

332
G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI

Influenza dell'idrogeno sulla polimerizzazione anionica coordinata del propilene e dell'etilene

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO XLI - GIUGNO 1959 - Pag. 519

Soc. p. Az. EDITRICE DI CHIMICA
MILANO - VIA S. TOMASO, 3

G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI

Influenza dell'idrogeno sulla polimerizzazione anionica coordinata del propilene e dell'etilene

Si descrive l'influenza dell'idrogeno sul peso molecolare e sulla velocità di polimerizzazione nelle polimerizzazioni dell'etilene e del propilene con catalizzatori preparati da $Al(C_2H_5)_3$ e $\alpha-TiCl_3$. In opportune condizioni sperimentali il peso molecolare può essere regolato entro limiti abbastanza ampi, senza provocare effetti secondari indesiderati, quali idrogenazione del monomero o rilevante diminuzione di stereospecificità.

La diminuzione di peso molecolare, nelle condizioni sperimentate, non dipende dal rapporto tra le pressioni parziali del monomero e dell'idrogeno, ma solo dalla radice quadrata della pressione parziale di quest'ultimo.

La natura dei gruppi terminali e la velocità globale di polimerizzazione sono in accordo con una interpretazione cinetica secondo la quale l'idrogeno può provocare una idrogenolisi del legame esistente tra catalizzatore e catene polimeriche in accrescimento. I legami metallo-idruro, che così si formano, possono promuovere ancora la polimerizzazione del monomero solo dopo addizione di una molecola di quest'ultimo e formazione di un legame metallo alchilico. La maggior lentezza di tale addizione rispetto al processo successivo di propagazione rende conto della diminuzione di velocità di polimerizzazione che si riscontra operando in presenza di idrogeno.

Introduzione.

E' noto che, impiegando catalizzatori agenti con meccanismo anionico coordinato e preparati da alogenuri solidi cristallini di metalli di transizione aventi valenza inferiore alla massima e da alluminio trialchili, è possibile effettuare la polimerizzazione del propilene e di altre alfa-olefine ottenendo polimeri prevalentemente costituiti da macromolecole isotattiche (1).

Uno dei più studiati catalizzatori stereospecifici è quello preparato usando alluminio trietile e la forma α del triclورو di titanio. Con questo catalizzatore è possibile ottenere, in opportune condizioni sperimentali, polipropileni aventi un contenuto di macromolecole isotattiche tra l'80% ed il 90% (2).

I polimeri così ottenuti trovano larghe applicazioni come materie termoplastiche con l'impiego dei metodi di lavorazione normalmente adottati (stampaggio per pressofusione, iniezione, estrusione, ecc.).

E' noto come la lavorabilità delle materie termoplastiche, considerata come facilità e velocità di formatura nei processi sopra indicati, diminuisce con il crescere, oltre un certo limite, della loro viscosità allo stato fuso e quindi del loro peso molecolare.

D'altra parte i pesi molecolari dei polipropileni ottenuti in condizioni normali, in presenza di catalizzatori preparati da $TiCl_3$ e da $Al(C_2H_5)_3$, sono generalmente piuttosto alti, corrispondenti a viscosità intrinseche comprese tra 2,5 e 4 (2). Tali pesi molecolari risultano in pratica poco dipendenti dalla concentrazione del monomero in soluzione (3), diminuiscono con l'aumentare della concentrazione dell'alluminio trietile (4) e con l'aumentare della temperatura di polimerizzazione, per temperature superiori a 80-100 °C (5). Tuttavia un

aumento della concentrazione di $Al(C_2H_5)_3$ in soluzione non consente di ridurre le viscosità intrinseche a valori inferiori a 2, a meno di impiegare concentrazioni di catalizzatore elevatissime, a cui, a parità di tempo, corrisponderebbero bassissime rese di polimero rispetto al peso totale di catalizzatore impiegato.

D'altra parte, operando a temperature superiori a 100 °C, si ha, oltre alla diminuzione di peso molecolare, una diminuzione del contenuto di polimeri isotattici nel polimero grezzo, con peggioramento delle sue proprietà termiche e meccaniche (6).

Da quanto sopra esposto risulta evidente l'utilità di poter disporre di altri metodi che, senza provocare dannosi effetti secondari, consentano di regolare il peso molecolare nella polimerizzazione stereospecifica del propilene. Uno dei primi sistemi indicati a tale scopo, già usato nella polimerizzazione dell'etilene ad alta pressione (6), è quello di effettuare la polimerizzazione in presenza di idrogeno. Questo sistema è stato proposto per la polimerizzazione anionica coordinata, sia che si impieghino catalizzatori poco stereospecifici (7), sia che si usino catalizzatori altamente stereospecifici (8). Occorre però operare con particolari accorgimenti perchè, in certe condizioni, si possono osservare effetti indesiderati, quali l'idrogenazione di una parte del monomero e notevoli abbassamenti della velocità e della stereospecificità della polimerizzazione.

In questo lavoro viene esaminato in particolare l'effetto della presenza di idrogeno durante la polimerizzazione del propilene con catalizzatori $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$, sul peso molecolare, sulla velocità di polimerizzazione e sulla composizione sterica del polimero ottenuto.

Lo studio è stato esteso anche alla polimerizzazione dell'etilene, con gli stessi catalizzatori, perchè essi con-

sentono di ottenere polimeri dell'etilene completamente lineari, aventi struttura più regolare e temperatura di fusione (135-137 °C) superiore a quella dei polietilene ottenuti con i più tipici catalizzatori ZEIGLER (ad es. $TiCl_4$ e AlR_3) (9). I polietilene preparati impiegando come catalizzatore il $TiCl_3$ presentano però pesi molecolari altissimi, molto superiori a quelli dei polipropilene ottenuti in condizioni analoghe. Anche in questo caso può presentare interesse l'impiego di metodi semplici che consentano di regolare a piacere il peso molecolare.

