

256
260

223

G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO

Copolimerizzazione dell'etilene con le alfa-olefine alifatiche

Nota I - Studi preliminari della copolimerizzazione dell'etilene con il propilene

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA",

ANNO XXXIX - SETTEMBRE 1957 - Pag. 733

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

G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO

Copolimerizzazione dell'etilene con le α -olefine alifatiche

Nota I - Studi preliminari della copolimerizzazione dell'etilene con il propilene

Già in precedenti note su questa rivista è stata descritta la polimerizzazione di α -olefine con l'ottenimento di polimeri lineari di diversa costituzione stereoisomerica. Con la presente nota di carattere introduttivo viene iniziata la pubblicazione delle ricerche effettuate dagli AA. nel campo delle copolimerizzazioni.

Malgrado le difficoltà di ottenere copolimeri omogenei con processi di polimerizzazione di natura anionica ed in particolare con catalizzatori eterogenei, il problema di ottenere dei copolimeri lineari ad altissimo peso molecolare è stato risolto dagli AA. con l'impiego di particolari sistemi catalitici.

In questa nota vengono descritti in particolare la preparazione e la caratterizzazione dei copolimeri etilene-propilene.

Per larghi intervalli di composizione tali copolimeri risultano amorfi e presentano caratteristici spettri infrarossi e röntgenografici e proprietà meccaniche singolari, paragonabili a quelle di un elastomero non vulcanizzato.

In successive note, che verranno pubblicate su questo giornale, verranno riportate le determinazioni dei rapporti di reattività con sistemi catalitici diversi, e la trasformazione dei copolimeri in gomme vulcanizzate e le interessanti proprietà di bassa isteresi elastica e di elevati carichi di rottura di questa nuova classe di gomme sintetiche.

I) Introduzione.

Le recenti scoperte di sistemi catalitici ottenuti da composti metallorganici e composti di metalli di transizione capaci di promuovere la polimerizzazione dell'etilene (1) e la polimerizzazione delle α -olefine alifatiche (2) con l'ottenimento di polimeri lineari ad altissimo peso molecolare, ci aveva indotto già dalla primavera del 1954 ad iniziare lo studio della copolimerizzazione dei suddetti monomeri (2 b).

I procedimenti di polimerizzazione da noi usati, ai quali noi attribuivamo un meccanismo anionico, ci consentivano di ottenere omeopolimeri di monomeri idrocarburi insaturi aventi una regolarità di struttura chimica, prima di allora sconosciuta, ed inoltre nel caso delle singole α -olefine, ci consentivano di ottenere degli omeopolimeri lineari testa coda aventi proprietà fisiche molto diverse, a seconda della loro struttura sterica. Impiegando diversi tipi di catalizzatori ci è stato possibile ottenere polimeri grezzi prevalentemente isotattici o sostanzialmente atattici (3).

Uno studio della copolimerizzazione dell'etilene con le α -olefine o delle α -olefine tra loro, appariva perciò di notevole interesse sia scientifico che pratico per molteplici ragioni:

1) Non si conoscevano allora copolimeri lineari ad alto peso molecolare di α -olefine tra loro o con etilene, mentre teoricamente si potevano prevedere per diversi tipi di copolimeri proprietà assai interessanti.

2) Pochissimi erano, prima di allora, gli studi di copolimerizzazioni anioniche, essendo limitati a poche coppie di monomeri quali stirolo-metil-metacrilato (4), metacrilonitrile-metilmetacrilato (5) e acrilonitrile-metilmetacrilato (6).

Il problema si presentava non semplice in quanto era nota la difficoltà di ottenere copolimeri con procedimenti anionici, anche operando con catalisi omogenea; nel nostro caso il problema risultava maggiormente complicato a causa della eterogeneità dei primi catalizzatori del tipo Ziegler, i quali erano costituiti da parti aventi proprietà catalitiche diverse.

Già dai nostri primi lavori sulla polimerizzazione delle α -olefine si era osservato che i catalizzatori, ottenuti per reazione del $TiCl_4$ con alluminio-trietile, non presentavano una composizione chimica ed una struttura fisica costanti, ma variabili a seconda delle condizioni di preparazione e con il tempo, ed erano inoltre risultati costituiti da parti diversamente disperse, aventi proprietà catalitiche diverse. Infatti

mentre le parti insolubili, ma molto disperse, polimerizzavano molto bene l'etilene, ma poco le α -olefine e solo a polimeri prevalentemente atattici, le parti meno disperse polimerizzavano sia l'etilene che le α -olefine, ma queste ultime a polimeri ricchi in parti isotattiche (3). Il rapporto tra la velocità di polimerizzazione dell'etilene e quella di una α -olefina assume valori alti e differenti per le differenti parti del catalizzatore. Di conseguenza, specialmente operando in modo discontinuo, si otteneva una miscela di omeopolimero dell'etilene, prodotta da quelle parti del catalizzatore che polimerizzano solo l'etilene, e di copolimeri molto diversi sia per composizione sia per struttura, prodotti da centri attivi di diverse attività e stereospecificità presenti in tali catalizzatori.

Tali miscele eterogenee contenenti delle macromolecole cristallizzabili, altre solo in parte, altre completamente amorfe aventi solubilità e proprietà fisiche e meccaniche diversissime, non presentavano interesse pratico. Abbiamo perciò orientato le nostre ricerche verso la preparazione di catalizzatori di composizione e struttura fisica il più possibile omogenee cercando di evitare al massimo che essi contenessero dei centri attivi con diversi rapporti di reattività rispetto ai due monomeri da copolimerizzare.

Una delle classi di catalizzatori che è risultata rispondere a questi requisiti è quella costituita dai catalizzatori fortemente dispersi che, nella polimerizzazione delle α -olefine, favoriscono la formazione di polimeri contenenti prevalentemente frazioni atattiche, non cristallizzabili (7).

Un'altra difficoltà, che si poteva già prevedere, era dovuta alla reattività molto maggiore dell'etilene rispetto alle α -olefine nella copolimerizzazione anionica. Infatti la presenza di un gruppo metilico, datore di elettroni, mentre è causa di un aumento notevole di reattività nella catalisi cationica, provoca inversamente una notevole diminuzione di reattività nella catalisi anionica.

Tale difficoltà, come vedremo, è stata risolta effettuando le copolimerizzazioni in modo continuo, con elevate velocità spaziali della miscela gassosa dei monomeri, avente una composizione fortemente modificata rispetto a quella dei copolimeri che si volevano ottenere.

Solo operando in queste condizioni è stato possibile preparare dei veri copolimeri, esenti da omeopolimeri, costituiti da miscele di macromolecole singolarmente di composizione non molto diversa da quella del prodotto complessivo ottenuto dalla copolimerizzazione.

I copolimeri da noi preparati presentano infatti proprietà fisiche e meccaniche nettamente diverse da quelle dei singoli omeopolimeri e delle loro miscele. Tali copolimeri mostrano spettri caratteristici sia all'esame mediante la spettrografia I.R., sia all'esame con i raggi X. Essi sono in generale costituiti da macromolecole lineari, amorfe e presentano interessanti proprietà meccaniche, paragonabili a quelle degli elastomeri non vulcanizzati.

La presente nota si limita alla esposizione dei criteri che ci hanno permesso di stabilire che i prodotti da noi ottenuti per copolimerizzazione di miscele di etilene e propilene sono effettivamente costituiti da copolimeri, esenti da omeopolimeri; dei metodi di analisi da noi adottati per stabilirne la composizione e le singolari proprietà meccaniche. Si limita inoltre, per quanto riguarda i metodi di copolimerizzazione, alla descrizione di copolimerizzazioni in presenza di catalizzatori ottenuti da ossicloruro di vanadio e alluminio-alchili, che sono risultati tra i più adatti allo scopo, ed allo studio dell'influenza di diversi fattori (rapporto tra i componenti del catalizzatore, tempo di invecchiamento e concentrazione del catalizzatore) sull'andamento della copolimerizzazione.

In successive Note verrà riportato l'impiego di diversi composti metallo-alchilici e di diversi composti

TABELLA 1

Confronto tra l'estrazione di polimeri puri dell'etilene e del propilene e quella di alcuni copolimeri etilene-propilene preparati in uguali condizioni.

Catalizzatore ottenuto da $Al(C_2H_5)_3$ e $VOCl_3$ (moli $Al(C_2H_5)_3$ /moli $VOCl_3 = 3$)
Temperatura 25°C - Pressione ambiente - Solvente n-eptano: 400 cm³ - Portata gas alimentazione: 150 NI/h.

