

303

G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI

Copolimerizzazione dell'etilene con le alfa-olefine alifatiche

Nota IV - Copolimerizzazione etilene-propilene con catalizzatori preparati da tricloruro di vanadio

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

ANNO XL - Settembre 1958 - Pag. 717

G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI

Copolimerizzazione dell'etilene con le α -olefine alifatiche

Nota IV - Copolimerizzazione etilene-propilene con catalizzatori preparati da tricloruro di vanadio

In opportune condizioni sperimentali è possibile preparare copolimeri etilene-propilene, ad alto peso molecolare, esenti da omopolimeri, impiegando catalizzatori preparati da tricloruro di vanadio e alluminio trialchili.

In questa nota sono descritte le caratteristiche dei copolimeri così ottenuti e l'influenza di diversi parametri, connessi con la preparazione del catalizzatore, sulla composizione dei prodotti di reazione.

Viene inoltre esaminata la variazione che si riscontra nella composizione dei copolimeri al variare della composizione della miscela di monomeri, e vengono determinati i rapporti di reattività dell'etilene e del propilene.

Introduzione.

Nelle note precedenti (^{1, 2}) è stato riportato lo studio della copolimerizzazione dell'etilene con il propilene in presenza di catalizzatori preparati da alluminio triesile e da alogenuri di vanadio liquidi, solubili in idrocarburi.

Oltre che con i catalizzatori del tipo sopra indicato, siamo riusciti, in opportune condizioni, a preparare copolimeri amorfi dell'etilene con il propilene, esenti da omopolimeri, anche impiegando catalizzatori preparati da alogenuri di metalli di transizione solidi, cristallini, insolubili in idrocarburi (³).

Anche per i catalizzatori preparati da questo tipo di alogenuri, l'uso di alluminio trialchili aventi catene alchiliche relativamente lunghe (ad es. con almeno 4 atomi di carbonio) consente di preparare copolimeri amorfi, esenti da omopolimeri, in un più ampio intervallo di composizioni (³).

In questa nota viene descritta la copolimerizzazione etilene-propilene con catalizzatori preparati da VCl_3 e $Al(C_6H_{13})_3$, le proprietà dei prodotti ottenuti, lo studio dei rapporti di reattività e la loro variazione con la temperatura di polimerizzazione.

Caratteristiche dei prodotti ottenuti.

I copolimeri oggetto di questa Nota sono stati preparati alla temperatura di 75°C, operando in modo continuo con elevate velocità spaziali della miscela dei monomeri. La descrizione dettagliata del modo di effettuare le prove è riportata nella parte sperimentale.

Il nostro studio si è limitato ad un intervallo di composizione dei monomeri tale che i copolimeri ottenuti avevano composizioni comprese tra il 15% e l'80% in moli di etilene.

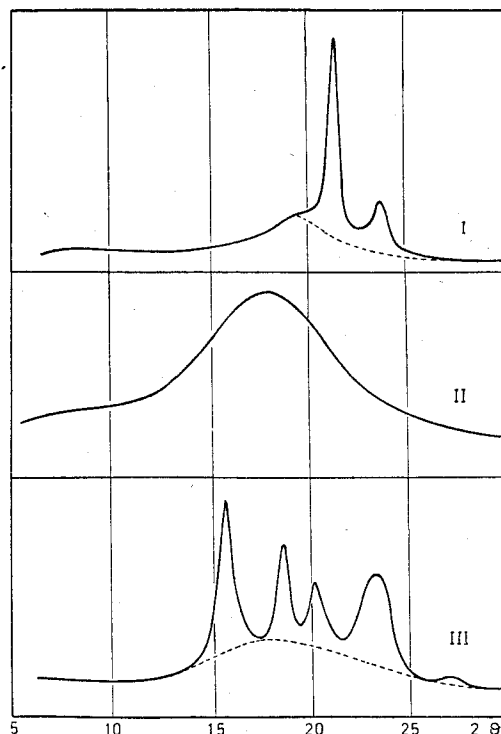


Fig. 1 - Confronto tra l'andamento dell'intensità di diffrazione dei raggi X di un polietilene lineare (I), di una frazione contenente il 55% in moli di etilene non estraibile con etere, ma estraibile con n-esano di un copolimero etilene-propilene (II) e di una corrispondente frazione di poli-propilene (III), preparati con catalizzatore $VCl_3 + Al(C_6H_{13})_3$.

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 $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_3 - moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $VCl_3 = 2$ - Temperatura 75 °C. Pressione ambiente - Solvente n-eptano: cm³ 400 - Portata gas alimentazione 150 NL/h.

Prodotto sottoposto ad estrazione	Estratto acetone	Estratto etero			Estratto esanico			Estratto eptanico			Residuo		
		%	$[\eta]$	% molare etilene (*)	% cri-stallinità	%	$[\eta]$	% molare etilene (*)	% cri-stallinità	%	$[\eta]$	% molare etilene (*)	% cri-stallinità
Poli-etilene	0	0	—	—	—	0	—	—	—	98,9	6,5	100	> 70
Poli-propilene	0,1	1,85	—	—	0	4,05	0,90	—	45	78	2,6	—	70
Copolimero etilene-propilene (etilene 25% moli)	1,1	38,5	2,22	22,6	0	55,6	4,24	42	0	0	—	—	—
Copolimero etilene-propilene (etilene 41,4% moli)	0,5	39,5	2,31	27,5	0	53,7	4,90	75	0	0	—	—	—
Copolimero etilene-propilene (etilene 61,5% moli)	0,4	49,2	2,78	39,5	0	29,2	5,44	68,0	< 5	2,5	—	87,1	—

(*) Determinato per via radiochimica.