Le nostre ricerche sull'influenza dell'idrogeno nella polimerizzazione anionica coordinata, sono state condotte in modo da poter interpretare anche il meccanismo cinetico secondo cui l'idrogeno agisce da regolatore della lunghezza della catena polimerica.

Prove effettuate e risultati ottenuti.

In alcune prove preliminari avevamo constatato che, operando con relativamente elevate pressioni parziali di idrogeno, aveva luogo un notevole consumo di quest'ultimo nel tempo, accompagnato da idrogenazione del monomero, mentre diminuendo la pressione parziale di idrogeno, l'idrogenazione del monomero tendeva a ridursi sino a divenire irrilevante. Avevamo inoltre potuto stabilire che il peso molecolare del polimero non risultava determinato dalla frazione molare dell'idrogeno nella miscela gassosa, come poteva apparire da certi dati della letteratura (7), ma, nelle condizioni sperimentali da noi adottate, soltanto dalla sua pressione parziale.

E' risultato dalle nostre prove che, nel caso della polimerizzazione del propilene, tale pressione deve essere mantenuta al di sotto di circa 1 atm se si vuole rendere irrilevante il consumo di idrogeno in reazioni secondarie, quali l'idrogenazione del monomero. Nel caso dell'etilene è possibile operare anche a pressioni di idrogeno alquanto superiori (sino a 3 atm).

Nelle prove sistematiche riportate in questo lavoro abbiamo operato a pressioni costanti di idrogeno e di monomero. Durante il corso di ogni prova il consumo di monomero veniva compensato introducendo continuamente propilene (o rispettivamente etilene) in modo da mantenere costante la pressione totale, e si compensava la piccolissima variazione della P_{H_2} che si aveva nel tempo (dovuta al processo stesso di regolazione del peso molecolare) procedendo, durante la prova, ad uno o più rinnovi completi della fase gassosa presente in autoclave.

1 - INFLUENZA DELLA PRESSIONE PARZIALE SUL PESO MOLECOLARE DEI POLIMERI.

Le prove di polimerizzazione del propilene sono state effettuate alla temperatura di 75 °C, con catalizzatori preparati da $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_3$ e con pressioni parziali costanti di propilene rispettivamente di 4 e di 6 atm. Nella figura 1 sono riportati i pesi molecolari dei polipropilene ottenuti nelle prove effettuate con diverse pressioni parziali di idrogeno mantenendo immutate le altre condizioni. Come risulta dalla figura 1, i pesi molecolari dipendono, nelle condizioni sperimentali sopra indicate, solo dalla pressione parziale di idrogeno e non dal rapporto tra questa e la pressione parziale di propilene. Più precisamente il pe-

so molecolare può essere espresso in funzione della pressione parziale di idrogeno con la formula:

$$\overline{PM} = \frac{1}{K_1 + K_2 \sqrt{P_{H_2}}}$$

dove:

\overline{PM} è il peso molecolare medio calcolato in base alla misura della viscosità intrinseca del polimero in tetralina a 135 °C, adottando la formula $[\eta] = 1,75 \cdot 10^{-4} \cdot \overline{PM}^{0,74}$, proposta da G. NATTA, F. DANUSSO e G. MORAGLIO (10). K_1 e K_2 sono grandezze dipendenti dagli altri fattori che influiscono sul peso molecolare (temperatura, concentrazione di catalizzatore, rapporto $AlR_3/TiCl_3$, etc.)

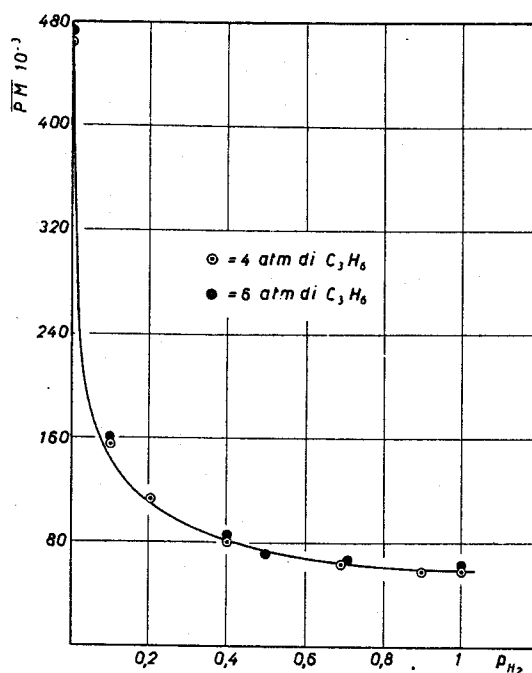


Fig. 1 - Variazione del peso molecolare dei polipropilene ottenuti a 75 °C con catalizzatori $TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$ e con diverse pressioni di monomero in funzione della pressione parziale di H_2 presente durante la polimerizzazione. La curva indicata in figura è stata calcolata mediante l'espressione:

$$\overline{PM} = \frac{1}{2,15 \cdot 10^{-6} + 15,53 \cdot 10^{-6} \sqrt{P_{H_2}}}$$

ed assumono valori costanti se si mantengono costanti tali altri fattori;

P_{H_2} è la pressione parziale di idrogeno espressa in atmosfere.

La relazione sopra riportata è stata anche confermata, per valori appropriati di K_1 e K_2 , nel caso della polimerizzazione dell'etilene in presenza di idrogeno, alla temperatura di 75 °C, con pressioni di monomero rispettivamente di 1,1; 2,2 e 4,5 atm usando catalizzatori preparati da $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_3$ (vedi fig. 2).

2 - INFLUENZA DELL'IDROGENO SULL'INDICE DI ISOTATTICITÀ DEI POLIPROPILENI.

Per valutare il contenuto di polimeri isotattici presenti nei polipropilene ottenuti nelle prove sopra indicate, abbiamo frazionato questi polimeri mediante estrazioni successive con solventi bollenti, impiegati nell'ordine: acetone, etere e n-eptano.

In nostri precedenti lavori (11) si è considerata convenzionalmente, per polimeri ad alto peso molecolare ($[\eta] > 1$), la percentuale di polimeri non estraibili con n-eptano bollente come indice di isotatticità per la valutazione del contenuto di macromolecole isotattiche.

