

374

133

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

Regolazione del peso molecolare del polipropilene isotattico con zinco alchili

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 42 - OTTOBRE 1960 - pag. 1091

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

Regolazione del peso molecolare del polipropilene isotattico con zinco alchili

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 42 - OTTOBRE 1960 - pag. 1091

Regolazione del peso molecolare del polipropilene isotattico con zinco alchili

Lo zinco dietile aggiunto al sistema catalitico stereospecifico per la polimerizzazione del propilene: titanio tricloruro violetto - alluminio trietile, agisce da moderatore del peso molecolare del polipropilene isotattico. Concentrazioni di zinco dietile nel sistema reagente, dell'ordine delle millimoli per litro, sono sufficienti per abbassare ad esempio il peso molecolare viscosimetrico da 500.000-600.000 a 200.000, senza sensibilmente ridurre nè la velocità globale di polimerizzazione, nè la stereoregolarità del polimero ottenuto.

Il processo che modera il peso molecolare è un processo di scambio di alchili tra lo zinco dietile in soluzione e le catene polimeriche in accrescimento sui centri attivi. La velocità di tale processo è di prim'ordine rispetto alla concentrazione dello zinco dietile.

Durante la polimerizzazione si verifica un consumo continuo di zinco dietile, per cui occorre compensare tale consumo con aggiunte tali da mantenere costante la sua concentrazione, se si vuole ottenere un polimero avente un peso molecolare medio costante per tutta la durata della polimerizzazione.

Introduzione.

E' noto che nella polimerizzazione stereospecifica del propilene con catalizzatori a base di $\alpha\text{-TiCl}_3$ ed alluminio alchili, operando a temperature di 70-75 °C, si ottengono polimeri isotattici ad elevata cristallinità (1) aventi però un peso molecolare piuttosto alto (dell'ordine di 400.000-600.000). Per certe applicazioni, per le quali è preferita una non troppo alta viscosità del polimero allo stato fuso, sono richiesti polimeri ad alta cristallinità, ma con peso molecolare notevolmente inferiore. Presenta perciò una notevole importanza pratica il problema della riduzione del peso molecolare del polimero durante la polimerizzazione effettuata con tale sistema catalitico.

Sono già noti alcuni sistemi che consentono di regolare il peso molecolare, ma tutti presentano inconvenienti pratici. L'aumento di temperatura che favorisce i processi di trasferimento di catena provoca anche una notevole riduzione della regolarità sterica e quindi della cristallinità del polimero. Effettuando la polimerizzazione in presenza di idrogeno (2) o di composti del tipo RX ove $R = H$ o alchile, e X alogeno, si può ridurre il peso molecolare anche notevolmente (3). Questo ultimo sistema però, quando è richiesta una notevole diminuzione del peso molecolare del polimero, richiede una concentrazione dell'agente moderatore tale da provocare contemporaneamente una notevole diminuzione della cristallinità del polimero, e, nel caso si impieghi idrogeno per regolare il peso molecolare, l'abbassamento del peso molecolare è accompagnato da una sensibile diminuzione della velocità globale di polimerizzazione (2).

In altri lavori (4) è stato osservato che l'alluminio alchile, che fa parte del sistema catalitico, agisce esso stesso da moderatore del peso molecolare del polimero,

mediante un processo di scambio di alchili tra alluminio alchile in soluzione e catene polimeriche in accrescimento, ma la velocità di tale processo è relativamente lenta e solo con un forte eccesso di alluminio alchile è possibile ridurre in modo notevole il peso molecolare del polimero.

Un effetto ben maggiore a questo riguardo, è stato da noi osservato operando in presenza di composti metallorganici del secondo sottogruppo del sistema periodico ed in particolare di zinco alchili. L'aggiunta di tali composti ai sistemi catalitici del tipo titanio tricloruro (modificazione violetta) alluminio trialchile, in proporzioni opportune, consente di regolare a piacere, durante la polimerizzazione, il peso molecolare del polimero (5). Anche in questo caso una notevole concentrazione dell'agente moderatore del peso molecolare produce una diminuzione della velocità globale del processo di polimerizzazione però, in pratica, le concentrazioni di zinco alchile richieste per ridurre il peso molecolare del polimero fino a valori compresi tra 100.000 e 200.000, sono relativamente basse e tali da evitare o per lo meno limitare questo inconveniente. In particolare si è osservato che la diminuzione della velocità globale del processo di polimerizzazione, per una stessa diminuzione del peso molecolare, è minore nel caso di impiego di $Zn(C_2H_5)_2$ che nel caso di impiego di H_2 quali agenti moderatori.

Nel presente lavoro abbiamo studiato l'azione moderatrice degli zinco alchili, con particolare riguardo allo zinco dietile, sul peso molecolare del polipropilene ottenuto in polimerizzazioni stereospecifiche effettuate in presenza del sistema catalitico $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-Al(C}_2\text{H}_5)_3$.

Sono stati effettuati due tipi di prove.

In una prima serie si è operato introducendo tutto lo zinco dietile all'inizio della polimerizzazione, agendo

TABELLA 1

Polimerizzazione del propilene in presenza di zinco dietile.

Prove a diverse concentrazioni di $Zn(C_2H_5)_2$; $\alpha-TiCl_3$ 0,31 g; $Al(C_2H_5)_3$ 0,45 cm³; *n*-eptano 250 cm³; *t* 70 °C; $P_{C_3H_6}$ 950 mm Hg; durata 1 h.

$Zn(C_2H_5)_2$ cm ³ (*)	Polimero ottenuto g	Estratto etereo		Estratto eptanico		Residuo		(P.V.) _v del poli- mero residuo alla estr. eterea	[η] del polimero residuo alla estraz. eterea
		g	%	g	%	g	%		
0	14,50	1,67	11,5	0,94	6,5	11,89	82,0	570.000	3,18
0,10	14,21	1,21	8,5	1,35	9,5	11,76	82,0	222.000	1,58
0,35	13,00	1,36	10,5	2,60	20,0	9,04	69,5	91.000	0,82
0,70	11,57	1,12	9,7	3,43	29,6	7,02	60,7	60.500	0,60
1,40	9,14	1,14	12,5	3,62	39,6	4,38	47,9	29.400	0,35
2,00	6,94	0,94	13,5	3,50	50,5	2,50	36,0	21.100	0,29
2,80	5,05	1,01	20,0	2,74	54,5	1,30	25,5	14.800	0,23

(*) Lo zinco dietile è stato introdotto all'inizio della polimerizzazione.

perciò con una concentrazione di zinco dietile decrescente durante la prova di polimerizzazione, a causa del suo consumo connesso alla sua azione moderatrice.

In un'altra serie di prove si è operato a concentrazione di zinco dietile praticamente costante per quasi tutta l'intera durata della polimerizzazione. Questa condizione è stata ottenuta mediante alimentazione continua di zinco dietile nel corso della polimerizzazione.

A. Risultati ottenuti nelle prove condotte a concentrazione variabile di zinco dietile.

1) INFLUENZA DELLA CONCENTRAZIONE DELLO ZINCO DIETILE SULLE CARATTERISTICHE DEL POLIMERO OTTENUTO E SULLA VELOCITÀ DI POLIMERIZZAZIONE.

Nella tabella 1 sono riportati i dati ottenuti in prove di uguale durata, effettuate tutte alla stessa pressione e alla stessa temperatura, in presenza di zinco dietile introdotto in proporzioni diverse all'inizio del processo di polimerizzazione.

Da questi dati si può osservare che anche piccole

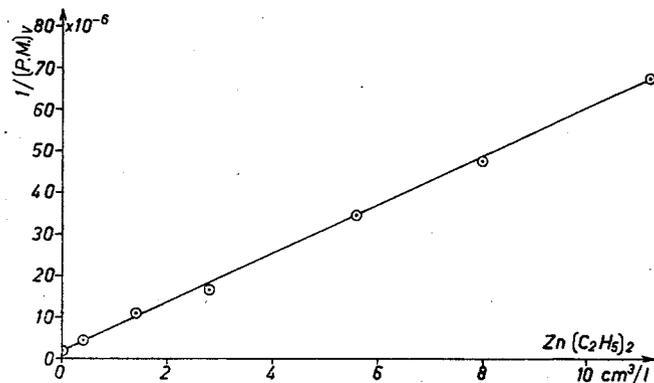


Fig. 1 - Inverso del peso molecolare del polipropilene residuo all'estrazione eterea, in funzione della concentrazione iniziale di $Zn(C_2H_5)_2$.

$\alpha-TiCl_3$ 0,31 g; $Al(C_2H_5)_3$ 0,45 cm³; $P_{C_3H_6}$ 950 mm Hg; *t* 70 °C; *n*-eptano 250 cm³; durata della polimerizzazione 1h.

quantità di zinco dietile introdotte inizialmente sono sufficienti ad abbassare notevolmente il peso molecolare del polimero; se la quantità di zinco dietile aggiunta è contenuta entro valori sufficientemente bassi, la riduzione del peso molecolare è ottenuta senza alterare praticamente nè la velocità del processo globale di polimerizzazione, nè la composizione stereoisomerica del polimero.

Si osserva (vedi fig. 1) che, nelle condizioni esaminate, l'inverso del peso molecolare del polimero ottenuto è funzione lineare della concentrazione iniziale dello zinco dietile. Come verrà dimostrato in un paragrafo successivo questo risultato è in accordo con l'ipotesi che lo zinco dietile intervenga in un processo di scambio di alchili con le catene polimeriche in accrescimento, con una velocità di prim'ordine rispetto alla sua concentrazione.

Parallelamente alla diminuzione del peso molecolare (in particolare al disotto di 200.000 operando nelle condizioni riportate nella tabella 1) si osserva anche una diminuzione della velocità del processo globale di polimerizzazione e della percentuale di polimero isotattico, se quest'ultima viene valutata come residuo all'estrazione con *n*-eptano all'ebollizione.

E' interessante osservare (vedi tabella 1) che la diminuzione della percentuale di polimero residuo all'estrazione con *n*-eptano, è per lo più dovuta ad una diminuzione della quantità assoluta di tale tipo di polimero ottenuta in un tempo determinato. In effetti la quantità assoluta di polimero estraibile con etere etilico all'ebollizione dipende poco dalla concentrazione dello zinco dietile; analogamente dicasi per la quantità assoluta di polimero estraibile con *n*-eptano all'ebollizione se si fa riferimento alle prove riportate nella tabella 1, effettuate con concentrazioni di $Zn(C_2H_5)_2$ superiori a circa 3 cm³/l.

Si è inoltre osservato che, sebbene l'aggiunta di zinco dietile al sistema catalitico $\alpha-TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$ riduca il peso molecolare del polimero e la velocità di polimerizzazione del propilene, tale velocità non diminuisce progressivamente durante la polimerizzazione,

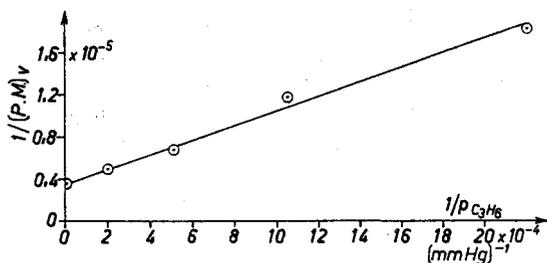


Fig. 2 - Dipendenza dell'inverso del peso molecolare del polipropilene residuo all'estrazione eterea dall'inverso della pressione parziale di propilene.

$\alpha\text{-TiCl}_3$ 0,31 g; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 0,45 cm^3 ; $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 0,35 cm^3 ; n.eptano 250 cm^3 ; t 70 °C; durata della polimerizzazione 1h.

con l'aumentare del numero totale di catene interrotte. Ciò dimostra che lo zinco dietile prende parte ad un processo di rottura delle catene polimeriche in accrescimento senza tuttavia distruggere in modo permanente l'attività catalitica dei centri attivi presenti sulla superficie del catalizzatore.

2) INFLUENZA DELLA PRESSIONE PARZIALE DEL PROPYLENE.

Dai dati riportati nella fig. 2 si osserva che l'inverso del peso molecolare dei polimeri ottenuti in prove di polimerizzazione effettuate in presenza della stessa quantità iniziale di zinco dietile, è praticamente funzione lineare dell'inverso della pressione parziale del propilene. Questo risultato, tenuto presente che (nelle condizioni esaminate) la velocità del processo globale di polimerizzazione è praticamente di prim'ordine rispetto alla pressione parziale del propilene (vedi fig. 3) dimostra, come verrà precisato in un paragrafo successivo, che la velocità del processo che causa l'interruzione della crescita delle catene polimeriche, ad opera dello zinco dietile, è indipendente (nel campo indagato) dalla pressione parziale del propilene.

3) STUDIO DEL PROCESSO DI MODERAZIONE DEL PESO MOLECOLARE CON L'IMPIEGO DI ZINCO DIETILE MARCATO CON ^{14}C .

Effettuando la polimerizzazione del propilene in presenza di zinco dietile marcato con ^{14}C , il polimero che si ottiene risulta radioattivo. Questo risultato, per analogia con quanto era già stato osservato nello studio dei processi di moderazione del peso molecolare

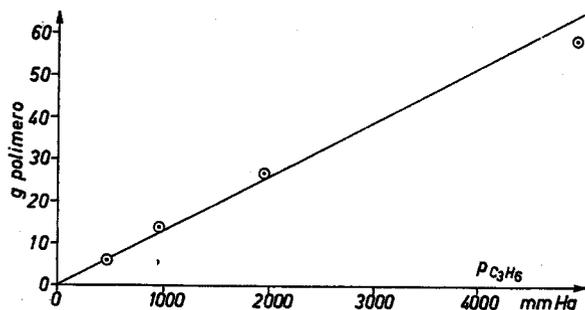


Fig. 3 - Peso di polimero, ottenuto dopo 1h di polimerizzazione, in funzione della pressione parziale del propilene.

$\alpha\text{-TiCl}_3$ 0,31 g; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 0,45 cm^3 ; $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 0,35 cm^3 ; n.eptano 250 cm^3 ; t 70 °C.

del polipropilene effettuato con l'ausilio di alluminio alchile marcato con ^{14}C (6), fa ritenere che gli etili dello zinco dietile si scambino con le catene polimeriche in accrescimento su tutti i centri attivi del catalizzatore.

Per poter studiare la cinetica di tale scambio di alchili sono state effettuate alcune prove di polimerizzazione di durata diversa, in presenza di zinco dietile radioattivo, determinando successivamente la radioattività del polimero ottenuto.

Per poter interpretare in modo corretto i risultati ottenuti in queste misure si è dovuto, in un primo tempo, studiare lo scambio di alchili tra zinco dietile e alluminio trietile in soluzione. Si è constatato che tale scambio avviene molto rapidamente e che, nelle condizioni da noi indagate, la reazione di scambio in esame si può ritenere ad ogni istante all'equilibrio.

Per tale ragione in un sistema preparato a partire da Z moli di zinco dietile marcato con ^{14}C e A moli di alluminio trietile non radioattivo, la quantità di moli di zinco dietile marcato con ^{14}C risulta, in condizioni di equilibrio, uguale a $2Z/(2Z + 3A)$.

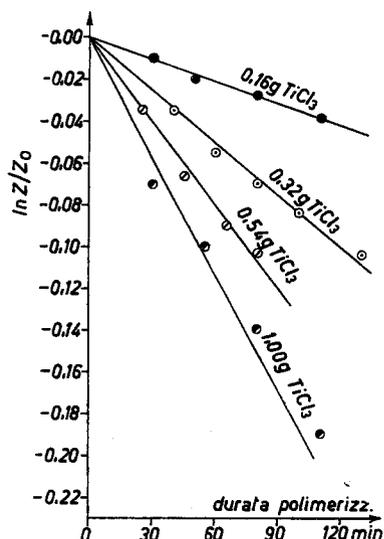


Fig. 4 - $\ln(Z/Z_0)$ [Z = concentrazione di $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ al tempo t] in funzione del tempo, per diverse quantità di $\alpha\text{-TiCl}_3$. $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ marcato 0,30 cm^3 ; t 70 °C; $p_{\text{C}_3\text{H}_6}$ 450 mm Hg; n.eptano 250 cm^3 .

I risultati ottenuti nelle prove effettuate con zinco dietile radioattivo sono riportati nella figura 4, tenuto conto dello scambio di alchili tra alluminio trietile e zinco dietile in soluzione (*).

Nel costruire il diagramma della figura 4 si è supposto che ciascuna «mole» di gruppi $-\text{C}_2\text{H}_5$ provenienti dallo zinco dietile, ritrovata nel polimero con

(*) Nell'interpretare i risultati si è trascurata la velocità del processo di scambio di alchili tra alluminio trietile e catene polimeriche in accrescimento, a causa della sua lentezza rispetto alla velocità del processo di scambio prodotto dallo zinco dietile. Non si è tenuto conto inoltre, agli effetti dello scambio di alchili con lo zinco dietile, degli alluminio alchili polimerici presenti in soluzione (7); in effetti, per prove di polimerizzazione di solo alcune ore, la frazione molare di tali alluminio alchili polimerici rispetto all'alluminio trietile introdotto all'inizio della polimerizzazione è esigua (7).

l'ausilio delle misure radiochimiche corrisponda ad una mole di $Zn(C_2H_5)_2$ reagita (*).

Riportando in diagramma $\ln(Z/Z_0)$ dopo un dato tempo di polimerizzazione, in funzione della quantità di $\alpha-TiCl_3$, si ottiene approssimativamente una retta (fig. 5).

I risultati riportati nelle figure 4 e 5 sono in accordo con le ipotesi fino ad ora considerate e, come verrà dimostrato in un paragrafo successivo, con l'ipotesi che la velocità del processo di scambio di alchili tra catene polimeriche in accrescimento e zinco dietile (velocità di reazione dello zinco dietile) sia di primo ordine rispetto alla concentrazione dello zinco dietile stesso e rispetto alla quantità di centri attivi presenti nel sistema catalitico.

Si tenga presente a questo riguardo che anche in presenza di zinco dietile, analogamente a quanto osservato operando con soli $\alpha-TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_3$ (8), la velocità del processo globale di polimerizzazione (per lo meno in prove di durata relativamente breve) è di prim'ordine rispetto alla quantità di $\alpha-TiCl_3$ presente nel sistema catalitico (vedi fig. 6).

4) INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI.

Dai dati riportati nei paragrafi precedenti si può concludere che il processo che dà luogo all'inter-

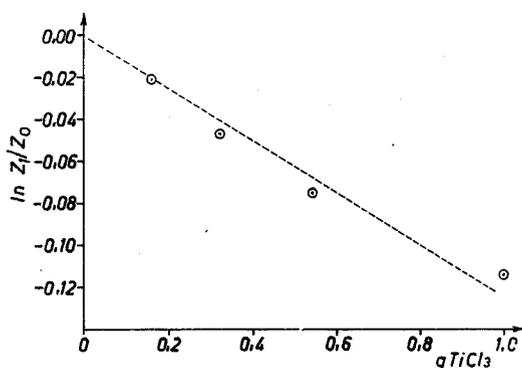
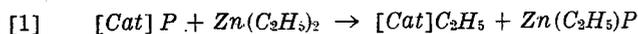


Fig. 5 - Dipendenza di $\ln(Z_1/Z_0)$ [Z_1 concentrazione di $Zn(C_2H_5)_2$ dopo 1h di polimerizzazione] dalla quantità di $\alpha-TiCl_3$. $Al(C_2H_5)_3$ 0,45 cm³; $Zn(C_2H_5)_2$ marcato 0,30 cm³; n.eptano 250 cm³; t 70 °C; $p_{C_3H_6}$ 450 mm Hg.

ruzione dell'accrescimento delle catene polimeriche ad opera dello zinco dietile può essere rappresentato dallo schema seguente



ove:

$[Cat]$ = complesso catalitico sul quale si accresce la catena polimerica P.

Questo schema è del tutto simile al processo di scambio di alchili tra alluminio trietile e catene polimeriche in accrescimento illustrato in note precedenti (9). Osserveremo che in quel caso la velocità di scambio era di ordine 1/2 rispetto alla concentrazione dell'alluminio trietile, mentre nel caso in esame l'ordine rispetto alla concentrazione dello zinco dietile ri-

(*) Nell'introdurre questa ipotesi si ammette che soltanto lo zinco dietile, e non gli zinco alchili polimerici che si formano durante i processi di scambio di alchili, intervengono nei processi di arresto della crescita delle catene polimeriche.

sulta uguale ad uno. Questa differenza si può attribuire al fatto che l'alluminio trietile è dimero (9) mentre lo zinco dietile non è associato (10).

In base allo schema [1], indicando con Z la concentrazione istantanea dello zinco dietile risulta:

$$[2] \quad \frac{dZ}{dt} = -k_2 C^* Z$$

ove: k_2 = costante di velocità della reazione [1] e $C^* = [Cat]P$ = quantità di catene polimeriche in accrescimento, presenti per unità di volume del sistema di reazione.

Nelle prove condotte a concentrazione di zinco dietile variabile durante la polimerizzazione risulta, per tempi sufficientemente brevi o per concentrazioni iniziali di $Zn(C_2H_5)_2$ sufficientemente basse in modo che C^* si possa ritenere praticamente costante:

$$[3] \quad \ln \frac{Z}{Z_0} \approx -k_2 C^* t$$

ove: Z_0 = concentrazione iniziale dello zinco dietile;
Z = concentrazione dello zinco dietile al tempo t.

L'equazione [3] si può ritenere in buon accordo con i diagrammi della figura 4, che sono relativi a prove

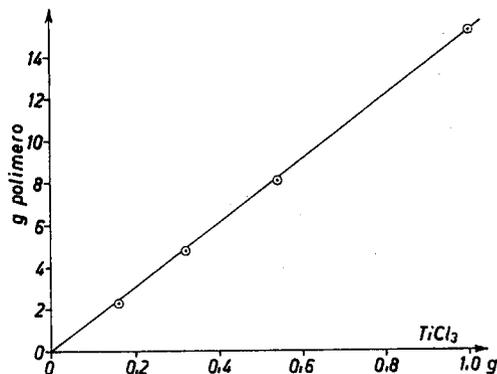


Fig. 6 - Peso di polimero ottenuto in funzione della quantità di $\alpha-TiCl_3$. Durata della polimerizzazione 1h; $Al(C_2H_5)_3$ 0,45 cm³; $Zn(C_2H_5)_2$ 0,30 cm³; n.eptano 250 cm³; t 70 °C; $p_{C_3H_6}$ 450 mm Hg.

in cui la velocità di polimerizzazione è solo lievemente inferiore a quella che si verifica operando in assenza di zinco dietile (vedi ad esempio la tabella 1). Pertanto in queste prove, anche se la concentrazione di zinco dietile diminuisce, C^* si può ritenere praticamente costante durante la polimerizzazione, in accordo con le ipotesi introdotte per stabilire l'equazione [3].

Anche i dati riportati nella figura 5 (ottenuti per valori uguali di t) sono in accordo con l'equazione [3] se si ammette che C^* sia proporzionale alla quantità di $\alpha-TiCl_3$. Quest'ultima ipotesi è confermata dal fatto che la velocità del processo globale di polimerizzazione, che è di prim'ordine rispetto a C^* , è anche di prim'ordine, per una data quantità iniziale di zinco dietile, rispetto alla quantità di $\alpha-TiCl_3$ (vedi figura 6).

Tenuto presente che la velocità di polimerizzazione è di prim'ordine rispetto alla pressione parziale del propilene (vedi figura 3), e dato che la velocità del

processo di terminazione delle catene polimeriche è uguale a $k_z C^* Z$, risulta:

$$[4] \quad \frac{1}{(P.M.)_n} = \frac{\int_0^t k_z C^* Z dt}{\int_0^t k_p C^* p_{C_3} dt} + A$$

ove: $(P.M.)_n$ = peso molecolare medio numerico del polimero ottenuto al tempo t ;

p_{C_3} = pressione parziale del propilene;

k_p = costante di velocità del processo di propagazione delle catene;

A = costante uguale al rapporto tra la sommatoria della velocità dei processi di terminazione di catene indipendenti dallo zinco dietile ⁽¹⁾ e la velocità del processo globale di polimerizzazione.

Per prove condotte a p_{C_3} costante e in condizioni tali che C^* vari poco durante la polimerizzazione si può scrivere:

$$[5] \quad \frac{1}{(P.M.)_n} \approx \frac{k_z \int_0^t Z dt}{k_p p_{C_3} t} + A;$$

ossia, tenuta presente la [3], valida anch'essa nell'ipotesi che C^* si possa ritenere praticamente costante durante la polimerizzazione, risulta per polimeri ottenuti in queste condizioni, in prove effettuate con concentrazione di zinco dietile variabile:

$$[6] \quad \frac{1}{(P.M.)_n} \approx \frac{Z_0(1 - e^{-k_z C^* t})}{k_p p_{C_3} C^* t} + A$$

Per prove di polimerizzazione effettuate a pressioni di olefina diverse, (ferme restando le altre condizioni), ma in condizioni tali che il prodotto $C^* t$ sia lo stesso per tutte le prove, il peso molecolare del polimero deve risultare approssimativamente funzione lineare dell'inverso della pressione parziale dell'olefina; ciò è in accordo con i dati riportati nella figura 2, se si ammette che la relazione tra peso molecolare medio numerico e peso molecolare medio viscosimetrico, per i polimeri ottenuti nelle diverse prove, non si scosti molto dalla semplice proporzionalità.

Questo risultato dimostra che la velocità del processo di scambio di alchili tra zinco dietile e catene

polimeriche in accrescimento è indipendente dalla pressione dell'olefina.

Osserveremo infine che per valori sufficientemente piccoli di t si può scrivere, sviluppando in serie:

$$[7] \quad e^{-k_z C^* t} \approx 1 - k_z C^* t$$

Sostituendo nella [6] risulta:

$$[8] \quad \frac{1}{(P.M.)_n} \approx \frac{Z_0 k_z C^* t}{k_p p_{C_3} C^* t} + A = \frac{Z_0 k_z}{k_p p_{C_3}} + A$$

Questa equazione è in accordo con il diagramma della fig. 1 dal quale risulta che $1/(P.M.)_n$ è funzione lineare di Z_0 .

5) DIPENDENZA DELLE CARATTERISTICHE DEL POLIMERO DALLA DURATA DELLA POLIMERIZZAZIONE.

In base allo schema [1] risulta che durante il processo di polimerizzazione si verifica una continua diminuzione della concentrazione dello zinco dietile e quindi la velocità globale del processo schematizzato in [1] tende a rallentare. Ciò si verificherebbe anche nel caso, poco probabile, che l'etile presente nelle molecole di tipo $Zn(C_2H_5)_2$, formatesi nella reazione [1], potesse partecipare alla reazione di scambio con la stessa velocità di ciascuno degli etili inizialmente presenti nello zinco dietile.

Il fatto che la velocità del processo di scambio di alchili diminuisca, è in accordo con il fatto che il peso molecolare del polimero aumenta sensibilmente all'aumentare della durata della polimerizzazione (vedi tabella 2).

Dai dati riportati nella tabella 2, relativi al frazionamento del polimero grezzo, si può osservare tuttavia che nelle condizioni sperimentate, malgrado la variazione del peso molecolare, la percentuale di polimero residuo all'estrazione eptanica è poco influenzata dalla durata della polimerizzazione. Ciò è in accordo, come già osservato in precedenti lavori ⁽²⁾, con il fatto che la solubilità del polipropilene isotattico in un dato solvente dipende principalmente dalla composizione stereoisomerica del polimero e non dal suo peso molecolare quando questo non è troppo basso (non inferiore a 100.000 ÷ 200.000).

TABELLA 2

Polimerizzazione del propilene in presenza di zinco dietile.

Influenza della durata della polimerizzazione; $\alpha-TiCl_3$ 0,31 g; $Al(C_2H_5)_3$ 0,45 cm³; $Zn(C_2H_5)_2$ 0,35 cm³ (*); n-eptano 250 cm³; t 70 °C; $p_{C_3H_6}$ 950 mm Hg.

Durata minuti	Polimero ottenuto g	$[\eta]$ del polimero grezzo	$(P.M.)_n$ del polimero grezzo	Estratto etereo %	Estratto eptanico %	Residuo %
40	9,4	0,675	70.000	9,5	18,5	72,0
80	16,4	0,87	99.000	11,0	16,5	72,5
120	20,6	0,97	115.000	10,5	15,5	74,0
180	27,9	1,13	140.000	—	—	—
240	34,0	1,25	161.000	10,0	16,0	74,0

(*) Lo zinco dietile è stato introdotto all'inizio della polimerizzazione.

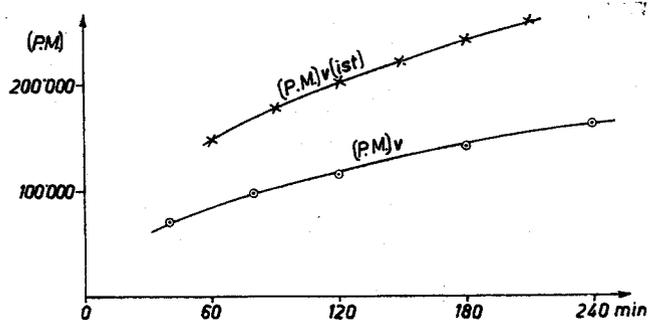


Fig. 7 - Peso molecolare viscosimetrico del polimero che si forma a ciascun istante $(P.M.)_{v(ist)}$ e peso molecolare medio viscosimetrico $(P.M.)_v$ della totalità del polimero ottenuto fino ad un dato istante, in funzione della durata della polimerizzazione. Le condizioni di polimerizzazione sono quelle riportate nella tab. 2.

6) DETERMINAZIONE DELLA VELOCITA' DEL PROCESSO DI SCAMBIO DI ALCHILI TRA CATENE POLIMERICHE IN ACCRESCIMENTO E ZINCO DIETILE.

La velocità di tale processo di scambio può essere determinata sia con l'ausilio dei risultati ottenuti nelle prove effettuate con concentrazione variabile di zinco dietile radioattivo, sia dall'analisi della variazione del peso molecolare del polimero in funzione della durata della polimerizzazione.

a) *Calcolo della velocità di scambio dalle prove effettuate con zinco dietile radioattivo.*

Dall'equazione [3] si ottiene:

$$[9] \quad k_z \approx - \frac{\ln(Z/Z_0)}{C^*t}$$

Posto

$$[10] \quad C^* = H [TiCl_3]$$

risulta:

$$[11] \quad k'_z = k_z H \approx - \frac{\ln(Z/Z_0)}{[TiCl_3]t}$$

Dai diagrammi delle figure 4 e 5 si calcola per k'_z il seguente valore medio:

$$[12] \quad k'_z = k_z H \approx \frac{0,24 [Zn(C_2H_5)_2] \text{ reagite}}{h [g TiCl_3/l] [Zn(C_2H_5)_2]}$$

E' opportuno precisare che la costante H dipende anche dalla concentrazione dello zinco dietile poichè

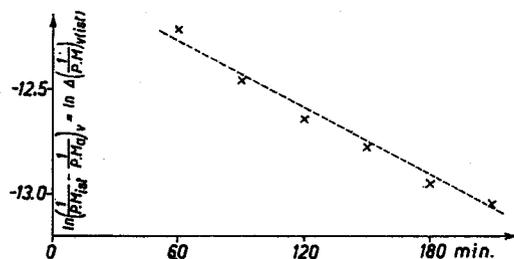


Fig. 8 - Rappresentazione grafica della relazione [22] per la determinazione della velocità del processo di trasferimento di catena provocato dallo zinco dietile. I dati sono stati ottenuti dalla figura 7, tenuto conto che $(P.M.)_{n,a} = 570.000$ (vedi tab. 1). Le condizioni di polimerizzazione sono quelle riportate nella tabella 2.

la velocità globale del processo di polimerizzazione, e quindi anche il valore di C^* (vedi equaz. [10]), dipendono da tale grandezza. Pertanto essendo soltanto k_z effettivamente costante, il valore di k'_z sopra riportato è un valore medio ed è valido a rigore solo per la concentrazione media di $Zn(C_2H_5)_2$ per il quale è stato determinato. Osserveremo tuttavia che nelle condizioni in cui si è operato (vedi le figure 4 e 5 e la tabella 1) la velocità globale del processo di polimerizzazione è solo di poco ($\sim 7\%$) inferiore a quella che si ottiene operando nelle stesse condizioni, ma in assenza di zinco dietile; pertanto il valore di H introdotto nella equazione [10] è solo di poco inferiore al corrispondente valore che si ha operando in assenza di zinco dietile.

b) *Calcolo della velocità di scambio dalla variazione del peso molecolare del polimero in funzione della durata della polimerizzazione.*

La velocità globale v_t dei processi di trasferimento di catena può essere rappresentata dalla seguente relazione:

$$[13] \quad v_t = k_z Z C^* + k_i C^*$$

ove $k_i C^*$ rappresenta la somma delle velocità dei processi le cui velocità sono indipendenti dallo zinco dietile. La velocità v_p del processo di propagazione può essere rappresentata dalla relazione:

$$[14] \quad v_p = k_p p_{c_3} C^*$$

ove p_{c_3} = pressione parziale del monomero.

Pertanto l'inverso del peso molecolare medio numerico $[(P.M.)_{n(ist.)}]$ del polimero che si forma in un intervallo di tempo dt all'istante t risulta uguale a:

$$[15] \quad \left(\frac{1}{P.M.} \right)_{n(ist.)} = \frac{k_z Z C^* dt + k_i C^* dt}{k_p p_{c_3} C^* dt} = \frac{k_z Z}{k_p p_{c_3}} + \frac{k_i}{k_p p_{c_3}}$$

Tenuto conto che $k_i/k_p p_{c_3} = 1/(P.M.)_{n,a}$, rappresenta l'inverso del peso molecolare del polimero ottenuto operando in assenza di zinco dietile, la [15] diventa:

$$[16] \quad \left(\frac{1}{P.M.} \right)_{n(ist.)} - \left(\frac{1}{P.M.} \right)_{n,a} = \frac{k_z Z}{k_p p_{c_3}}$$

Supposto di operare in condizioni tali che sia verificata la relazione [3] risulta:

$$[17] \quad \left(\frac{1}{P.M.} \right)_{n(ist.)} - \left(\frac{1}{P.M.} \right)_{n,a} \approx \frac{k_i Z_0 e^{-k_z C^* t}}{k_p p_{c_3}}$$

ossia, posto:

$$[18] \quad \left(\frac{1}{P.M.} \right)_{n(ist.)} - \left(\frac{1}{P.M.} \right)_{n,a} = \Delta \left(\frac{1}{P.M.} \right)_{n(ist.)}$$

$$[19] \quad \ln \left[\Delta \left(\frac{1}{P.M.} \right)_{n(ist.)} \right] \approx \ln \frac{k_i Z_0}{k_p p_{c_3}} - k_z C^* t$$

Supposto che tra peso molecolare viscosimetrico $[(P.M.)_{v(ist.)}]$ e peso molecolare numerico $[(P.M.)_{n(ist.)}]$, sussista la relazione:

$$[20] \quad (P.M.)_{n(ist.)} = \chi (P.M.)_{v(ist.)}$$

TABELLA 3

Polimerizzazione del propilene in presenza di zinco dietile.

Prove a concentrazione costante nel tempo di $Zn(C_2H_5)_2$ (*) $\alpha-TiCl_3$ 0,63 g (**); n -eptano 500 cm³; $Al(C_2H_5)_3$ 1,0 cm³; t 70 °C; $p_{C_2H_6}$ 450 mm Hg; $Zn(C_2H_5)_2$ radioattivo, introdotto all'inizio della polimerizzazione: 0,10 cm³.

Durata polimerizzazione h	Polimero ottenuto g	Radioattività del polimero colpi/min	« Moli » etili nel polimero	$[\eta]$ del polimero grezzo	(P.M.) _v polimero grezzo	$Zn(C_2H_5)_2$ introdotto cm ³	g $Zn(C_2H_5)_2$ introdotto/g polimero
1	7,3	20	$1,26 \times 10^{-4}$	0,81	90.000	0,115	2%
3	17,8	20	$3,07 \times 10^{-4}$	1,08	132.000	0,145	1%
5	23,6	22	$4,50 \times 10^{-4}$	1,01	120.000	0,175	0,9%

(*) La concentrazione dello zinco dietile nel sistema reagente è stata mantenuta costante mediante aggiunta continua con velocità: 0,015 cm³ $Zn(C_2H_5)_2$ /h.

(**) L'attività del campione di $\alpha-TiCl_3$ impiegato in queste prove è inferiore a quella del $\alpha-TiCl_3$ impiegato nelle prove riportate nelle tabelle 1 e 2.

sostituendo nella [19] si ottiene:

$$[21] \quad \ln \left[\Delta \left(\frac{1}{(P.M.)_{v(ist.)}} \right) \right] \approx \ln \chi + \ln \frac{k_1 Z_0}{k_p p_{C_3}} - k_2 C^* t$$

Ossia, per polimeri ottenuti in prove di polimerizzazione condotte nelle stesse condizioni, con uguali quantità iniziali di zinco dietile risulta:

$$[22] \quad \ln \left[\Delta \left(\frac{1}{(P.M.)_{v(ist.)}} \right) \right] = A - k_2 C^* t$$

Noto il peso molecolare del polimero che si forma in ciascun istante è possibile calcolare $k_2 C^*$.

La viscosità intrinseca del polimero che si forma a ciascun istante può essere facilmente calcolata, tenuto conto della proprietà additiva della viscosità intrinseca e note la quantità di monomero polimerizzata in funzione del tempo e la viscosità intrinseca della totalità del polimero formatosi dall'inizio della polimerizzazione. Nota la viscosità intrinseca si risale poi al peso molecolare.

I risultati ottenuti in questi calcoli, sfruttando i dati della tabella 2, sono riportati nelle figure 7 e 8. Dalla pendenza della retta del diagramma della fi-

gura 8 si calcola (vedi equaz. [10]) per $k' [TiCl_3] = k_2 H [TiCl_3]$ il seguente valore medio:

$$[23] \quad k' [TiCl_3] \approx 0,31 \frac{[Zn(C_2H_5)_2] \text{ reagite}}{h [Zn(C_2H_5)_2]}$$

Poichè nelle prove alle quali si riferiscono i dati riportati nella figura 8 si aveva $[TiCl_3] = 1,24$ g/l, risulta

$$[24] \quad k' \approx \frac{0,25 [Zn(C_2H_5)_2] \text{ reagite}}{h [gTiCl_3/l] [Zn(C_2H_5)_2]}$$

Questo valore è praticamente uguale a quello calcolato con l'ausilio delle misure radiochimiche.

B. Risultati ottenuti in prove di polimerizzazione condotte a concentrazione costante di zinco dietile.

Nota la velocità con la quale lo zinco dietile prende parte al processo di regolazione del peso molecolare delle catene polimeriche in accrescimento, sono state effettuate prove di polimerizzazione con aggiunta continua di zinco dietile nel sistema reagente, effettuate in modo tale da ottenere un polimero il cui peso molecolare fosse praticamente indipendente dalla durata della polimerizzazione.

I risultati ottenuti in queste prove, che sono state effettuate con zinco dietile marcato con ¹⁴C, sono

TABELLA 4

Polimerizzazione del propilene in presenza di zinco dietile.

Confronto tra prove a concentrazione costante di zinco dietile e prove a concentrazione variabile. $\alpha-TiCl_3$ 0,60 g (*); $Al(C_2H_5)_3$ 0,60 cm³; $Zn(C_2H_5)_2$ complessivamente introdotto 0,70 cm³; n -eptano cm³ 450; $t = 70$ °C; $p_{C_2H_6}$ 450 mm Hg; durata 4 h.

Prova	Polimero ottenuto		Estratto etereo		Estratto eptanico %	Residuo %	$[\eta]$ del polimero residuo all'estrazione eterea	(P.M.) _v del polimero residuo all'estrazione eterea
	g	$[\eta]$	%	$[\eta]$				
I	17,9	0,75	13,3	0,16	23,8	62,8	0,80	88.500
II	16,9	0,58	11,2	0,10	18,2	70,5	0,63	64.000

I - $Zn(C_2H_5)_2$ aggiunto all'inizio della polimerizzazione.

II - $Zn(C_2H_5)_2$ introdotto all'inizio: 0,45 cm³ e successivamente aggiunto con velocità costante (0,065 cm³/h) durante la polimerizzazione.

(*) Il campione di $\alpha-TiCl_3$ utilizzato in queste prove è lo stesso di quello con il quale sono stati ottenuti i risultati riportati nella tabella 3.

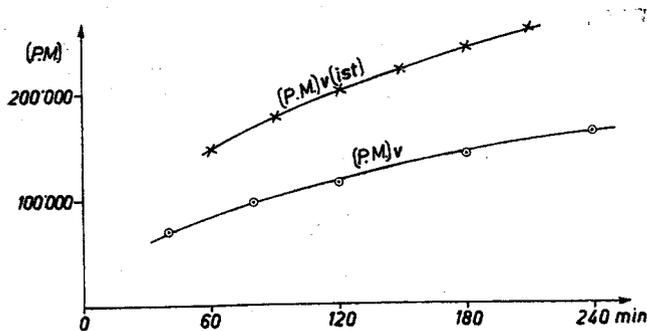


Fig. 7 - Peso molecolare viscosimetrico del polimero che si forma a ciascun istante $(P.M.)_{v(ist)}$ e peso molecolare medio viscosimetrico $(P.M.)_v$ della totalità del polimero ottenuto fino ad un dato istante, in funzione della durata della polimerizzazione. Le condizioni di polimerizzazione sono quelle riportate nella tab. 2.

6) DETERMINAZIONE DELLA VELOCITA' DEL PROCESSO DI SCAMBIO DI ALCHILI TRA CATENE POLIMERICHE IN ACCRESCIMENTO E ZINCO DIETILE.

La velocità di tale processo di scambio può essere determinata sia con l'ausilio dei risultati ottenuti nelle prove effettuate con concentrazione variabile di zinco dietile radioattivo, sia dall'analisi della variazione del peso molecolare del polimero in funzione della durata della polimerizzazione.

a) *Calcolo della velocità di scambio dalle prove effettuate con zinco dietile radioattivo.*

Dall'equazione [3] si ottiene:

$$[9] \quad k_z \approx -\frac{\ln(Z/Z_0)}{C^*t}$$

Posto

$$[10] \quad C^* = H [TiCl_3]$$

risulta:

$$[11] \quad k'_z = k_z H \approx -\frac{\ln(Z/Z_0)}{[TiCl_3]t}$$

Dai diagrammi delle figure 4 e 5 si calcola per k'_z il seguente valore medio:

$$[12] \quad k'_z = k_z H \approx \frac{0,24 [Zn(C_2H_5)_2] \text{ reagite}}{h [g TiCl_3/l] [Zn(C_2H_5)_2]}$$

E' opportuno precisare che la costante H dipende anche dalla concentrazione dello zinco dietile poichè

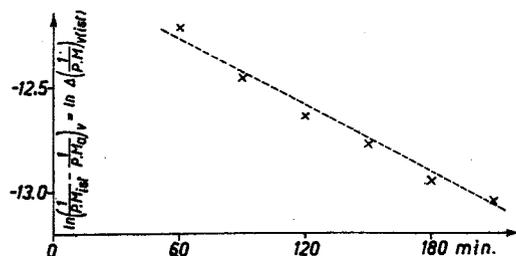


Fig. 8 - Rappresentazione grafica della relazione [22] per la determinazione della velocità del processo di trasferimento di catena provocato dallo zinco dietile. I dati sono stati ottenuti dalla figura 7, tenuto conto che $(P.M.)_{v,a} = 570.000$ (vedi tab. 1). Le condizioni di polimerizzazione sono quelle riportate nella tabella 2.

la velocità globale del processo di polimerizzazione, e quindi anche il valore di C^* (vedi equaz. [10]), dipendono da tale grandezza. Pertanto essendo soltanto k_z effettivamente costante, il valore di k'_z sopra riportato è un valore medio ed è valido a rigore solo per la concentrazione media di $Zn(C_2H_5)_2$ per il quale è stato determinato. Osserveremo tuttavia che nelle condizioni in cui si è operato (vedi le figure 4 e 5 e la tabella 1) la velocità globale del processo di polimerizzazione è solo di poco ($\sim 7\%$) inferiore a quella che si ottiene operando nelle stesse condizioni, ma in assenza di zinco dietile; pertanto il valore di H introdotto nella equazione [10] è solo di poco inferiore al corrispondente valore che si ha operando in assenza di zinco dietile.

b) *Calcolo della velocità di scambio dalla variazione del peso molecolare del polimero in funzione della durata della polimerizzazione.*

La velocità globale v_t dei processi di trasferimento di catena può essere rappresentata dalla seguente relazione:

$$[13] \quad v_t = k_z Z C^* + k_t C^*$$

ove $k_t C^*$ rappresenta la somma delle velocità dei processi le cui velocità sono indipendenti dallo zinco dietile. La velocità v_p del processo di propagazione può essere rappresentata dalla relazione:

$$[14] \quad v_p = k_p p_{C_3} C^*$$

ove p_{C_3} = pressione parziale del monomero.

Pertanto l'inverso del peso molecolare medio numerico $[(P.M.)_{n(ist.)}]$ del polimero che si forma in un intervallo di tempo dt all'istante t risulta uguale a:

$$[15] \quad \left(\frac{1}{P.M.}\right)_{n(ist.)} = \frac{k_z Z C^* dt + k_t C^* dt}{k_p p_{C_3} C^* dt} = \frac{k_z Z}{k_p p_{C_3}} + \frac{k_t}{k_p p_{C_3}}$$

Tenuto conto che $k_t/k_p p_{C_3} = 1/(P.M.)_{n,a}$, rappresenta l'inverso del peso molecolare del polimero ottenuto operando in assenza di zinco dietile, la [15] diventa:

$$[16] \quad \left(\frac{1}{P.M.}\right)_{n(ist.)} - \left(\frac{1}{P.M.}\right)_{n,a} = \frac{k_z Z}{k_p p_{C_3}}$$

Supposto di operare in condizioni tali che sia verificata la relazione [3] risulta:

$$[17] \quad \left(\frac{1}{P.M.}\right)_{n(ist.)} - \left(\frac{1}{P.M.}\right)_{n,a} \approx \frac{k_t Z_0 e^{-k_z C^* t}}{k_p p_{C_3}}$$

ossia, posto:

$$[18] \quad \left(\frac{1}{P.M.}\right)_{n(ist.)} - \left(\frac{1}{P.M.}\right)_{n,a} = \Delta \left(\frac{1}{P.M.}\right)_{n(ist.)}$$

$$[19] \quad \ln \left[\Delta \left(\frac{1}{P.M.}\right)_{n(ist.)} \right] \approx \ln \frac{k_t Z_0}{k_p p_{C_3}} - k_z C^* t$$

Supposto che tra peso molecolare viscosimetrico $[(P.M.)_{v(ist.)}]$ e peso molecolare numerico $[(P.M.)_{n(ist.)}]$, sussista la relazione:

$$[20] \quad (P.M.)_{n(ist.)} = \chi (P.M.)_{v(ist.)}$$

TABELLA 3

Polimerizzazione del propilene in presenza di zinco dietile.

Prove a concentrazione costante nel tempo di $Zn(C_2H_5)_2$ (*) $\alpha-TiCl_3$ 0,63 g (**); n -eptano 500 cm^3 ; $Al(C_2H_5)_3$ 1,0 cm^3 ; t 70 °C; $p_{C_3H_6}$ 450 mm Hg; $Zn(C_2H_5)_2$ radioattivo, introdotto all'inizio della polimerizzazione: 0,10 cm^3 .

Durata polimerizzazione h	Polimero ottenuto g	Radioattività del polimero colpi/min	« Moli » etili nel polimero	$[\eta]$ del polimero grezzo	(P.M.) _v polimero grezzo	$Zn(C_2H_5)_2$ introdotto cm^3	g $Zn(C_2H_5)_2$ introdotto/g polimero
1	7,3	20	$1,26 \times 10^{-4}$	0,81	90.000	0,115	2%
3	17,8	20	$3,07 \times 10^{-4}$	1,08	132.000	0,145	1%
5	23,6	22	$4,50 \times 10^{-4}$	1,01	120.000	0,175	0,9%

(*) La concentrazione dello zinco dietile nel sistema reagente è stata mantenuta costante mediante aggiunta continua con velocità: 0,015 $cm^3 Zn(C_2H_5)_2/h$.

(**) L'attività del campione di $\alpha-TiCl_3$ impiegato in queste prove è inferiore a quella del $\alpha-TiCl_3$ impiegato nelle prove riportate nelle tabelle 1 e 2.

sostituendo nella [19] si ottiene:

$$[21] \quad \ln \left[\Delta \left(\frac{1}{P.M.} \right)_{v(ist.)} \right] \approx \ln \chi + \ln \frac{k_i Z_0}{k_p p_{C_3}} - k_z C^* t$$

Ossia, per polimeri ottenuti in prove di polimerizzazione condotte nelle stesse condizioni, con uguali quantità iniziali di zinco dietile risulta:

$$[22] \quad \ln \left[\Delta \left(\frac{1}{P.M.} \right)_{v(ist.)} \right] = A - k_z C^* t$$

Noto il peso molecolare del polimero che si forma in ciascun istante è possibile calcolare $k_z C^*$.

La viscosità intrinseca del polimero che si forma a ciascun istante può essere facilmente calcolata, tenuto conto della proprietà additiva della viscosità intrinseca e note la quantità di monomero polimerizzata in funzione del tempo e la viscosità intrinseca della totalità del polimero formatosi dall'inizio della polimerizzazione. Nota la viscosità intrinseca si risale poi al peso molecolare.

I risultati ottenuti in questi calcoli, sfruttando i dati della tabella 2, sono riportati nelle figure 7 e 8. Dalla pendenza della retta del diagramma della fi-

gura 8 si calcola (vedi equaz. [10]) per $k' [TiCl_3] = k_z H [TiCl_3]$ il seguente valore medio:

$$[23] \quad k' [TiCl_3] \approx 0,31 \frac{[Zn(C_2H_5)_2] \text{ reagite}}{h [Zn(C_2H_5)_2]}$$

Poichè nelle prove alle quali si riferiscono i dati riportati nella figura 8 si aveva $[TiCl_3] = 1,24$ g/l, risulta

$$[24] \quad k' \approx \frac{0,25 [Zn(C_2H_5)_2] \text{ reagite}}{h [gTiCl_3/l] [Zn(C_2H_5)_2]}$$

Questo valore è praticamente uguale a quello calcolato con l'ausilio delle misure radiochimiche.

B. Risultati ottenuti in prove di polimerizzazione condotte a concentrazione costante di zinco dietile.

Nota la velocità con la quale lo zinco dietile prende parte al processo di regolazione del peso molecolare delle catene polimeriche in accrescimento, sono state effettuate prove di polimerizzazione con aggiunta continua di zinco dietile nel sistema reagente, effettuate in modo tale da ottenere un polimero il cui peso molecolare fosse praticamente indipendente dalla durata della polimerizzazione.

I risultati ottenuti in queste prove, che sono state effettuate con zinco dietile marcato con ^{14}C , sono

TABELLA 4

Polimerizzazione del propilene in presenza di zinco dietile.

Confronto tra prove a concentrazione costante di zinco dietile e prove a concentrazione variabile. $\alpha-TiCl_3$ 0,60 g (*); $Al(C_2H_5)_3$ 0,60 cm^3 ; $Zn(C_2H_5)_2$ complessivamente introdotto 0,70 cm^3 ; n -eptano cm^3 450; t 70 °C; $p_{C_3H_6}$ 450 mm Hg; durata 4 h.

Prova	Polimero ottenuto		Estratto etereo		Estratto eptanico %	Residuo %	$[\eta]$ del polimero residuo all'estrazione eterea	(P.M.) _v del polimero residuo all'estrazione eterea
	g	$[\eta]$	%	$[\eta]$				
I	17,9	0,75	13,3	0,16	23,8	62,8	0,80	88.500
II	16,9	0,58	11,2	0,10	18,2	70,5	0,63	64.000

I - $Zn(C_2H_5)_2$ aggiunto all'inizio della polimerizzazione.

II - $Zn(C_2H_5)_2$ introdotto all'inizio: 0,45 cm^3 e successivamente aggiunto con velocità costante (0,065 cm^3/h) durante la polimerizzazione.

(*) Il campione di $\alpha-TiCl_3$ utilizzato in queste prove è lo stesso di quello con il quale sono stati ottenuti i risultati riportati nella tabella 3.

riportati nella tabella 3; si osserva in particolare che la radioattività specifica del polimero (radioattività riferita all'unità di peso di polimero) è praticamente indipendente dalla durata della polimerizzazione.

Nelle prove di polimerizzazione condotte introducendo lo zinco dietile solo all'inizio della polimerizzazione, non solo varia il peso molecolare del polimero con la durata della polimerizzazione, ma anche, come è ovvio, varia la sua dispersione. Ciò è confermato dai dati riportati nella tabella 4 che si riferiscono a due prove di polimerizzazione effettuate: l'una introducendo lo zinco dietile solo all'inizio della reazione e l'altra in modo continuo durante la prova, con una velocità tale da mantenere praticamente costante la concentrazione dello zinco dietile nel sistema reagente. Si osserva in effetti che non solo il peso molecolare del polimero ottenuto è inferiore nella prova effettuata con aggiunta continua di zinco dietile, ma che la percentuale di polimero insolubile in *n*.eptano all'ebollizione è anche superiore. Il peso molecolare del polipropilene ottenuto in queste prove è sufficientemente basso da rendere la solubilità del

D. Conclusioni.

I risultati ottenuti nello studio della polimerizzazione stereospecifica del propilene con il sistema catalitico $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, in presenza di zinco dialchili, si possono così riassumere:

a) Lo zinco dietile è un agente moderatore del peso molecolare del polipropilene. Il processo secondo cui agisce è un semplice processo di scambio di alchili tra etili dello zinco dietile e catene polimeriche in accrescimento sui centri attivi.

b) La velocità di tale processo di scambio, che arresta l'accrescimento delle catene del polipropilene, è di prim'ordine rispetto alla concentrazione dello zinco dietile ed è indipendente dalla pressione parziale del propilene.

c) Il processo di scambio di alchili viene interpretato ammettendo che dia luogo a zinco alchili polimerici monoetili, che non sembrano intervenire ulteriormente nei processi di terminazione delle catene polimeriche. In accordo con quest'ipotesi si os-

TABELLA 5

Polimerizzazione del propilene in presenza di zinco alchili.

Confronto tra prove condotte con zinco dietile e zinco diisobutile. $\alpha\text{-TiCl}_3$ 0,35 g (*); $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 0,45 cm³; *n*.eptano 250 cm³; *t* = 70°C; $p_{\text{C}_3\text{H}_6}$ = 950 mm Hg; durata 2 h.

Zn-alchile, moli	Polimero grezzo			Estratto etero %	Estratto eptanico %	Residuo %
	g	$[\eta]$	(P.M.) _v			
—	12,4	2,90	504.000	10,2	6,3	83,6
$3,35 \times 10^{-3}$ ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)	13,4	0,743	80.000	10,7	19,5	70,0
$3,35 \times 10^{-3}$ ($\text{Zn}(i\text{C}_4\text{H}_9)_2$)	14,5	1,18	150.000	11,5	9,9	78,9

(*) Il campione di $\alpha\text{-TiCl}_3$ utilizzato in queste prove è lo stesso di quello con il quale sono stati ottenuti i risultati riportati nelle tabelle 3 e 4.

polimero nei diversi solventi impiegati, dipendente dal peso molecolare oltrechè dal grado di tassa del polimero stesso.

C. Impiego di zinco diisobutile.

Sono state effettuate prove di polimerizzazione in presenza di $\text{Zn}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ come agente regolatore del peso molecolare.

I risultati ottenuti in presenza di $\text{Zn}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ vengono paragonati nella tabella 5 con quelli ottenuti in due prove di confronto, l'una effettuata con la stessa concentrazione di $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ invece di $\text{Zn}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ e l'altra senza zinco dietile.

Si può osservare che il peso molecolare del polimero ottenuto in presenza di zinco dietile è inferiore a quello del polimero ottenuto in presenza di zinco diisobutile (*).

(*) Analogamente a quanto si verifica nel caso dell'alluminio triisobutile (13), è verosimile che il propilene sposti l'isobutylene dallo zinco diisobutile dando luogo a zinco dipropile.

serva che durante la polimerizzazione si verifica un continuo consumo dello zinco dialchile efficace nel processo di scambio di alchili con le catene polimeriche in accrescimento.

d) La velocità del processo globale di polimerizzazione diminuisce all'aumentare della concentrazione dello zinco dietile. Questo fenomeno verrà discusso in un prossimo lavoro.

e) Per concentrazioni elevate di zinco dietile si osserva una sensibile diminuzione della percentuale della frazione del polipropilene che resta come residuo alla estrazione con *n*.eptano all'ebollizione; tuttavia operando con concentrazioni sufficientemente basse di zinco dietile è possibile ridurre notevolmente il peso molecolare del polimero senza alterare sensibilmente nè la velocità del processo globale di polimerizzazione nè la composizione stereoisomerica del polipropilene. Quest'ultimo risultato mette in evidenza l'interesse pratico dello zinco dietile quale agente moderatore del peso molecolare del polipropilene isotattico.

PARTE SPERIMENTALE

Apparecchiatura e modalità di operazione.

Per la descrizione dell'apparecchiatura impiegata e delle modalità seguite nel condurre le prove qui riportate rimandiamo a precedenti lavori (8, 14).

Reattivi impiegati.

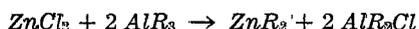
Il $\alpha\text{-TiCl}_3$ da noi impiegato è stato ottenuto per riduzione del TiCl_4 ad alta temperatura con idrogeno. Prima di usarlo è stato da noi accuratamente lavato con *n*-eptano anidro e poi macinato in un mulino d'acciaio inossidabile per circa 50 ore.

Per le caratteristiche del prodotto così ottenuto e le modalità di questa operazione rimandiamo a precedenti lavori (14).

Nel presente lavoro in alcune prove è stato usato un campione di $\alpha\text{-TiCl}_3$ la cui attività (confrontabile però nella stessa serie di prove) è risultata inferiore a quella del campione usato nelle altre prove. Per quanto riguarda la preparazione e le caratteristiche degli altri reattivi impiegati, come alluminio trietile, propilene, *n*-eptano, rimandiamo a precedenti lavori (8).

Zinco dietile.

La preparazione dello zinco dietile è stata da noi effettuata secondo WILKINSON e coll. (15): solo in alcuni casi si è preparato dello zinco dietile secondo K. ZIEGLER (16) attraverso la reazione di doppio scambio cloruro di zinco-alluminio trietile.



La separazione dello zinco dietile dagli altri prodotti di reazione si esegue facilmente per rettifica o, data la forte differenza dei punti di ebollizione tra zinco dietile e alluminio dietilmonocloruro, anche per semplice distillazione.

La preparazione dello zinco diisobutile è stata effettuata solo attraverso la reazione di doppio scambio tra dicloruro di zinco e alluminio triisobutile.

La preparazione dello zinco dietile radioattivo è stata da noi eseguita per scambio tra $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ radioattivo e zinco dicloruro.

Misure radiochimiche sui polimeri.

Le misure di radioattività sono state fatte su campioni di polimero, trasformati in lamina con una tecnica già descritta (17).

Il polimero veniva portato a radioattività costante per ripetute precipitazioni con metanolo da soluzioni in toluolo o in tetralina.

Il conteggio veniva fatto con G.M. a finestra sottile (1,5 mg/cm²) su campioni in «strato spesso».

La riproducibilità delle misure corrisponde a differenze minori del 3%.

Misure di scambio isotopico tra $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ e $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Riportiamo un'esperienza effettuata allo scopo di verificare l'esistenza dello scambio isotopico dei gruppi alchilici tra $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ e $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

In un recipiente mantenuto alla temperatura di 25°C si sono mescolate 43×10^{-3} moli di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ marcato con ¹⁴C, avente una radioattività specifica

di 3260 c/m con 65×10^{-3} moli di $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in modo da raddoppiare la quantità di gruppi etilici. Dopo 5 minuti si sono aggiunti 45×10^{-3} moli di isochinolina quale agente complessante dell'alluminio alchile e si è effettuata la separazione tra zinco dietile e alluminio trietile. La separazione è stata effettuata mediante distillazione (durata 3 minuti) operando a 20 mm Hg e a 25°C e raccogliendo lo zinco dietile in un recipiente mantenuto a -70°C. La radioattività specifica dello zinco dietile raccolto è risultata uguale a 1580 c/m e cioè uguale a circa la metà di quella dell'alluminio trietile iniziale, dimostrando con ciò che lo scambio, anche dopo un tempo molto breve, e a bassa temperatura, può ritenersi completo.

Le misure di radioattività del metallo alchile sono state effettuate su campioni di BaCO_3 ottenuto da CO_2 proveniente dalla combustione dei gas svolti trattando il metallo alchile con alcool etilico.

Metodi di frazionamento ed esami chimico-fisici del polimero.

Il frazionamento del polimero è stato effettuato per estrazione con solventi all'ebollizione impiegando successivamente etere etilico e *n*-eptano. Per il procedimento impiegato si rimanda ad altri lavori (18).

Il peso molecolare del polimero è stato determinato per via viscosimetrica in soluzione di tetralina a 135°C con viscosimetro di DESREUX-BISCHOF, applicando la formula

$$[\eta] = 1,75 \times 10^{-4} \times P.M.^{0,74} \quad (19)$$

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.

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

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Gazz. Chim. It.* 87, 570 (1957).
- (2) E. BUA, L. LUCIANI, *Brev. Ital.* 554013 (19.10.1955).
G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI, *Chimica e Industria* 41, 519 (1959).
- (3) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, F. SCALARI, *Brev. Ital.* 586448 (5.8.1957).
- (4) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Chimica e Industria* 40, 97 (1958).
- (5) G. NATTA, E. GIACHETTI, I. PASQUON, *Brev. Ital.* 587506 (7.11.1957).
- (6) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, G. PAJARO, *Chimica e Industria* 40, 267 (1958).
- (7) G. NATTA, L. GIUFFRÈ, I. PASQUON, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 25, 417 (1958).
- (8) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Chimica e Industria* 39, 993 (1957).
- (9) A. N. LAUBENGAYER, W. F. GILLIAN, *J. Am. Chem. Soc.* 63, 477 (1941).
K. S. PITZER, H. S. GUTOWSKY, *J. Am. Chem. Soc.* 68, 2204 (1946).
- (10) E. G. ROCHOW, D. T. HURD, R. N. LEWIS: «The Chemistry of Organometallic Compounds», J. Wiley & Sons, Londra 1957, p. 102.
- (11) G. NATTA, I. PASQUON: «Advances in Catalysis», vol. 11, 1 (1959).
- (12) G. NATTA, *Atti Acc. Naz. Lincei* (8) 4, 61 (1955).
- (13) G. NATTA, G. PAJARO, L. BALDI, in corso di pubblicazione.
- (14) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Chimica e Industria* 39, 1002 (1957).
- (15) G. WILKINSON, M. ROSENBLUM, M. G. WHITING, R. B. WOODWARD, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2125 (1952).
- (16) K. ZIEGLER, *Brev. Ital.* 567577 (19.2.1957).
- (17) F. DANUSSO, G. PAJARO, *Atti Acc. Naz. Lincei* (8) 22, 48 (1957).
- (18) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO, *Chimica e Industria* 39, 275 (1957).
- (19) G. MORAGLIO, *Chimica e Industria* 41, 879 (1959).

Ricevuto il 30 luglio 1960.

Régulation du poids moléculaire du polypropylène isotactique avec les zinc alcoyles

Le zinc diéthyle, ajouté au système catalytique stéréospécifique pour la polymérisation du propylène: titane trichlorure violet-aluminium triéthyle, agit comme modérateur du poids moléculaire du polypropylène isotactique. Des concentrations de zinc diéthyle dans le système de réaction, de l'ordre des millimols par litre, sont suffisantes pour réduire par exemple le poids moléculaire viscosimétrique de $500 \div 600.000$ à 200.000 , sans réduire sensiblement, ni la vitesse globale de polymérisation, ni la stéréospécificité du polymère obtenu.

Le processus qui réduit le poids moléculaire, est un processus d'échange d'alcoyles entre les groupes éthyliques du zinc diéthyle en solution et les chaînes polymériques en croissance sur les centres actifs. La vitesse de ce processus est du premier ordre par rapport à la concentration du zinc diéthyle.

Pendant la polymérisation on a une consommation continue de zinc diéthyle et partant seulement en compensant cette consommation par des additions continues, de façon à maintenir constante sa concentration, il est possible d'obtenir un polymère ayant un poids moléculaire moyen constant pour toute la durée de la polymérisation.

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

Chimica Industria 42, 1091 (1960)

Regulation of the Molecular Weight of Isotactic Polypropylene with Zinc Alkyls

Zinc diethyl added to the stereospecific catalytic system for the polymerization of propylene [violet $TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$] acts as moderator of the molecular weight of the isotactic polypropylene. Zinc diethyl concentrations in the reaction system of few millimoles per liter, are enough to lower, for instance, the viscometric molecular weight from $500 \div 600.000$ to 200.000 without remarkably reducing either the overall rate of polymerization nor the stereoregularity of the obtained polymer.

The process moderating the molecular weight is an alkyl exchange between the ethyl groups of $Zn(C_2H_5)_2$ in solution and the polymeric chains growing on the active centers. The rate of this process is of the first order with regard to the concentration of $Zn(C_2H_5)_2$.

During the polymerization a lasting consumption of $Zn(C_2H_5)_2$ is remarked; thus only by covering this consumption with an addition able to maintain constant its concentration, it is possible to obtain a polymer having a constant molecular weight for the whole time of the polymerization.

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

Chimica Industria 42, 1091 (1960)

Regulierung des Molekulargewichtes des isotaktischen Polypropylens mit Zink-Alkylen

Zink-diäthyl Katalysator-System für die stereospezifische Propylen-Polymerisation (violette Titantrichlorid-Aluminiumtriäthyl) zugesetzt, wirkt als Regler des Molekulargewichtes des entstehenden isotaktischen Polypropylens. Zink-diäthyl-Konzentrationen im reagierenden System in der Grossenordnung des Millimols pro Liter/genügen, um das viskosimetrische Molekulargewicht von $500.000-600.000$ auf 200.000 herabzusetzen, ohne dabei weder die Brutto-Polymerisationsgeschwindigkeit noch die sterische Regelmässigkeit des Polymeren merklich zu vermindern.

Der das Molekulargewicht regelnde Prozess ist ein Alkyl-Austauschprozess zwischen den Äthylen des Zinkdiäthyls in Lösung und denen der auf den aktiven Zentren wachsenden Polymerketten. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses ist erster Ordnung bezüglich der Zink-diäthyl-Konzentration.

Während der Polymerisation erfolgt dauernd Verbrauch von Zink-diäthyl, weshalb man nur durch fortwährenden Ersatz unter Aufrechthaltung einer konstanten Konzentration ein während der gesamten Dauer der Polymerisation konstantes mittlere Molekulargewicht des Polymeren erhalten kann.

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