione del propilene a polimero isotattico condotte a 70°C, 1450 mm Hg di pressione parziale di propilene ( $[C_3H_6] = 0,62 \text{ mol/l n-eptano}$ ).

| $[Al(C_2H_5)_3]$<br>(mol/l) | $TiCl_3$<br>(g/l) | $\frac{Al}{Ti}$<br>(mol) | Durata<br>(h) | % residuo al<br>trattamento con<br>n-eptano a freddo | Viscosità intrinseca<br>del polimero residuo<br>al trattamento con<br>n-eptano a freddo<br>$[\eta] \cdot (100 \text{ cm}^3/\text{g})$ | P. M. convenzionale<br>del polimero residuo<br>al trattamento con<br>n-eptano a freddo |
|-----------------------------|-------------------|--------------------------|---------------|--|---|--|
| $1,47 \times 10^{-2}$       | 0,75              | 3                        | 8             | 87   | 4,16  | 286.000  |
| $1,77 \times 10^{-2}$       | 0,91              | 3                        | 4             | 88   | 4,16  | 286.000  |
| $1,77 \times 10^{-2}$       | 0,91              | 3                        | 7             | 87   | 4,20  | 290.000  |
| $2,06 \times 10^{-2}$       | 2,10              | 1,5                      | 2             | 87   | 3,87  | 255.000  |
| $2,36 \times 10^{-2}$       | 1,20              | 3                        | 2             | 87   | 4,04  | 272.000  |
| $2,36 \times 10^{-2}$       | 1,20              | 3                        | 2             | 87   | 4,12  | 282.000  |
| $2,94 \times 10^{-2}$       | 3,00              | 1,5                      | 1             | 86   | 3,57  | 227.000  |
| $2,94 \times 10^{-2}$       | 1,50              | 3                        | 6             | 89   | 3,83  | 252.000  |
| $2,94 \times 10^{-2}$       | 1,50              | 3                        | 6             | 89   | 3,88  | 259.000  |
| $4,42 \times 10^{-2}$       | 4,52              | 1,5                      | 1½            | 90   | 3,12  | 182.000  |
| $5,30 \times 10^{-2}$       | 5,45              | 1,5                      | 2             | 88   | 3,03  | 175.000  |
| $8,84 \times 10^{-2}$       | 4,54              | 3                        | 3/4           | 88   | 2,92  | 165.000  |

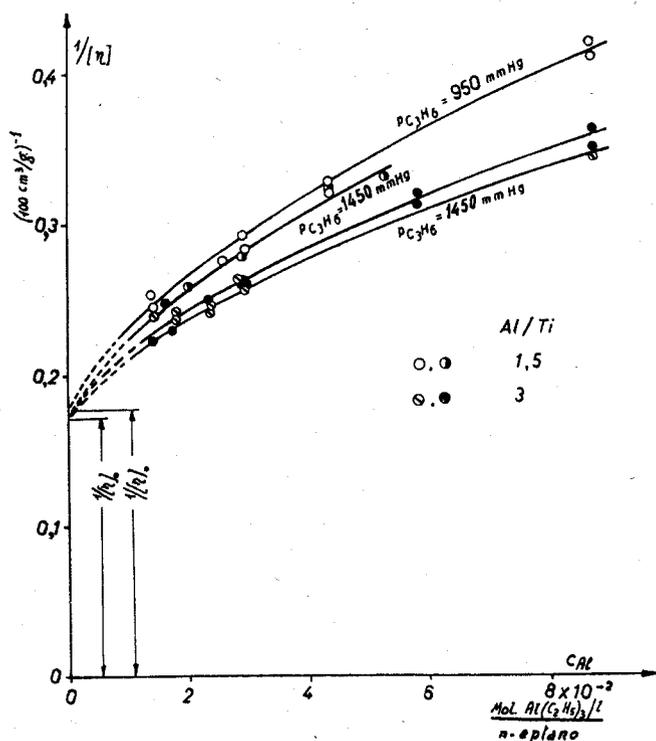


Fig. 1 - Inverso della viscosità intrinseca del polimero, prevalentemente isotattico, ottenuto nella polimerizzazione del propilene in presenza di  $TiCl_3$  cristallino e  $Al(C_2H_5)_3$ , per alcuni rapporti  $Al/Ti$  e due pressioni, in funzione della concentrazione dell'alluminio-alcile ( $t = 70^\circ C$ ; solvente:  $250 \text{ cm}^3 \text{ n-eptano}$ ).

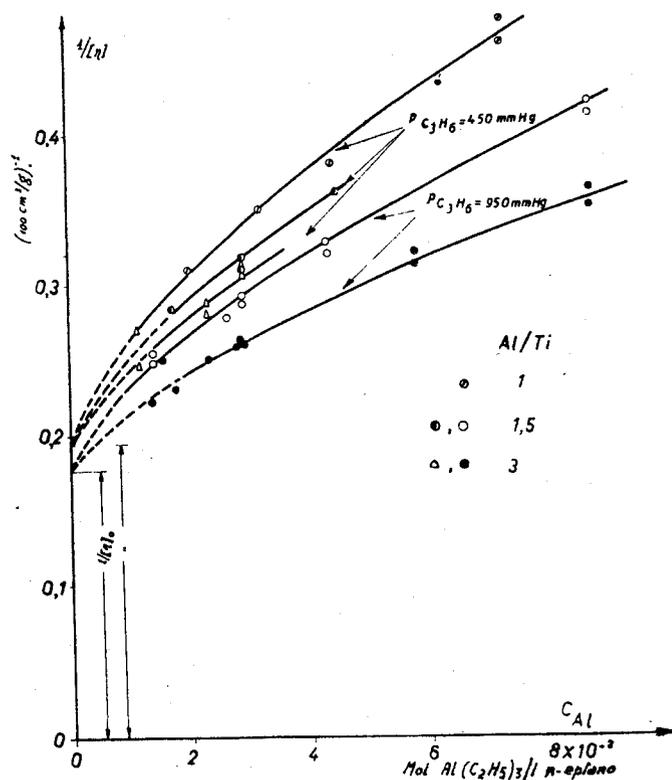


Fig. 2 - Inverso della viscosità intrinseca del polimero, prevalentemente isotattico, ottenuto nella polimerizzazione del propilene in presenza di  $TiCl_3$  cristallino e  $Al(C_2H_5)_3$ , per alcuni rapporti  $Al/Ti$  e due pressioni, in funzione della concentrazione dell'alluminio-alcile ( $t = 70^\circ C$ ; solvente:  $250 \text{ cm}^3 \text{ n-eptano}$ ).

limità diversa o provenienti da impurezze presenti inizialmente in tracce nel  $TiCl_3$ .

b) **Peso molecolare del polimero atattico (\*).** — I pesi molecolari medi delle frazioni amorphe solubili in n-eptano a freddo sono generalmente molto inferiori a quelli delle frazioni isotattiche e corrispondono a viscosità intrinseche comprese tra 0,5 e 1 (vedi tabelle 1 a 6).

c) **Peso molecolare dei polimeri insolubili in n-eptano a freddo (\*).**

1) **INFLUENZA DELLA PRESSIONE.** — Per esaminare la influenza della pressione sui pesi molecolari sono state condotte serie di prove a 1450, 950, 450 mm Hg di

(\*) I pesi molecolari riportati nelle tabelle sono convenzionali e sono stati determinati per via viscosimetrica con la relazione:  $[\eta] = 1,18 \times 10^{-3} M^{0,65}$ , valida per il polietilene, ove  $[\eta]$  è espresso in  $100 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

pressione parziale di propilene e a 70 °C, a parità di rapporto  $Al/Ti$  ed a diverse concentrazioni di  $Al(C_2H_5)_3$ . Tra le prove condotte a 1450 e 950 mm Hg si sono riscontrate tra le viscosità intrinseche, a parità di altre condizioni, differenze di scarsa entità (fig. 1 e tabelle 5 e 6). Le prove condotte a 450 mm Hg hanno dato luogo a pesi molecolari solo leggermente più bassi (fig. 2 e tabelle 4 e 5). Anche a 31 °C, prove condotte con pressioni parziali di propilene rispettivamente di 700 e 1680 mm Hg, hanno dato luogo, a parità di altre condizioni, a polimeri aventi praticamente gli stessi pesi molecolari medi (fig. 3 e tabelle 1 e 2).

illustrata nella nota precedente, ove:

$G.P.$  = grado di polimerizzazione

$k_1$  = costante di velocità di un generico processo di rottura delle catene in accrescimento

$X_1$  = concentrazione di un generico agente di rottura delle catene (nel caso di termine spontaneo  $X = 1$ )

$m$  = concentrazione del monomero

$\alpha$  = esponente da determinarsi.

Nel caso in esame la [1] si può così scindere:

$$[2] \quad \frac{1}{G.P.} = \frac{k_1}{k_p m} + \frac{k_2 m}{k_p m} + A$$

ove:

$k_1$  = costante di velocità di un processo di rottura delle catene, indipendente dalla concentrazione del monomero e dei componenti il catalizzatore

$k_2$  = costante di velocità di un processo di rottura delle catene di prim'ordine rispetto al monomero

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

$m$  = concentrazione del monomero

$A$  = sommatoria dei termini relativi ai processi di rottura delle catene dipendenti dalla concentrazione del catalizzatore (vedi nota III).

Nelle condizioni limiti:

$$[Al(C_2H_5)_3] = 0 \text{ e } TiCl_3 = 0,$$

$$\frac{1}{G.P.} = \frac{1}{(G.P.)_0} = \frac{k_1}{k_p m} + \frac{k_2}{k_p}$$

e, in prima approssimazione, sostituendo

$$a \quad \frac{1}{G.P.} \cdot \frac{K}{[\eta]} \quad (2):$$

$$\frac{K}{[\eta]_0} = \frac{k_1}{k_p m} + \frac{k_2}{k_p}$$

ove  $K$  = costante di proporzionalità.

Dall'esame delle figure 1 e 2 si rileva che  $1/[\eta]_0$  è poco influenzato dalla pressione (e quindi da  $m$ ).

Al diminuire della pressione il termine  $k_1/k_p$  aumenta e appare rilevabile solo a pressioni parziali di propilene inferiori a 500 mm Hg. Alla pressione di 450 mm Hg il valore di  $1/[\eta]_0$  (fig. 2), appare inferiore al termine corrispondente ottenuto a 950 mm Hg (fig. 1).

I valori ottenuti rispettivamente a 950 mm Hg e 1450 mm Hg di pressione parziale di propilene sono invece quasi coincidenti.

L'espressione [2] è quindi, nel campo indagato, prevalentemente determinata dal termine  $k_2/k_p$ , il che conferma l'esistenza di un processo di rottura delle catene di prim'ordine rispetto al monomero.

Il meccanismo di tale processo potrebbe essere il seguente, in accordo con il fatto che all'esame all'infrarosso i polimeri ottenuti in questa polimerizzazione presentano dei gruppi terminali vinilididici (5):

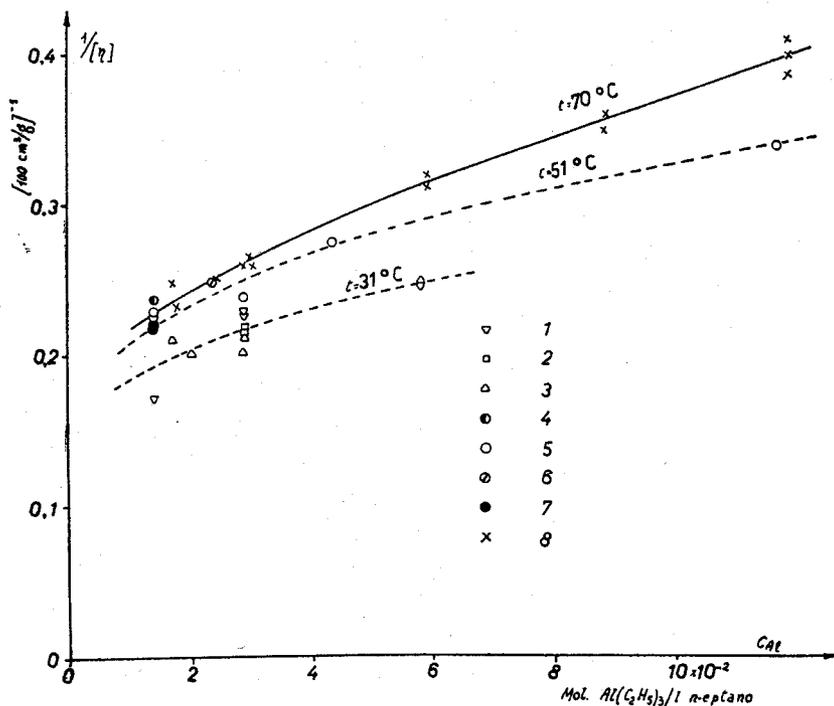


Fig. 3 - Inverso della viscosità intrinseca del polimero, prevalentemente isotattico, ottenuto nella polimerizzazione del propilene in presenza di  $TiCl_3$  cristallino e  $Al(C_2H_5)_3$  per alcuni rapporti  $Al/Ti$ , alcune pressioni ed alcune temperature, in funzione della concentrazione dell'alluminio-alchile.

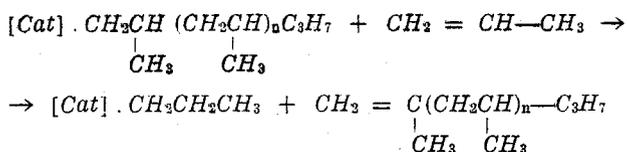
|   | $Al/Ti$<br>mol | $t$<br>°C | $[C_3H_6]$<br>mol/l | $P_{C_3H_6}$<br>mm Hg |
|---|----------------|-----------|---------------------|-----------------------|
| 1 | 3              | 31        | 0,57                | 700                   |
| 2 | 1,5            | 31        | 1,18                | 1450                  |
| 3 | 3              | 31        | 1,18                | 1450                  |
| 4 | 2              | 51        | 0,63                | 1110                  |
| 5 | 3              | 51        | 0,63                | 1110                  |
| 6 | 6              | 51        | 0,63                | 1110                  |
| 7 | 7,5            | 51        | 0,63                | 1110                  |
| 8 | 3              | 70        | 0,62                | 1450                  |

2) INFLUENZA DELLA TEMPERATURA - Dall'esame della fig. 3, che riporta i risultati ottenuti nelle polimerizzazioni a 70, 51 e 31 °C a concentrazione praticamente costante di propilene in n-eptano di circa 0,6 mol/l (e quindi a pressioni variabili con la temperatura) e per diverse concentrazioni di  $Al(C_2H_5)_3$ , si osserva che nel campo indagato la diminuzione dei pesi molecolari medi con l'aumento di temperatura è piuttosto piccola.

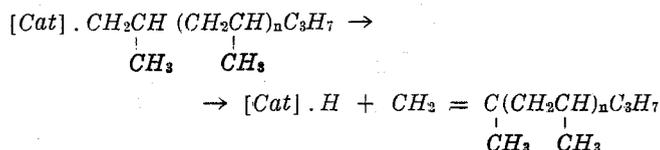
### III - Interpretazione dei risultati ottenuti:

a) Processo di rottura delle catene di prim'ordine rispetto al monomero e dissociazione delle catene a idruro attivo. — Riprendiamo in considerazione la relazione:

$$[1] \quad \frac{1}{G.P.} = \frac{\sum_i k_i X_i^\alpha}{k_p m}$$



L'altro processo di rottura delle catene indipendenti dalla concentrazione del monomero e dai componenti il catalizzatore, rilevabile alla temperatura considerata (70°C) soltanto alle basse pressioni parziali di propilene, potrebbe essere un processo di dissociazione spontanea con formazione di un idruro attivo, in accordo con una ipotesi formulata in precedenti lavori (6):



Tra i diversi processi di rottura delle catene messi in evidenza si può precisare — tenute presenti le considerazioni riportate nella Nota precedente relative ai processi dipendenti dalla concentrazione del catalizzatore — che, operando a concentrazioni limitate di catalizzatore, il processo di prim'ordine rispetto al monomero è il più importante tra tutti quelli riscontrati.

b) **Influenza della pressione sui processi di rottura dipendenti dalle concentrazioni dei componenti il catalizzatore.** — I risultati riportati nelle figg. 1 e 2 mostrano che la pressione, in particolare al disopra di 950 mm Hg, ha solo una limitata influenza sui pesi molecolari, anche per concentrazioni di catalizzatore diverse dal valore limite zero. Pertanto la pressione deve influenzare almeno uno dei due processi di rottura delle catene dipendenti dai componenti il catalizzatore. Si è visto infatti, in base anche a prove condotte con  $Al(C_2H_5)_3$  radioattivo (7), che l'inverso del grado di polimerizzazione può essere rappresentato con la relazione seguente, dove  $C^*$  rappresenta il numero di centri attivi:

$$\frac{1}{(GP)} - \frac{1}{(GP)_0} = \frac{k_0 C^* \sqrt{C_{\Delta} t} + k_d C^* m G_{Ti}^{\alpha} t}{k_p C^* m t} =$$

$$= \frac{k_0 \sqrt{C_{\Delta}} + k_d m G_{Ti}^{\alpha}}{k_p m}$$

ove  $\frac{1}{(GP)_0}$  rappresenta il contributo a  $\frac{1}{(GP)}$  (o in prima approssimazione a  $K/[\eta]$ ) dei processi di rottura indipendenti dai componenti il catalizzatore. Di conseguenza la concentrazione dell'agente di trasferimento di catena, dipendente dalla quantità di composto di titanio  $G_{Ti}$  deve ritenersi proporzionale a  $m G_{Ti}^{\alpha}$ .

c) **Influenza della temperatura sui singoli processi di rottura delle catene.** — Al diminuire della temperatura da 70°C a 30°C sia per limitate che per elevate concentrazioni di catalizzatori si osserva solo un leggero aumento del peso molecolare del polimero ottenuto (fig. 3). Si può pertanto ritenere che l'energia di attivazione  $E_r$  del pro-

cesso di rottura determinante, ed in particolare il processo di prim'ordine rispetto al monomero (operando con piccole concentrazioni di catalizzatore) e i processi dipendenti dalle concentrazioni del catalizzatore (operando con concentrazioni elevate di catalizzatori) non sia molto diversa dall'energia di attivazione  $E_p$  del processo di accrescimento delle catene.

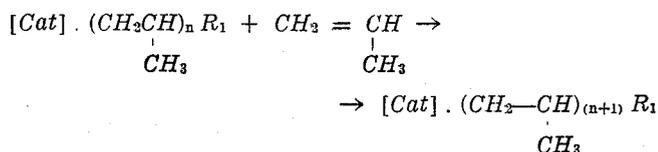
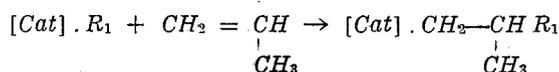
Se si ammette che il numero dei centri attivi sia indipendente dalla temperatura e che la velocità di polimerizzazione sia rappresentata con l'espressione  $v = k_p C^* m = A e^{-E_p/RT} C^* m$ , risulta  $E_r \approx E_p = 14.000$  cal/mol nel caso che si impieghi un  $TiCl_3$  non macinato.

#### IV - Discussione sul meccanismo dei processi di accrescimento e di rottura delle catene.

Dagli studi compiuti risulta che la formazione di polimeri del propilene in presenza di un sistema catalitico stabile a base di  $TiCl_3$  e metallo-alchili (ad es.  $Al(C_2H_5)_3$ ) avviene attraverso i seguenti processi elementari:

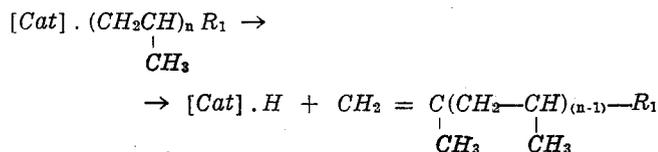
1° **Formazione del complesso catalitico attivo**, per azione dell'alluminio-alchile sul tricloruro di titanio, che rappresenteremo nel modo seguente:  $[Cat] \cdot R_1$  dove il legame tra catalizzatore ed alchile si deve ritenere (almeno nello stato attivato) di natura parzialmente ionica.

2° **Accrescimento delle catene sul complesso catalitico iniziale.**

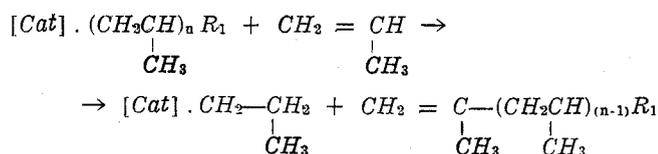


3° **Rottura delle catene polimeriche:**

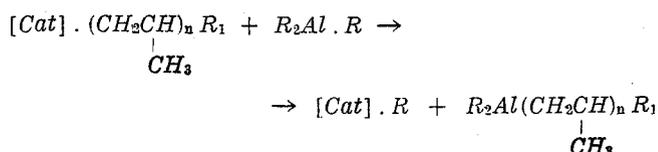
a) **dissociazione spontanea:**



b) **processo di prim'ordine rispetto al monomero:**

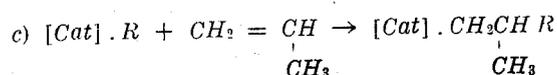
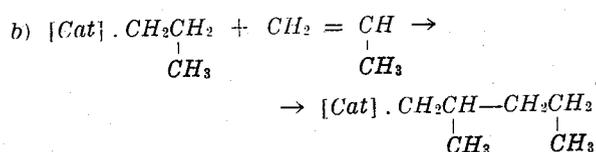
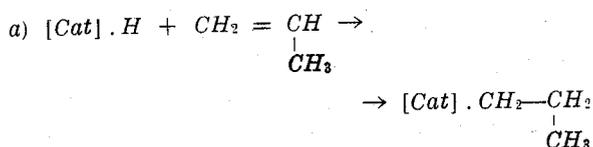


c) **processo di trasferimento di catena con un metallo-alchile** (per es. alluminio-alchili) che schematizziamo nel modo seguente:



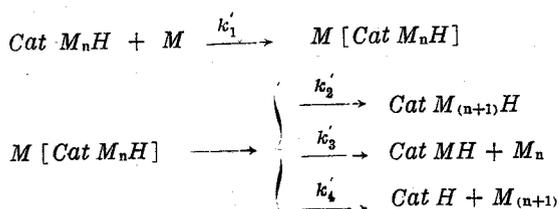
d) processo di trasferimento di catene influenzato dalla quantità di composto di titanio. Questo processo non è stato sinora chiarito. Non è escluso che una parte della superficie del  $TiCl_3$  intervenga cataliticamente in una reazione di trasferimento a cui partecipano degli alchili polimerici.

4° Formazione delle nuove catene polimeriche sul complesso catalitico rigenerato



Dal punto di vista cinetico possiamo ammettere due ipotesi:

A - Il processo cineticamente determinante è quello di formazione di uno stato attivato (complesso + monomero). Indicando con  $M_nH$  le catene polimeriche in accrescimento e con  $M$  il monomero:



essendo:  $k_2' > k_3' > k_4'$  e  $k_2'/k_3' \approx \text{cost}$ , nell'intervallo di temperatura tra 30° e 70°.

Posto  $k_2' = A_2 e^{-E/RT}$  e  $k_3' = A_3 e^{-E/RT}$  risulta  $A_2 \gg A_3$  nell'intervallo di temperatura considerato.

B - Il processo di rottura e quello di crescita sono indipendenti:



essendo:  $k' > k''$ ;

e, posto:  $k' = A' e^{-E'/RT}$   
 $k'' = A'' e^{-E''/RT}$   
 $E' \approx E''$  e  $A' \gg A''$

La eguaglianza dei calori di attivazione rende formalmente identico il caso B al caso A.

Per quanto riguarda il processo di formazione di una nuova catena a partire dal complesso  $[Cat] \cdot H$  (reazione 4a) non è possibile precisare se esso richiede un'energia di attivazione elevata ossia se la reazione di interruzione per dissociazione spontanea (reazione 3a) può essere considerata come un processo di terminazione della catena di reazione vera e propria.

La reazione 3b si può ritenere invece paragonabile ad un trasferimento della catena di reazione con il monomero: consideriamo infatti le reazioni 3b e 3c; nel primo caso si ottiene il complesso catalitico  $[Cat] \cdot CH_2-CH_2-CH_3$  e nel secondo [in presenza di  $Al(C_2H_5)_3$ ]:  $[Cat] \cdot CH_2-CH_3$ ; si è visto d'altra parte che la reazione 3c può essere in pratica considerata equivalente ad un trasferimento di catene di reazione, in quanto la velocità globale di polimerizzazione appare indipendente dalla concentrazione dell'alluminio-trietile. Vista l'analogia dei complessi catalitici, ottenuti attraverso le due reazioni, si può quindi ammettere che anche la reazione di rottura di primo ordine rispetto al monomero sia da ritenersi equivalente a un processo di trasferimento di catena.

Si può osservare che in questo processo di polimerizzazione non si possono individuare in modo sicuro processi di terminazione veri e propri di catene di reazione nel senso generalmente inteso nei processi di polimerizzazione.

Da tutto il complesso dei risultati ottenuti si deve concludere che questo tipo di polimerizzazione presenta un comportamento cinetico ben diverso dagli altri processi di polimerizzazione più noti, dovuto in particolare alla natura prettamente catalitica e alla immutabilità nel tempo del numero e dell'attività dei centri attivi.

Il processo di accrescimento potrebbe essere facilmente interpretato come una reazione di poliaddizione che, essendo catalizzata, può raggiungere elevate velocità di reazione e, al limite, un andamento paragonabile, per quanto riguarda la velocità di accrescimento, a quello di un tipico processo a catena.

## V - Conclusioni.

Riassumiamo qui i risultati ottenuti nello studio cinetico della polimerizzazione stereospecifica del propilene quali risultano dall'insieme delle quattro note sull'argomento. Essi si riferiscono allo studio sistematico del sistema catalitico costituito da  $TiCl_3$  cristallino — modificazione violetta — (ottenuto per riduzione a 875-950°C del  $TiCl_4$  con  $H_2$ ), sospeso in una soluzione eptanica di alluminio-trietile, indagato nell'intervallo di temperatura 31 ÷ 70°C e nell'intervallo di pressione parziale del propilene: 450 ÷ 2200 mm Hg.

I - Il processo di polimerizzazione è un processo catalitico eterogeneo, nel senso più stretto della parola, rispetto al  $TiCl_3$ .

II - La velocità globale di polimerizzazione è:

- 1° proporzionale alla quantità di composto di titanio ( $TiCl_3$  cristallino) introdotta nel sistema reagente;
- 2° proporzionale alla pressione parziale dell'olefina;
- 3° indipendente dalla concentrazione del  $Al(C_2H_5)_3$ ;
- 4° indipendente dal rapporto  $Al/Ti$ ;
- 5° indipendente dal rapporto  $Al/[C_2H_5]$ ;
- 6° costante nel tempo (per decine di ore).

III - Il processo di accrescimento può essere considerato come un processo di addizione graduale, ma la velocità di accrescimento della singola catena non è

sufficientemente lenta da poter essere misurata nelle condizioni sperimentali qui descritte. La vita media delle catene in condizioni normali di polimerizzazione è infatti assai breve (dell'ordine di grandezza dei minuti primi) e verrà esaminata in lavori successivi.

IV - Nei catalizzatori stabilizzati i centri attivi che provocano l'accrescimento delle catene mantengono praticamente inalterata la loro attività potenziale nel tempo anche se per assenza di monomero la polimerizzazione viene interrotta.

V - L'energia apparente di attivazione, dedotta direttamente dalla velocità globale di polimerizzazione, in condizioni di regime, è di  $11 \div 14000$  cal/mol, a seconda che si impieghi  $TiCl_3$  macinato o non macinato. La determinazione dell'energia vera di attivazione sarà oggetto di note successive.

VI - La rottura delle catene in accrescimento ha luogo con processi diversi di cui sono stati identificati i seguenti:

1° - Un processo di prim'ordine rispetto alla concentrazione del monomero, equivalente a un trasferimento di catena sul monomero, prevalente sugli altri processi di rottura quando si operi con concentrazioni limitate di catalizzatore.

2° - Un processo di rottura dipendente dalla temperatura e indipendente dalla concentrazione del monomero e dalle altre variabili, rilevabile, a temperature inferiori a  $80^\circ C$ , solo quando si opera a pressioni parziali di propilene sufficientemente basse (inferiori alla pressione atmosferica). Tale processo viene interpretato come una terminazione spontanea delle catene con trasferimento di uno ione idruro sul catalizzatore.

3° - Un processo di rottura dipendente dalla concentrazione di alluminio-alchile dissociato presente nel sistema reagente, paragonabile a un trasferimento di catena. A basse concentrazioni di monomero, rispetto a quelle dell'alluminio-alchile, questo processo di rottura è prevalente su quello dipendente dalla concentrazione del monomero.

4° - Un processo di rottura influenzato dalla quantità di composto di titanio introdotta nel sistema reagente, paragonabile a un trasferimento di catena.

Le velocità dei singoli processi di rottura, all'infuori di quello per dissociazione spontanea, presentano un coefficiente di temperatura all'incirca uguale a quello della propagazione delle catene.

Non è stato riscontrato nessun processo di rottura delle catene in accrescimento che dia luogo a degradazione della velocità globale di polimerizzazione. Questo risultato è in accordo con il fatto che ciascun centro attivo mantiene potenzialmente inalterata la sua attività anche in assenza di monomero.

Il rapporto tra la velocità di rottura e quella di accrescimento è maggiore per le molecole atattiche (che si formano in piccole quantità durante la polimerizzazione ma con meccanismo cineticamente simile), che per quelle isotattiche.

*Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, dicembre 1957.*

**G. NATTA, I. PASQUON,  
E. GIACHETTI, F. SCALARI**

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *La Chimica e l'Industria* 39, 993 (1957), 39, 1002 (1957); *Angew. Chem.* 69, 213 (1957).
- (2) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *La Chimica e l'Industria* 40, in questo fascicolo, pag. 97.
- (3) G. NATTA, *Atti Accad. Naz. Lincei, Mem. sez. VIII*, 4 Sez. II, 4, 61 (1955).  
G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Gazz. Chim. Ital.* 87, 528 (1957).
- (4) G. NATTA, Conferenza inaugurale del XVI Congresso Internazionale di Chimica Pura e Applicata - Parigi (Luglio 1957).
- (5) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, E. MANTICA, M. PERALDO, *La Chimica e l'Industria* 39, 19 (1957).
- (6) G. NATTA, *Angew. Chem.* 68, 393 (1956); *La Chimica e l'Industria* 38, 751 (1956).
- (7) Lavoro in collaborazione con G. PAJARO, in corso di pubblicazione su questa rivista.

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, F. SCALARI: **Cinétique hétérogène de la polymérisation du propylène à polymère isotactique en présence de catalyseurs à élevée stéréospécificité. Note IV. Influence de la pression et de la température sur la cinétique des processus d'accroissement et de rupture des chaînes polymériques.**

En continuant les recherches, rapportées dans les trois notes précédentes on a démontré que, dans la polymérisation du propylène en présence de quantités limitées de catalyseur stéréospécifique, le processus le plus important de rupture de la chaîne polymérique en accroissement est un processus de premier ordre par rapport à la concentration du monomère, équivalent à un transfert de la chaîne de réaction sur une molécule du monomère même.

En opérant à de basses pressions de propylène on a pu relever l'existence d'un processus des chaînes indépendant de la concentration du monomère et du catalyseur. L'effet de ce processus sur la diminution des poids moléculaires est très limité, au dessous de 80 °C.

On discute chaque mécanisme des divers processus identifiés, d'accroissement, de transfert et de rupture (de 4 types différents) qui intéressent le processus global de polymérisation

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, F. SCALARI: **Kinetics of Propylene Polymerization with Highly Stereospecific Heterogeneous Catalysts. IV: Influence of Temperature and Pressure on the Kinetics of Polymeric Chain Growing and Rupturing.**

By extending the research on which the previous papers have referred, it has been demonstrated that, in the polymerization of propylene in the presence of limited amounts of stereospecific catalysts, the main process of rupture of the growing chain is of the first order with respect to the monomer concentration, equivalent to a transfer of the reaction chain on a molecule of the monomer itself.

Working with low partial pressures of propylene a process of chain rupture independent of the concentration of monomer and of catalyst could be noticed. The effect of this process on the lowering of molecular weight, below 80 °C, is rather limited.

The mechanism of the different processes identified (growing, transfer, rupture) of interest to the overall polymerization process, are discussed.

G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, F. SCALARI: **Kinetik der heterogenen Polymerisation des Propylens zu Isotaktischem Polymeren, in Gegenwart von Katalysatoren mit hoher Stereospezifität. IV: Einfluss des Druckes und der Abbruchsprozesse der Polymerenkette.**

In Fortführung der Untersuchungen, über die in den drei vorangegangenen Mitteilungen berichtet worden war, wurde gezeigt, dass bei der Polymerisation des Propylens in Gegenwart begrenzter Mengen an stereospezifischem Katalysator der vorherrschende Abbruchprozess der wachsenden Polymerenkette ein Prozess erster Ordnung bezüglich der Monomerenkonzentration ist der einer Übertragung der Reaktionsketten auf ein Monomerenmolekül entspricht.

Beim Arbeiten bei niedrigen Propylenpartialdrücken konnte das Vorliegen eines von der Monomeren- und von der Katalysatorkonzentration unabhängigen Kettenabbruchsprozesses festgestellt werden. Die Auswirkung dieses Prozesses auf die Verminderung der Molekulargewichte ist unterhalb von 80 °C sehr begrenzt. Die einzelnen Mechanismen der verschiedenen identifizierten Wachstums-, Übertragungs- und Abbruchprozesse, (vier verschiedene Typen), die den Gesamtpolymerisationsprozess beeinflussen, werden diskutiert.