Il punto di fusione di 170-171 °C (determinato al microscopio polarizzatore) conferma che la frazione non estraibile con n-eptano è costituita, anche nel caso dei polipropileni ottenuti nelle prove riportate in questo lavoro, da macromolecole altamente isotattiche (12).

Le frazioni estraibili con n-eptano bollente sono costituite da macromolecole a stereoblocchi, e ciò è in accordo con il punto di fusione da noi trovato (150-152 °C) (12).

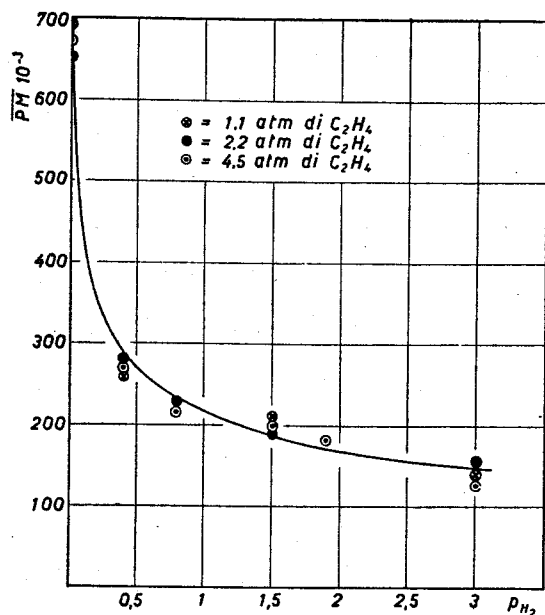


Fig. 2 - Variazione del peso molecolare dei polietilene ottenuti a 75 °C con catalizzatori $TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$ e con diverse pressioni di monomero in funzione della pressione parziale di H_2 presente durante la polimerizzazione. La curva indicata in figura è stata calcolata mediante l'espressione:

$$\overline{PM} = \frac{1}{1,538 \cdot 10^{-6} + 3,105 \cdot 10^{-6} \sqrt{P_{H_2}}}$$

Come risulta dalla tabella 1, l'indice di isotatticità dei polipropileni ottenuti, determinato in base alla insolubilità in n-eptano bollente, diminuisce, sia pure in modo molto limitato, con l'aumentare della P_{H_2} . In alcune nostre prove, effettuate con pressioni parziali di idrogeno superiori a quelle indicate in tabella, abbiamo osservato una notevole diminuzione della percentuale di polimeri non estraibili con n-eptano bollente. Poiché nel campo dei pesi molecolari bassi, la solubilità di polimeri aventi la stessa configurazione sterica aumenta sensibilmente con il diminuire del peso molecolare, la maggiore solubilità in eptano bollente, che abbiamo osservato in questi casi, potrebbe non essere dovuta ad un'effettiva diminuzione della purezza sterica dei polimeri.

TABELLA 1

Variatione dell'indice di isotatticità del polipropilene in funzione della pressione parziale di idrogeno presente durante la polimerizzazione.

Temperatura: 75 °C; solvente: 250 cm³ di n-eptano; $Al(C_2H_5)_3$: 2,63 millimoli; $TiCl_3$: 3,24 millimoli.

$P_{C_3H_6} = 4 \text{ atm}$		$P_{C_3H_6} = 6 \text{ atm}$	
P_{H_2} atm	frazione non estraibile con eptano bollente %	P_{H_2} atm	frazione non estraibile con eptano bollente %
0	81,3	0	80,2
0,2	79,7	0,1	79,4
0,4	78,8	0,4	78,6
0,7	76,5	0,7	75,2
1,0	76,5	1,0	75,0

3 - INFLUENZA DELLA PRESSIONE PARZIALE DELL'IDROGENO SULLA VELOCITÀ DI POLIMERIZZAZIONE DEL PROPILENE.

In tutte le nostre prove abbiamo osservato che la presenza di idrogeno riduce la velocità di polimerizzazione. Più precisamente abbiamo osservato che, iniziando la polimerizzazione in assenza di idrogeno e introducendo quest'ultimo dopo che la velocità di polimerizzazione ha raggiunto un valore di regime (V_0), si ha un'immediata diminuzione di tale velocità, che rimane poi costante al variare del tempo, mantenendosi ad un nuovo valore di regime (V_H).

La diminuzione di velocità di polimerizzazione del propilene, provocata dalla presenza di idrogeno, dipende dalla pressione parziale di quest'ultimo, come risulta dalla tabella 2.

TABELLA 2

Variatione della velocità di regime nella polimerizzazione del propilene in funzione della pressione parziale di idrogeno.

Condizioni di polimerizzazione: l'introduzione dell'idrogeno è stata effettuata in ogni prova dopo aver raggiunto la velocità di regime in assenza di idrogeno. Pressione costante di propilene: 4 atm; temperatura: 75 °C; solvente: 250 cm³ di n-eptano; $Al(C_2H_5)_3$: 5,26 millimoli; $TiCl_3$: 1,94 millimoli.

P_{H_2} atm	0	0,2	0,4	0,5	0,7	0,8	1
g C_3H_6 polimerizzato/g $TiCl_3$ · ora	15	11	9,5	9	7,5	6,7	6

Abbiamo d'altra parte osservato che, se si asporta la miscela di propilene e di idrogeno e la si sostituisce con il solo propilene alla stessa pressione parziale, la velocità di polimerizzazione ritorna rapidamente al valore corrispondente alla velocità di regime V_0 precedentemente osservata in assenza di idrogeno (vedi fig. 3). Ciò dimostra che la presenza di idrogeno non provoca modificazioni irreversibili nel catalizzatore.

Meccanismo con cui l'idrogeno agisce nella polimerizzazione anionica coordinata.

a) NATURA DEI GRUPPI TERMINALI.

L'esame mediante spettrografia infrarossa dei gruppi terminali presenti nelle frazioni amorfe e nelle frazioni altamente cristalline dei polipropileni ottenuti con catalizzatori $TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$ in presenza di elevate

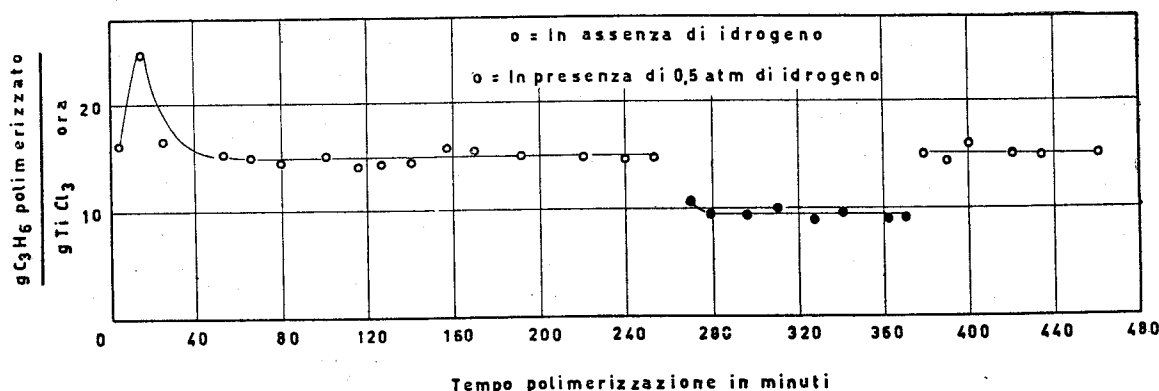
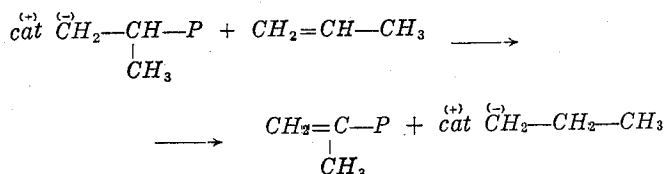


Fig. 3 - Velocità di polimerizzazione del propilene in assenza ed in presenza di H_2 . Condizioni di polimerizzazione: pressione di propilene 4 atm, temperatura $75^\circ C$, catalizzatore preparato da 5,26 millimoli di $Al(C_2H_5)_3$ e 1,94 millimoli di $TiCl_3$, n-eptano 250 cm^3 .

pressioni di idrogeno (dell'ordine delle 100 atm) ci ha consentito di stabilire che, nonostante il basso peso molecolare, gli assorbimenti dovuti a doppi legami vinilidici risultano molto piccoli o appena rilevabili. Al contrario, nelle corrispondenti frazioni dei polipropilene ottenuti nelle stesse condizioni ma in assenza di idrogeno, è ben rilevabile, malgrado il peso molecolare molto più elevato, un assorbimento a 11,27 micron, attribuibile ai doppi legami vinilidici. Ciò risulta evidente dalla fig. 4 in cui sono confrontati gli spettri I.R. nella zona intorno a 11,25 micron, di polipropilene atattici e di polipropilene aventi struttura isotattica, ottenuti in assenza od in presenza di elevate pressioni di idrogeno.

Da ciò si può dedurre che, operando in presenza di idrogeno viene ridotta la proporzione delle terminazioni delle catene polimeriche in accrescimento causate da un « transfer » con il monomero, che darebbe origine a macromolecole aventi un doppio legame vinilidico terminale, secondo lo schema:



Si può inoltre constatare che, nello spettro infrarosso

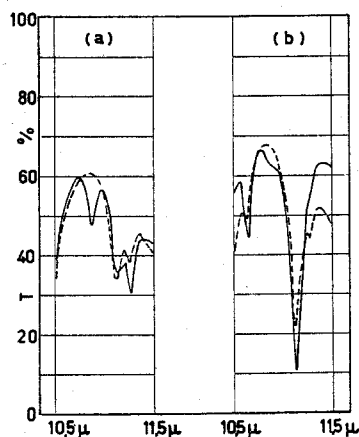


Fig. 4 - Spettro di assorbimento I.R. di polipropilene aventi struttura atattica (a) e struttura isotattica (b), ottenuti in presenza (linee intere) o in assenza (linee tratteggiate) di elevate pressioni di H_2 (circa 100 atm).

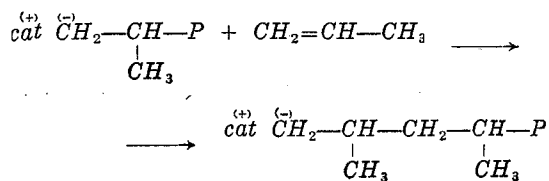
dei polipropilene ottenuti in presenza di elevate pressioni di idrogeno, l'assorbimento a 10,88 micron, attribuibile a gruppi isopropilici, è molto più intenso di quello presente nello spettro I.R. dei polimeri ottenuti in assenza di idrogeno.

b) CINETICA DEL PROCESSO DI IDROGENOLISI.

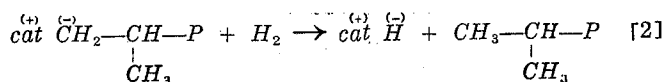
La possibilità di rottura di legami metallorganici con idrogeno, con formazione di idruri e idrocarburi saturi, era già nota nel caso di composti metallorganici di metalli molto elettropositivi, nei quali il legame $Me-C$ contiene una elevata percentuale di legame ionico (13).

Noi abbiamo riscontrato che, anche operando in assenza di monomero, tale idrogenolisi può avvenire su un composto metallorganico di alluminio in condizioni relativamente blande ($75^\circ C$, $P_{H_2} = 3\text{ atm}$), molto vicine a quelle da noi adottate nella regolazione del peso molecolare nelle polimerizzazioni stereospecifiche. In tali condizioni l'idrogenolisi è più lenta che nel caso delle catene in accrescimento durante la polimerizzazione, ciò non di meno circa il 30% dei legami metallorganici presenti in un alluminio trialchile come il triottile, viene trasformato, in presenza di $TiCl_3$ e in alcune ore, in legami $>Al-H$ con contemporanea formazione dell'idrocarburo saturo, ossia in questo caso, n-ottano.