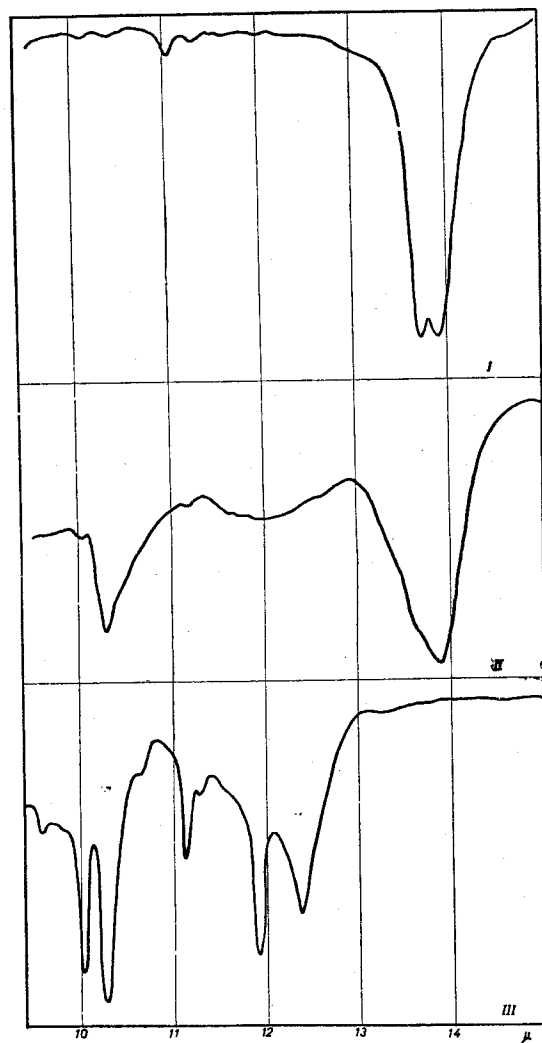


Fig. 2 - Confronto tra lo spettro infrarosso tra 9,5 e 15 μ di un polietilene lineare (I), di una frazione non estraibile con etere, ma estraibile con n-esano, di copolimero etilene-propilene, contenente il 55% in moli di etilene (II) e di una corrispondente frazione di polipropilene (III), preparati con catalizzatore $VCl_3 + Al(C_6H_{13})_3$.

Per le composizioni suddette è stato possibile, basandosi sui criteri già esposti nelle Note precedenti, stabilire che la copolimerizzazione effettuata con alimentazione e scarico continui della miscela di monomeri e in presenza di catalizzatori preparati da VCl_3 e $Al(C_6H_{13})_3$ fornisce prodotti praticamente esenti da omopolimeri. Infatti i prodotti ottenuti sono

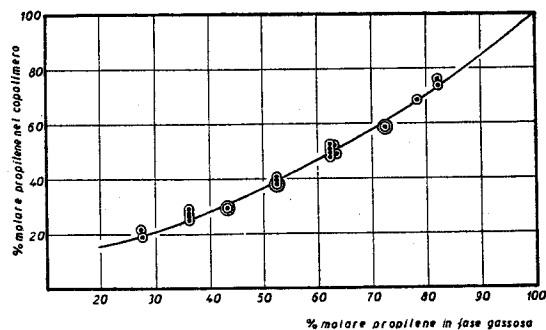


Fig. 3 - Composizione di copolimeri etilene-propilene al variare della composizione della miscela gassosa di alimentazione. Catalizzatore ottenuto da $VCl_3 + Al(C_6H_{13})_3$.

TABELLA 2

Riproducibilità nella composizione dei copolimeri etilene-propilene ottenuti in prove diverse operando nelle stesse condizioni — Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_3 - moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $VCl_3 = 2$ - Temperatura $75^\circ C$ - Pressione ambiente - Solvente n-eptano cm^3 400 - Portata gas alimentazione 150 Nl/h .

Gas alimentazione moli C_3H_6 moli C_2H_4	Concentrazione catalizzatore: moli $Al(C_6H_{13})_3$ per litro	Durata in minuti	Copolimero ottenuto			Estratto acetico %	Estratto etero		Estratto esanico		Estratto eptanico		Residuo	
			g	$[\eta]$	% molare C_2H_4 (*)		%	% molare C_2H_4 (*)	%	% molare C_2H_4 (*)	%	% molare C_2H_4 (*)	%	% molare C_2H_4 (*)
4,85	0,0126	10	5,2	3,83	25,0	1,1	38,5	22,6	55,6	25,9	4,8	42,0	0	—
4,85	0,0126	10	4,9	3,95	25,3	0,9	39,0	20,9	53,2	24,6	6,9	43,1	0	—
2,71	0,0095	10	3,6	4,23	41,4	0,5	39,5	27,5	53,7	49,6	6,3	75,0	0	—
2,71	0,0095	10	3,9	4,01	41,2	0,4	35,9	25,8	55,7	50,1	8,0	73,2	0	—
1,10	0,0072	10	2,6	5,65	61,5	0,4	49,2	39,5	29,2	68,0	18,7	77,5	2,5	87,1
1,10	0,0072	10	2,3	5,70	60,4	0,3	50,8	40,6	26,5	69,1	20,4	78,1	2,0	89,0

(*) Determinato per via radiochimica.

completamente o quasi totalmente estraibili con n-eptano bollente, a differenza dei due omopolimeri ottenuti nelle stesse condizioni (vedi tabella 1). Inoltre i copolimeri così ottenuti sono amorfi all'esame con i raggi X, a differenza dei due omopolimeri. Anche le frazioni isolabili mediante estrazione eterica risultano amorfe ed il massimo dell'intensità di diffrazione corrisponde ad un angolo diverso da quello dell'intensità di diffrazione presentata da una corrispondente frazione di polipropilene lineare atattico e da quello prevedibile per il polietilene amorfo.

Anche le frazioni successivamente estraibili con n-esano e n-eptano bollente sono amorfe all'esame con i raggi X, a differenza delle corrispondenti frazioni isolabili dagli omopolimeri del propilene che presentano una notevole cristallinità (vedi ad es. fig. 1). Gli spettri I.R. delle diverse frazioni di copolimero differiscono notevolmente da quelli delle corrispondenti frazioni ottenute dal polipropilene e dallo spettro I.R. del polietilene. In particolare negli spettri dei copolimeri sono nettamente rilevabili bande di assorbimento tra 13,4 e 13,8 μ attribuibili a sequenze di gruppi metilenici (vedi ad es. fig. 2).

Decorso della copolimerizzazione.

Dopo aver stabilito che nelle condizioni da noi adottate si poteva raggiungere, in prove effettuate in uguali condizioni, un'ottima riproducibilità di risultati (vedi tabella 2), abbiamo esaminato se la composizione dei copolimeri dipendeva da alcune variabili connesse con la preparazione del catalizzatore o con le condizioni di polimerizzazione.

E' stato verificato che la composizione dei copolimeri non dipende dalla concentrazione del catalizzatore, almeno nell'intervallo di concentrazioni comprese tra 5 e 10 millimoli di $Al(C_6H_{13})_3$ per litro (tabella 3). Inoltre la composizione dei copolimeri è indipendente dal tempo durante il quale il VCl_3 rimane in contatto con la soluzione di $Al(C_6H_{13})_3$ alla temperatura di $75^\circ C$ (vedi tabella 4) e dal rapporto tra le moli di alluminio trietile e quelle di VCl_3 impiegate nella preparazione del catalizzatore (vedi tabella 5).

Effettuando un elevato numero di prove con miscele etilene-propilene a diversa composizione, abbiamo potuto stabilire la dipendenza tra la composizione dei copolimeri e quella della miscela di monomeri di alimentazione.

TABELLA 3

Composizione di copolimeri etilene-propilene, preparati con concentrazioni diverse di catalizzatore Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_3 - moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $VCl_3 = 2$ - Temperatura $75^\circ C$ - Pressione ambiente - Solvente n-eptano: cm^3 400 - Portata gas alimentazione 150 Nl/h .

Gas alimentazione moli C_3H_6 moli C_2H_4	Concentrazione del catalizzatore: moli $Al(C_6H_{13})_3$ per litro	% molare di etilene nel copolimero determinato per via radiochimica
1,69	0,0048	51,0
1,69	0,0072	50,7
1,69	0,0096	50,8
1,10	0,0048	61,5
1,10	0,0072	61,5
1,10	0,0096	61,0
0,78	0,0048	70,7
0,78	0,0072	70,7
0,59	0,0048	72,3
0,59	0,0072	73,5

TABELLA 4

Indipendenza della composizione dei copolimeri dal tempo in cui la soluzione $Al(C_6H_{13})_3$ è rimasta in contatto con il VCl_3 - moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $VCl_3 = 2$ - Temperatura $75^\circ C$ - Pressione ambiente - Solvente n-eptano: cm^3 400 - Portata gas alimentazione 150 Nl/h .

Gas alimentazione moli C_3H_6 moli C_2H_4	Tempo in minuti	% molare di etilene nel copolimero determinato per via radiochimica
3,75	5	31,4
3,75	30	31,4
1,73	5	50,0
1,73	20	48,4
1,69	8	50,8
1,69	22	50,2
0,78	5	70,7
0,78	49	69,0

TABELLA 5

Composizione di copolimeri etilene-propilene, ottenuti con catalizzatore a diverso rapporto molare $Al(C_6H_{13})_3/VCl_3$
Temperatura 75 °C - Pressione ambiente - Solvente n-eptano cm^3 400 - Portata gas alimentazione 150 Nl/h .

Gas alimentazione moli C_3H_6 moli C_2H_4	Moli VCl_3 per litro	Moli $Al(C_6H_{13})_3$ moli VCl_3	% molare di etilene nel copo- limeri determi- nato per via radiochimica
3,75	0,0047	2	31,4
3,75	0,0047	6	31,9
0,59	0,0036	2	73,0
0,59	0,0036	5	71,8
0,38	0,0016	2	81,7
0,38	0,0016	4	79,3

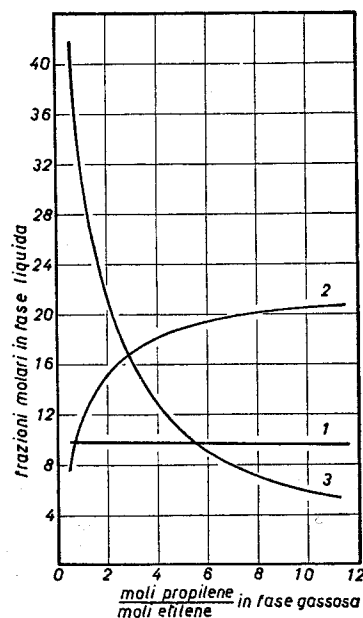


Fig. 4 - Frazioni molarie dei diversi componenti il sistema etilene-propilene-n-eptano, a 75 °C e 1 atm.

