

Cinetica della polimerizzazione del propilene con catalizzatori eterogenei ad elevata stereospecificità

Nota VII - Studio degli stadi di iniziazione delle catene polimeriche

Sono state effettuate delle prove di polimerizzazione del propilene a 72°C a pressioni parziali di propilene inferiori alla pressione atmosferica. I risultati ottenuti hanno mostrato che per pressioni sufficientemente basse la velocità globale del processo di polimerizzazione non è più di prim'ordine rispetto alla pressione parziale del propilene. Questi risultati sono stati interpretati — in accordo con dati ottenuti in lavori precedenti — ammettendo che la velocità di addizione della prima unità monomerica, sul legame metallo carbonio del complesso catalitico, negli stadi di iniziazione di ciascuna catena polimerica, sia inferiore (di alcune decine di volte) alla velocità di addizione delle unità monomeriche successive, durante lo stadio di propagazione delle catene polimeriche. Viene fornita un'interpretazione di tale fenomeno.

1 - Introduzione.

L'aggiunta di sostanze, quali lo zinco dietile^(1,2) e l'idrogeno⁽³⁾ ai sistemi preparati da titanio triclورو violetto e da alluminio trietile, attivi nella polimerizzazione stereospecifica del propilene, provoca abbassamenti del peso molecolare del polimero ottenuto. Nei casi in cui la quantità di sostanza moderatrice del peso molecolare è aggiunta in quantità sufficienti a dare luogo ad un forte abbassamento del peso molecolare, si riscontra una sensibile diminuzione della velocità globale di polimerizzazione^(1,3).

Tenuti presenti gli schemi di reazione riportati nella tabella 1, questo fenomeno era stato interpretato ammettendo che le costanti di velocità degli stadi VIII e IX fossero entrambi inferiori alla costante di propagazione k_p delle catene polimeriche⁽⁴⁾.

Nel caso di polimerizzazioni condotte in assenza di zinco dietile e in assenza di idrogeno, il processo di polimerizzazione è interessato dai soli processi di terminazione III, IV e V (**). I primi di questi due processi danno luogo ai complessi $[Cat]H$ e $[Cat]C_2H_5$ chimicamente identici a quelli ottenuti rispettivamente negli stadi VII e VI. Pertanto anche nel caso della polimerizzazione con soli $TiCl_3$ violetto e $Al(C_2H_5)_3$, la velocità degli stadi di iniziazione della crescita delle catene polimeriche dovrebbe essere inferiore alla velocità di propagazione delle catene stesse.

Lo scopo del presente lavoro è stato quello di mettere in evidenza tali fenomeni operando in assenza di agenti estranei al sistema catalitico, quali H_2 e $Zn(C_2H_5)_2$, in modo da evitare eventuali modificazioni del sistema catalitico stesso.

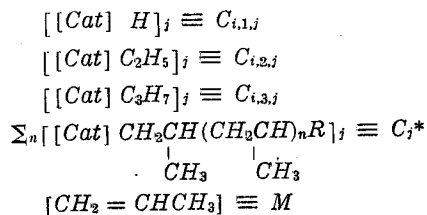
Come viene mostrato nel paragrafo successivo tale risultato può essere raggiunto operando con quan-

tità costanti di $\alpha-TiCl_3$ e di $Al(C_2H_5)_3$ e variando solamente tra una prova e l'altra la pressione parziale del propilene.

2 - Equazione generale della velocità di polimerizzazione del propilene.

Si consideri un sistema catalitico preparato da $TiCl_3$ violetto e da $Al(C_2H_5)_3$, la cui attività si mantenga praticamente costante durante la polimerizzazione^(6,7). E' noto che in un sistema eterogeneo di questo tipo, i complessi catalitici presenti sulla superficie del $TiCl_3$ non sono tra loro tutti equivalenti per quanto riguarda il loro comportamento cinetico nei singoli stadi elementari del processo globale di polimerizzazione⁽⁸⁾. Ciò è ad esempio dimostrato dal fatto che la piccola frazione di polimero amorfo ottenibile con questi sistemi ha un peso molecolare medio alquanto inferiore a quello della frazione isotattica.

Si ponga, per un dato gruppo (j) di complessi catalitici aventi lo stesso comportamento cinetico:



Con le parentesi quadre si indicano le quantità in moli per unità di volume del sistema.

Tenuti presenti gli schemi riportati nella tabella 1, in condizioni stazionarie risulta, per ciascun gruppo j di complessi catalitici:

$$(1) \quad v_{(3),j} = v_{(8),j}; \quad v_{(4),j} = v_{(9),j}; \quad v_{(5),j} = v_{(10),j}$$

Da queste relazioni si ricava:

$$(2) \quad C_{1,j} M = k_{t,1,j} C_j^* / k_{i,1,j}$$

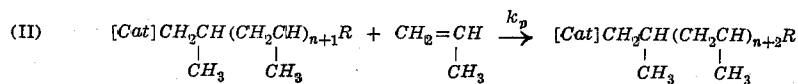
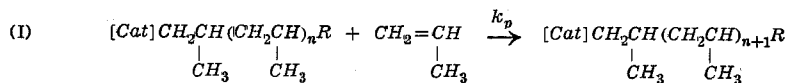
(*) Borsista del Ministero degli affari esteri italiano.

(**) Nei nostri primi lavori⁽⁵⁾ avevamo riscontrato una dipendenza del peso molecolare del polipropilene dalla quantità di $TiCl_3$ presente nel sistema catalitico; in lavori più recenti si è potuto constatare che l'importanza di questo fenomeno è del tutto secondaria.

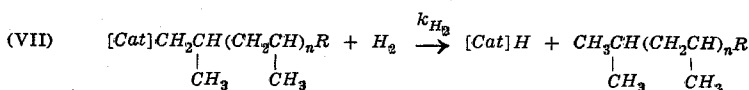
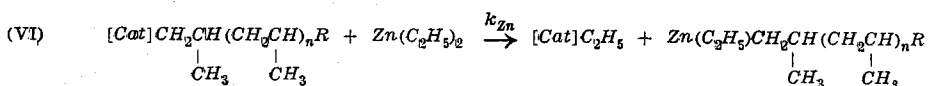
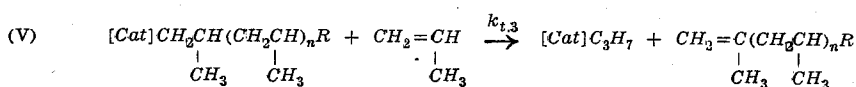
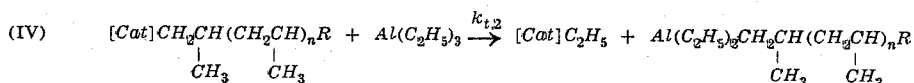
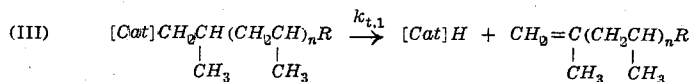
TABELLA 1

Stadi del processo di polimerizzazione del propilene a polimero isotattico

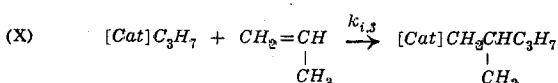
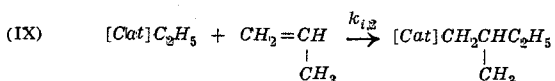
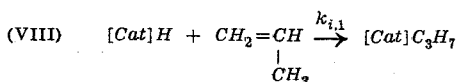
PROPAGAZIONE.



TERMINAZIONE DELLE CATENE POLIMERICHE.



INIZIAZIONE.



Ove $[Cat]$ = complesso catalitico al quale è legata la catena polimerica in accrescimento.

$$(3) \quad C_{i,2,j} M = k_{t,2,j} C_{Al}^{1/2} C_j^* / k_{i,2,j}^{(*)}$$

$$(4) \quad C_{i,3,j} M = k_{t,3,j} C_j^* M / k_{i,3,j}$$

Tenuto presente che la quantità di complessi catalitici è proporzionale alla quantità di $TiCl_3$:

$$(5) \quad C_j^* + C_{i,1,j} + C_{i,2,j} + C_{i,3,j} = \lambda_j [TiCl_3]$$

ove λ_j = costante di proporzionalità; combinando le (2-5) si ottiene:

$$(6) \quad C_j^* = \frac{\lambda_j [TiCl_3]}{1 + \frac{k_{t,1,j}}{k_{i,1,j} M} + \frac{k_{t,2,j} C_{Al}^{1/2}}{k_{i,2,j} M} + \frac{k_{t,3,j}}{k_{i,3,j}}}$$

La velocità globale del processo di polimerizzazione

(*) $C_{Al} = [Al_2(C_2H_5)_6]$; la velocità dello stadio (IV) è di ordine 1/2 rispetto alla concentrazione dell'alluminio trietile (7,9).

ne — per il gruppo di complessi catalitici considerato — è fornita dalla relazione:

$$(7) \quad v_{p,j} = k_{p,j} C_j^* M + \sum_1^3 k_{i,h,j} C_{i,h,j} M$$

Ossia, tenuta presente la (1):

$$(8) \quad v_{p,j} = k_{p,j} C_j^* M + k_{t,1,j} C_j^* + k_{t,2,j} C_j^* C_{Al}^{1/2} + k_{t,3,j} C_j^* M$$

Sostituendo la (6) nella (8) si ottiene:

$$(9) \quad v_{p,j} = \frac{\lambda_j [TiCl_3] (k_{p,j} M + k_{t,1,j} + k_{t,2,j} C_{Al}^{1/2} + k_{t,3,j} M)}{1 + \frac{k_{t,1,j}}{k_{i,1,j} M} + \frac{k_{t,2,j} C_{Al}^{1/2}}{k_{i,2,j} M} + \frac{k_{t,3,j}}{k_{i,3,j}}}$$

Nei casi in cui il peso molecolare medio numerico

del polimero ottenuto sia sufficientemente alto, la sommatoria delle velocità dei processi di terminazione delle catene polimeriche può essere trascurata rispetto alla velocità di propagazione e risulta:

$$(10) \quad v_{p,j} = \frac{k_{p,j} M \lambda_j [TiCl_3]}{1 + \frac{k_{t,1,j}}{k_{i,1,j} M} + \frac{k_{t,2,j} C_{Al}^{1/2}}{k_{i,2,j} M} + \frac{k_{t,3,j}}{k_{i,3,j}}}$$

Sommando le velocità di polimerizzazione relative ai diversi gruppi di complessi catalitici si ottiene la velocità globale di polimerizzazione:

$$(11) \quad v_p = \sum_j v_{p,j} \\ = \sum_j \frac{k_{p,j} M \lambda_j [TiCl_3]}{1 + \frac{k_{t,1,j}}{k_{i,1,j} M} + \frac{k_{t,2,j} C_{Al}^{1/2}}{k_{i,2,j} M} + \frac{k_{t,3,j}}{k_{i,3,j}}}$$

Per poter ridurre questa relazione ad una forma semplice è necessario supporre che il valore numerico dei singoli rapporti: $k_{t,1}/k_{i,1}$; $k_{t,2}/k_{i,2}$; $k_{t,3}/k_{i,3}$ sia praticamente uguale per tutti i centri attivi, indipendentemente dal tipo di complesso catalitico considerato (*). Solo se tale ipotesi fosse verificata si potrebbe scrivere almeno in prima approssimazione:

$$(12) \quad v_p = \frac{k_p M \lambda [TiCl_3]}{1 + \frac{k_{t,1}}{k_{i,1} M} + \frac{k_{t,2} C_{Al}^{1/2}}{k_{i,2} M} + \frac{k_{t,3}}{k_{i,3}}}$$

ove:

$$k_p \lambda = \sum_j k_{p,j} \lambda_j.$$

In base alle relazioni (11) o (12) si osserva che operando a pressioni parziali di propilene (e quindi a concentrazioni M di monomero in fase disciolta) sufficientemente elevate in modo da rendere trascurabili rispetto ad 1 il secondo ed il terzo termine al denominatore della (11) o della (12), la velocità di polimerizzazione dovrebbe risultare di prim'ordine rispetto alla pressione parziale del monomero e alla quantità di $TiCl_3$, e dovrebbe essere praticamente indipendente dalla concentrazione dell'alluminio trietile; ciò è in accordo con i risultati precedentemente ottenuti nello studio della cinetica della polimerizzazione del propilene con i sistemi catalitici qui considerati (6, 7).

Osserveremo inoltre che, nell'ipotesi che $k_{t,3}/k_{i,3}$ fosse anch'esso piccolo rispetto ad 1, la velocità di polimerizzazione (v_p), operando a pressioni parziali di propilene sufficientemente elevate, sarebbe praticamente uguale al numeratore della (12). Pertanto, in tali condizioni, l'energia apparente di attivazione del processo globale di polimerizzazione (supposto che λ si mantenga praticamente costante al variare della temperatura) risulterebbe uguale all'energia di attivazione dello stadio di propagazione delle catene polimeriche. Questa conclusione è in accordo con altri risultati da noi ottenuti, che verranno riportati in un prossimo lavoro.

(*) Si prescinde dal caso che i valori numerici dei rapporti al denominatore della (11) siano tutti trascurabili rispetto all'unità.

L'esame dell'equazione (11) mostra che per valori sufficientemente bassi della concentrazione del monomero — ferme restando le altre condizioni ed in particolare la concentrazione di $Al(C_2H_5)_3$ — la velocità globale del processo di polimerizzazione dovrebbe scostarsi dalla linearità rispetto ad M stesso.

Poiché in lavori precedenti la linearità rispetto a M era stata riscontrata per valori delle pressioni parziali del propilene uguali o superiori alla pressione atmosferica (6), nel presente lavoro sono state effettuate prove di polimerizzazione operando a pressioni inferiori all'atmosferica.

3 - Prove effettuate e risultati ottenuti.

Sono state effettuate prove di polimerizzazione con il sistema $\alpha-TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$ in presenza di toluolo quale diluente. Si è operato con concentrazioni di $Al(C_2H_5)_3$ sufficientemente elevate in modo da aumentare il più possibile i termini corrispondenti al denominatore della (11).

Tutte le prove di polimerizzazione sono state condotte a 72 °C.

Il $\alpha-TiCl_3$ utilizzato è stato premacinato in sospensione toluenica e successivamente depurato dai composti tetravalenti del titanio, solubili in toluolo bollente, in modo da ottenere un catalizzatore che presentasse attività costante durante la polimerizzazione (vedi fig. 1).

Allo scopo di ottenere dati che non risentissero dell'eventuale presenza di gas inerti nel sistema di reazione, e dell'eventuale differenza di quantità di $TiCl_3$ tra una prova e l'altra, sono state effettuate numerose prove di polimerizzazione operando a diversi livelli di pressione in ciascuna prova. Nel passare da un valore all'altro della pressione si effettuava il vuoto nell'autoclave. L'andamento della velocità di reazione in funzione del tempo, ottenuto in una di queste prove è riportato nella figura 2.

I risultati ottenuti operando a diverse pressioni parziali di propilene sono riportati nella figura 3.

Si osserva che per pressioni parziali di propilene anche di poco inferiori alla pressione di 600-700 mm Hg, la velocità globale di polimerizzazione decresce in modo più che proporzionale rispetto alla pressione. Questo risultato è meglio messo in evidenza se si rappresentano convenientemente i dati ottenuti; in effetti, se fosse applicabile l'equazione (12) il rapporto M/v_p (e quindi $p_{C_2H_6}/v_p$) dovrebbe essere funzione lineare di $1/M$ (e quindi di $1/p_{C_2H_6}$), indipendentemente dai valori numerici delle diverse costanti; anche se fosse valida solamente la (11) il rapporto M/v_p dovrebbe essere una funzione crescente di $1/M$. Dai dati riportati nella figura 4 si osserva che tale dipendenza è verificata.

E' opportuno precisare che se $k_{i,1}$, $k_{i,2}$ e $k_{i,3}$ fossero tutte uguali a k_p , l'equazione (12) diventerebbe:

$$(13) \quad v_p = \frac{k_p M \lambda [TiCl_3]}{1 + \frac{k_{t,1} + k_{t,2} C_{Al}^{1/2} + k_{t,3} M}{k_p M}}$$

Ma il rapporto al denominatore della (13) è uguale

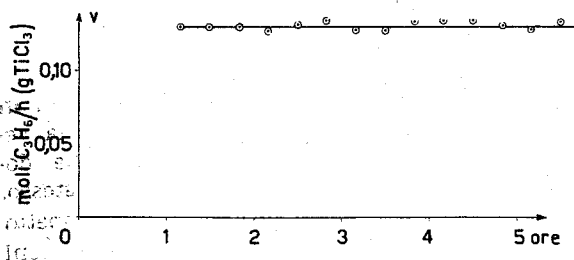


Fig. 1 - Velocità di polimerizzazione in funzione del tempo $p_{C_3H_6} = 521 \text{ mm Hg}$; $\alpha\text{-TiCl}_3 = 1,76 \text{ g/l}$; $Al(C_2H_5)_3 = 0,06 \text{ mol/l}$; $t = 72 \pm 0,5^\circ\text{C}$; Diluente: toluolo.

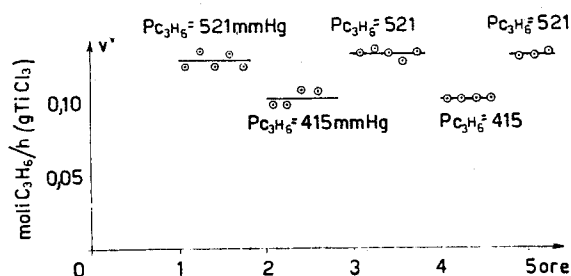


Fig. 2 - Velocità di polimerizzazione in funzione del tempo, per alcuni valori di $p_{C_3H_6}$; $t = 72 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

all'inverso del grado di polimerizzazione medio numerico del polimero; si avrebbe quindi:

$$(14) \quad v_p = \frac{k_p M \lambda [TiCl_3]}{1 + 1/(G.P.)_n}$$

In una prova condotta ad una pressione parziale di propilene molto bassa (170 mm Hg) il grado di polimerizzazione medio viscosimetrico è risultato uguale a 4000. Poichè il rapporto $(G.P.)_v/(G.P.)_n$ per il polimero grezzo si può ritenere uguale a circa 10 (2), si ottiene $(G.P.)_n \approx 400$. Il secondo termine al denominatore della (4) è quindi trascurabile rispetto a 1.

Pertanto, se le costanti di velocità degli stadi di iniziazione fossero uguali alla costante di propagazione, la velocità globale di polimerizzazione dovrebbe risultare di prim'ordine rispetto alla pressione parziale del propilene almeno sin da valori di $p_{C_3H_6} = 150 \text{ mm Hg}$, e i punti del diagramma della figura 4 dovrebbero stare su una parallela all'asse $1/p_{C_3H_6}$ (passante per l'intercetta della curva con l'asse $p_{C_3H_6}/v$) (*). L'andamento della curva della figura 4 è quindi in accordo con l'ipotesi che le costanti di velocità degli stadi di iniziazione siano inferiori alla costante di propagazione delle catene polimeriche.

Dai risultati ottenuti nello studio della polimerizzazione del propilene con il sistema $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3$ in presenza di $Zn(C_2H_5)_2$ (1), si calcolano, per il rapporto $k_p/k_{i,2}$, valori medi compresi tra 60 e 120. Il confronto tra questi ultimi dati ed i risultati ottenuti nello studio della polimerizzazione del propilene in presenza di idrogeno (3), fa ritenere $k_p/k_{i,1} > k_p/k_{i,2}$. In effetti per uno stesso valore della riduzione del peso molecolare del polimero ottenuto rispettivamente operando in presenza di idrogeno ed in presenza di zinco dietile, si riscontra una maggior riduzione della velocità di polimerizzazione nel primo caso rispetto al secondo.

Con taluni calcoli orientativi si è potuto constatare che i risultati ottenuti in questo lavoro possono essere giustificati solamente se si ammettono per i rapporti k_p/k_i valori almeno uguali o superiori a quelli sopra riportati.

(*) Si può dimostrare che tale risultato sarebbe verificato con buona approssimazione anche applicando la (11).

5 - Discussione.

L'eterogeneità del sistema catalitico considerato, che richiederebbe l'applicazione dell'equazione (11), non consente di elaborare dettagliatamente i risul-

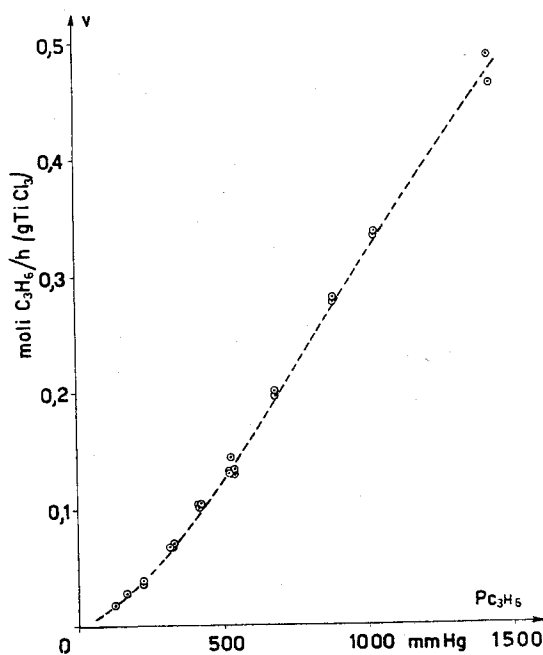


Fig. 3 - Dipendenza della velocità di polimerizzazione dalla pressione per bassi valori della pressione parziale del propilene $[C_3H_6] = 0,4 \times 10^{-3} \times p_{C_3H_6} \text{ mol/l}$; $\alpha\text{-TiCl}_3 = 1,76 \text{ g/l}$; $Al(C_2H_5)_3 = 0,06 \text{ mol/l}$; $t = 72 \pm 0,5^\circ\text{C}$; Diluente: toluolo.

tati numerici ottenuti; riteniamo tuttavia che l'andamento della curva della fig. 3 e soprattutto quello della curva della fig. 4, tenuti presenti anche i risultati ottenuti nelle prove di polimerizzazione condotte in presenza di $Zn(C_2H_5)_2$ (1) e di H_2 (3), concordino con l'ipotesi che la velocità di iniziazione delle catene polimeriche sia inferiore alla velocità di propagazione delle catene stesse. Ciò significa in particolare che la velocità di addizione della prima unità monomerica sul legame metallo carbonio del complesso catalitico [per es. stadio (IX)] è inferiore a quella degli stadi successivi [stadi I e II], sebbene dal punto di vista chimico questi stadi appaiono praticamente tra loro equivalenti.

Un fenomeno analogo era già stato riscontrato da uno di noi durante lo studio del processo di poli-

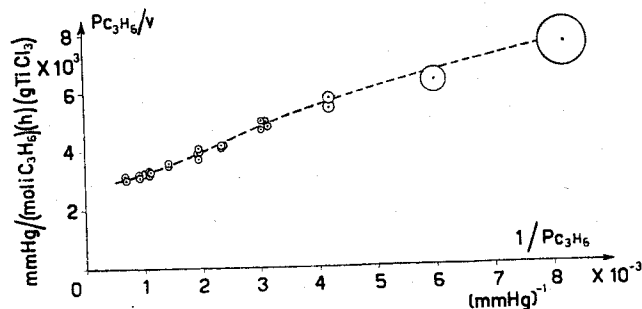
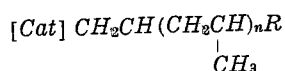


Fig. 4 - Rappresentazione della funzione: pressione parziale di propilene/velocità di polimerizzazione riferita all'unità di peso di $TiCl_3$, in funzione dell'inverso della pressione parziale del propilene. I cerchi rappresentano l'entità degli errori medi probabili commessi nelle misure.

aggiunzione dell'ossido di etilene in presenza di alcool metilico. In effetti anche in quel caso era stato osservato che la velocità di addizione della prima unità di ossido di etilene all'alcool metilico, è inferiore a quella di addizione dell'unità successiva al mono-etero metilico del glicol ottenuto nello stadio precedente di poliaddizione. Anche se si parte da un prodotto intermedio, ad esempio dal mono-etero metilico del glicol, o di altri, la velocità di addizione della prima molecola di ossido di etilene su questo prodotto è inferiore a quella corrispondente all'aggiunzione dell'ossido di etilene sullo stesso prodotto durante la reazione di poliaddizione iniziata dal metanolo (10).

Analogamente a quanto fu fatto nel lavoro sopra citato la minor velocità degli stadi di iniziazione riportati nella tabella 1 — ed in particolare degli stadi (IX) e (X) — rispetto allo stadio di propagazione, può essere interpretata ammettendo che i complessi $[Cat]C_2H_5$ e $[Cat]C_2H_7$, che intervengono negli stadi (IX) e (X), si trovino in uno stato di minore attivazione dei complessi



che intervengono negli stadi (I), (II) e simili.

Tale stato di minore attivazione può derivare dal fatto che i complessi sui quali si addiziona la prima unità monomerica, negli stadi di iniziazione (IX) e (X) della tabella 1, provengono dai processi (IV) e (V) praticamente atermici, mentre il complesso sul quale si addiziona l'unità monomerica ad esempio nello stadio (II) proviene dallo stadio (I) il quale è esotermico per un valore corrispondente al calore di polimerizzazione del propilene.

Se uno stato di maggiore attivazione è mantenuto per un intervallo di tempo non inferiore al tempo che intercorre tra l'aggiunzione di una unità monomerica e la successiva, sullo stesso complesso catalitico, la velocità di addizione delle unità monomeriche durante la propagazione delle catene, sarà superiore alla velocità corrispondente agli stadi di iniziazione.

Reagenti.

Il propilene, analizzato per via cromatografica, aveva un titolo superiore al 99%.

Il titanio tricloruro (modificazione α), preparato per riduzione del $TiCl_4$ con idrogeno ad alta temperatura (11) è stato successivamente macinato per venti ore, seguendo le modalità descritte in un lavoro precedente (12), previa umidificazione con toluolo. Il prodotto macinato così ottenuto è stato depurato dai composti tetraivalenti del titanio, solubili in toluolo a caldo, mediante trattamento in estrattore (13).

L'alluminio trietile è stato preparato per scambio tra alluminio triisobutile e etilene in presenza di nichel (14). Il titolo in alluminio trietile del prodotto così ottenuto era superiore al 92%. Il toluolo utilizzato quale diluente è stato anidrificato per ebollizione prolungata, prima su lega sodio potassio, successivamente su litio alluminio idruro ed infine disaerato e conservato su sodio e sotto propilene. Il suo punto di ebollizione a 750 mm Hg era di 109,7°C e cioè inferiore di circa 0,9°C alla temperatura di ebollizione del toluolo puro.

Prove di polimerizzazione.

Le prove di polimerizzazione sono state effettuate in un'apparecchiatura già descritta in un lavoro precedente (6).

Il serbatoio che conteneva il propilene di alimentazione dell'autoclave di reazione aveva un volume di 6,9 litri.

La velocità di polimerizzazione era dedotta dalle variazioni di pressione lette su un manometro a mercurio collegato al serbatoio di alimentazione.

Il caricamento del diluente e dei reagenti nell'autoclave è stato fatto in corrente di propilene in modo da evitare la presenza di azoto durante la reazione. Per controllare gli eventuali accumuli di gas inerti durante la polimerizzazione, si sono effettuate analisi — per via cromatografica — dei gas scaricati dall'autoclave al termine di alcune prove di polimerizzazione di lunga durata. In tutti i casi la percentuale degli inerti ammontava tutt'al più all'1%.

Approssimazione delle misure sperimentali.

La pressione parziale del propilene nell'autoclave di reazione è stata calcolata, note la pressione totale e la tensione di vapore del toluolo utilizzato; si è tenuto conto della presenza di un massimo di 1% di inerti e dell'influenza, sulla pressione parziale del toluolo, del propilene disciolto. Il coefficiente di fugacità del propilene è stato assunto uguale a uno.

Le velocità di reazione sono state determinate — mediante serie di 3-6 letture effettuate ogni 10 minuti dall'abbassamento della pressione in funzione del tempo, nel serbatoio di alimentazione. L'errore medio probabile commesso per ogni lettura era di $\pm 0,5 \sqrt{2} \approx 0,7$ mm Hg e quindi la velocità di reazione (tenuto conto del volume del serbatoio e della sua temperatura) era determinata con una approssimazione media probabile $\delta_0 = 1,5 \times 10^{-3} - 2,0 \times 10^{-3}$ moli $C_3H_6/h(gTiCl_3)$ a seconda del numero di letture effettuate.

La temperatura dell'autoclave era mantenuta costante entro $\pm 0,5^\circ\text{C}$; pertanto (tenuto conto della variazione della tensione di vapore del toluolo con la temperatura) la pressione parziale del propilene era nota con una approssimazione circa uguale a $\delta_p = \pm 5 \text{ mm Hg}$.

I dati della figura 4 sono stati riportati tenendo conto degli errori probabili medi:

$$\delta \left(\frac{p}{v} \right) = \pm \frac{\left[\left(\frac{p}{v} \delta_v \right)^2 + \delta_p^2 \right]^{1/2}}{v}$$

e

$$\delta \left(\frac{1}{p} \right) = \delta_p / p^2.$$

Si osserva che i possibili errori appaiono sensibili solamente per le prove effettuate alle pressioni più basse, ma non sono tali da infirmare la validità delle conclusioni.

*Istituto di Chimica industriale del Politecnico,
Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del
CNR - Sez. 1^a. Milano.*

G. NATTA, I. PASQUON, J. SVÁB, A. ZAMBELLI

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, E. GIACHETTI, I. PASQUON, G. PAJARO, *Chimica e Industria* 42, 1091 (1960).
- (2) G. NATTA, I. PASQUON, L. GIUFFRÈ, *Chimica e Industria* 43, 871 (1961).
- (3) G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI, *Chimica e Industria* 41, 519 (1959).
- (4) G. NATTA, *Chimica e Industria* 42, 1207 (1960).
- (5) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Chimica e Industria* 40, 97 (1958).
- (6) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Chimica e Industria* 39, 993 (1957).
- (7) G. NATTA, I. PASQUON: «Advances in Catalysis». Vol. XI, 1 (1959), Academic Press, N.Y.
- (8) M. PEGORARO, *Istituto Lombardo (Rend. Sc.) A* 93, 695 (1959); *ibid.* 707 (1959).
- (9) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, G. PAJARO, *Chimica e Industria* 40, 267 (1958).
- (10) G. NATTA, M. SIMONETTA, *Istituto Lombardo (Rend. Sc.) A* 78, 336 (1945); G. NATTA, E. MANTICA, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3152 (1952).
- (11) W. KLEM, E. KROSE, *Z. Anorg. Chem.* 253, 209 (1947).
- (12) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Chimica e Industria* 39, 1002 (1957).
- (13) G. NATTA, I. PASQUON, A. ZAMBELLI, G. GATTI, *J. Polymer Sci.* 51, 387 (1961).
- (14) K. ZIEGLER, H. G. GELLERT, K. KOSEL, W. LEHMKUHL, W. PFOHL, *Z. Angew. Chemie* 67, 424 (1955).

Ricevuto il 20 aprile 1962.

Cinetica della polimerizzazione del propilene con catalizzatori eterogenei ad elevata stereospecificità

Nota VII - Studio degli stadi di iniziazione delle catene polimeriche

Sono state effettuate delle prove di polimerizzazione del propilene a 72°C a pressioni parziali di propilene inferiori alla pressione atmosferica. I risultati ottenuti hanno mostrato che per pressioni sufficientemente basse la velocità globale del processo di polimerizzazione non è più di prim'ordine rispetto alla pressione parziale del propilene. Questi risultati sono stati interpretati — in accordo con dati ottenuti in lavori precedenti — ammettendo che la velocità di addizione della prima unità monomerica sul legame metallo carbonio del complesso catalitico (negli stadi di iniziazione di ciascuna catena polimerica) sia inferiore (di alcune decine di volte) alla velocità di addizione delle unità monomeriche successive, durante gli stadi di propagazione delle catene polimeriche.

Viene fornita un'interpretazione di tale fenomeno.

G. NATTA, I. PASQUON, J. SVAB, A. ZAMBELLI

Cinétique de la polymérisation du propylène avec des catalyseurs hétérogènes à stéréospécificité élevée

Note VII - Etude des stades d'initiation des chaînes polymériques

Les AA. ont effectué des essais de polymérisation du propylène à 72°C à des pressions partielles de propylène inférieures à la pression atmosphérique. Les résultats obtenus ont montré que, pour des pressions suffisamment basses, la vitesse globale du processus de polymérisation n'est plus du premier ordre par rapport à la pression partielle du propylène.

Ces résultats ont été interprétés — en accord avec des données obtenues dans des travaux précédents — en admettant que la vitesse d'addition de la première unité monomérique sur la liaison métal carbone du complexe catalytique, dans les stades d'initiation de chaque chaîne polymérique, soit inférieure (de quelques dizaines de fois) à la vitesse d'addition des unités monomériques successives, pendant le stade de propagation des chaînes polymériques. Les AA. fournissent une interprétation de ce phénomène.

G. NATTA, I. PASQUON, J. SVAB, A. ZAMBELLI

Kinetics of Propylene Polymerization with Highly Stereospecific Heterogeneous Catalysts

Note VII - Study of the Initiation Steps of the Polymeric Chains

Propylene was polymerized at 72°C at partial pressures of propylene lower than the atmospheric pressure.

The results obtained demonstrated that, for sufficiently low pressures, the overall polymerization rate is no more of first order with respect to the partial pressure of propylene. These results were interpreted — in agreement with the data obtained from previous works — assuming that the addition rate of the first monomeric unit on the metal-carbon bond of the catalytic complex, in the initiation steps of each polymeric chain, is lower (by some ten times) than the addition rate of the subsequent monomeric units, during the propagation step of the polymeric chains.

An interpretation of this phenomenon is given.

G. NATTA, I. PASQUON, J. SVAB, A. ZAMBELLI

Kinetik der Polymerisation des Propylens mit hochgradig stereospezifischen heterogenen Katalysatoren

VII Mitteilung - Studium der Stadien des Kattenstarts

Bei 72°C und mit Propylen-Partialdrücken unterhalb von Atmosphärendruck wurden Proleen zur Polymerisation von Propylen durchgeführt. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass bei genügend niedrigen Drücken die Bruttogeschwindigkeit des Polymerisationsprozesses nicht mehr erster Ordnung in Bezug auf den Propylen-Partialdruck ist. Diese Ergebnisse wurden im Einklang mit bei früheren Arbeiten erhaltenen Werten von der Annahme ausgehend interpretiert, dass die Geschwindigkeit der Addition der ersten Monomereinheit auf die Metall-Kohlenstoff-Bindung des Katalysator-Komplexes in den Anfangsstadien einer jeden Polymerenkette niedriger ist (um einige Größenordnungen) als die Additions-geschwindigkeit der nachfolgenden Monomereinheiten während des Wachstumsstadiums der Polymerenkette. Eine Interpretation für dieses Phänomen wird vorgeschlagen.

G. NATTA, I. PASQUON, J. SVAB, A. ZAMBELLI