

106

G. NATTA, I. PASQUON, L. GIUFFRÈ

**Meccanismo della regolazione del peso molecolare
del polipropilene isotattico con zinco alchili**

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 43 - AGOSTO 1961 - pag. 871

SOC. P. AZ. EDITRICE DI CHIMICA - MILANO - VIA DEL POLITECNICO, 10

Meccanismo della regolazione del peso molecolare del polipropilene isotattico con zinco alchili

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 43 - AGOSTO 1961 - pag. 871

G. NATTA, I. PASQUON, L. GIUFFRÈ

Meccanismo della regolazione del peso molecolare del polipropilene isotattico con zinco alchili

Nella polimerizzazione del propilene a polimero isotattico, con sistemi catalitici preparati da titanio tricloruro violetto e alluminio trietile, in presenza di zinco dietile, il peso molecolare del polimero che si forma è notevolmente ridotto da un processo di scambio di alchili tra lo zinco dietile e le catene polimeriche in accrescimento.

Nel presente lavoro si dimostra che tale processo di scambio introduce nel polimero, in misura eguale, dei gruppi terminali $-Zn$ e dei gruppi $-C_2H_5$ (provenienti dallo zinco dietile); questo risultato conferma ipotesi già avanzate in lavori precedenti.

I risultati ottenuti hanno inoltre consentito di valutare la dispersione dei pesi molecolari del polipropilene isotattico; è stato trovato un rapporto $\overline{PM}_w/\overline{PM}_n = 8$.

Introduzione.

Il peso molecolare medio del polipropilene isotattico, che si ottiene polimerizzando il propilene con catalizzatori stereospecifici, oltrechè dalla temperatura e dalla pressione parziale dell'olefina alle quali si opera, dipende anche dalla natura e dalla concentrazione dei composti metallorganici presenti nella fase liquida in cui si conduce la polimerizzazione (1).

Per esempio, operando con sistemi catalitici preparati da titanio tricloruro (modificazione alfa) e da alluminio trietile, il peso molecolare dipende dalla concentrazione dell'alluminio trietile (1,2).

Se al sistema catalitico precedente si aggiungono piccole quantità di zinco alchile, si osservano ulteriori sensibili abbassamenti del peso molecolare del polipropilene ottenuto ed in questo caso il valore medio del peso molecolare e la distribuzione dipendono prevalentemente dalla concentrazione iniziale dello zinco alchile e dalla sua variazione col tempo (3).

Questi fenomeni erano stati da noi interpretati ammettendo l'esistenza di processi di scambio di alchili tra i composti metallorganici solubili presenti nel sistema catalitico e le catene polimeriche in accrescimento.

In base a tali ipotesi una parte delle catene polimeriche, nel polimero greggio non depurato, dovrebbe contenere come gruppo terminale un atomo del metallo contenuto nel composto metallorganico solubile presente nel sistema catalitico. In effetti, nel caso della polimerizzazione del propilene con il sistema catalitico titanio tricloruro violetto e alluminio trietile, noi avevamo trovato che una notevole parte delle catene polimeriche risultano, alla fine della polimerizzazione, legate all'alluminio (4).

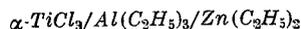
Nel presente lavoro le ricerche sono state estese alla polimerizzazione del propilene, con il sistema catalitico sopracitato, operando però in presenza di zinco dietile.

Abbiamo constatato che, anche in questo caso, una parte delle catene polimeriche che si formano durante la polimerizzazione rimane legata ad atomi di zinco. La quantità di atomi di zinco così legati, che si ritrova per unità di peso di polimero, risulta praticamente equivalente ai gruppi $-C_2H_5$ (provenienti dallo zinco dietile e determinati per via radiochimica) ritrovati nel polimero. Questo risultato conferma la validità delle ipotesi da noi precedentemente avanzate ed è invece in contrasto, come verrà meglio precisato in un altro lavoro (5), con l'ipotesi formulata da altri (6), per interpretare questi fenomeni.

PARTE SPERIMENTALE

1) Prove di polimerizzazione.

Il polipropilene isotattico è stato ottenuto per polimerizzazione del propilene usando il sistema catalitico:



in *n*-eptano. Le prove di polimerizzazione sono state tutte effettuate a pressione atmosferica e a 70 °C, in un pallone da 500 cm³ a tre colli a smeriglio, munito di agitatore meccanico.

Sono state effettuate diverse prove di polimerizzazione impiegando sempre le medesime quantità di $\alpha-TiCl_3$ (0,31 g); $Al(C_2H_5)_3$ (0,45 cm³) e *n*-eptano anidrificato (250 cm³), e variando soltanto, da una prova all'altra, le quantità di zinco dietile (da 0,1 a 0,7 cm³) introdotto all'inizio della polimerizzazione. Poichè durante la polimerizzazione si ha un consumo di zinco dietile si sono effettuate prove di polimerizzazione di durata relativamente breve.

2) Separazione del polimero dall'eccesso di catalizzatore.

Prima di determinare lo zinco legato alle catene polimeriche si è provveduto alla separazione del polimero ottenuto, dallo zinco dietile, dall'alluminio trietile e dal titanio tricloruro, utilizzati per preparare il catalizzatore, senza distruggere i legami zinco-carbonio delle catene polimeriche.

A questo scopo, dopo ogni polimerizzazione, è stata effettuata la seguente serie di operazioni, utilizzando solventi anidrificati:

1) Filtrazione a 0 °C del diluente contenente l'eccesso di zinco dietile e di alluminio trietile e quella frazione di polimero (amorfo e a stereoblocchi) solubile in *n*-eptano a 0 °C.

2) Aggiunta di 150 cm³ di *n*-eptano anidrificato; dopo aver portato all'ebollizione, si raffredda e si filtra a 0 °C. Questa operazione veniva ripetuta 4 o 5 volte, fino a che si constatava l'assenza di zinco nel filtrato. La ricerca dello zinco nel filtrato è stata effettuata per via spettrofotometrica, utilizzando come reattivo il ditizone (7).

3) Aggiunta di 250 cm³ di toluolo anidro; si porta all'ebollizione e si filtra a caldo per separare il titanio tricloruro dal polimero disciolto nel toluolo; il filtrato si raccoglie in un recipiente con chiusura a smeriglio in ambiente di azoto.

4) Si raffredda a -70 °C; precipita il polimero. Si centrifuga e si filtra a -70 °C, allontanando il solvente.

5) Le operazioni 3 e 4 sono ripetute almeno tre o quattro volte.

6) Il polimero precipitato ottenuto nell'ultima filtrazione a -70 °C è essiccato sotto vuoto.

Dopo queste operazioni la quantità di polimero separato, depurato dallo zinco dietile, dall'alluminio trietile e dal titanio tricloruro, corrisponde ad una parte (40-70%) del polimero totale, la cui entità dipende dalla distribuzione dei pesi molecolari e dalla purezza sterica del polimero. Ad esempio per le prove riportate in tabella 1 per le quali i pesi molecolari medi viscosimetrici sono risultati uguali a 39.000 e a 126.000, le frazioni di polimero separate corrispondono rispettivamente al 65% e al 30% del polimero totale. Su queste frazioni sono stati determinati le quantità di zinco legato al polimero ed il relativo peso molecolare viscosimetrico.

3) Dosaggio dello zinco legato alle catene polimeriche.

Il dosaggio dello zinco è stato effettuato per via complessometrica, previa disgregazione del polimero con H_2SO_4 e HNO_3 concentrati, utilizzando come reattivo il sale disodico dell'acido etilendiamminotetraacetico come descritto in un lavoro precedente (8). L'alluminio ed il titanio eventualmente ancora presenti nel campione d'analisi sono stati separati (8) mediante resine scambiatrici cationiche utilizzando la diversa stabilità dei complessi:



4) Reattivi, solventi e loro purificazione.

L' $\alpha-TiCl_3$ è stato utilizzato dopo essere stato ripetutamente lavato a caldo (~70 °C) con toluolo anidro, in atmosfera di azoto.

Il *n*-eptano ed il toluolo sono stati depurati per trattamento a freddo con acido solforico concentrato, quindi sono stati lavati con acqua e mantenuti per 24 ore su solfato di magnesio anidro.

Sono stati successivamente distillati a ricadere per 24 ore, prima su sodio metallico, poi su litio alluminio idruro; infine sono stati distillati in corrente di azoto.

La determinazione del titolo in acqua dei solventi così trattati è stata effettuata secondo K. FISHER: in nessun caso la quantità di acqua trovata era superiore a 10 mg/litro.

L'azoto utilizzato nelle diverse operazioni era conservato a contatto di alluminio trietile.

L'alluminio trietile e lo zinco dietile sono stati preparati come riportato in altri lavori (9).

Interpretazione dei risultati ottenuti.

I risultati da noi ottenuti sono riportati nella tabella 1. Nella stessa tabella vengono anche riportati il numero di gruppi $-C_2H_5$, provenienti dallo zinco dietile, che si ritrovano per mole di propilene polimerizzato, relativi al polimero grezzo; la determinazione di tali gruppi è stata effettuata per via radiochimica seguendo modalità descritte in una nota precedente (3). Il polimero sul quale sono state effettuate le misure radiochimiche è stato ottenuto in prove di polimerizzazione condotte nelle condizioni riportate nella parte sperimentale. La durata di queste prove è stata opportunamente limitata in modo da non dare

TABELLA 1

Gruppi terminali del polipropilene ottenuto con il sistema catalitico:

$\alpha\text{-TiCl}_3$ (0,31 g); $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (0,45 cm³); $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (0,1 ÷ 0,7 cm³); *n*-eptano (250 cm³); $p_{\text{C}_3\text{H}_6}$ 450 mm Hg; *t* 70 °C.

$(P.M.)_v$ (a)	Gruppi terminali -Zn	Gruppi termin. -C ₂ H ₅
	Moli C ₃ H ₆ polimerizz.	Moli C ₃ H ₆ polimerizz.
30.000	10,0 · 10 ⁻³	—
31.000	—	9,0 · 10 ⁻³
39.000	8,6 · 10 ⁻³	—
50.000	7,0 · 10 ⁻³	—
55.000	—	4,0 · 10 ⁻³
69.000	2,7 · 10 ⁻³	—
126.000	1,0 · 10 ⁻³	—
140.000	—	1,0 · 10 ⁻³

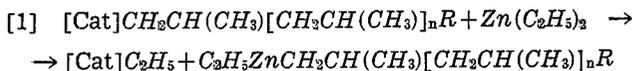
(a) determinato per via viscosimetrica e calcolato con la relazione $[\eta] = 1,75 \times 10^{-4} (P.M.)_v^{0,74}$

(b) misure effettuate per via radiochimica sul polimero grezzo dal prof. G. PAJARO, che ringraziamo.

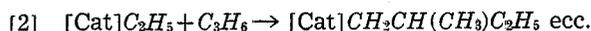
luogo, durante la polimerizzazione, a notevoli diminuzioni della concentrazione dello zinco dietile nel sistema di reazione.

Dal confronto dei dati riportati nella tabella 1, il numero di atomi di zinco ed il numero di gruppi —C₂H₅ provenienti da $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ legati alle catene polimeriche si possono ritenere pressochè uguali tra loro.

Questo risultato conferma le ipotesi da noi avanzate in precedenti lavori ed è in accordo con il seguente schema di terminazione delle catene polimeriche in accrescimento:



ove [Cat] = complesso catalitico sul quale cresce la catena polimerica. Il complesso [Cat]C₂H₅ dà inizio ad una nuova catena polimerica, secondo lo schema:



In base a questi schemi, per ogni atomo di Zn legato alle catene polimeriche — schema [1] — si dovrebbe ritrovare nel catalizzatore, e quindi nella catena in accrescimento e successivamente nel polimero grezzo, un gruppo C₂H₅ — schema [2] — e non più di uno se si ammette che gli zinco alchili polimerici del tipo $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{P}$ non prendano parte ad ulteriori scambi di alchili.

I risultati riportati in questo lavoro confermano, come era stato riportato in un lavoro precedente (9), che l'inverso del peso molecolare medio numerico del polipropilene ottenuto in presenza di zinco dietile può essere rappresentato con la seguente relazione:

$$[3] \quad \frac{1}{(P.M.)_n} = \frac{\int_0^t v_z dt}{\int_0^t v_p dt} + \frac{\int_0^t \sum v_t dt}{\int_0^t v_p dt}$$

ove:

v_z = velocità del processo di terminazione delle catene polimeriche dipendente dalla concentrazione dello zinco dietile

v_p = velocità globale del processo di polimerizzazione

$\sum v_t$ = sommatoria delle velocità dei processi di terminazione delle catene polimeriche, non dipendenti dalla concentrazione dello zinco dietile.

Nel caso di prove di polimerizzazione effettuate variando, da una prova all'altra, solo la concentrazione dello zinco dietile, la [3] si può scrivere:

$$[4] \quad \frac{1}{(P.M.)_n} = \frac{z_r}{Q} + A$$

ove:

z_r = atomi di Zn (oppure gruppi —C₂H₅) ritrovati nel polimero al tempo *t*

Q = peso di polimero ottenuto al tempo *t*

$$A = \frac{\int_0^t \sum v_t dt}{\int_0^t v_p dt} = \text{costante}$$

Per un gruppo di frazioni di un dato tipo di polimero, aventi tutte lo stesso tipo di distribuzione dei pesi molecolari, si dimostra (10) che sussiste la relazione:

$$[5] \quad (P.M.)_v = \chi (P.M.)_n$$

ove χ = coefficiente di proporzionalità

$(P.M.)_v$ = peso molecolare medio viscosimetrico

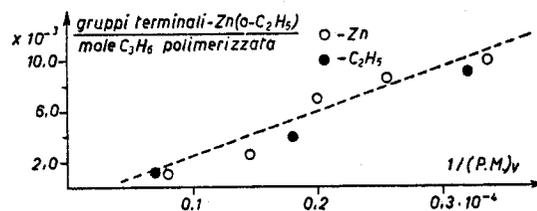


Fig. 1 - Dipendenza dell'inverso del peso molecolare viscosimetrico dai gruppi terminali.

I polimeri utilizzati per effettuare la determinazione radiochimica dei gruppi terminali —C₂H₅, sono stati ottenuti in condizioni tali da soddisfare la relazione [5]. Per tali polimeri sussiste quindi la seguente relazione che è in accordo con i dati sperimentali (vedi figura 1):

$$[6] \quad \frac{1}{(P.M.)_v} = \frac{1}{\chi} \frac{z_r}{Q} + \frac{A}{\chi}$$

Per quanto riguarda le frazioni di polimeri sulle quali abbiamo determinato la quantità di zinco legato alle catene polimeriche, non si può ritenere a priori che esse soddisfino la relazione [5]. In effetti i dati riportati nella tabella 1 sono stati ottenuti mediante misure effettuate solo su una particolare frazione del polimero totale ottenuto in ciascuna prova, e non sul polimero grezzo, a differenza di quanto è stato fatto

per la determinazione per via radiochimica dei gruppi $-C_2H_5$. Malgrado ciò si può constatare che anche i risultati relativi alla quantità di atomi di zinco legati alle catene polimeriche, possono essere rappresentati con la relazione [6].

Questa conclusione è giustificata se si tiene presente che nelle prove in cui il P.M. era relativamente basso la frazione di polimero sulla quale si è determinato lo zinco legato alle catene polimeriche rappresentava circa il 70% del polimero totale; nelle prove in cui il P.M. del polimero era più elevato una differenza anche sensibile tra i risultati ottenuti rispettivamente per via radiochimica, e per via analitica, si traduce, sul diagramma riportato nella fig. 1, in uno scostamento limitato tra i rispettivi punti rappresentativi.

Il coefficiente angolare della retta riportata nella fig. 1 (riferendo le ordinate ai gruppi terminali/g di polimero) è uguale a circa 1/8. L'inverso di tale valore rappresenta il rapporto tra il P.M. medio viscosimetrico ed il P.M. medio numerico del polimero considerato (vedi equazione [5]). Il valore trovato è in accordo con i risultati ottenuti mediante misure di frazionamento effettuate in questo Istituto ⁽¹¹⁾ e da altri autori ⁽¹²⁾. L'elevato valore di tale rapporto dimostra che la distribuzione dei pesi molecolari dei polimeri esaminati è alquanto dispersa; ciò concorda con la natura eterogenea del processo di polimerizzazione.

I dati riportati nel presente lavoro non sono sufficienti per precisare se nel processo di scambio di alchili rappresentato con lo schema [1], lo zinco dietile interviene previo adsorbimento sulla superficie del titanio tricloruro.

Non riteniamo tuttavia che tale adsorbimento sia necessario, poichè è già stato osservato ^(3, 13, 14, 15, 16) che lo scambio di alchili tra diversi composti metallorganici avviene molto rapidamente anche in soluzione ed a temperature relativamente basse, e si può ritenere che sia possibile anche tra una fase solida (composti metallorganici polimerici in accrescimento sulla superficie del catalizzatore) e una fase liquida.

Conclusioni.

La determinazione dello zinco che si ritrova legato a lunghe catene polimeriche nei polimeri grezzi ottenuti con sistemi catalitici stereospecifici $\alpha-TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$, operando in presenza di $Zn(C_2H_5)_2$, come agente regolatore del peso molecolare, conferma l'interpretazione da noi data precedentemente del meccanismo di tale regolazione.

Viene infatti confermato che uno dei processi più importanti di terminazione delle catene polimeriche in accrescimento è dato dallo scambio di alchili tra composti metallorganici presenti nel sistema catalitico ed i complessi catalitici contenenti alchili polimerici in accrescimento.

Gli zinco alchili risultano cineticamente più reattivi, in questi processi di scambio, che non gli alluminio alchili che agiscono pure da regolatori del peso molecolare, secondo un analogo meccanismo di reazione. In un nostro prossimo lavoro dimostreremo che la maggior reattività degli zinco alchili è in gran parte dovuta al fatto che lo zinco dietile, in soluzione idrocarburea, non è associato mentre l'alluminio trietile è fortemente associato.

Errata - corrige.

G. NATTA, E. GIACHETTI, I. PASQUON, G. PAJARO, *Chimica e Industria* 42, 1091 (1960).

La scala delle ordinate delle figure 4 e 5 deve essere moltiplicata per 8.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.

G. NATTA, I. PASQUON, L. GIUFFRÈ

BIBLIOGRAFIA

- (1) Vedi per es. G. NATTA, I. PASQUON: « Advances in Catalysis », 11, 1 (1959), Academic Press Inc., New York, London.
- (2) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Makromol. Chem.* 23, 258 (1957); *Chimica e Industria* 40, 287 (1958).
- (3) G. NATTA, E. GIACHETTI, I. PASQUON, G. PAJARO, *Chimica e Industria* 42, 1091 (1960).
- (4) G. NATTA, L. GIUFFRÈ, I. PASQUON, *Atti Accad. Naz. Lincei* (8), 25, 417 (1958).
- (5) I. PASQUON, *J. Polymer Sci.* in corso di pubblicazione.
- (6) W. M. SALTMAN, *J. Polymer Sci.* 46, 375 (1960).
- (7) E. B. SANDELL: « Colorimetric Determination of Traces of Metals », Interscience, New York, 946 (1959).
- (8) L. GIUFFRÈ, F. M. CAPIZZI, *Annali di Chimica* 50, 1552 (1960).
- (9) Vedi per es. G. NATTA, E. GIACHETTI, I. PASQUON, G. PAJARO. *Chimica e Industria* 42, 1091 (1960) e bibliografia ivi citata.
- (10) I. PASQUON, *Rend. Ist. Lombardo Scienze e Lettere*, in corso di stampa.
- (11) G. NATTA, M. PEGORARO, lavoro in preparazione.
- (12) T. E. DAVIS R. L. TOBIAS, *J. Polymer Sci.* 50, 227 (1961).
- (13) Vedi per es. K. ZIEGLER su Cap. V di « Organometallic Chemistry ». Ed. E. Zeiss, Reinhold, New York (1960) e bibliografia ivi citata.
- (14) K. ZIEGLER, W. R. KROLL, W. LARBIG, O. W. STENDEL, *Ann.* 629, 53 (1960).
- (15) G. NATTA, *Chimica e Industria* 42, 1207 (1960).
- (16) P. PINO, L. LARDICCI, G. P. LORENZI, Comunicazione presentata al 17° Congresso IUPAC, Monaco (1959).

Ricevuto il 30 giugno 1961.

Meccanismo della regolazione del peso molecolare del polipropilene isotattico con zinco alchili

Nella polimerizzazione del propilene a polimero isotattico, con sistemi catalitici preparati da titanio tricloruro violetto e alluminio trietile, in presenza di zinco dietile, il peso molecolare del polimero che si forma è notevolmente ridotto da un processo di scambio di alchili tra lo zinco dietile e le catene polimeriche in accrescimento.

Nel presente lavoro si dimostra che tale processo di scambio introduce nel polimero, in misura eguale, dei gruppi terminali $-Zn$ e dei gruppi $-C_2H_5$ (provenienti dallo zinco dietile); questo risultato conferma ipotesi già avanzate in lavori precedenti.

I risultati ottenuti hanno inoltre consentito di valutare la dispersione dei pesi molecolari del polipropilene isotattico; è stato trovato un rapporto $\overline{PM}_v/\overline{PM}_n = 8$.

G. NATTA, I. PASQUON, L. GIUFFRÈ

Mécanisme de la régulation du poids moléculaire du polypropylène isotactique par les zinc alcoyles

Dans la polymérisation du propylène à polymère isotactique, avec des systèmes catalytiques préparés à partir de titane trichlorure violet et d'aluminium triéthyle, en présence de zinc diéthyle, le poids moléculaire du polymère qui se forme est remarquablement réduit par un processus d'échange d'alcoyles, entre le zinc diéthyle et les chaînes polymériques en croissance.

Dans cette note on démontre que ce processus d'échange introduit dans le polymère un groupe terminal $-Zn$ pour chaque groupe terminal $-C_2H_5$ (provenant du zinc diéthyle); ce résultat est en accord avec les hypothèses formulées dans des travaux précédents.

Les résultats obtenus ont en outre permis d'évaluer la distribution des poids moléculaires; le rapport $\overline{PM}_v/\overline{PM}_n$ étant égal à 8.

G. NATTA, I. PASQUON, L. GIUFFRÈ

Regulation Mechanism of Molecular Weights of Isotactic Polypropylene by Zinc Alkyls

When polymerizing propylene to isotactic polymers, with the aid of catalytic systems prepared from violet titanium trichloride and triethyl aluminum, in the presence of diethyl zinc, the molecular weight of the polymer formed is considerably reduced by an alkyl exchange process between diethyl zinc and the polymeric growing chains.

In this paper it is shown that this exchange process introduces in the polymer a $-Zn$ end group for each $-C_2H_5$ end group (from diethyl zinc); this result agrees with the hypotheses expressed in previous papers.

Results obtained also permitted to estimate the distribution of molecular weights; $\overline{PM}_v/\overline{PM}_n$ ratio is = 8.

G. NATTA, I. PASQUON, L. GIUFFRÈ

Mechanismus der Regelung des Molekulargewichts des isotaktischen Polypropylens mit Hilfe von Zink-alkylen

Bei der Polymerisation des Propylens zu isotaktischen Polymerem mittels Katalysatorsystemen, die aus violetter Titantrichlorid und Aluminium-triäthyl hergestellt sind, ist das Molekulargewicht des Polymeren, das man in Gegenwart von Zink-diäthyl erhält, infolge der Austauschprozesse der Alkylgruppen zwischen dem Zink-diäthyl und den wachsenden Polymerenkettens erheblich erniedrigt.

In dieser Mitteilung wird gezeigt, dass dieser Austauschprozess eine Zink-haltige Endgruppe für jede Äthylendgruppe (die aus dem Zink-diäthyl stammt) in das Polymere einführt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Hypothesen, die in früheren Arbeiten formuliert worden waren. Die erhaltenen Ergebnisse erlauben ausserdem eine Abschätzung der Molekulargewichtsverteilung: das Verhältnis $\overline{PM}_v/\overline{PM}_n$ beträgt 8.

G. NATTA, I. PASQUON, L. GIUFFRÈ