- 1) Frazione molare del n-eptano $\times 10$
- 2) Frazione molare del propilene $\times 10^3$
- 3) Frazione molare dell'etilene $\times 10^4$

Come risulta dalla tabella 6 e dalla fig. 3, la composizione dei copolimeri è sensibilmente influenzata da quella della miscela dei monomeri, in misura tale che mentre da miscele gassose contenenti l'82% di propilene in moli si ottengono copolimeri contenenti il 25% in moli di etilene, da miscele contenenti il 27% di propilene i copolimeri ottenuti hanno un contenuto molare di etilene dell'80%. Dai dati riportati nella tabella si può anche rilevare che la viscosità intrinseca aumenta con l'aumentare del contenuto di etilene.

Determinazione dei rapporti di reattività.

Basandosi sui risultati riportati nella tabella 6, abbiamo calcolato i rapporti di reattività dell'etilene e del propilene nella copolimerizzazione in pre-

TABELLA 6

Composizione di copolimeri etilene-propilene al variare della composizione della miscela di monomeri.
Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_3 - moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $VCl_3 = 2$ - Temperatura 75 °C - Pressione ambiente - Solvente n-eptano cm^3 400 - Portata gas alimentazione 150 Nl/h - Durata della prova: 10 minuti.

N° di riferimento	Miscela gas alimentazione				Concentrazione catalizzatore		Copolimero ottenuto			
	moli C_3H_6 moli C_2H_4	% molare C_3H_6	% molare C_2H_4	Attività specifica C_2H_4 c/m corretti	moli $Al(C_6H_{13})_3$ per litro	moli VCl_3 per litro	g	$[\eta]$	Attività specifica del copolimeri c/m corretti	% molare di etilene
1	4,85	82,57	17,00	1525	0,0126	0,0063	5,2	3,83	277	25,0
2	4,85	82,57	17,00	1525	0,0126	0,0063	4,9	3,95	281	25,3
3	3,75	78,63	20,96	974	0,0095	0,0047	3,5	3,71	228	31,4
4	2,71	72,60	26,80	1253	0,0095	0,0047	3,6	4,23	401	41,4
5	2,71	72,60	26,80	1253	0,0095	0,0047	3,9	4,01	399	41,2
6	1,78	63,40	35,70	837	0,0048	0,0024	2,1	4,21	342	50,9
7	1,73	63,45	36,45	837	0,0072	0,0036	3,0	4,51	322	48,4
8	1,69	62,15	36,75	941	0,0048	0,0024	1,9	4,15	385	51,0
9	1,69	62,15	36,75	941	0,0072	0,0036	2,5	4,86	383	50,7
10	1,69	62,15	36,75	941	0,0096	0,0048	3,2	4,91	384	50,8
11	1,69	62,15	36,75	941	0,0072	0,0036	2,2	4,23	378	50,2
12	1,10	52,19	47,41	895	0,0048	0,0024	1,8	5,95	462	61,5
13	1,10	52,19	47,41	895	0,0072	0,0036	2,6	5,65	462	61,5
14	1,10	52,19	47,41	895	0,0072	0,0036	2,3	5,70	451	60,4
15	1,10	52,19	47,41	895	0,0096	0,0048	3,0	5,20	457	61,0
16	0,779	43,62	55,97	971	0,0048	0,0024	2,9	5,81	599	70,7
17	0,779	43,62	55,97	971	0,0072	0,0036	3,3	6,10	599	70,7
18	0,590	36,00	63,00	812	0,0048	0,0024	3,2	6,21	516	72,3
19	0,590	36,00	63,00	812	0,0072	0,0036	4,1	5,95	527	73,5
20	0,590	36,00	63,00	812	0,0072	0,0036	4,2	6,23	523	73,0
21	0,590	36,00	63,00	812	0,0072	0,0036	3,9	6,14	507	71,8
22	0,381	27,50	72,10	904	0,0032	0,0016	1,5	6,65	677	81,7
23	0,381	27,50	72,10	904	0,0032	0,0016	1,8	6,71	650	79,3

TABELLA 7

Composizione molare di copolimeri etilene-propilene al variare delle frazioni molari dei monomeri in fase disciolta. Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_3 - moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $VCl_3 = 2$ - Temperatura $75^\circ C$ - Pressione ambiente - Solvente n-eptano cm^3 400 - Portata gas alimentazione 150 Nl/h .

N° di riferimento	Miscela gas alimentazione moli C_3H_6 moli C_2H_4	$N_{C_2H_4}$	$N_{C_3H_6}$	$M_{C_3H_6}$	$m_{C_2H_4}$	F	f
1	4,85	0,00108	0,01875	0,9455	0,250	17,3480	3,0000
2	4,85	0,00108	0,01875	0,9455	0,253	17,3480	2,9530
3	3,75	0,00133	0,01785	0,9307	0,314	13,4300	2,1850
4	2,71	0,00170	0,01646	0,9064	0,414	9,6838	1,4150
5	2,71	0,00170	0,01646	0,9064	0,412	9,6838	1,4270
6	1,78	0,00230	0,01459	0,8638	0,509	6,3421	0,9646
7	1,73	0,00235	0,01445	0,8601	0,484	6,1480	1,0661
8	1,69	0,00238	0,01431	0,8573	0,510	6,0077	0,9608
9	1,69	0,00238	0,01431	0,8573	0,507	6,0077	0,9724
10	1,69	0,00238	0,01431	0,8573	0,508	6,0077	0,9685
11	1,69	0,00238	0,01431	0,8573	0,502	6,0077	0,9920
12	1,10	0,00303	0,01190	0,7971	0,615	3,9285	0,6260
13	1,10	0,00303	0,01190	0,7971	0,615	3,9285	0,6260
14	1,10	0,00303	0,01190	0,7971	0,604	3,9285	0,6556
15	1,10	0,00303	0,01190	0,7971	0,610	3,9285	0,6393
16	0,779	0,00355	0,00980	0,7341	0,707	2,7608	0,4144
17	0,779	0,00355	0,00980	0,7341	0,707	2,7608	0,4144
18	0,590	0,00395	0,00835	0,6789	0,723	2,1143	0,3831
19	0,590	0,00395	0,00835	0,6789	0,735	2,1143	0,3605
20	0,590	0,00395	0,00835	0,6789	0,730	2,1143	0,3699
21	0,590	0,00395	0,00835	0,6789	0,718	2,1143	0,3928
22	0,381	0,00456	0,00623	0,5775	0,817	1,3669	0,2240
23	0,381	0,00456	0,00623	0,5775	0,793	1,3669	0,2610

$N_{C_2H_4}$ = Frazione molare dell'etilene in fase disciolta; $N_{C_3H_6}$ = Frazione molare del propilene in fase disciolta.

$$M_{C_3H_6} = \frac{N_{C_3H_6}}{N_{C_2H_4} + N_{C_3H_6}}; \quad m_{C_2H_4} = \frac{N_{C_2H_4}}{N_{C_2H_4} + N_{C_3H_6}}$$

$m_{C_2H_4}$ = Frazione molare dell'etilene nel copolimero; $m_{C_3H_6}$ = Frazione molare del propilene nel copolimero.

$$F = \frac{M_{C_3H_6}}{M_{C_2H_4}}; \quad f = \frac{m_{C_3H_6}}{m_{C_2H_4}}$$

senza di catalizzatori a base di VCl_3 e $Al(C_6H_{13})_3$. A questo scopo abbiamo calcolato prima di tutto le concentrazioni dei due monomeri in fase liquida, valendoci dei dati forniti da SHERWOOD (4) per il sistema etilene-propilene-n-eptano (vedi fig. 4).

Nella tabella 7 e nella fig. 5 sono riportate le composizioni molari dei copolimeri in funzione del rapporto $M_{C_3H_6}$ tra le moli di propilene disciolte e le moli totali di monomeri presenti in fase liquida. Applicando l'equazione di copolimerizzazione di LEWIS e MAYO (5), che nel nostro caso può essere scritta nel modo seguente:

$$\frac{m_{C_3H_6}}{m_{C_2H_4}} = \frac{M_{C_3H_6}}{M_{C_2H_4}} \frac{M_{C_3H_6} r_{C_3H_6} + M_{C_2H_4}}{M_{C_2H_4} r_{C_2H_4} + M_{C_3H_6}}$$

ai valori della tabella 7 è possibile determinare i rapporti di reattività $r_{C_2H_4}$ e $r_{C_3H_6}$.

La risoluzione per via grafica dell'equazione di copolimerizzazione è stata effettuata sia secondo il metodo di LEWIS e MAYO (5) sia secondo il metodo proposto da FINEMAN e ROSS (6).

Come risulta dalla fig. 6, con il metodo di LEWIS e MAYO si calcolano approssimativamente i seguenti valori dei rapporti di reattività:

$$r_{C_3H_6} = 0,15 \quad r_{C_2H_4} = 5,5.$$

Con il metodo di FINEMAN e ROSS, ed individuando la retta più probabile mediante i minimi quadrati, si calcola, in base al diagramma della fig. 7:

$$r_{C_2H_4} = 5,28 \pm 0,24$$

$$r_{C_3H_6} = 0,134 \pm 0,007$$

ed in base al diagramma della fig. 8:

$$r_{C_2H_4} = 5,93 \pm 0,16$$

$$r_{C_3H_6} = 0,156 \pm 0,038.$$

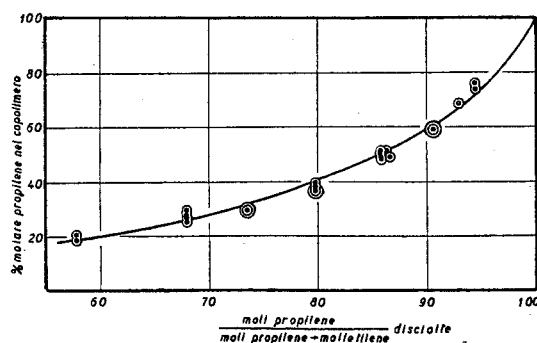


Fig. 5 - Composizione dei copolimeri etilene-propilene al variare del rapporto tra le moli di propilene presenti in soluzione e le moli totali disciolte dei due monomeri. Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_3 .

TABELLA 8

Confronto fra le composizioni molari di copolimeri etilene-propilene, preparati a 75°C e quelle calcolate in base ai rapporti di reattività determinati a 25°C per catalizzatori ottenuti da $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_4 .
Pressione ambiente - Solvente n-eptano cm^3 400 - Portata gas alimentazione 150 Nl/h .

Miscela gassosa di alimentazione			Fase liquida			% molare C_2H_4 nel copolimero	
% molare C_3H_6	% molare C_2H_4	$\frac{\text{moli } C_3H_6}{\text{moli } C_2H_4}$	$N_{C_3H_6}$	$N_{C_2H_4}$	$M_{C_3H_6}$	Trovato in prove eseguite a 75°C	Calcolato in base a $r_{C_2H_4}$ e $r_{C_3H_6}$ determinati a 25°C
52,19	47,41	1,10	0,01190	0,00303	0,7971	65,0	67,5
52,19	47,41	1,10	0,01190	0,00303	0,7971	68,2	
64,70	34,00	1,90	0,01490	0,00220	0,8710	57,6	56,2
64,70	34,00	1,90	0,01490	0,00220	0,8710	60,0	
64,70	34,00	1,90	0,01490	0,00220	0,8710	60,8	41,2
78,63	20,96	3,75	0,01785	0,00133	0,9307	41,8	
78,63	20,96	3,75	0,01785	0,00133	0,9307	41,0	30,6
78,63	20,96	3,75	0,01785	0,00133	0,9307	42,4	
86,30	13,50	6,32	0,01947	0,00086	0,9575	29,6	30,6
86,30	13,50	6,32	0,01947	0,00086	0,9575	31,2	

Dalla media dei risultati sopra riportati risulta che i rapporti di reattività nella copolimerizzazione etilene-propilene in presenza di catalizzatori ottenuti da VCl_3 e $Al(C_6H_{13})_3$ alla temperatura di 75°C sono rispettivamente:

$$r_{C_2H_4} = 5,61 \pm 0,20$$

$$r_{C_3H_6} = 0,145 \pm 0,007.$$

Confronto tra i rapporti di reattività nella copolimerizzazione con catalizzatori preparati da VCl_3 , VCl_4 e $VOCl_3$.

In nostre precedenti Note (2) erano indicati i valori di $r_{C_2H_4}$ e $r_{C_3H_6}$ nelle copolimerizzazioni effettuate alla temperatura di 25°C, con catalizzatori preparati rispettivamente da VCl_4 e da $VOCl_3$.

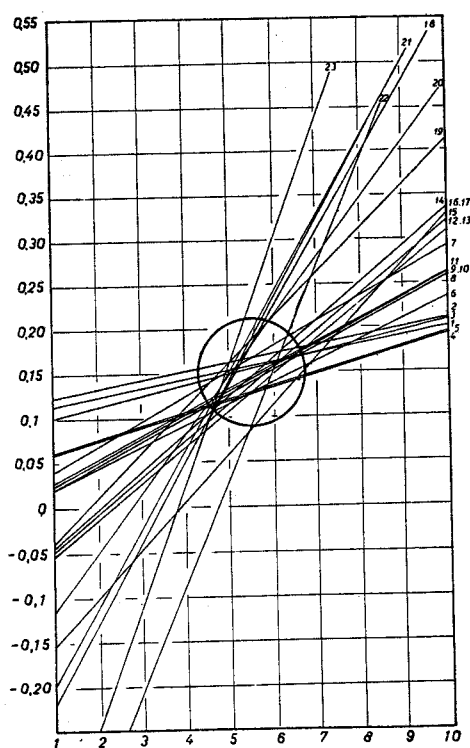


Fig. 6 - Risoluzione grafica, secondo Lewis e Mayo, dell'equazione della copolimerizzazione etilene-propilene. Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_3 .

I rapporti di reattività per catalizzatori preparati da VCl_3 sono stati ricavati, come risulta da quanto sopra esposto, in base a copolimerizzazioni effettuate a 75°C. E' stato necessario operare a questa temperatura, perchè i catalizzatori preparati da alogenuri solidi, cristallini, insolubili in idrocarburi presentano, a temperatura di 25°C, una molto limitata attività.

Per poter effettuare un confronto tra i valori di $r_{C_2H_4}$ e $r_{C_3H_6}$ determinati per catalizzatori a base di VCl_3 a 75°C, con quelli determinati a 25°C con catalizzatori preparati da VCl_4 e $VOCl_3$, è stato prima necessario stabilire se ed in quale misura la temperatura di polimerizzazione influenza i valori dei rapporti di

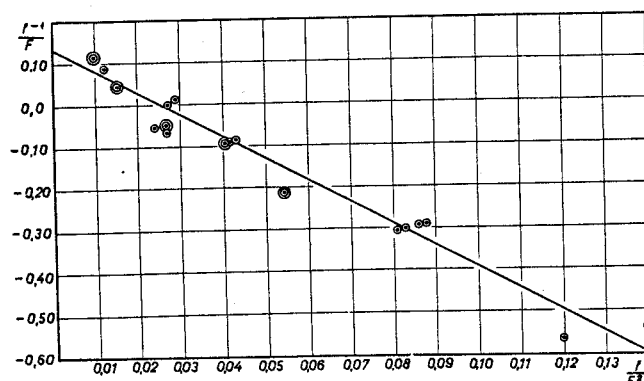


Fig. 7 - Risoluzione grafica secondo Fineman e Ross dell'equazione della copolimerizzazione etilene-propilene. Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_3 .

reattività. A questo scopo abbiamo effettuato alcune prove di copolimerizzazione alla temperatura di 75°C, con catalizzatori preparati da VCl_4 e $Al(C_6H_{13})_3$ e abbiamo poi confrontato la composizione dei copolimeri ottenuti con quella prevedibile in base ai rapporti di reattività determinati a 25°C (vedi tabella 8).

Come risulta dalla tabella 8 vi è un soddisfacente accordo tra le composizioni calcolate in base ai rapporti di reattività determinati a 25°C e le composizioni trovate nel copolimero prodotto a 75°C. Ciò permette di concludere che, almeno nell'intervallo di temperature sopra indicato, non si ha, in accordo con quanto si verifica generalmente (7), una notevole variazione dei rapporti di reattività.

Nella tabella 9 vengono confrontati i rapporti di reattività determinati con catalizzatori preparati da $Al(C_2H_5)_3$ e $VOCl_3$, VCl_4 e VCl_2 .

Come risulta dalla tabella 9, per tutti questi catalizzatori il rapporto di reattività dell'etilene è sempre molto maggiore di quello del propilene. Con il diminuire della valenza dell'alogenuro impiegato nella preparazione del catalizzatore, diminuisce la differenza tra i rapporti di reattività dei due monomeri.

PARTE SPERIMENTALE

1) Prodotti e reattivi impiegati.

L'etilene radioattivo, il propilene, il n-eptano e l'alluminio triesile sono stati preparati e purificati secondo quanto descritto nella Nota I (1).

Il tricloruro di vanadio è stato gentilmente fornito dall'Istituto G. Donegani di Novara. Esso è stato lavato a lungo con n-eptano sotto agitazione in atmosfera di azoto, rinnovando più volte il n-eptano, fino ad assenza di cloro.

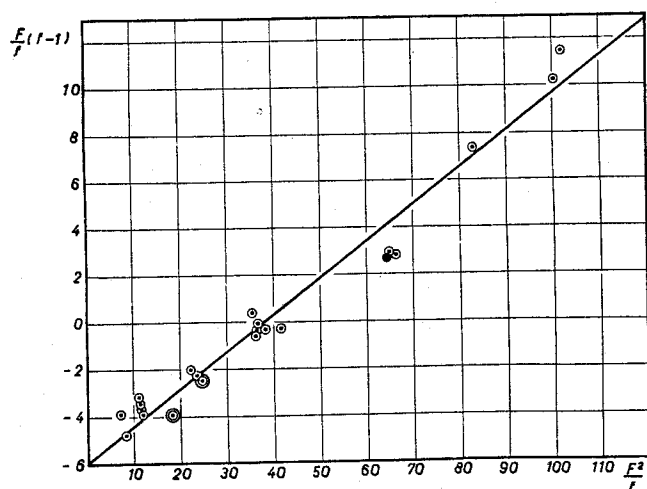


Fig. 8 - Risoluzione grafica secondo FINEMAN e Ross dell'equazione della copolimerizzazione etilene-propilene. Catalizzatore ottenuto da $Al(C_2H_5)_3$ e VCl_3 .

Quindi il tricloruro di vanadio, sospeso in n-eptano, veniva macinato in mulino a palle, per circa 70 ore. La sospensione così ottenuta lasciava depositare molto lentamente l'alogenuro. Si è constatato che la composizione del copolimero è indipendente dalla durata della macinazione del tricloruro di vanadio.

2) Apparecchiatura impiegata e modo di effettuare le prove.

L'apparecchiatura impiegata è quella già descritta nella Nota I (1).

Come esempio riportiamo ora la descrizione dettagliata di una prova di copolimerizzazione.

Nell'autoclave serbatoio, chiuso e deaerato, si prepara la miscela dei due monomeri, introducendo quantità pesate di etilene radioattivo e propilene. Si mantiene l'autoclave in agitazione e si scalda a temperatura di 150-160 °C, temperatura superiore alla temperatura critica della miscela dei due monomeri. Si prelevano quindi campioni di gas che vengono sottoposti ad analisi. I tenori di etilene e propilene, calcolati in base alle quantità di gas introdotte nel serbatoio, e quelli dedotti dalle analisi gas-volumetriche per assorbimento e dalla analisi mediante spettrografia di massa, sono ben concordanti (Tabella 10).

Si è assunta come composizione della miscela di mono-

TABELLA 9

Rapporti di reattività dell'etilene e del propilene determinati con catalizzatori preparati da $Al(C_2H_5)_3$ e alogenuri di vanadio.

Catalizzatore	$r_{C_2H_4}$	$r_{C_3H_6}$
$Al(C_2H_5)_3 + VOCl_3$	17,95	0,065
$Al(C_2H_5)_3 + VCl_4$	7,08	0,088
$Al(C_2H_5)_3 + VCl_2$	5,61	0,145

meri di alimentazione quella trovata mediante la spettrografia di massa.

Nell'apparecchio di reazione, termostattizzato a 75 °C, previamente deaerato, si introducono, in atmosfera di azoto, 370 cm³ di n-eptano e si comincia poi a far circolare la miscela gassosa dei due monomeri ad una velocità di 120 Nl/h. Nel frattempo in un palloncino da 50 cm³ termostattizzato a 75 °C, mantenuto in atmosfera di azoto e munito di agitatore magnetico, si introducono, sotto agitazione, millimoli 1,91 di tricloruro di vanadio e millimoli 3,82 di alluminio triesile in 30 cm³ di n-eptano. Dopo 10 minuti si introduce per sifonamento in atmosfera di azoto, il catalizzatore così preparato nell'apparecchio di reazione e si continua a far circolare la miscela dei due gas con una velocità spaziale di 150 Nl/h. Dopo 10 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta introducendo 10 cm³ di metanolo.

Il copolimero viene depurato ed isolato come descritto nella Nota I (1). Si ottengono g 3,9 di copolimero contenente il 41,2% in moli di etilene ed avente una viscosità intrinseca di 4,01 in tetralina a 135 °C.

3) Metodi di analisi ed esami chimico-fisici.

I frazionamenti dei copolimeri per estrazione con solventi bollenti e gli esami mediante i raggi X e mediante spettrografia I.R., sono stati eseguiti come descritto nella Nota I (1).

La composizione dei copolimeri è stata determinata con ottima approssimazione valendoci del metodo radiochimico da noi già descritto (1).

Conclusioni.

Oltre che con catalizzatori preparati da alluminio triacilico e da alogenuri di vanadio liquidi, solubili in idrocarburi, è possibile produrre copolimeri etilene-propilene, anche impiegando, nella preparazione del catalizzatore, il tricloruro di vanadio, solido, cristallino, insolubile in eptano.

Operando in opportune condizioni, i prodotti di copolimerizzazione sono costituiti da copolimeri lineari amorfi, esenti da omopolimeri.

TABELLA 10

	Calcolato	Trovato	
		Spettrografia di massa	Assorbimento
% C_2H_4 vol	27	26,8	26,9
% C_3H_6 vol	73	72,6	72,3
% $C_2H_4 + C_3H_6$ vol	—	0,6	n.d.

La composizione dei copolimeri non dipende, a parità di altri fattori, dalla concentrazione del catalizzatore, dal tempo per cui la soluzione di alluminio triesile è rimasta in contatto con il tricloruro di vanadio e dal rapporto tra le moli dei due reattivi impiegate nella preparazione del catalizzatore.

In base ad un notevole numero di prove è stata determinata la dipendenza della composizione dei copolimeri da quella della miscela di monomeri.

Sono stati infine determinati i rapporti di reattività in questa copolimerizzazione, i cui valori medi, riferiti alle concentrazioni dei due monomeri in soluzione eptanica, sono:

$$r_{C_2H_4} = 5,61 \pm 0,20$$

$$r_{C_3H_6} = 0,145 \pm 0,007$$

Confrontando i rapporti di reattività dell'etilene e del propilene nelle copolimerizzazioni con catalizzatori preparati da alluminio triesile e alogenuri di vanadio, si può rilevare che la differenza tra la reattivi-

tà dell'etilene e quella del propilene diminuisce con il diminuire della valenza dell'alogenuro di vanadio impiegato nella preparazione del catalizzatore.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, luglio 1958.

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

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO, *Chimica e Industria* 39, 733 (1957).
- (2) G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO, *Chimica e Industria* 39, 743 (1957); *ibid.* 39, 825 (1957).
- (3) G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, *Dom. Brev. it.* 4319 del 29 luglio 1957.
- (4) T. SHERWOOD, R. L. PIGFORD: « Absorption and Extraction », McGraw-Hill Inc., N.Y., 1952, pag. 179.
- (5) F. R. MAYO, F. M. LEWIS, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1594 (1944).
- (6) M. FINEMAN, S. D. ROSS, *J. Polymer Science* 5, 269 (1950).
- (7) T. ALFREY, J. J. BOHRER, H. MARK: « Copolymerization », Interscience Publishers, New York, 1952, pag. 106.

Copolymérisation de l'éthylène avec les α -oléfinés aliphatiques

Note IV - Copolymérisation éthylène-propylène
en présence de catalyseurs obtenus à partir du trichlorure de vanadium

En employant des catalyseurs obtenus à partir du trichlorure de vanadium et des aluminium-tri-alkyls. en de convenables conditions expérimentales, il est possible d'obtenir des copolymères éthylène-propylène à poids moléculaire élevé et libres de homéopolymères.

Dans cet ouvrage les AA. ont décrit les propriétés des copolymères ainsi obtenus et l'influence de plusieurs paramètres ayant rapport avec la préparation du catalyseur, sur la composition du produit de réaction.

Ils ont étudié en outre la variation qui a lieu dans la composition des copolymères par variation de la composition du mélange de monomères, et ils ont déterminé les rapports de réactivité de l'éthylène et du propylène.

G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI

Chimica Industria 40, 717 (1958)

Copolymerization of Ethylene with Aliphatic α -Olefins

IV - Ethylene-Propylene Copolymerization Induced
by Vanadium Trichloride Derived Catalysts

Under suitable experimental conditions it is possible to produce homopolymer free ethylene-propylene copolymers of high molecular weight, using catalysts obtained from vanadium trichloride and aluminium alkyls.

This paper describes the characteristics of overmentioned copolymers and the influence on the copolymers composition of different parameters connected with the preparation of the catalysts.

The variation that takes place in the composition of copolymers by varying the composition of the mixture of monomers is also examined; reactivity ratios of ethylene and propylene are determined.

G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI

Chimica Industria 40, 717 (1958)

Copolymerisation von Äthylen mit aliphatischen α -Olefinen

IV - Copolymerisation Äthylen-Propylen mit Katalysatoren
aus Vanadiumtrichlorid

Unter geeigneten experimentellen Bedingungen ist es möglich, homopolymere freie Äthylen-Propylen-Copolymerisate mit hohem Molekulargewicht herzustellen, wobei aus Vanadiumtrichlorid und Aluminium-triäkylen dargestellte Katalysatoren verwandt werden.

In der vorliegenden Mitteilung werden die Eigenschaften der auf diese Weise gewonnenen Copolymeren und der Einfluss der verschiedenen mit der Herstellung des Katalysators verbundenen Parameter auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte beschrieben.

Ausserdem wird die Variation, die man in der Zusammensetzung der Copolymeren bei Variation der Zusammensetzung des Monomerenmischs findet, untersucht und es werden die Reaktivitätsverhältnisse des Äthylens und des Propylens bestimmt.

G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI