



## Doctoral Thesis

# **NMR investigation of polypropylene and deuterated polypropylenes obtained under different polymerization conditions**

**Author(s):**

Atteya, Ezzat A.

**Publication Date:**

1976

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000099283> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH 5806

**NMR INVESTIGATION OF POLYPROPYLENE  
AND DEUTERATED POLYPROPYLENES  
OBTAINED UNDER DIFFERENT  
POLYMERIZATION CONDITIONS**

A Dissertation Submitted  
To The  
Swiss Federal Institute Of Technology  
Zurich

For The Degree Of  
Doctor Of Technical Sciences

Presented By  
**EZZAT A. ATTEYA**  
M. Sc.  
Born on 1st. Oct., 1945  
Citizen Of Egypt

Accepted On The Recommendation Of  
Prof. Dr. P. Pino  
Prof. Dr. P. Luisi

aku-Fotodruck  
Zürich  
1976

VI. S U M M A R Y.

$^1\text{H}$  N M R spectroscopy was employed in the investigation of the stereoregularity of polymers of non-deuterated propylene and partially deuterated propylenes. The polymerization experiments were carried out in the presence of various catalytic systems and at different polymerization temperatures ( $50^\circ$ - $175^\circ\text{C}$ ).

The fractions insoluble in n-heptane (or isooctane) were found to be predominantly isotactic, up to 98%, irrespectively of used catalytic system and polymerization temperature. Upon increasing the polymerization temperature the viscosity average molecular weight of the n-heptane-insoluble fraction decreased ( $\bar{M}_v = 330,000$  and  $46,000$  at  $50^\circ$  and  $175^\circ\text{C}$ ); the percent of this fraction decreased while its absolute amount increased as the catalytic activity increased with increasing the polymerization temperature.

The fractions soluble in n-heptane (insoluble in diethylether) of polypropylene and deuterated polypropylenes, were found to contain relatively high amount (16-26%) of syndiotactic dyads; probably ordered in short sequences between long isotactic blocks. However, when the catalyst components ( $\text{TiCl}_3$ - $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ ) were stabilized at  $175^\circ\text{C}$ , n-heptane-soluble fractions were found to contain only 5% syndiotactic dyads.

The microtacticity of the diethylether-soluble fractions (insoluble in acetone) were found to be affected by the polymerization conditions, in particular the polymerization temperature. The fraction prepared at  $80^\circ\text{C}$  consisted of 66.7% syndiotactic dyads and 33.3% isotactic dyads, while that prepared at  $175^\circ\text{C}$  consisted of 51.3% syndiotactic dyads and 48.7% isotactic dyads.

The IR investigation of diethylether-soluble fraction showed the absence of irregular enchainments ( head-to-head, tail-to-

tail ). This emphasized that the conversion of the configuration (e.g. from 'm' to 'r') does not require (or is not a result of) the inversion of the monomer insertion, i.e. from primary to secondary insertion.

The investigation of perdeuterated propylene and 2,3,3,3-d<sub>4</sub>-propylene copolymers showed that the isospecific mechanism, of the used catalytic system, does not include any substantial migration of the monomer-hydrogens.

The content of hydrogen in the methine groups was, however, found to increase (about 5%) upon copolymerization. This is probably the product of an addition-elimination reaction preceding the polymerization.

The MS analysis of the monomeric mixtures, before and after copolymerization, indicated that both monomers possess very similar rate of polymerization. This is considered as a proof that the presence of deuterium, instead of hydrogen, in the methylene groups does not entail an isotopic effect on the polymerization mechanism.

## VII. ZUSAMMENFASSUNG

$^1\text{H}$ -NMR Spectroskopie wurde für die Untersuchung der Stereoregularität verschiedener deuterierten und nicht deuterierten Polypropylen verwendet, welche unter verschiedenen Polymerisationsbedingungen hergestellt wurden. Die stereochemische Zusammensetzung von Poly-cis-1,2,3,3,3-d<sub>5</sub>-propylen, Poly-2,3,3,3-d<sub>4</sub>-propylen und von Copolymeren des 2,3,3,3-d<sub>4</sub>-propylen mit perdeuteriertem Propylen wurde untersucht, um eine möglichen Wasserstoffaustausch während der isospezifisch Polymerisation nachzuweisen.

Die Heptan-unlöslich Fraktionen der Polymeren zeigten vorwiegend isotaktische Strukturen, 98%, unabhängig von Katalysator und Polymerisationstemperatur. Es wurde eine Abnahme des Molekulargewichtes mit Zunahme der Polymerisationstemperatur beobachtet. Ebenfalls wurde gefunden, dass der Anteil syndiotaktischer Diaden in den Heptan-löslichen Fraktionen zwischen 16 und 26% liegt. Vorbehandlung des Katalysators  $\text{TiCl}_3\text{-A}(\text{i-Bu})_3$  lieferte jedoch nur 5% syndiotaktischer Diaden. Es wurde angenommen, dass diese Diaden isoliert oder kurze Sequenzen zwischen isotaktischen "Blöcken" darstellen.

Ein grosser Einfluss der Polymerisationsbedingungen, insbesondere der Temperatur auf die Mikrotaktizität der diäthyläther-löslichen Fraktionen wurde beobachtet. Der Anteil der syndiotaktischen Diaden in solchen Fraktionen für bei 80°C hergestellte Polymeren betrug 66.7%, bei 175°C dagegen 51.3%. Keine unregelmässige Verknüpfung der Monomereinheiten (Kopf-Kopf, Schwanz-Schwanz) wurde durch IR-Untersuchungen solcher Fraktionen beobachtet. Diese Tatsache weist darauf hin, dass die Umkehrung der Konfiguration, d.h. von 'm' zu 'r', nicht eine Inversion in Monomereninsertion brachte ( oder ist nicht eine Folge davon), d.h. von primären zum sekundären Insertionen.

Die Untersuchung der Copolymeren von perdeuteriertem propylen und 2,3,3,3-d<sub>4</sub>-propylen zeigte, dass der isospezifische

Mechanismus ohne Platzwechsel von Wasserstoffatomen vor sich geht, obwohl der Inhalt der Methinwasserstoffe um etwa 5% zunahm. Es wurde angenommen, dass diese Zunahme die Folge einer Additions-Eliminationsreaktion vor der Polymerisation ist.

Die MS-Analyse der Monomerenmischungen, vor und nach der Copolymerisation, zeigte die gleiche Polymerisationsgeschwindigkeit für beide Monomeren. Dies wird als Beweis für die Abwesenheit eines isotopischen Effektes bei der Polymerisation gesehen, wenn die Methylengruppen Deuterium statt Wasserstoff enthalten.