E' logico aspettarsi che questa idrogenolisi possa avvenire molto più facilmente per i legami $>Al-C$ presenti nei complessi catalitici durante l'accrescimento delle catene polimeriche, a causa dell'attivazione di tali legami dovuta all'esotermicità dei singoli processi di poliaddizione. Il fatto che il peso molecolare vari poco con la pressione parziale del propilene mentre la velocità di polimerizzazione dipende da quest'ultima, fa ritenere che il processo di idrogenolisi sia concatenato al processo di addizione. Ciò può essere spiegato ammettendo che nell'istante in cui avviene l'inserimento di una molecola di monomero su un legame metallorganico, che può essere indicata nel modo seguente:

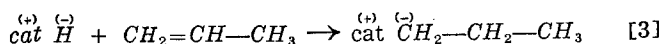


il complesso catena polimerica-catalizzatore si trovi in uno stato attivato suscettibile di subire una reazione di idrogenolisi del tipo:



Tale processo non avverrebbe invece che con grande lentezza in assenza di monomero ossia quando il complesso non risulta attivato per un precedente stadio elementare esotermico. Attivazioni analoghe sono state osservate in altri processi di poliaddizioni di natura anionica (14).

La formazione di idruro può anche spiegare la diminuzione di velocità globale di polimerizzazione. Infatti l'idruro che si forma secondo la [2] diventa capace di iniziare una nuova catena polimerica solo dopo un successivo processo (che appare più lento) di addizione di una molecola di monomero per formare un legame metallo-alchilico:



In base a questo meccanismo, operando in presenza di idrogeno, il propilene monomero può essere consumato nelle reazioni [1] e [3] con una velocità V_H che è data dall'espressione seguente:

$$V_H = k_1 (N_0 - N_H) P_M + k_3 N_H P_M \quad [4]$$

dove:

k_1 è la costante di velocità della reazione [1] di propagazione delle catene;

k_3 è la costante di velocità della reazione [3] di formazione degli alchili da idruro e olefina;

V_H è la velocità di polimerizzazione, operando in presenza di idrogeno, espressa in grammi di monomero polimerizzati per unità di tempo e per unità di peso di TiCl_3 ;

P_M è la pressione parziale di monomero;

N_0 è il numero, in moli per unità di peso di TiCl_3 , dei centri attivi sui quali avviene l'accrescimento delle catene in assenza di idrogeno;

N_H è il numero, in moli per unità di peso di TiCl_3 , dei centri attivi trasformati in idruro secondo la reazione [2].

Tenendo conto che la quantità di monomero consumata per trasformare l'idruro in alchile è trascurabile rispetto alla quantità di monomero consumata nella polimerizzazione, nell'espressione [4] il termine $k_3 N_H P_M$ è trascurabile rispetto a $k_1 (N_0 - N_H) P_M$. Avremo allora:

$$V_H = k_1 (N_0 - N_H) P_M \quad [5]$$

Se il processo di idrogenolisi indicato nella [2] è concatenato con il processo di accrescimento, la velocità con cui avviene la terminazione di catena polimerica per idrogenolisi è funzione della concentrazione dell'idrogeno che provoca la reazione di idrogenolisi e della velocità di accrescimento.

Data l'indipendenza del peso molecolare dalla pressione parziale dell'olefina, nelle condizioni sperimentali si deve ritenere che la velocità del processo di

idrogenolisi sia proporzionale alla velocità di propagazione.

Ammettendo che la reazione di idrogenolisi sia effettuata dall'idrogeno adsorbito sul catalizzatore in centri attivi distinti da quelli che provocano l'accrescimento delle catene, la concentrazione di idrogeno adsorbito sarà funzione della pressione parziale P_{H_2} e avremo che la variazione di N_H per tale reazione di idrogenolisi sarà:

$$\frac{dN_H}{dt} = k_2 k_1 (N_0 - N_H) P_M \cdot f(P_{H_2}) \quad [6]$$

mentre la quantità di centri attivi che si trasformano da idruri in alchili è data da:

$$-\frac{dN_H}{dt} = k_3 N_H P_M$$

Poichè la velocità di polimerizzazione non varia praticamente con il tempo (vedi figura 3) quando la pressione parziale di idrogeno è costante, si può ammettere uno stato stazionario per cui nell'unità di tempo il numero dei centri attivi che da alchili si trasformano in idruri è uguale a quello dei centri che da idruri si trasformano in alchili:

$$k_1 k_2 (N_0 - N_H) P_M \cdot f(P_{H_2}) = k_3 N_H P_M \quad [7]$$

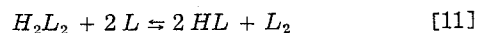
da cui:

$$N_H = \frac{k_1 k_2 N_0 f(P_{H_2})}{k_3 + k_1 k_2 f(P_{H_2})} \quad [8]$$

Sostituendo il valore di N_H ricavato dalla [8] nella [5]

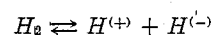
$$V_H = k_1 (N_0 - N_H) P_M = k_1 N_0 P_M - \frac{P_M k_1^2 k_2 N_0 f(P_{H_2})}{k_3 + k_1 k_2 f(P_{H_2})} \quad [9]$$

Poichè, come si è visto, l'abbassamento del peso molecolare in funzione della pressione di idrogeno è regolato da un processo di trasferimento di catena di ordine 0,5 rispetto alla P_{H_2} , si deve pensare che non siano le molecole di idrogeno ad agire direttamente sul complesso attivato, ma un agente la cui concentrazione sia funzione della radice quadrata della P_{H_2} . Tale agente potrebbe derivare da un processo di dissociazione dell'idrogeno adsorbito del tipo:



ove con L_2 si indica un centro attivo capace di adsorbire una molecola di idrogeno e con L un centro su cui avviene successivamente la dissociazione dell'idrogeno adsorbito.

Non si hanno, per ora, elementi per stabilire quale è la natura dei composti HL , e non si può escludere che i due atomi di idrogeno presentino diversa polarità e che, in tal caso, il processo complessivo possa identificarsi con il seguente:



I nostri dati consentono soltanto di precisare l'ordine del processo complessivo rispetto alla pressione par-

ziale di idrogeno. Supponendo che le reazioni [10] e [11] corrispondano ad equilibri chimici ed ammesso che il numero dei centri attivi L sia molto grande rispetto a quelli che hanno reagito con idrogeno, la concentrazione di HL , o di ciascuna specie di ioni idrogeno adsorbiti, sarebbe esprimibile dalla

$$\frac{[HL]^2}{P_{H_2} [L]^2} = K_{eq}$$

da cui:

$$[HL] = K \sqrt{P_{H_2}} \quad [12]$$

ove K indica una costante positiva, funzione della temperatura. Sostituendo alla concentrazione di idrogeno in fase adsorbita, che avevamo indicato genericamente come $f(P_{H_2})$, il valore dato dalla [12] e tenendo conto che la velocità in assenza di idrogeno, V_0 , è data dal prodotto $k_1 N_0 P_M$, la [9] diventa:

$$V_H = V_0 - \frac{P_M k_1^2 k_2 K N_0 \sqrt{P_{H_2}}}{k_3 + k_1 k_2 K \sqrt{P_{H_2}}} \quad [13]$$

da cui:

$$V_H = V_0 - \frac{1}{\frac{k_3}{P_M k_1^2 k_2 K N_0 \sqrt{P_{H_2}}} + \frac{1}{P_M k_1 N_0}} \quad [14]$$

Se la polimerizzazione in presenza di idrogeno viene effettuata a pressione costante di monomero, essendo $P_M = \text{costante}$, la [14] si riduce all'equazione:

$$V_H = V_0 - \frac{1}{\frac{A}{\sqrt{P_{H_2}}} + B} \quad [15]$$

ove A e B sono grandezze positive dipendenti dalla temperatura. Valendoci dei valori di V_H indicati nella tabella 2 abbiamo verificato che, a 75°C e con pressione di propilene di 4 atm, la velocità di polimerizzazione del propilene per diverse pressioni di idrogeno può essere effettivamente espressa dalla [15] assumendo $A = 0,11$, mentre il termine B risulta trascurabile. Nella fig. 5 è riportata la curva così calcolata ed i valori sperimentali da noi trovati.

C) INTERPRETAZIONE CINETICA DELLA VARIAZIONE DI PESO MOLECOLARE.

L'impostazione cinetica sopra riportata, valida per le condizioni sperimentali da noi adottate, nelle quali non si ha praticamente idrogenazione del monomero, consente anche di stabilire la formula che esprime la variazione del peso molecolare in funzione della pressione di idrogeno.

Tenendo conto che il grado di polimerizzazione GP può essere espresso dal rapporto

$$GP = \frac{\text{numero di moli di monomero polimer. al tempo } t}{\text{numero di catene formate al tempo } t}$$

avremo che anche il grado di polimerizzazione è dato dal rapporto tra la velocità di propagazione delle cate-

ne e la somma delle velocità dei processi di rottura. Tenendo conto delle [5], [6] e [12] avremo:

$$GP = \frac{k_1 (N_0 - N_H) P_M}{k_1 (N_0 - N_H) P_M \cdot k_2 K \sqrt{P_{H_2}} + R} \quad [16]$$

ove R indica la velocità di tutti gli altri processi di rottura di catena, diversi dall'idrogenolisi.

Alla temperatura adottata nelle nostre prove (75°C) non hanno praticamente luogo i processi di dissociazione spontanea (4), mentre a causa della bassa concentrazione di alluminio trietile in soluzione (10,5 millimoli/litro), sono trascurabili i processi di rottura dovuti a trasferimento di catena con gli alchili in soluzione (3). L'unico processo di rottura, diverso dall'idrogenolisi, che dovrà essere considerato nella [16], sarà il

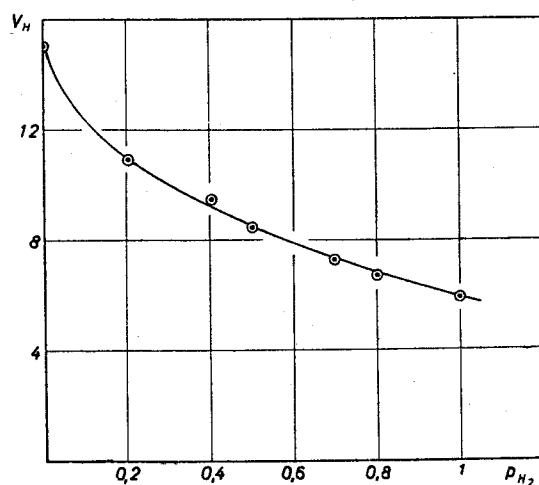


Fig. 5 - Variazione della velocità di polimerizzazione del propilene, in condizioni di regime, in funzione della pressione parziale di H_2 . Le condizioni di polimerizzazione sono quelle indicate per la fig. 3. La curva corrisponde all'espressione:

$$V_H = V_0 - \frac{\sqrt{P_{H_2}}}{0,11}$$

trasferimento di catena con il monomero. Nella [17] sarà quindi $R = k_1 (N_0 - N_H) P_M$, e, sostituendo al grado di polimerizzazione il peso molecolare del polimero ad esso proporzionale, avremo:

$$\overline{PM} = K' \frac{k_1 (N_0 - N_H) P_M}{k_1 (N_0 - N_H) P_M \cdot k_2 K \sqrt{P_{H_2}} + k_1 (N_0 - N_H) P_M} \quad [17]$$

La [17] può essere scritta nella forma:

$$\overline{PM} = \frac{1}{K_1 + K_2 \sqrt{P_{H_2}}}$$

ove K_1 e K_2 sono grandezze positive funzione della temperatura. Viene così teoricamente interpretata l'espressione che avevamo già proposta e sperimentalmente verificata per la variazione del peso molecolare con la pressione di idrogeno, sia nella polimerizzazione del propilene (fig. 1) che in quella dell'etilene (fig. 2).

Conclusioni.

Operando a pressioni parziali di idrogeno inferiori a 1 atm, è possibile regolare, entro certi limiti, il peso molecolare nella polimerizzazione delle alfa-olefine con catalizzatori stereospecifici, senza provocare contemporaneamente una sensibile idrogenazione del monomero, o una notevole riduzione della stereospecificità.

La riduzione del grado medio di polimerizzazione, rispetto a quello che si avrebbe in assenza di idrogeno, dipende, nei limiti da noi sperimentati, dalla radice quadrata della pressione parziale di idrogeno indipendentemente dalla pressione parziale di monomero.

Il peso molecolare, quando siano mantenute costanti la temperatura e la concentrazione di catalizzatore, può essere espresso in funzione della pressione parziale di idrogeno con la formula:

$$\overline{PM} = \frac{1}{K_1 + K_2 \sqrt{P_{H_2}}}$$

L'esame della natura dei gruppi terminali e lo studio cinetico della polimerizzazione in presenza di idrogeno, ci hanno consentito di stabilire che l'idrogeno interrompe le catene in accrescimento con una reazione del tipo:



concatenata alla reazione di accrescimento delle macromolecole.

I risultati sperimentali possono essere interpretati ammettendo che una parte dei centri attivi (contenenti legami metallo alchilici), che sono in grado di polimerizzare le alfa-olefine in assenza di idrogeno, risultano, in presenza di questo, trasformati in idruri (contenenti un legame metallo-idrogeno).

L'idruro che si forma nella idrogenolisi reagirebbe solo lentamente con una molecola di monomero per riformare un nuovo legame metallo alchilico, capace di iniziare la propagazione di una nuova catena polimerica.

La diminuzione di velocità di polimerizzazione, osservata sperimentalmente in presenza di idrogeno, risulta in accordo con quella calcolata secondo tale ipotesi.

PARTE SPERIMENTALE

A) Reagenti impiegati.

Il propilene, l'alluminio trietile e tri-n-ottile, il tricloruro di titanio ed il n-eptano impiegati come solventi di polimerizzazione sono stati preparati e purificati come già descritto in nostri precedenti lavori (2), (15).

B) Procedimento seguito nelle prove di polimerizzazione.

A titolo di esempio riportiamo la descrizione dettagliata di una prova di polimerizzazione ad una pressione di 4 atm di propilene ed in presenza di 0,7 atm di idrogeno.

L'apparecchiatura impiegata è costituita da una bombolina di acciaio inossidabile della capacità di 800 cm³ contenente propilene liquido e collegata, attraverso un riduttore di pressione Griesheim ed un serpentino di acciaio inossidabile avvolto a spirale, con l'autoclave di polimerizzazione. Quest'ultimo, interamente costruito in acciaio inossidabile, ha una capacità di 1100 cm³ (diametro interno di 55 mm) ed è munito di manometro da 20 atm. Il riscaldamento è effettuato mediante resistenza elettrica e la termoregolazione con variatore di tensione.

L'agitazione è realizzata per oscillazione dell'autoclave con una frequenza di circa 40 oscillazioni al minuto. Nei casi in cui era necessario seguire l'andamento della velocità di polimerizzazione, veniva interposto, tra bombola e riduttore di pressione, un serbatoio della capacità di 5850 cm³ munito di manometro da 20 atm, secondo lo schema indicato in un nostro lavoro (15).

Nell'autoclave di polimerizzazione, evacuata e termostattata a 75 °C, vengono introdotti, in atmosfera di azoto, 0,5 g di TiCl₃ sospesi in una soluzione contenente 0,3 g di Al(C₂H₅)₃ (al 95%) in 250 cm³ di n-eptano.

Si mette quindi in agitazione l'autoclave e, dopo qualche minuto, si introducono circa 3 atm di idrogeno, poi, lentamente, si scarica l'eccesso di idrogeno sino a raggiungere nell'interno dell'autoclave il valore di 1,3 atm (0,7 atm di H₂ e 0,6 atm di tensione di vapore del n-eptano a 75 °C).

Dalla bombolina contenente il propilene liquido, si fa infine arrivare il monomero sino a raggiungere una pressione, in autoclave, di 5,3 atm (4 atm di propilene; 0,7 atm di H₂ e 0,6 atm dovute alla tensione di vapore del n-eptano). Si mette l'autoclave in agitazione e, dopo 2 minuti, si preleva un campione della fase gassosa e se ne determina la composizione mediante cromatografia in fase gassosa. La composizione risulta la seguente:

H₂ = 13,9% (in volume); C₃H₆ = 85,4%; C₂H₆ = 0,4%; C₃H₈ = assente.

Effettuato il prelevamento del campione di gas, si scarica tutta la fase gassosa dell'autoclave e quindi, procedendo come sopra descritto, si ripristina nell'autoclave una fase gassosa identica a quella analizzata. Si mette l'autoclave in agitazione e si mantiene costante la pressione di propilene mediante il riduttore di pressione.

Un campione di gas, prelevato dalla fase gassosa dopo tre ore dall'inizio della polimerizzazione, aveva la seguente composizione:

H₂ = 13,5%; C₃H₆ = 85,6%; C₂H₆ = 0,8%; C₃H₈ = assente.

Subito dopo il prelevamento del campione si rinnova nell'autoclave la fase gassosa, operando come è stato sopra descritto, e si continua la polimerizzazione per altre tre ore. Alla fine si interrompe l'agitazione ed il riscaldamento, e si scarica la fase gassosa, avente la seguente composizione:

H₂ = 13,6%; C₃H₆ = 85,2%; C₂H₆ = 0,8%; C₃H₈ = assente.

Il polimero ottenuto si presenta come una polvere, colorata in viola chiaro, sospesa nel solvente di polimerizzazione. Per eliminare il catalizzatore presente nel polimero, quest'ultimo viene ripetutamente trattato con metanolo contenente 2-4% di HCl conc., e poi con metanolo puro; infine si secca a pressione ridotta di 20 mm Hg a 80 °C. Si ottengono così 21,5 g di polimero solido, bianco, finemente suddiviso.

C) Esame dell'azione dell'H₂ sugli alluminio alchili in presenza di TiCl₃.

Impiegando l'apparecchiatura descritta al paragrafo precedente vengono introdotti nell'autoclave termostattata alla temperatura di 75 °C, 25,7 g di Al(n-C₈H₁₇)₃ (0,07 moli) e 0,8 g di TiCl₃ insieme a 250 cm³ di n-eptano. Si aggiungono infine 3 atm di idrogeno e si lascia poi l'autoclave in agitazione per 8 ore; la pressione diminuisce dal valore iniziale di 3,6 atm ad uno finale di 3,35 atm.

A questo punto si interrompe l'agitazione ed il riscaldamento, si capovolge l'autoclave e si spilla tutto il prodotto di reazione, in atmosfera di azoto, in un pallone a due colli della capacità di cm³ 500. Il liquido fornisce per rettifica in colonna a riempimento tipo Todd, oltre al n-eptano impiegato come solvente, 14 g di un liquido bollente a 126 °C/750 mm Hg

In base alla determinazione del numero di iodio si può stabilire un contenuto del 45% in ottene-1; il resto essendo costituito da n-ottano. Sono stati ottenuti quindi g 7,7 di n-ottano, mentre la quantità teorica di n-ottano ottenibile per idrogenazione di uno dei tre gruppi ottilici nell'alluminio tri-n-ottile impiegato, ammonterebbe a g 8.

D) Metodi di frazionamento ed esami chimico-fisici.

Il frazionamento è stato effettuato per estrazione con solventi bollenti impiegando successivamente acetone, etere e n-eptano. Per il procedimento impiegato si rimanda ad un precedente lavoro (11).

La determinazione della viscosità intrinseca è stata effettuata in soluzione di tetralina a 135°C con viscosimetro di DESREUX-BISCHOF.

Per la cromatografia in fase gassosa è stato impiegato un apparecchio Perkin Elmer tipo 154 B.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, 22 aprile 1959.

G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Brevetto italiano* 526.101.
- (2) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Gazz. Chim. Ital.* 87, 570 (1957).
- (3) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Chimica e Industria* 40, 97 (1958).
- (4) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, F. SCALARI, *Chimica e Industria* 40, 103 (1958).
- (5) G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Chimica e Industria* 40, 183 (1958).
- (6) *Brevetto inglese* 584.794.
- (7) *Brevetto italiano* 557.013.
- (8) *Brevetto italiano* 554.013.
- (9) K. ZIEGLER, *Z. angew. Chem.* 67, 426 (1955).
- (10) G. NATTA, F. DANUSSO, G. MORAGLIO, in corso di pubblicazione.
- (11) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Gazz. Chim. Ital.* 87, 528 (1957).
- (12) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO, *Chimica e Industria* 39, 275 (1957).
- (13) M. GILMAN, A. L. JACOBY, H. LUDEMAN, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 2336 (1938).
- (14) G. NATTA, E. MANTICA, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3152 (1952); G. NATTA, *Rend. Ist. Lombardo* 78, 307 (1945); G. NATTA, M. SIMONETTA, *Rend. Ist. Lombardo* 78, 336 (1945).
- (15) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Gazz. Chim. Ital.* 87, 549 (1957).

L'influence de l'hydrogène sur la polymérisation anionique coordonnée du propylène et de l'éthylène

Les AA. ont étudié l'influence de l'hydrogène sur le poids moléculaire et sur la vitesse de polymérisation dans les polymérisations de l'éthylène et du propylène avec des catalyseurs préparés de $\alpha\text{-TiCl}_3$ et $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

La diminution du poids moléculaire dépend, dans les conditions adoptées pour l'expérimentation et avec des facteurs égaux, de la racine carrée de la pression partielle de l'hydrogène et elle est indépendante de la pression partielle du monomère.

L'étude cinétique de la polymérisation en présence d'hydrogène et l'examen des groupes terminaux ont permis d'arriver à la conclusion que l'hydrogène cause une hydrogénolyse des liens existant entre le catalyseur et les chaînes polymériques en augmentation.

G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI

Influence of Hydrogen on the Anionic Coordinated Polymerization of Propylene and Ethylene

The influence of hydrogen on molecular weight and on rate of polymerization has been investigated in the polymerizations of ethylene and propylene with catalysts prepared by $\alpha\text{-TiCl}_3$ and $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

The decrease of molecular weight, in the experimental conditions adopted, depends upon the square root of hydrogen partial pressure, and is independent of the partial pressure of the monomer.

The kinetic study of the polymerization in the presence of hydrogen, and the analysis of terminal groups, induce to state that hydrogen causes the hydrogenolysis of bonds existing between catalyst and growing polymeric chains.

G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI

Einfluss des Wasserstoffs auf die anionisch-koordinierte Polymerisation des Propylens und Äthylens

Es wird der Einfluss des Wasserstoffs auf das Molekulargewicht und die Polymerisationsgeschwindigkeit in der Polymerisation des Äthylens und Propylens mit aus $\alpha\text{-TiCl}_3$ und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bereiteten Katalysatoren untersucht.

In den vorliegenden Versuchsbedingungen und bei sonst gleichbleibenden Faktoren hängt die Abnahme des Molekulargewichtes von der Quadratwurzel des Wasserstoff-Teildrucks ab und ist vom Teildruck des Monomers unabhängig.

Die kinetische Untersuchung der Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff und die Prüfung der Endgruppen gestatten die Schlussfolgerung, dass Wasserstoff eine Hydrogenolyse der Bindungen zwischen dem Katalysator und den im Wachstum begriffenen polymeren Ketten hervorruft.

G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI