

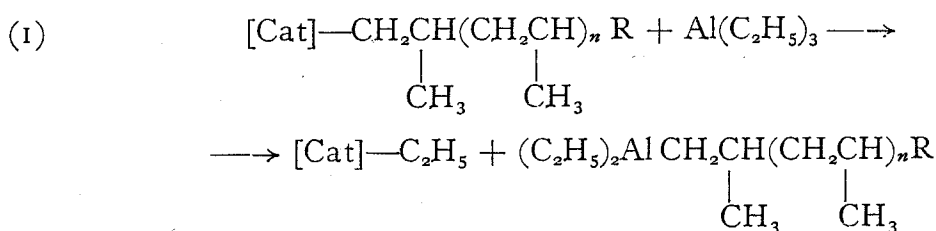
Chimica. — *Determinazione dei metalli legati a catene di poli-propilene isotattico* (*). Nota di GIULIO NATTA, LUIGI GIUFFRÈ e ITALO PASQUON, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

INTRODUZIONE.

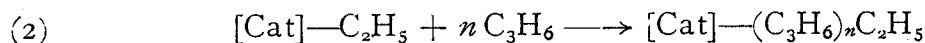
È stato riferito, in lavori precedenti, che durante la polimerizzazione del propilene a polimero isotattico, con il sistema catalitico $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \alpha\text{-TiCl}_3$, hanno luogo reazioni di scambio (cineticamente equivalenti a processi di trasferimento di catena) tra catene polimeriche in accrescimento ed alchili di composti metallorganici presenti in soluzione ^{(1) (2) (3)}.

Le ricerche cinetiche sulla polimerizzazione avevano rivelato l'esistenza di due processi di trasferimento di catena, che potevano essere considerati cineticamente indipendenti (nelle condizioni sperimentate di temperatura, pressione e concentrazione dei reagenti), l'uno avente velocità dipendente dalla concentrazione dell'alluminio alchile e l'altro dalla quantità del composto di titanio introdotto nel sistema nel quale veniva effettuata la polimerizzazione.

Per il primo di tali processi si era proposto lo schema seguente:



Seguito dalla crescita di una nuova catena polimerica:



ove: $[\text{Cat}]$ = complesso catalitico formatosi sulla superficie del $\alpha\text{-TiCl}_3$ per azione del $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

$\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$ oppure $-\text{C}_3\text{H}_7$.

In base a tale schema ogni catena polimerica distaccatasi dal complesso catalitico dovrebbe risultare legata all'alluminio.

Tale processo di scambio, che influisce sul peso molecolare del polimero, può essere interpretato anche in un altro modo, cineticamente equivalente, che può portare allo stesso risultato finale. Si può infatti interpretare il pro-

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

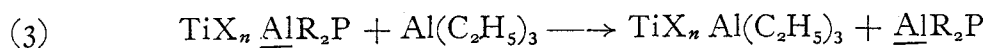
(**) Nella seduta del 13 dicembre 1958.

(1) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, « Makrom. Chemie », 24, 258 (1957).

(2) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, « Chim. e Ind. », 39, 1002 (1957).

(3) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, G. PAJARO, « Chim. e Ind. », 40, 267 (1958).

cesso, che causa una interruzione della crescita delle macromolecole polimeriche, che pur restano legate all'alluminio, come uno scambio tra alluminio alchili in soluzione ed alluminio alchili complessati alla superficie del TiCl_3



dove con P si intende una catena polimerica.

Anche il secondo processo, cineticamente equivalente ad un trasferimento di catena, la cui velocità dipende dalla quantità di composti di titanio introdotti nel sistema, può essere interpretato come uno scambio di alchili, a cui partecipano gli alchili polimerici legati al complesso catalitico e gli alchili legati a complessi metallorganici solubili, contenenti alluminio e titanio.

Se si ammette l'esistenza di tali complessi metallorganici solubili contenenti titanio ed alluminio, la loro concentrazione in soluzione può dipendere dalla quantità di composti di titanio introdotti nel sistema catalitico. Ciò dovrebbe ad esempio verificarsi, se solo una parte aliquota degli atomi di titanio, presenti sulla superficie del TiCl_3 , fosse in grado di complessarsi con gli alluminio alchili per dare dei complessi solubili.

Tale ipotesi è in accordo con l'esistenza dimostrata in questo Istituto di numerosi composti di titanio e di complessi contenenti titanio e metallo-alchili la cui aggiunta ai sistemi catalitici contenenti $\alpha\text{-TiCl}_3$ ne eleva o modifica l'attività catalitica ⁽⁴⁾.

Sia la prima ipotesi, corrispondente alla reazione (1), che quella corrispondente alla (3) presentano la caratteristica comune di condurre alla formazione di catene polimeriche legate ad un atomo di alluminio, distaccate dal complesso catalitico, contenente metalli di transizione, che le ha generate.

Nel presente lavoro ci siamo prefissi di ricercare per via analitica la presenza di tali composti alluminio alchilici contenenti catene polimeriche e di determinarne la quantità riferita alle moli di propilene polimerizzate.

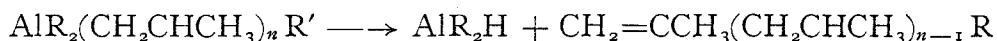
COMPOSTI METALLORGANICI CONTENENTI CATENE POLIMERICHE.

Per la determinazione dell'alluminio legato agli alchili polimerici, presenti nel sistema di reazione dopo un certo tempo di polimerizzazione, è stato necessario usare particolari cautele per evitare una loro decomposizione durante le operazioni per la loro separazione dal catalizzatore e dai composti metallorganici non polimerici contenuti nel sistema.

Infatti oltre ad un eventuale processo di trasferimento di catena con il monomero, che viene facilmente evitato eliminando il monomero

(4) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, Brev. Ital. 580507 (6 agosto 1958 - priorità ital. 26 febbraio 1957). G. NATTA, conferenza tenuta all'« International High-Polymer Conference » Nottingham, Luglio 21-24 (1958) in corso di pubblicazione su « J. of Polymer Science ».

stesso al termine della polimerizzazione, vi è possibilità di dissociazione ad idruro:



Tale reazione, che è favorita dalle alte temperature (superiori ai 100°) è stata evitata operando a temperature inferiori.

Si sono dovute poi adottare delle cautele particolari per impedire la decomposizione dei composti metallorganici per ossidazione o per azione di composti ad idrogeno mobile, operando in completa assenza di aria e di umidità.

Come è descritto nella parte sperimentale, la separazione degli allumini alchili polimerici, da quelli a basso peso molecolare (alluminio trialchile usato per la preparazione del catalizzatore) liberi o chemiadsorbiti dal catalizzatore, è stata effettuata utilizzando la loro diversa solubilità.

I componenti insolubili del catalizzatore sono stati separati dai polimeri liberi o combinati per dissoluzione del polimero in xilolo a 100°, dopo aver allontanato gli alluminio-alchili a basso peso molecolare per estrazione con eptano freddo.

Tale sistema di separazione ha consentito di confermare i risultati cinetici, dimostrando che una notevole parte delle catene polimeriche rimane legata all'alluminio. Coi sistemi catalitici usati non si è osservata alcuna dissoluzione di complessi contenenti titanio legato a catene polimeriche.

I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella I, in cui viene riportata anche la quantità di gruppi terminali $-\text{C}_2\text{H}_5$, sia di quelli provenienti dagli alluminio-alchili inizialmente presenti nei complessi catalitici sia di quelli provenienti da processi di trasferimento di alchili.

I dati sugli etili terminali si riferiscono a polimeri ottenuti in prove di polimerizzazione condotta in condizioni paragonabili, ma con catalizzatori preparati usando alluminio-alchili marcati con ^{14}C (3).

PARTE SPERIMENTALE.

1. - Polimerizzazione.

Il polipropilene isotattico è stato ottenuto per polimerizzazione del propilene usando come catalizzatore il sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\alpha\text{-TiCl}_3$.

Il volume del solvente anidro usato è stato sempre di cm^3 250. Si è operato a pressione atmosferica in un pallone di vetro, di 500 cm^3 , munito di agitatore.

Alcune prove sono state eseguite in eptano a 70° C, alcune altre in xilolo a 100° C.

Sono state effettuate polimerizzazioni con concentrazioni diverse di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ e con quantità diverse di $\alpha\text{-TiCl}_3$ (vedi Tabella I).

La preparazione e la depurazione dei reagenti e dei solventi sono già state descritte in altri lavori (5).

(5) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, «Angew. Chemie», 69, 213 (1957); ID., «Chim. e Ind.», 39, 993 (1957).

TABELLA I.

Gruppi terminali dovuti a processi di trasferimento di catena nel polipropilene isotattico (sistema catalitico α -TiCl₃-Al(C₂H₅)₃).

Polimerizzazione				Atomi Al per mole C ₃ H ₆ polimerizzata nella frazione di polimero isotattico solubile in xilolo a 100° C	Gruppi terminali -C ₂ H ₅ per mole C ₃ H ₆ nel polimero insolubile in <i>n</i> -eptano a 20° C	Gruppi terminali -C ₂ H ₅ per mole C ₃ H ₆ nel polimero isotattico residuo alla estrazione con eptano 98,5° C(*)
TiCl ₃ g	Al(C ₂ H ₅) ₃ cm ³	solvente cm ³ 250	t °C			
0,50	1,35	eptano	70	$1,3 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$
0,50	1,35	»	70	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$
0,50	1,35	»	70	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$
0,50	1,35	»	70	$1,3 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$
0,50	5,40	»	70	$2,7 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$
0,15	1,35	»	70	$0,6 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$
0,11	1,35	»	70	$0,5 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$
0,50	1,35	xilolo	100	$2,2 \times 10^{-3}$	n. d.	n. d.

(*) Dati calcolati in base alla percentuale ed al peso molecolare dei polimeri a stereoblocchi contenuti nella frazione estraibile con *n*-eptano all'ebollizione.

2. - Separazione del polimero dall'eccesso di catalizzatore.

Allo scopo di ricercare l'Al legato alla catena polimerica si è provveduto al totale allontanamento dell'eccesso di catalizzatore, disciolto nel solvente usato per la polimerizzazione, e, successivamente, alla separazione del polimero dalla fase solida contenente il α -TiCl₃ cristallino, avendo cura di non distruggere i legami Al-C presenti nelle catene polimeriche.

A tale scopo, dopo la polimerizzazione, si è lasciato raffreddare fino a temperatura ambiente e si è poi allontanato, per filtrazione, il solvente contenente l'eccesso di alluminio trietile. In questa operazione si allontana anche il polimero atattico (che è solubile in *n*-eptano a freddo) ed una parte della frazione di polimero a stereoblocchi.

Si sono aggiunti quindi cm³ 150 di eptano anidro scaldando a 50° C per un'ora sotto agitazione. Dopo raffreddamento fino a temperatura ambiente si è filtrato ripetendo questa operazione quattro o cinque volte.

Infine si sono aggiunti cm³ 250 di xilolo anidro e si è portata la temperatura a 100° C allo scopo di sciogliere una parte del polimero (circa 50 %). In questa operazione non si scioglie la totalità del polimero presente e ciò assicura una sua migliore separazione dal TiCl₃. Dopo un'ora di agitazione si

è lasciata decantare e si è sifonata, sempre a 100° C, la soluzione viscosa limpida in un provettone da vuoto. La soluzione così raccolta è stata successivamente raffreddata dapprima con ghiaccio e sale e poi con ghiaccio secco e metanolo allo scopo di precipitare il polimero. Si è filtrato, sempre a freddo, e sul liquido filtrato si è rilevata la presenza di Al per via spettrofotometrica ⁽⁶⁾.

Il polimero veniva ulteriormente disciolto in xilolo anidro e riprecipitato mediante raffreddamento a -70° C.

Queste operazioni sono state ripetute (solitamente tre o quattro volte) fino alla constatazione della completa assenza di alluminio nel filtrato.

Tutte le operazioni fin qui descritte sono state eseguite in atmosfera di azoto purissimo.

3. - Ricerca e dosaggio dell'alluminio legato al polimero.

Il polimero solido residuo dopo l'ultima filtrazione sopra descritta è stato ridisciolto a 100° C in cm³ 250 di xilolo anidro in atmosfera inerte.

La soluzione xilolica di polipropilene veniva successivamente filtrata su lana di vetro.

Da queste operazioni si è ottenuto un polimero completamente depurato dal TiCl₃ e dall'alluminio alchile in eccesso.

La soluzione filtrata veniva evaporata in capsula di platino. Il residuo secco veniva pesato e successivamente calcinato.

Le ceneri ottenute, disgregate con KHSO₄, sono state disciolte in H₂O e si è determinato pure per via spettrofotometrica l'Al presente nella soluzione ottenuta.

4. - Ricerca del titanio nel polimero.

Su una porzione della soluzione xilolica di polipropilene usata per il dosaggio dell'Al, si è ricercato il titanio per reazione con H₂O₂.

In tutte le prove la reazione è stata negativa. Data la sensibilità di tale metodo ⁽⁷⁾ possiamo ritenere che il Ti eventualmente presente col polimero è inferiore a 5×10^{-8} moli/g di polimero. Le quantità di alluminio da noi riscontrate nel polimero sono invece comprese nell'intervallo $1 \div 6,5 \times 10^{-5}$ moli/g di polimero.

CONCLUSIONI.

Dai risultati riportati in Tabella I, e da quanto riportato in lavori precedenti ⁽³⁾ si possono trarre le seguenti conclusioni:

1° Nella polimerizzazione del propilene a polimero isotattico, con il sistema catalitico Al(C₂H₅)₃-α-TiCl₃, il processo di trasferimento di catena

(6) S. E. WIBERLEY and L. G. BASSETT, «Anal. Chem.», 21, 609 (1949).

(7) F. D. SNELL and C. T. SNELL, *Colorimetric methods of analysis*, vol. II, p. 438. Ed. D. Van Nostrand Co, N. Y., 1949.

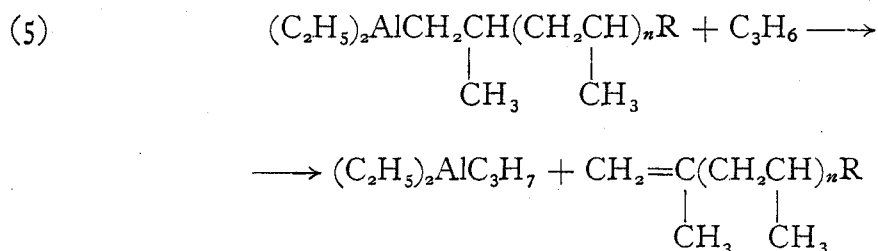
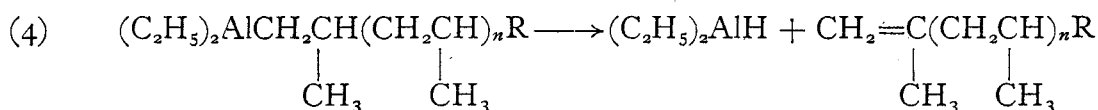
la cui velocità è funzione della radice quadrata della concentrazione dell'alluminio alchile, introduce gruppi terminali $-\text{C}_2\text{H}_5$ in catene polimeriche che restano in gran parte legate all'alluminio.

Tali risultati sono in accordo con gli schemi di reazione (1) e (2).

Col variare della concentrazione dell'alluminio alchile, si osserva una variazione del numero di gruppi terminali $-\text{C}_2\text{H}_5$, ed una corrispondente variazione nello stesso senso del numero di atomi di Al che restano legati alle catene polimeriche (vedi Tabella I).

La quantità di Al ritrovata nel polimero, depurato nel modo sopra indicato, risulta dello stesso ordine di grandezza (sebbene inferiore) della quantità di gruppi terminali $-\text{C}_2\text{H}_5$ determinati sul polimero depurato dal catalizzatore (Tabella I). Si deve però osservare che tale confronto ha un significato solo orientativo poiché i gruppi terminali $-\text{C}_2\text{H}_5$ presenti nel polimero sono stati determinati sulla frazione insolubile in *n*-eptano a freddo, che contiene anche la frazione di polimero a stereoblocchi e che presenta un minore peso molecolare. Ciò appare dai dati riportati nella colonna 7 della Tabella I, che sono stati calcolati in base alla percentuale ed al peso molecolare dei polimeri a stereoblocchi (estraibili con *n*-eptano all'ebollizione). La determinazione dell'alluminio è stata invece limitata, per assicurare una completa separazione del polimero dal $\alpha\text{-TiCl}_3$, ad una frazione contenente solo una parte delle catene isotattiche ed esente di polimero a stereoblocchi. La minor quantità di Al ritrovata nel polimero, rispetto ai gruppi terminali $-\text{C}_2\text{H}_5$, pur tenendo conto dell'approssimazione del metodo di determinazione, necessariamente limitata dato il tipo delle misure, può essere in parte attribuita a processi di trasferimento di catena tra alluminio alchili in soluzione (formatisi nella reazione 1) e catene polimeriche in accrescimento. Mediante tali processi di trasferimento una stessa molecola di alluminio trietile inizialmente presente potrebbe introdurre nelle catene polimeriche fino a tre gruppi $-\text{C}_2\text{H}_5$ per ogni atomo di alluminio.

Inoltre le catene polimeriche si possono staccare dall'atomo di alluminio a cui erano inizialmente legate:



Alla temperatura alla quale si è operato, questi ultimi processi si possono ritenere di importanza limitata.

2° La quantità di alluminio ritrovata nel polimero non è indipendente dalla quantità di α - TiCl_3 (grezzo) con la quale è stata effettuata la polimerizzazione.

Tale risultato conferma i risultati cinetici e potrebbe essere attribuito alla presenza di complessi metallorganici solubili (contenenti Al e Ti e la cui concentrazione dipende dalla quantità di composto di titanio usato), che intervengono cataliticamente nel processo di trasferimento di catena tra alluminio trietile in soluzione e catena polimerica in accrescimento. In tale caso i due processi di trasferimento di catena, le cui velocità dipendono rispettivamente dalla concentrazione dell'alluminio alchile e del titanio, sarebbero, solo in apparenza, cineticamente indipendenti.

Il trasferimento di catena, la cui velocità dipende dalla quantità di titanio potrebbe anche, per lo meno in parte, essere dovuto ad una reazione di scambio tra tali complessi metallorganici in soluzione e le catene polimeriche in accrescimento.

3° Il polimero, ottenuto effettuando la polimerizzazione a 100°C, è più ricco in alluminio del polimero ottenuto in polimerizzazioni condotte a 70°C. Ciò fa ritenere che nella polimerizzazione condotta a 100°C, il rapporto: somma delle velocità dei processi di trasferimento di catena dipendente dalle concentrazioni dei componenti il sistema catalitico diviso per la velocità di polimerizzazione, abbia un valore superiore a quello relativo alle prove di polimerizzazione condotte a 70°C.

Tale risultato è in accordo con il fatto che il peso molecolare del polipropilene, ottenuto a temperature superiori a 80°C, diminuisce all'aumentare della temperatura di polimerizzazione.