Prodotto sottoposto ad estrazione	Estratto acetone %	Estratto etero				Estratto esanico				Estratto eptanico				Residuo		
		%	[η]	% moli etilene	% cristallinità	%	[η]	% moli etilene	% cristallinità	%	[η]	% moli etilene	% cristallinità	%	[η]	% cristallinità
Polietilene	0	0	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—	100	1,9	>70
Polipropilene	0,61	63,87	0,60	0	0	14,95	0,82	0	35	11,05	1,2	0	45	9,52	2,5	70
Copolimero etilene propilene (etilene 31,1% moli)	1,00	81,5	2,20	30,4	0	14,29	3,10	32	0	3,21	3,9	57,5	0	0	—	—
Copolimero etilene propilene (etilene 49,2% moli)	0,60	70,30	2,74	39,50	0	25,10	4,22	67,50	0	4,00	5,65	81	< 5	0	—	—
Copolimero etilene propilene (etilene 62,1% moli)	0,20	28,50	3,10	39,00	0	59,00	4,72	68,00	0	12,20	6,20	81,5	< 5	0	—	—

di metalli di transizione per la preparazione del catalizzatore di copolimerizzazione, e la copolimerizzazione dell'etilene con α -olefine superiori al propilene. Pure lo studio sistematico che ci ha consentito di valutare i rapporti di reattività dei monomeri sarà oggetto di Note successive.

II) Natura dei copolimeri etilene-propilene ottenuti e criteri adottati per stabilirne la costituzione.

Nell'affrontare il problema della copolimerizzazione etilene-propilene era necessario disporre di una serie di criteri analitici che ci permettessero di stabilire se i prodotti da noi ottenuti erano effettivamente costituiti da copolimero e non da miscele di omeopolimeri.

E' stato inoltre necessario mettere a punto metodi analitici che ci permettessero la determinazione quantitativa dei monomeri presenti nel copolimero.

I sistemi adottati per stabilire che i prodotti in esame erano realmente costituiti da copolimeri si basano dapprima su di un accurato frazionamento del prodotto grezzo di copolimerizzazione mediante estrazione con solventi e sul confronto dei risultati di questo frazionamento con quelli provenienti dall'estrazione effettuata su omeopolimeri prodotti nelle stesse condizioni dalle singole olefine.

Ulteriori conferme che le diverse frazioni sono effettivamente costituite da copolimeri si sono avute con diversi metodi chimico-fisici quali l'esame con i raggi X e con la spettrografia infrarossa, e dalla determinazione delle proprietà meccaniche.

a) FRAZIONAMENTO PER ESTRAZIONE A CALDO CON SOLVENTI ED ESAMI CHIMICO-FISICI DELLE DIVERSE FRAZIONI.

I prodotti da noi preparati sono stati frazionati per estrazione a caldo con solventi in estrattori Kumagawa.

La serie dei solventi è usata nell'ordine: acetone, etere, esano, eptano. Se si confronta (tab. 1) il comportamento all'estrazione di un polimero dell'etilene puro con quello dei prodotti ottenuti dalla copolimerizzazione di miscele etilene-propilene usando catalizzatori preparati da ossicloruro di vanadio e alluminio-triesile, appare chiaramente come la polimerizzazione di dette miscele abbia dato luogo a copolimeri etilene-propilene.

Il polietilene ottenuto da etilene puro, nelle stesse condizioni di polimerizzazione usate per la sintesi dei copolimeri, non è infatti estraibile con i solventi sopra elencati. Anche il polipropilene, ottenuto da propilene puro, nelle stesse condizioni di polimerizzazione, presenta una frazione che resta come residuo all'estrazione eptanica. Estrahendo invece i prodotti da noi ottenuti nella polimerizzazione di miscele etilene-propilene, non si ha, nel caso di copolimeri grezzi aventi un tenore di etilene sino a circa il 65% in moli, residuo all'estrazione con n-eptano. Ciò dimostra che l'etilene e il propilene sono copolimerizzati senza formazione di omeopolimeri.

Ulteriori conferme che i prodotti da noi ottenuti sono veramente costituiti da copolimeri, sono date dall'esame delle proprietà delle diverse frazioni.

Lo spettro infrarosso delle frazioni ottenibili mediante estrazione con etere, presenta differenze ben rilevabili rispetto allo spettro del polipropilene amorfo estraibile con etere, e rispetto a quello del polietilene (vedi fig. 1).

In particolare nella zona compresa tra 13,3 e 13,8 μ sono nettamente rilevabili bande attribuibili alla pre-

senza di sequenze di gruppi metilenici di diversa lunghezza. Più precisamente è possibile individuare bande dovute ad aggruppamenti $(-CH_2-)_n$ ove n può essere maggiore od uguale a 2 e minore di 6, e la banda corrispondente ad n maggiore di 6 (*).

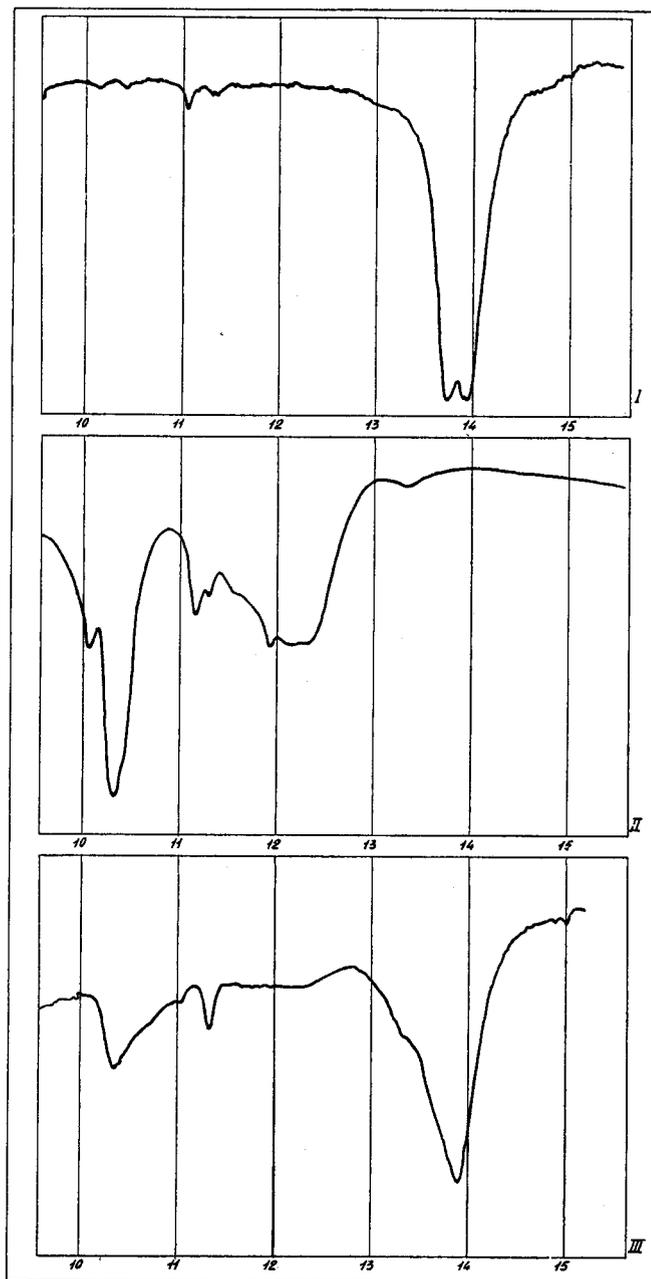


Fig. 1 - Confronto tra lo spettro I.R., tra 9,5 e 15 μ , di polietilene lineare (I), di polipropilene lineare, testa coda, amorfo, estraibile con etere (II) e di una frazione di copolimero etilene propilene contenente il 35% in moli di etilene, estraibile con etere (III). Spessore delle lamine 0,1 mm.

Anche lo spettro I.R. delle frazioni estraibili dai copolimeri con esano e con eptano risulta nettamente differente da quelli delle analoghe frazioni ottenute per estrazione dell'omeopolimero del propilene. Infatti, mentre questi ultimi presentano bande caratteri-

(*) Nel caso che siano presenti nel copolimero frazioni estraibili con acetone, queste presentano uno spettro del tutto analogo a quello descritto per le frazioni estraibili con etere.

stiche, dovute a presenza di zone cristalline attribuibili a tratti di catena di polipropilene isotattico, negli spettri I.R. delle frazioni di copolimeri estraibili con esano e con eptano, non sono rilevabili tali bande, ma compaiono invece bande caratteristiche, tra le quali alcune dovute alla presenza di sequenze di gruppi metilenici (fig. 2 e fig. 3).

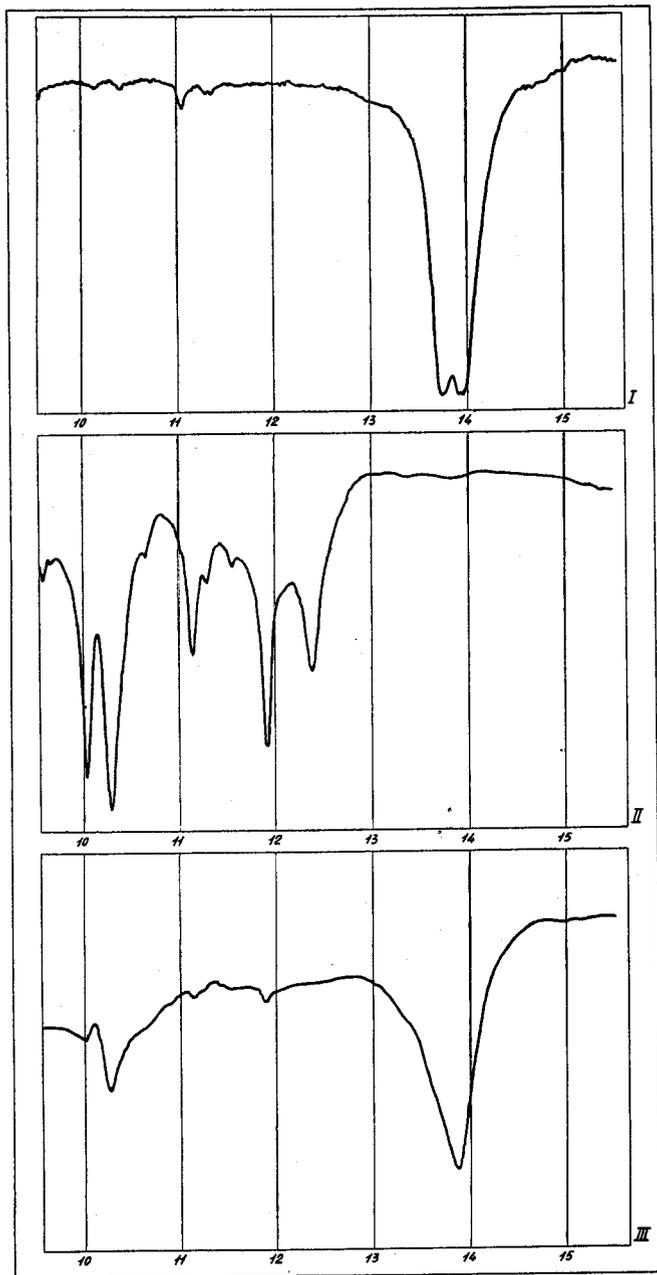


Fig. 2 - Confronto tra lo spettro I.R., tra 9,5 e 15 μ , di polietilene lineare (I), di una frazione di polipropilene non estraibile con etere, ma estraibile in n-esano (II) e di una corrispondente frazione di copolimero etilene-propilene (III) contenente il 60% in moli di etilene. Spessore delle lamine 0,1 mm.

Può essere interessante notare che negli spettri di copolimeri, ed in particolare in quelli delle frazioni a minore peso molecolare, è ben rilevabile la banda a 11,27 μ dovuta ai doppi legami di tipo vinilidenico. Ciò dimostra che nella copolimerizzazione anionica da noi considerata, uno dei processi prevalenti di rottura di catena è dovuto al trasferimento di uno ione

idruro dall'atomo di carbonio terziario di una unità monomericale terminale, proveniente dal propilene, con formazione di un doppio legame vinilidenico, analogamente a quanto è stato visto nella polimerizzazione del propilene (8).

Anche l'esame con i raggi X delle diverse frazioni di copolimero etilene-propilene, conferma che i pro-

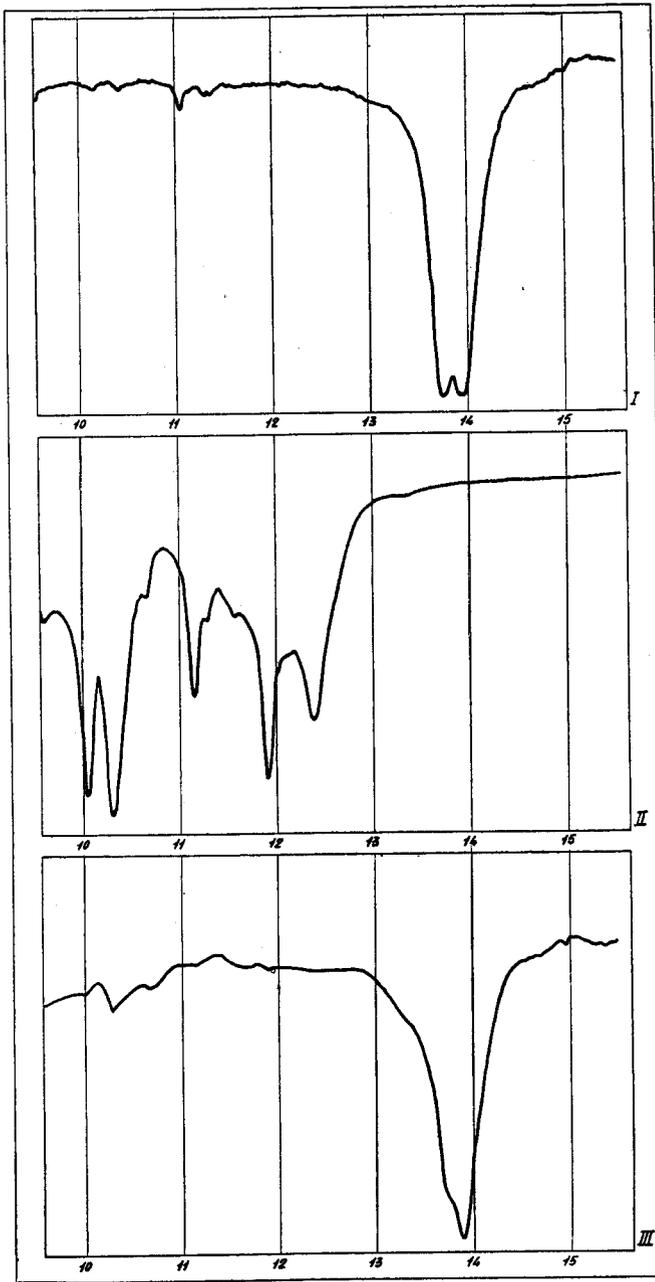


Fig. 3 - Confronto tra lo spettro I.R., tra 9,5 e 15 μ , di un polietilene lineare (I) e di una frazione di polipropilene non estraibile con n-esano ma estraibile con n-eptano (II) e di una corrispondente frazione di copolimero etilene-propilene (III) contenente il 75% in moli di etilene. Spessore delle lamine 0,1 mm.

dotti da noi preparati sono effettivamente costituiti da copolimeri.

Le frazioni isolate per estrazione con etere risultano completamente amorfe (vedi tabella 1), ma l'andamento dell'intensità di diffrazione presenta un massimo che corrisponde ad un angolo diverso da quello del polipropilene amorfo puro e da quello prevedibile

per un polietilene amorfo (vedi fig. 4). Anche le frazioni estraibili con n-esano risultano amorfe all'esame con i raggi X, a differenza delle analoghe frazioni ottenute da omeopolimeri del propilene, che presentano in generale una parziale cristallinità corrispondente a circa il 30-40% (9).

Nelle frazioni estraibili con n-eptano non è mai stata rilevata cristallinità da polipropilene, a differenza delle analoghe frazioni ottenute da polipropilene puro che presentano una cristallinità piuttosto elevata, corrispondente a circa il 50% (9). Inoltre, nelle frazioni estraibili con n-eptano è risultata, di solito, assente una cristallinità da polietilene (vedi tabella 1 e fig. 5).

Solo per tenori di etilene relativamente elevati è stata riscontrata una debole cristallinità (inferiore di solito al 10%) rilevabile in base alla presenza di massimi di diffrazione che risultano però leggermente spostati rispetto a quelli del polietilene puro. Questa cristallinità è attribuibile alla presenza di una piccola quantità di copolimeri costituiti da macromolecole contenenti un elevato tenore di etilene, tale da permettere l'esistenza di tratti di gruppi metilenici di lunghezza di almeno circa 40-50 Å (circa 20 unità monomeriche).

Come si è già detto, nei copolimeri etilene-propilene da noi preparati, è di solito assente il residuo all'estrazione eptanica. Si è però osservato che nel caso che si siano sottoposti a frazionamento dei copolimeri contenenti più del 65% in moli di etilene, è stata riscon-

trata la presenza di una frazione non estraibile con n-eptano a caldo.

L'esame con i raggi X e con la spettrografia I.R. di tali frazioni rileva degli spostamenti ed allargamenti delle bande del polietilene e l'assenza delle bande tipiche del polipropilene. Ciò permette di stabilire che tale residuo è costituito da copolimeri più ricchi in etilene, in cui risultano presenti, in alcune singole catene, dei tratti di notevole lunghezza costituiti da gruppi metilenici, ai quali si possono attribuire la leggera cristallinità e la minore solubilità del polimero.

b) PROPRIETÀ MECCANICHE DEI COPOLIMERI ETILENE-PROPILENE.

La descrizione dettagliata delle proprietà meccaniche dei copolimeri etilene-propilene, da noi preparati, sarà oggetto di una Nota successiva. Accenniamo qui soltanto al fatto che i procedimenti da noi messi a punto per la copolimerizzazione forniscono dei prodotti aventi proprietà meccaniche singolari ed interessanti, ben diverse da quelle degli omeopolimeri, delle loro miscele e da quelle dei prodotti (quali ad es. quelli ottenuti in prove discontinue con catalizzatori preparati da $TiCl_4$ e alluminio-trietile) costituiti da miscele di omeopolimeri e di copolimeri aventi composizioni molto disperse.

Ciò risulta evidente se si confrontano i diagrammi sforzo-allungamento di provini ricavati da miscele artificiali dei due omeopolimeri preparate per coprecipitazione (vedi fig. 6), ed aventi composizione bruta

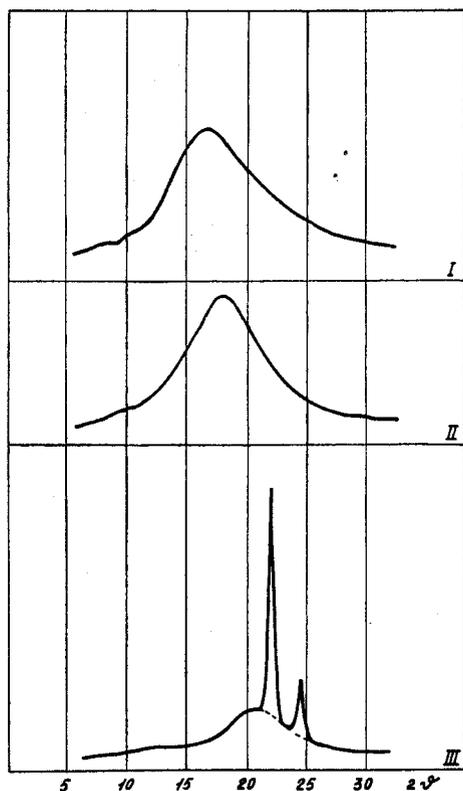


Fig. 4 - Confronto tra l'intensità di diffrazione dei raggi X (anticatodo di rame) di un polipropilene lineare, testa coda, amorfo, estraibile con etere (I), di una frazione contenente il 35% in moli di etilene estraibile con etere, da un copolimero etilene-propilene (II) e di un polietilene lineare (III). La linea tratteggiata rappresenta l'andamento prevedibile per l'intensità di diffrazione del polietilene amorfo.

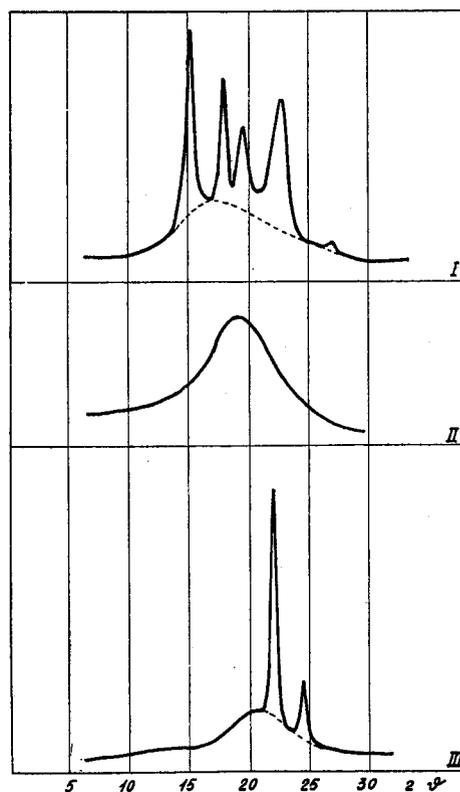


Fig. 5 - Confronto tra l'intensità di diffrazione dei raggi X (anticatodo di rame) di un polipropilene a stereoblocchi, parzialmente cristallizzabile, estraibile con n-eptano (I), di una frazione contenente il 70% in moli di etilene estraibile con n-eptano da un copolimero etilene-propilene (II), e di un polietilene lineare (III).

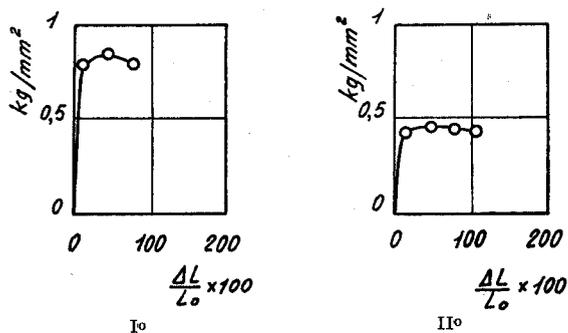


Fig. 6 - Curve sforzo-allungamento di miscele artificiali di polietilene e polipropilene in rapporti ponderali 1:1 (diagramma I) e 1:3 (diagramma II).

confrontabile con quella dei copolimeri dai quali sono stati ricavati i provini per la determinazione dei diagrammi riportati in figura 7.

Il comportamento delle miscele ottenute coprecipitando polietilene e polipropilene atattico nel rapporto 3:1 e 1:1 mostra che i due prodotti miscelati non sono molto compatibili. Già nello stampaggio a 150°C la lastrina che ne risulta non è omogenea; i provini ri-

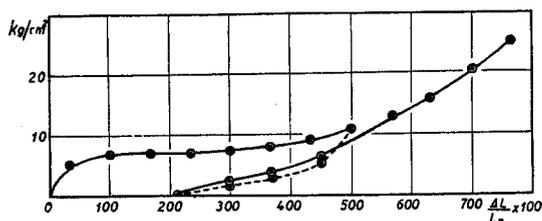


Fig. 7 - Curva sforzo-allungamento di una frazione di copolimero etilene-propilene residuo all'estrazione con etere. % molare di etilene 65%, $[\eta] = 4,05$.

cavati da essa, sottoposti alla prova di trazione, danno curve sforzo-allungamento (fig. 6) che sono caratteristiche di miscele meccaniche eterogenee. Le curve sforzo-allungamento delle miscele presentano un limite di snervamento che è invece assente in quelle relative ai copolimeri, un alto modulo elastico iniziale, che differisce dal basso modulo dei copolimeri (fig. 7), un basso allungamento a rottura dovuto al-

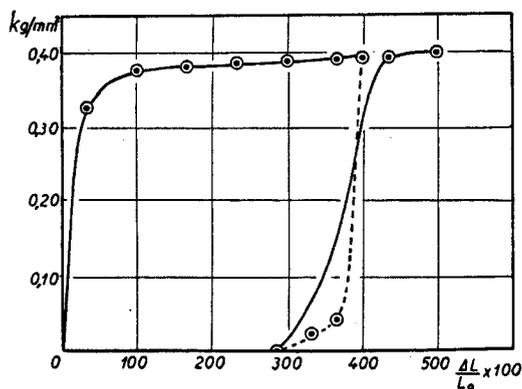


Fig. 8 - Curva sforzo-allungamento di un provino costituito da una miscela di copolimeri e omeopolimeri, ottenuta per copolimerizzazione discontinua di etilene e propilene (moli C_2H_4 : moli C_3H_6 = 1 : 4 in fase gassosa) con catalizzatore preparato da $TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$.

lo smistamento per effetto delle diverse deformazioni dei componenti le miscele eterogenee. Come verrà più ampiamente descritto in una Nota successiva, l'esame delle prove meccaniche effettuato sui copolimeri dimostra invece che questi ultimi presentano elevati allungamenti elastici, caratteristici per sostanze amorfie, lineari, ad alto peso molecolare, aventi una bassa temperatura di transizione del secondo ordine.

Invece, il comportamento dei prodotti ottenuti quando la copolimerizzazione viene effettuata con i catalizzatori inadatti e in condizioni discontinue, è riportato in fig 8 e denota moduli iniziali elevati e minori allungamenti elastici ossia un comportamento che corrisponde a quello di miscele di omeopolimeri e di copolimeri.

c) METODI DI ANALISI ADOTTATI PER STABILIRE LA COMPOSIZIONE DEI COPOLIMERI.

Per stabilire la composizione dei copolimeri etilene-propilene ci siamo valsi di due metodi diversi:

1) Metodo radiochimico.

Come verrà descritto dettagliatamente nella parte sperimentale nelle copolimerizzazioni, oggetto della presente Nota, è stato impiegato etilene radioattivo, del quale veniva previamente determinata l'attività specifica.

Determinando poi l'attività specifica dei copolimeri o delle diverse frazioni isolate, si poteva dedurre la composizione. Questo metodo di analisi ci ha consentito di raggiungere un'ottima approssimazione e riproducibilità.

2) Metodo di analisi mediante la spettrografia infrarossa.

Pur disponendo del metodo radiochimico sopra accennato, ci siamo preoccupati di mettere a punto un metodo di analisi che si potesse applicare senza dover ricorrere all'impiego di monomeri segnati. Per la valutazione del tenore di propilene nei copolimeri, ci siamo basati sulla misura dell'intensità di assorbimento della banda a 7,25 μ , operando in soluzione di tetracloruro di carbonio.

Nella tabella 2 è riportato il confronto tra i valori di composizione calcolati per via radiochimica e quelli dedotti dall'analisi infrarossa.

TABELLA 2

Confronto tra i valori di composizione di copolimeri etilene-propilene, determinati per via radiochimica e mediante l'analisi infrarossa.

Percentuale molare di etilene	
Determinata per via radiochimica	Determinata mediante la analisi infrarossa
37,2	38,4
38,5	41,5
38,8	38,1
40,2	40,0
43,0	42,5
46,5	47,6
58,5	60,6
59,0	62,4
61,4	59,8
69,5	68,0
77,0	78,0

TABELLA 3

Riproducibilità nella composizione dei copolimeri etilene-propilene ottenuti in prove diverse, operando nelle stesse condizioni:
moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $VOCl_3 = 3$ - Solvente n-eptano cc 400 - Portata gas alimentazione 150 Nl/h - Temperatura 25 °C

Gas alimentaz. moli C_3H_6 moli C_2H_4	Concentr. catalizzata. moli $Al(C_6H_{13})_3$ per litro di n-eptano	Durata minuti	Copolimero ottenuto			Estratto acetone %	Estratto etereo		Estratto esanico		Estratto eptanico		Residuo %
			g	$[\eta]$	Percentuale etilene determin. per via radiochimica		%	% moli etilene	%	% moli etilene	%	% moli etilene	
8,26	0,0112	10	3,1	3,36	31,12	1	81,5	30,4	14,29	32,0	3,21	57,5	0
8,26	0,0112	10	3,2	3,30	30,34	0,8	83,1	30,2	11,5	31,5	4,6	56,9	0
6,02	0,0045	10	1,9	4,84	40,93	0,8	73,5	34,1	19,1	50,5	6,6	70,0	0
6,02	0,0045	10	2,0	4,73	40,26	0,9	71,4	35,2	20,9	49,1	6,7	72,3	0
3,74	0,0112	10	4,1	5,60	49,25	0,6	70,3	39,5	25,10	67,5	4,0	81,0	0
3,74	0,0112	10	3,9	5,35	48,95	0,4	65,4	37,9	26,20	68,0	7,9	82,3	0
3,74	0,0112	10	4,2	5,50	48,53	—	—	—	—	—	—	—	—
2,17	0,00225	10	2,0	6,32	63	0,3	32,8	38,5	58,0	69,9	8,9	83,0	0
2,17	0,00225	10	2,1	6,20	62,1	0,2	28,5	39,0	59,0	68,0	12,2	81,5	0

III) Sintesi dei copolimeri etilene-propilene.

A) - PROVE PRELIMINARI E MESSA A PUNTO DELLA SINTESI.

E' noto che per poter effettuare lo studio di una copolimerizzazione occorre condurre le prove in modo da poter poi correlare la composizione del copolimero a quella della miscela di monomeri, ossia mantenere, durante la prova, una concentrazione dei due monomeri che sia il più possibile costante.

Quando si opera in modo discontinuo per potersi avvicinare il più possibile a questa condizione, occorre che risulti sufficientemente limitata la conversione della miscela dei due monomeri.

Infatti, eccetto che per il caso delle copolimerizzazioni di tipo azeotropico (10), uno dei due monomeri reagisce più dell'altro e di conseguenza si ha, nel tempo, una variazione continua della composizione della miscela reagente, con arricchimento del monomero meno reattivo. Questo comporta la formazione di copolimeri di composizione variabile col tempo e, in alcuni casi, la formazione di omeopolimeri di uno dei due monomeri.

Nelle prime prove di copolimerizzazione di miscele etilene-propilene da noi effettuate con metodo discontinuo, si è cercato, per le ragioni suaccennate, di realizzare basse conversioni. Si è però visto che, pur interrompendo la reazione dopo pochi minuti dall'inizio, si avevano conversioni troppo elevate e formazione di copolimeri molto eterogenei, con sensibili quantità di polimeri cristallini. Inoltre, dato il rapido decorso della reazione era praticamente impossibile realizzare una sufficiente costanza di temperatura durante la prova. L'innalzamento di temperatura favoriva d'altra parte la formazione di prodotti oleosi a basso peso molecolare, contribuendo in tal modo ad aumentare l'eterogeneità del prodotto di reazione.

Abbiamo perciò successivamente adottato nelle nostre prove alimentazione e scarico continui dei monomeri. Con elevatissime velocità spaziali dei gas circolanti è possibile realizzare una conversione per ogni

passaggio così limitata, da poter considerare che la composizione della miscela gassosa uscente rimane praticamente uguale a quella della miscela entrante.

Per poter mantenere la concentrazione dei monomeri in soluzione costantemente uguale a quella di equilibrio di saturazione, ci siamo preoccupati di realizzare anche una elevata superficie di contatto tra la corrente gassosa circolante e la soluzione, ed una elevata agitazione della fase liquida.

Dopo un notevole numero di prove richieste per una messa a punto dell'apparecchiatura e del modo di operare è stata raggiunta una soddisfacente riproducibilità dei risultati ottenuti in prove effettuate in uguali condizioni (tab. 3).

Gli accorgimenti sperimentali adottati e la descrizione dettagliata dell'apparecchiatura impiegata sono riportati nella parte sperimentale.

B) - INFLUENZA DELLE CONDIZIONI DI PREPARAZIONE DEL CATALIZZATORE.

Come è stato detto all'inizio, nella presente Nota viene riferito in particolare sulla polimerizzazione dell'etilene con il propilene in presenza di catalizzatori ottenuti da alluminio-trisile e ossicloruro di vanadio.

Prima di intraprendere lo studio, che sarà oggetto della Nota II e che ci ha permesso di stabilire l'influenza del rapporto delle concentrazioni dei due monomeri sulla composizione del copolimero e quindi il calcolo dei rapporti di reattività, abbiamo voluto indagare sulla possibile influenza di alcuni parametri connessi con la preparazione del catalizzatore.

1) Concentrazione del catalizzatore.

Purchè si operi in condizioni stazionarie di concentrazione dei due monomeri nella fase liquida, corrispondenti a quelle di saturazione rispetto alla fase gassosa circolante, la concentrazione del catalizzatore non influenza la composizione del copolimero ottenuto.

Nella tabella 4 sono riportate le composizioni di copolimeri ottenuti a parità di condizioni, ma impiegando diverse concentrazioni di catalizzatore.

TABELLA 4

Composizione di copolimeri etilene-propilene, preparati con concentrazioni diverse di catalizzatore.

Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e $VOCl_3$ - moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $VOCl_3 = 3$; temperatura 25°C; pressione ambiente; solvente n-eptano cc 400; portata gas di alimentazione 150 NI/h.

Gas alimentazione moli propilene/ moli etilene	Concentrazione catalizzatore moli $Al(C_6H_{13})_3$ /litro	% molare di etilene nel copolimero (*)
6,02	0,0045	40,93
6,02	0,0045	40,26
6,02	0,0067	38,90
4,55	0,00335	45,98
4,55	0,0045	45,98
3,74	0,0045	49,00
3,74	0,0112	49,25
2,17	0,00225	62,10
2,17	0,00335	62,10

(*) determinato per via radiochimica.

E' stato osservato che operando con concentrazioni di catalizzatore molto più elevate si può rilevare una certa variazione di composizione del copolimero con l'aumentare della concentrazione del catalizzatore. Ciò è però dovuto al fatto che per elevate concentrazioni di catalizzatore la velocità di reazione è tale che non si raggiunge più l'equilibrio di saturazione tra la fase gassosa e quella liquida e diventano pertanto determinanti della composizione del copolimero i fenomeni di diffusione dei reattivi.

Poichè la velocità di reazione aumenta, a parità di altri fattori, con l'aumentare del rapporto etilene/propilene impiegato, la concentrazione di catalizzatore, al di sopra della quale compare una certa influenza della concentrazione stessa sulla composizione del copolimero, varia al variare del suddetto rapporto etilene/propilene.

TABELLA 5

Composizione di copolimeri etilene-propilene preparati con diversi tempi di polimerizzazione.

Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e $VOCl_3$ - moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $VOCl_3 = 3$; temperatura 25°C; pressione ambiente; solvente n-eptano cc 400; portata gas di alimentazione 150 NI/h.

Gas alimentazione moli propilene/ moli etilene	Tempo di polimerizzazione	% molare di etilene nel copolimero (*)
6,02	5'	40,26
6,02	10'	40,93
4,55	5'	45,98
4,55	10'	45,98
3,74	5'	48,95
3,74	10'	49,25
2,85	2'	57,6
2,85	5'	58,0
2,85	10'	57,8

(*) determinato per via radiochimica.

TABELLA 6

Composizione di copolimeri etilene-propilene ottenuti con catalizzatori a diverso tempo di invecchiamento.

Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e $VOCl_3$; moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $VOCl_3 = 3$; temperatura 25°C; pressione ambiente; solvente n-eptano cc 400; portata gas di alimentazione 150 NI/h.

Gas alimentazione moli propilene/ moli etilene	Tempo di invecchiamento del catalizzatore	% molare di etilene nel copolimero (*)
6,02	11'	40,93
6,02	15'	40,26
6,02	35'	40,93
4,55	0'	45,98
4,55	15'	45,98
3,74	10'	49,00
3,74	34'	49,25
3,74	45'	48,53
3,74	60'	48,95
3,46	0'	58,00
3,46	16'	57,30
2,17	10'	62,10
2,17	31'	62,10

(*) determinato per via radiochimica.

2) Influenza della durata della polimerizzazione.

Effettuando prove nelle quali, a parità di altri fattori è stata variata la durata della polimerizzazione, la composizione del copolimero, come risulta dalla tabella 5, è rimasta invariata.

3) Influenza dell'invecchiamento del catalizzatore.

Effettuando prove di copolimerizzazione nelle quali a parità di altri fattori si impiegavano catalizzatori per i quali risultava diverso il tempo intercorrente tra la preparazione e l'impiego, è risultato (tab. 6) che la composizione del copolimero non varia con il variare del tempo di invecchiamento del catalizzatore.

4) Influenza del rapporto molare $Al(C_6H_{13})_3/VOCl_3$.

Nello studio della polimerizzazione del propilene con catalizzatori ottenuti da alluminio-alchili e alogenuri di metalli di transizione solubili in idrocarburi, era stato osservato (11) che la stereospecificità del catalizzatore e la viscosità intrinseca del polipropilene dipendevano dal rapporto tra le moli di composto

TABELLA 7

Composizione di copolimeri etilene-propilene, ottenuti con catalizzatori a diverso rapporto molare $Al(C_6H_{13})_3/VOCl_3$.

Temperatura 25°C - Pressione ambiente - Solvente n-eptano cc 400 - Portata gas alimentazione 150 NI/h.

Gas alimentazione moli propilene/ moli etilene	moli $Al(C_6H_{13})_3$ / moli $VOCl_3$	% molare di etilene nel copolimero (*)	$[\eta]$
4,93	8	43,0	5,73
4,93	3	43,6	4,53
4,93	2	42,0	3,00
5,28	5	41,5	5,93
5,28	3	41,8	4,75

(*) determinato per via radiochimica.

metallorganico e le moli di alogenuro impiegate nella preparazione del catalizzatore. Abbiamo pertanto voluto indagare se la variazione di questo rapporto influenzava la composizione dei copolimeri.

Nella tabella 7 sono riportate prove di copolimerizzazione nelle quali, a parità di altri fattori, sono stati impiegati catalizzatori preparati per reazione di uguali quantità di $VOCl_3$ con differenti quantità di $Al(C_6H_{13})_3$. Come si può rilevare dalla tabella, la variazione del rapporto moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $VOCl_3$ non influenza la composizione del copolimero. Si può però rilevare che con l'aumentare del rapporto molare $Al(C_6H_{13})_3/VOCl_3$ aumenta la viscosità intrinseca dei prodotti ottenuti.

PARTE SPERIMENTALE

1 - Prodotti e reattivi impiegati.

a) ETILENE RADIOATTIVO.

L'etilene radioattivo è stato preparato a partire da $Ba^{14}CO_3$, seguendo la preparazione proposta da Cox e WARNE (12) basata sulle seguenti reazioni:

- trasformazione del carbonato di bario in carburo
- preparazione di acetilene dal carburo
- idrogenazione selettiva dell'acetilene a etilene, in presenza di sali cromosi.

La preparazione veniva condotta su una millimoie di sostanza, contenente 1 mC di ^{14}C . La depurazione da eventuali tracce di acetilene non convertito, veniva effettuata mediante assorbimento in soluzioni ammoniacali di sali rameosi dopo aver diluito l'etilene ad alta attività specifica con 2-3 litri di etilene ad elevata purezza, del tipo impiegato per la preparazione di polietilene con i processi ad alta pressione.

L'etilene così diluito aveva una attività specifica di 0,8 μC per mg di sostanza.

L'etilene di prima diluizione veniva conservato in un piccolo gasometro (2,5 litri di capacità) da cui si prelevavano di volta in volta 100-200 cc per le diluizioni successive. La diluizione veniva fatta aspirando in una bombolina di acciaio inossidabile di 400 cm^3 di capacità, 100-200 cm^3 di etilene di prima diluizione e condensandovi poi con aria liquida 60-100 g di etilene.

Di questo etilene, dopo omogenizzazione, venivano prelevati diversi campioni e, quindi, polimerizzati. Veniva poi misurata l'attività specifica del polietilene secondo le modalità già riportate in un precedente lavoro (13).

b) PROPILENE.

Il propilene impiegato era preparato per disidratazione di isopropanolo su allumina attivata, a temperature di 360-380 °C. Il propilene dopo condensazione frazionata veniva distillato e raccolto in bombole contenenti sodio. Da queste il propilene veniva ridistillato e raccolto in bombole contenenti sodio-alluminio-tetraetile. Il prodotto così ottenuto risultava, all'analisi mediante spettrografia di massa, costituito per oltre il 99% da propilene, il rimanente essendo costituito da propano (*).

c) SOLVENTE DI COPOLIMERIZZAZIONE.

Come solvente di polimerizzazione è stato impiegato n-eptano puro « Esso » distillato e conservato su potassio, in atmosfera di azoto.

(*) Ringraziamo l'Istituto Ricerche Idrocarburi della Soc. Montecatini per avere gentilmente effettuato le analisi mediante la spettrografia di massa.

d) ALLUMINIO-TRIESILE.

L'alluminio-triesile è stato preparato in modo analogo a quanto descritto da K. ZIEGLER (14) e secondo gli accorgimenti adottati da G. R. FULTON (15).

L'alluminio-triesile impiegato era esente da cloro e da idruri di alluminio-alcile ed aveva un titolo in alluminio-triesile del 94-95%. La determinazione del titolo in alluminio-triesile è stata eseguita per via potenziometrica, secondo i perfezionamenti apportati presso questo Laboratorio (16) al metodo proposto da BONITZ (17).

e) OSSICLORURO DI VANADIO.

Questo prodotto ci è stato gentilmente fornito dall'Istituto « G. Donegani » di Novara, ed è stato da noi depurato per rettifica.

2 - Apparecchiatura impiegata per effettuare prove di copolimerizzazione.

L'apparecchiatura impiegata era costituita da:

a) un autoclave a scosse di acciaio inossidabile della capacità di 3 litri, munito di termoregolatore, che fungeva da serbatoio della miscela dei due monomeri. Questo autoclave era corredato di valvola connessa con un riduttore di pressione Griesheim a doppia espansione, riscaldato con resistenza elettrica per impedire condensazioni dovute al raffreddamento dei gas per espansione.

b) Un flussimetro, tarato a pressione ambiente per miscele gassose di etilene e propilene a diversa composizione, per misurare la portata dei gas di alimentazione.

c) Un apparecchio di reazione, costituito da un recipiente cilindrico in vetro, della capacità di 700 cm^3 , avente un diametro interno di 5,5 cm, munito di agitatore meccanico, tubi per l'adduzione e lo scarico dei gas e guaina termometrica. Il tubo per l'adduzione dei gas pesca sul fondo del recipiente e termina con un setto poroso, di diametro 3,5 cm. Nella messa a punto dell'apparecchiatura sono stati impiegati diversi setti porosi ed è stato però visto che il risultato delle prove non variava impiegando setti tipo G_1 , G_2 , G_3 . Tutte le prove successive sono state effettuate usando un setto poroso G_3 .

L'apparecchio di reazione era immerso in un bagno termostattizzato a $25^\circ C \pm 0,1^\circ C$.

d) Un contatore ad acqua, per misurare la portata dei gas uscenti.

3 - Modo di condurre le prove.

A titolo di esempio riportiamo la descrizione dettagliata di una prova di copolimerizzazione.

Nell'autoclave serbatoio si prepara una miscela di monomeri che può essere poi impiegata in diverse prove di copolimerizzazione. Nell'autoclave chiusa e deareata si introducono g 206 di propilene e g 64 di etilene radioattivo. Si scalda l'autoclave, mantenendola in agitazione, sino ad una temperatura tale che i due monomeri siano completamente in fase gassosa (150-160 °C) e si prelevano poi campioni di gas che vengono analizzati.

Riportiamo ora a titolo di esempio i tenori di etilene e propilene calcolati in base alle quantità di monomeri introdotte nel serbatoio e quelli dedotti dalle analisi gas-volumetriche per assorbimento e dalla analisi mediante spettrografia di massa (tab. 8).

Si è assunta come composizione della miscela di monomeri quella trovata mediante la spettrografia di massa.

Nell'apparecchio di reazione, previamente deareato, si introducono, in atmosfera di azoto, 390 cm^3 di n-eptano e si comincia poi a far fluire la miscela gassosa dei due monomeri con una portata di 120 Nl/h sino a raggiungere l'equilibrio tra i due monomeri disciolti e la composizione dei gas di alimentazione. Nel frattempo in un palloncino della capacità di 25 cm^3 mantenuto in atmosfera di azoto,

munito di agitatore magnetico e termostattizzato a 25 °C, si introduce una soluzione di 0,0009 moli di alluminio-trisile in 6 cm³ di n-eptano e quindi, goccia a goccia, sotto agitazione, una soluzione di 0,0003 moli di $VOCl_3$ in 4 cm³ di n-eptano. Dopo due minuti si introduce, per sifonamento in atmosfera di azoto, il catalizzatore così preparato nell'apparecchio di reazione. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela dei due monomeri con una portata sull'entrata di 150 Nl/ora. Durante questo tempo si può rilevare che la soluzione diviene via via più vischiosa. La reazione viene interrotta, per introduzione di circa 10 cm³ di metanolo, dopo 10 minuti dall'inizio, in modo che la viscosità della soluzione non divenga eccessiva.

TABELLA 8

Tenori di etilene e di propilene calcolati, confrontati con quelli dedotti dalle analisi.

	Calcolato	Trovato	
		spettrografia di massa	assorbimento
% C_2H_4 in vol.	31,65	31,3	31
% C_3H_6 in vol.	68,05	68,4	68,7
% $C_2H_6 + C_3H_8$ in vol.	0,3	0,3	n. d.

La soluzione eptanica del copolimero viene trattata più volte, in imbuto separatore, con acido cloridrico acquoso al 10% per solubilizzare i prodotti inorganici provenienti dalla decomposizione del catalizzatore. Si tratta poi con acqua per allontanare l'acidità presente, si separano le fasi e si coagula completamente il copolimero formato versando la soluzione eptanica in un eccesso di una miscela di metanolo e acetone 2:1.

Si filtra, si lava con metanolo e si asciuga il copolimero alla pressione di 20 mm e alla temperatura di 60-70 °C. Si isolano così g 2,1 di copolimero etilene-propilene, solido, bianco, di aspetto simile a quello di una gomma non vulcanizzata.

Per svaporamento dei solventi impiegati nella polimerizzazione e depurazione non si isolano polimeri oleosi a basso peso molecolare.

4 - Frazionamento per estrazione con solventi.

I frazionamenti sono stati effettuati per estrazione in estrattori Kumagawa, che consentono di mantenere il campione da estrarre alla temperatura di ebollizione del solvente impiegato durante l'estrazione.

Gli estrattori erano dimensionati per ditali da 33×94 mm e durante il funzionamento i sifonamenti avvenivano con una frequenza di circa 15 scarichi/ora.

L'estrazione con ciascun solvente veniva interrotta quando un campione di 10 cm³ del liquido percolante non lasciava, per evaporazione, alcun apprezzabile residuo di polimero. Il tempo corrispondente all'estrazione con un certo solvente è stato in generale di 35-40 ore. Le frazioni di polimero estratte venivano isolate per svaporamento del solvente a pressione ridotta.

I residui a ciascuna estrazione venivano seccati, fino a peso costante, su bagno maria, alla pressione di 20 mm.

A titolo di esempio riportiamo ora la descrizione dettagliata dell'estrazione di un copolimero etilene-propilene contenente il 52,1% in moli di etilene.

Grammi 1,9983 di copolimero, finemente suddiviso, sono introdotti in un ditale di rete di acciaio inossidabile avente 3000 maglie/cm² del peso di g 3,0193.

Si inizia poi l'estrazione con acetone che viene protratta per circa 12 ore. Dopo questo tempo, avendo osservato che per evaporazione di 10 cm³ di liquido percolante non rimane alcun residuo, si cessa l'estrazione, si evapora il

solvente impiegato a pressione ridotta a caldo, e si secca il ditale contenente il residuo all'estrazione acetonica alla pressione di 20 mm su bagno maria. La diminuzione di peso del polimero dovuta all'estrazione ammonta a g 0,0010, corrispondente allo 0,2% del polimero sottoposto ad estrazione.

Il copolimero residuo all'estrazione precedente viene poi estratto con etere per circa 40 ore. Dopo questo tempo, non essendo presente alcun estratto in 10 cm³ di solvente percolante, si procede in modo analogo a quanto descritto e si isolano, per evaporazione dell'etere, g 0,5690 di copolimero (perdita in peso valutata sul polimero residuo g 0,5698, corrispondente al 28,5% del prodotto sottoposto ad estrazione).

Si effettua quindi l'estrazione con n-esano, che viene protratta per circa 40 ore. Per evaporazione dell'esano impiegato si isolano g 1,1783 di copolimero. Questo valore concorda con la perdita in peso del polimero residuo. L'estratto esanico corrisponde pertanto al 59,0%. Si effettua infine l'estrazione con n-eptano per un tempo uguale a quelli precedentemente indicati, ed operando nel solito modo si isolano g 0,2437 di estratto. La perdita in peso valutata in base alla pesata del ditale corrisponde a g 0,2442. L'estratto eptanico valutato in base a quest'ultimo valore corrisponde quindi al 12,2%.

Non è presente residuo all'estrazione eptanica.

5 - Metodi di analisi impiegati.

a) METODO RADIOCHIMICO.

L'attività dell'etilene e dei copolimeri ottenuti è stata stimata usando un contatore G.M. a finestra sottile 1,6 mg/cm² su lamina di polimero stampata, secondo il metodo già descritto in un precedente lavoro (13).

Per calcolare la composizione di un copolimero dalla sua attività, usando etilene marcato con ¹⁴C si è seguito il seguente metodo:

— indicando con A_0 (colpi per minuto) l'attività specifica dell'etilene, e con A quella di un copolimero in cui la frazione molare dell'etilene è X , si ha:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{2X}{3-X}, \text{ da cui si può calcolare } X.$$

b) METODO MEDIANTE LA SPETTROGRAFIA I.R.

Secondo questo metodo il tenore di propilene è stato valutato misurando l'intensità della banda a 7,25 μ , in soluzione di CCl_4 .

Le soluzioni di concentrazione corrispondente a circa 0,1% erano preparate per dissoluzione a caldo in atmosfera di azoto, in generale a temperature tra 50 e 60 °C. La soluzione raffreddata veniva portata poi a volume e impiegata per la misura. Nel caso di prodotti ricchi in etilene (% etilene in moli superiore al 60%) era conveniente accelerare il processo di dissoluzione riscaldando la soluzione a temperature più elevate (circa 100 °C) sotto una contropressione di azoto.

Per una data cella da impiegare nella determinazione, è stato valutato previamente il prodotto K_S , del coefficiente di assorbimento per lo spessore, usando una soluzione in CCl_4 di polipropilene amorfo a struttura lineare, testa coda, ottenuto secondo quanto descritto in altri lavori (2).

6 - Misure fisiche.

a) VISCOSITÀ INTRINSECA.

Le viscosità intrinseche sono state determinate in tetralina a 135 °C, impiegando viscosimetri del tipo DESREAU-BISCHOFF (18). Il solvente impiegato per le misure veniva distillato in corrente di azoto, in presenza di idrochinone.

Il volume di solvente introdotto per la preparazione delle soluzioni è stato misurato a temperatura ambiente. Le viscosità intrinseche risultano espresse in 100 cm³/g.

b) RAGGI X.

L'esame mediante raggi X è stato effettuato con un apparecchio Philips, munito di contatore Geiger, su lamine stampate e ricotte.

c) INFRAROSSO.

L'esame dello spettro infrarosso dei copolimeri etilene-propilene è stato condotto mediante un apparecchio Perkin-Elmer Mod. 21, a doppio raggio.

L'esame è stato effettuato su lamine di copolimeri aventi spessori intorno a 0,1 mm.

d) PROPRIETÀ MECCANICHE.

I provini da sottoporre alle prove meccaniche sono stati ricavati secondo le norme ASTM D 412/51 T da lastre ottenute per stampaggio per pressofusione in pressa a piatti paralleli alla temperatura di 145-155°C. Le prove di trazione sono state effettuate mediante macchina a trazione Amsler, con una velocità di allontanamento dei morsetti di 50 mm al minuto.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano.
luglio 1957.

**G. NATTA, G. MAZZANTI,
A. VALVASSORI, G. PAJARO**

BIBLIOGRAFIA

- (1) a) K. ZIEGLER, *Brevetto belga* 533.362.
b) K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL, H. MARTIN, *Angew. Chem.* 67, 541 (1955).
- (2) a) G. NATTA, *J. Polymer Science* 16, 143 (1955).
b) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Brevetto italiano* 535.712, 8.VI.1954.
c) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Brevetto italiano* 537.425, 27.VII.1954.
- (3) a) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Brevetto italiano* 526.101, 3.XII.1954.
b) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Brevetto italiano* 545.332, 16.XII.1954.
- (4) Y. LANDLER, *Compt. Rend.* 230, 539 (1950).
- (5) F. C. FOSTER, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 1370 (1950).
- (6) F. C. FOSTER, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2299 (1952).
- (7) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. BOSCHI, *Brevetto italiano* 554.803, 23.XII.1955.
- (8) G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI, M. PERALDO, *Chimica e Industria* 38, 124 (1956).
- (9) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO, *Chimica e Industria* 39, 275 (1957).
- (10) F. T. WALL, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 2050 (1944).
- (11) G. MAZZANTI, P. LONGI, R. MATTEUCCI, Domanda di *Brevetto italiano* 1198/57.
G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Gazz. Chim. Ital.* 87, 570 (1957).
- (12) J. D. COX, R. J. WARNE, *J. Chem. Soc.* 1893 (1951).
- (13) F. DANUSSO, G. PAJARO, *J. Polymer Science* 22, 179 (1956).
- (14) K. ZIEGLER, *Ann.* 589, 91 (1954).
- (15) G. R. FULTON, *Brevetto belga* 535.577, priorità inglese 12.XI.1954.
- (16) M. FARINA, lavoro di prossima pubblicazione.
- (17) BONITZ, *Ber.* 88, 742 (1955).
- (18) V. DESREAUX, J. BISCHOFF, *Bull. Soc. Chim. Belgique* 59, 93 (1950).

G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO: Copolymérisation de l'éthylène avec les α -oléfines aliphatiques. Note I. Etudes préliminaires de la copolymérisation de l'éthylène avec le propylène.

Dans quelques articles, parus précédemment dans cette revue, les AA. ont décrit la polymérisation de α -oléfines avec l'obtention de polymères linéaires de constitution stéréoisomérique différente. Par cette note à caractère introductif on commence la publication des recherches effectuées par les AA. dans le domaine des copolymérisations.

Malgré les difficultés d'obtenir des copolymères homogènes par des procédés de polymérisation de nature anionique et en particulier par des catalyseurs hétérogènes, les AA. ont pu résoudre le problème d'obtenir des copolymères linéaires à poids moléculaire très élevé par l'emploi de systèmes catalytiques particuliers.

Dans cet article on décrit en particulier la préparation et la caractérisation des copolymères éthylène-propylène.

Les copolymères en question résultent amorphes dans de larges intervalles de composition et ils présentent de caractéristiques spectres infrarouges et roentgéno-graphiques, ainsi que de singulières propriétés mécaniques pouvant être comparées à celles d'un élastomère non vulcanisé.

Dans d'autres notes, qui paraîtront prochainement dans cette revue, les AA. indiqueront les déterminations des rapports de réactivité avec des systèmes catalytiques différents, ainsi que la transformation des copolymères en caoutchoucs vulcanisés et les intéressantes propriétés de basse hystérésis élastique et de charges de rupture élevées de cette nouvelle classe de caoutchoucs synthétiques.

G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO: Copolymerization of Ethylene with α -Olefins. I: Preliminary Studies of Ethylene - Propylene Copolymerization.

In previous papers published in this Journal the polymerization of α -olefins to linear polymers of different stereoisomeric constitution has been described. The present paper initiates to report the investigations carried out by the Authors in the field of copolymerizations.

Notwithstanding the difficulties involved in the production of homogeneous copolymers by anionic polymerization processes, and in particular by heterogeneous catalysis, the problem of the production of very high molecular weight linear copolymers has been solved by the Authors with the use of particular catalytic systems.

This paper describes the preparation and the characterization of ethylene-propylene copolymers.

These polymers are amorphous in a large range of compositions and show characteristic I.R. and x-ray spectra, as well as peculiar mechanical properties, similar to those of non-vulcanized elastomers.

Further papers to be published in this Journal will report the results of the determination of reactivity ratios with different catalytic systems, and of the transformation of the copolymers into vulcanized rubbers, as well as the interesting properties of low hysteresis and high tensile strength of this new class of synthetic rubbers.

G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO: Copolymerisation des Aethylens mit aliphatischen α -Olefinen. I. Mitteilung: Vorarbeiten über die Copolymerisation von Aethylen und Propylen.

Es werde bereits in früheren, in dieser Zeitschrift erschienenen Mitteilungen über die Polymerisation von α -Olefinen mit Gewinnung von linearen Polymeren mit unterschiedlicher stereoisomerer Konstitution berichtet. Mit der vorliegenden Mitteilung, die einen einleitenden Charakter hat, beginnt die Veröffentlichung einer Berichtenreihe über die von den Verff. ausgeführten Arbeiten auf dem Gebiete der Copolymerisation.

Trotz der Schwierigkeit homogene Copolymere, mit anionischen Polymerisationsverfahren und insbesondere mit heterogenen Katalysatoren zu gewinnen, wurde das Problem der Herstellung von linearen Copolymeren mit äusserst hohem Molekulargewicht mittels Anwendung von besonderen katalytischen Systemen gelöst.

In dieser Mitteilung werden insbesondere die Herstellung und die Eigenschaften der Aethylen-Propylen-Copolymeren beschrieben.

In weiten Grenzen der Zusammensetzung sind diese Copolymere amorph und besitzen charakteristische Infrarot- und Roentgenspektren, sowie einzigartige mechanische Eigenschaften, die mit den Eigenschaften eines nichtvulkanisierten Elastomeren vergleichbar sind.

In den folgenden Mitteilungen, die in dieser Zeitschrift erscheinen werden, werden wir über die Bestimmung der Reaktivitätsverhältnisse mit verschiedenen katalytischen Systemen berichten, ausserdem über die Umsetzung der Copolymeren zu vulkanisiertem Kautschuk und über die interessanten Eigenschaften der niedrigen elastischen Hysterese und der hohen Zugfestigkeit neuen Klasse von synthetischen Kautschuk.