

305
G. NATTA, A. VALVASSORI, G. MAZZANTI, G. SARTORI

Copolimerizzazione dell'etilene con le alfa-olefine alifatiche

Nota V - Copolimerizzazione etilene-propilene
con catalizzatori preparati da alogenuri di titanio

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO XL - NOVEMBRE 1958 - Pag. 896

Soc. An. EDITRICE DI CHIMICA
MILANO - VIA S. PAOLO, 10

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

Copolimerizzazione dell'etilene con le α -olefine alifatiche

Nota V - Copolimerizzazione etilene-propilene con catalizzatori preparati da alogenuri di titanio

Viene descritta la copolimerizzazione dell'etilene con il propilene in presenza di catalizzatori preparati rispettivamente da alluminio trialchili e differenti cloruri di titanio.

Per ciascun alogenuro di titanio viene esaminata l'influenza di diversi fattori sulla composizione dei copolimeri e sono indicate le condizioni in cui il prodotto di reazione, operando in presenza di alluminio triesile, risulta costituito da copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare, esenti da omopolimeri o da copolimeri cristallini.

In base ai risultati di serie di prove effettuate con miscele di monomeri di diversa composizione, vengono determinati i valori che assumono i rapporti di reattività dei due monomeri nella copolimerizzazione in presenza di catalizzatori preparati rispettivamente da $TiCl_4$, da $TiCl_3$ (modificazione α) e da $TiCl_2$ cristallino.

Nelle note precedenti (¹⁻³) è stata descritta la copolimerizzazione etilene-propilene in presenza di catalizzatori preparati da alluminio triesile e diversi alogenuri di vanadio. In particolare è stato rilevato che i rapporti di reattività dei due monomeri variano notevolmente con il variare del tipo di alogenuro di vanadio impiegato nella preparazione del catalizzatore.

Abbiamo osservato che un fenomeno del tutto analogo, e forse ancora più accentuato, si verifica nel caso dei catalizzatori contenenti metalli di transizione diversi dal vanadio.

Riferiamo in questa nota sulla copolimerizzazione etilene-propilene in presenza di catalizzatori preparati rispettivamente da $TiCl_4$, $TiCl_3$ e $TiCl_2$ e alluminio triesile.

Operando in determinate condizioni ed effettuando le prove di copolimerizzazione con circolazione continua della miscela dei monomeri ad elevatissime velocità spaziali è possibile preparare anche con questi catalizzatori, almeno in certi intervalli di composizione, copolimeri etilene-propilene lineari, amorfi, esenti da omopolimeri e da copolimeri cristallini. Ciò è stato possibile, in un ampio intervallo di composizione, soltanto usando alluminio alchili il cui radicale alchilico è sufficientemente lungo, quale è il n-esile.

I rapporti di reattività risultano nel caso dei composti di titanio molto più influenzati dalle condizioni

di preparazione del catalizzatore. Pertanto, in alcuni casi (ad es. con catalizzatori preparati da $TiCl_4$ e da alluminio trietile) in cui il catalizzatore solido risulta di composizione eterogenea e contiene centri attivi che polimerizzano solo l'etilene ed altri che possono polimerizzare entrambi i monomeri con rapporti di reattività irregolari molto diversi tra loro, risulta impossibile ottenere dei copolimeri di composizione sufficientemente omogenea, che siano ad es. completamente amorfi all'esame con i raggi X.

Anche nella preparazione di copolimeri non molto ricchi di etilene, contenenti ad es. il 60% in moli di etilene, si può rilevare che, pur operando in modo continuo con elevate velocità spaziali, se si impiegano catalizzatori preparati da $TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$, si ottengono, a differenza di quanto si verifica con catalizzatori preparati da $Al(C_6H_{13})_3$, copolimeri che mostrano una certa cristallinità all'esame con i raggi X e contengono sensibili quantità di prodotti non estraibili con n-eptano bollente (vedi tabella 1).

La differenza di proprietà e di costituzione dei prodotti ottenuti con i due suddetti catalizzatori cresce poi rapidamente con il crescere del contenuto di etilene.

In ogni caso, si deve osservare che l'intervallo di composizioni delle miscele di monomeri, che possono

TABELLA 1

Confronto tra prove di copolimerizzazione etilene-propilene, con catalizzatori preparati rispettivamente da $TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$ e da $TiCl_4$ e $Al(C_6H_{13})_3$

Moli AlR_3 /moli $TiCl_4$ = 3 - Temperatura 25°C - Pressione ambiente - Solvente n-eptano 400 cm³ - Portata gas alimentazione 150 Nl/h - Miscela gas alimentazione: moli C_3H_6 /moli C_2H_4 = 4,74

Catalizzatore	Prodotto ottenuto		Estratto etereo	Estratto esanico	Estratto eptanico	Residuo
	% molare etilene	% cristallinità				
$Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$	61,3	10	63,2	18,2	11,6	7,0
$Al(C_6H_{13})_3 + TiCl_4$	60,0	0	79,0	16,5	4,5	0

TABELLA 2

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 $TiCl_4$ - Moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $TiCl_4 = 3$ - Temperatura 25 °C - Pressione ambiente - Solvente n-eptano 400 cm³ - Portata gas alimentazione 150 Nl/h.

Prodotto sottoposto ad estrazione	Estratto acetone %	Estratto etereo				Estratto esanico				Estratto eptanico				Residuo all'eptano		
		%	[η]	% molare C_3H_4 (*)	% cristallinità	%	[η]	% molare C_3H_4 (*)	% cristallinità	%	[η]	% molare C_3H_4 (*)	% cristallinità	%	[η]	% cristallinità
Polietilene	0	0	—	—	—	0	—	—	—	2,5	—	100	n.d.	97,5	6,5	> 70
Polipropilene	3,75	40,7	0,70	—	0	14,0	0,85	—	31	11,7	1,43	—	50	29,8	2,5	70
Copolimero etilene-propilene (etilene 24% moli)	0,80	73,9	1,10	21,7	0	17,8	2,80	29,5	0	7,5	3,50	40,0	0	0	—	—
Copolimero etilene-propilene (etilene 49% moli)	0,60	67,9	1,22	36,8	0	20,4	3,18	63,3	0	11,1	3,67	85,8	< 5	0	—	—
Copolimero etilene-propilene (etilene 64% moli)	0,30	44,6	1,65	49,5	0	34,5	3,25	67,4	0	20,6	4,20	89,5	< 5	0	—	—

(*) Determinato per via radiochimica.

essere impiegate per preparare copolimeri omogenei, amorfi con catalizzatori ottenuti da $TiCl_4$ e $Al(C_6H_{13})_3$, è risultato molto più ristretto di quello impiegabile nelle copolimerizzazioni con catalizzatori preparati da $Al(C_6H_{13})_3$ e $VOCl_3$, o rispettivamente VCl_4 . I criteri usati per stabilire se i prodotti della copo-

TABELLA 3

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 $TiCl_3$ - Moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $TiCl_3 = 2$ - Temperatura 75 °C - Pressione ambiente - Solvente n-eptano 400 cm³ - Portata gas alimentazione 150 Nl/h.

Prodotto sottoposto ad estrazione	Estratto acetone %	Estratto etereo				Estratto esanico				Estratto eptanico				Residuo all'eptano		
		%	[η]	% molare C_3H_4 (*)	% cristallinità	%	[η]	% molare C_3H_4 (*)	% cristallinità	%	[η]	% molare C_3H_4 (*)	% cristallinità	%	[η]	% cristallinità
Polietilene	0	0	—	—	—	0	—	—	—	1,1	—	100	—	98,9	6,5	> 70
Polipropilene	1,4	36,3	0,65	—	0	11,4	0,91	—	30	8,4	1,5	—	48	42,5	3,86	70
Copolimero etilene-propilene (etilene 32,5% moli)	1	41,3	2,10	26,5	0	42,8	4,50	32,6	0	14,9	6,90	45,4	0	0	—	—
Copolimero etilene-propilene (etilene 44,6% moli)	0,6	49,9	2,43	36,4	0	44,2	4,83	44,6	0	5,3	7,12	84,3	< 5	0	—	—
Copolimero etilene-propilene (etilene 57,8% moli)	0,3	48,6	2,95	43,9	0	34,1	5,61	59,6	0	17,0	7,55	88,0	< 5	0	—	—

(*) Determinato per via radiochimica.

TABELLA 4

Riproducibilità nella composizione dei copolimeri etilene-propilene ottenuti in prove diverse operando nelle stesse condizioni

Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e $TiCl_4$ - Moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $TiCl_4 = 3$ - Temperatura 25 °C Pressione ambiente - Solvente n-eptano 400 cm³ - Portata gas alimentazione 150 Nl/h.

Gas alimentazione: moli C_3H_6 moli C_2H_4	Conc. catalizzatore: moli $Al(C_6H_{13})_3$ per litro	Durata in minuti	Copolimero ottenuto			Estratto acetone %	Estratto etero		Estratto esanico		Estratto eptanico	
			g	$[\eta]$	% molare C_2H_4 (*)		%	% molare C_3H_6 (*)	%	% molare C_2H_4 (*)	%	% molare C_2H_4 (*)
20,98	0,0270	10	1,5	2,3	24,7	0,8	73,9	21,7	17,8	29,5	7,5	40,0
20,98	0,0270	10	1,6	2,0	24,0	0,8	72,9	20,4	15,2	28,0	11,1	39,6
8,46	0,0270	10	3,0	2,9	49,0	0,6	67,9	36,8	20,4	63,3	11,1	85,8
8,46	0,0270	10	3,2	3,1	47,8	0,5	69,2	35,0	22,3	62,6	8,0	84,1
4,18	0,0090	10	1,5	3,40	64,5	0,3	44,6	49,5	34,5	67,4	20,6	89,5
4,18	0,0090	10	1,8	3,22	64,0	0,2	43,5	47,9	38,4	68,4	17,9	89,5

(*) Determinato per via radiochimica.

limerizzazione in presenza di catalizzatori preparati da cloruri di titanio siano effettivamente costituiti da copolimeri esenti da omopolimeri, sono gli stessi che abbiamo già esposti nelle note precedenti (1-3).

Nelle condizioni riportate è stato possibile ottenere copolimeri contenenti non più del 75% in moli di etilene, amorfi, completamente o quasi completamente estraibili con n-eptano bollente, a differenza degli omopolimeri ottenuti nelle stesse condizioni (vedi tabelle 2 e 3).

Tali copolimeri risultano amorfi all'esame con i raggi X e lo spettro di diffrazione presentato dalle diverse frazioni è del tutto analogo a quelli presentati dalle frazioni dei copolimeri descritti nelle note già citate.

Anche l'esame mediante la spettrografia I. R. conferma che i prodotti qui descritti come amorfi presentano negli spettri di assorbimento le bande caratteristiche già rilevate negli spettri dei copolimeri preparati con alogenuri di vanadio.

Descriviamo ora separatamente, in modo più dettagliato, i risultati ottenuti con i diversi catalizzatori.

TABELLA 5

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

Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e $TiCl_4$ - Moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $TiCl_4 = 3$ - Temperatura 25 °C - Pressione ambiente - Solvente n-eptano 400 cm³ - Portata gas alimentazione 150 Nl/h.

Gas alimentazione: moli C_3H_6 moli C_2H_4	Conc. del catalizz.: moli $Al(C_6H_{13})_3$ per litro	% molare di C_2H_4 nel copolimero determinato per via radiochimica
20,98	0,0270	24,7
20,98	0,0135	24,0
8,46	0,0135	49,0
8,46	0,0270	49,0
3,71	0,0045	67,4
3,71	0,0030	67,4

D) Copolimerizzazione con catalizzatori preparati da $TiCl_4$ e $Al(n-C_6H_{13})_3$.

a) DECORSO DELLA COPOLIMERIZZAZIONE.

Effettuando prove di copolimerizzazione a 25 °C, in presenza di n-eptano come solvente, ed assicurando una buona dispersione della miscela di monomeri circolante con elevata velocità spaziale, è stato possibile realizzare una soddisfacente riproducibilità nelle rese e nella composizione dei prodotti ottenuti (vedi tabella 4).

E' risultato che la composizione dei copolimeri non varia, a parità di altre condizioni, con la concentrazione del catalizzatore (tabella 5), con il tempo intercorrente tra la preparazione del catalizzatore ed il suo impiego (tabella 6), e con il variare del rapporto tra le moli di alluminio trisilice e le moli di tetracloruro di titanio impiegate, almeno per rapporti compresi tra 1 e 4 (tabella 7).

Per rapporti superiori a 4 si può rilevare che i copolimeri ottenuti sono via via molto più ricchi di etilene. Ciò può essere messo in relazione con la limitatissima attività, nella omopolimerizzazione del

TABELLA 6

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

Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e $TiCl_4$ - Moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $TiCl_4 = 3$ - Temperatura 25 °C - Pressione ambiente - Solvente n-eptano 400 cm³ - Portata gas alimentazione 150 Nl/h.

Gas alimentazione: moli C_3H_6 moli C_2H_4	Tempo di invecchiamento del catalizzatore in minuti	% molare di C_2H_4 nel copolimero de- terminato per via radiochimica
20,98	15	24,7
20,98	30	49,0
8,46	10	24,0
8,46	30	47,8
4,18	9	64,5
4,18	20	64,0

TABELLA 7

Composizione di copolimeri etilene-propilene ottenuti con catalizzatore a diverso rapporto molare $Al(C_6H_{13})_3/TiCl_4$. Moli $TiCl_4 = 0,0018$ - Temperatura $25^\circ C$ - Pressione ambiente - Solvente n-eptano 400 cm^3 - Portata gas alimentazione 150 NI/h .

Gas alimentazione: moli C_3H_6 moli C_2H_4	moli $Al(C_6H_{13})_3$ moli $TiCl_4$	% molare di C_2H_4 nei copolimeri determinato per via radiochimica	$[\eta]$
15,31	1	30,9	2,10
15,31	3	32,5	2,50
6,32	2	53,0	2,40
6,32	3	52,1	3,00
4,18	1	64,2	2,10
4,18	2	64,0	2,22
4,18	3	64,5	3,40
4,18	4	63,1	4,15
4,18	5	69,0	4,50
4,18	8	75,5	5,83

propilene, presentata dai catalizzatori preparati da alluminio trialchili e $TiCl_4$, con rapporti molari tra i due reattivi superiori a 4 (4). Ciò conferma inoltre la difficoltà di ottenere copolimeri omogenei, amorfi, esenti da omopolimeri dell'etilene, con i più tipici catalizzatori impiegati inizialmente nella polimerizzazione a bassa pressione dell'etilene, preparati con alti rapporti $AlR_3/TiCl_4$. Tale difficoltà risulta ancora superiore nel caso che, invece di alluminio trietile, si usi alluminio trietile, tanto che in queste ultime condizioni in pratica non si ottengono copolimeri amorfi, esenti da parti cristalline.

Effettuando prove con miscele di monomeri aventi diversa composizione è stato possibile stabilire la dipendenza tra quest'ultima e la composizione dei copolimeri.

Come risulta dalla tabella 8 e dalla fig. 1 la compo-

sizione dei copolimeri differisce da quella della miscela di monomeri circolante in modo ancora superiore a quanto si era osservato per i catalizzatori ottenuti da $VOCl_3$ e da VCl_4 .

b) DETERMINAZIONE DEI RAPPORTI DI REATTIVITÀ.

Basandoci sui risultati delle prove riportate in tabella 8, abbiamo determinato i rapporti di reattività

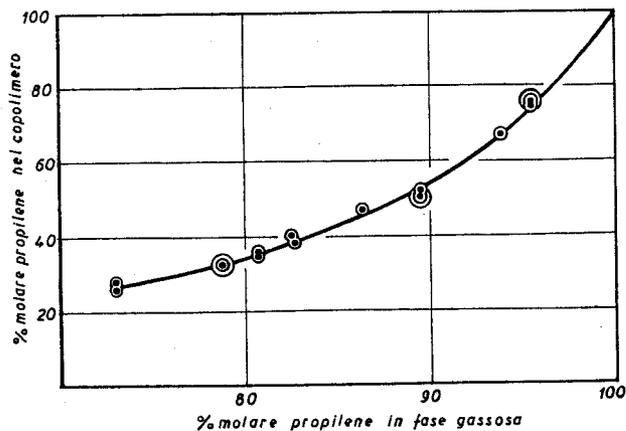


Fig. 1 - Composizione dei copolimeri etilene-propilene, preparati con catalizzatori a base di $Al(C_6H_{13})_3$ e $TiCl_4$, al variare della composizione della miscela gassosa di alimentazione.

dei due monomeri. Questi sono stati riferiti alle frazioni molari dei reattivi $N_{C_3H_6}$ ed $N_{C_2H_4}$ in fase disciolta, determinate valendosi dei dati forniti da SHERWOOD per il sistema ternario etilene-propilene-n-eptano (5).

Nella tabella 9 e nella fig. 2 viene correlata rispettivamente la frazione molare di etilene e di propilene nel copolimero, $m_{C_2H_4}$ e $m_{C_3H_6}$, con il rapporto $M_{C_3H_6}$ tra le moli di propilene presenti in fase liquida e le moli totali disciolte dei due monomeri, ammettendo di essere nelle condizioni di equilibrio tra fase gassosa e fase liquida. Tale ammissione è valida perchè anche in questo caso sono verificate le condizioni già esposte nella nota I (1).

TABELLA 8

Composizione di copolimeri etilene-propilene al variare della composizione della miscela di monomeri. Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e $TiCl_4$ - Moli $Al(C_6H_{13})_3$ / moli $TiCl_4 = 3$ - Temperatura $25^\circ C$ - Pressione ambiente - Solvente n-eptano 400 cm^3 - Portata gas alimentazione 150 NI/h .

N° di riferimento	Miscela gas alimentazione				Concentraz. catalizzatore: moli $Al(C_6H_{13})_3$ per litro	Durata in minuti	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			g	$[\eta]$	Attività specifica del copolimero c/m corretti	% molare C_2H_4
1	20,98	95,07	4,53	1525	0,0270	10	1,5	2,30	273	24,7
2	20,98	95,07	4,53	1525	0,0270	10	1,6	2,00	265	24,0
3	20,98	95,07	4,53	1525	0,0135	15	1,1	2,40	265	24,0
4	15,31	93,40	6,10	1241	0,0135	10	1,5	2,50	302	32,5
5	8,46	88,80	10,50	949	0,0270	10	3,0	2,90	370	49,0
6	8,46	88,80	10,50	949	0,0135	10	2,2	3,35	370	49,0
7	8,46	88,80	10,50	949	0,0270	10	3,2	3,10	360	47,8
8	6,32	85,98	13,62	1060	0,0135	10	2,5	3,00	445	52,1
9	4,77	82,50	17,30	1151	0,0090	10	1,8	3,33	597	61,8
10	4,74	82,33	17,37	920	0,0090	20	3,5	3,21	460	60,0
11	4,18	80,30	19,19	1095	0,0090	10	1,5	3,40	600	64,5
12	4,18	80,30	19,19	1095	0,0090	10	1,8	3,22	593	64,0
13	3,71	78,47	21,13	856	0,0045	10	1,8	3,72	496	67,4
14	3,71	78,47	21,13	856	0,0030	15	2,5	3,65	496	67,4
15	2,71	73,83	26,87	920	0,0090	10	3,5	4,50	579	71,8
16	2,71	73,83	26,87	920	0,0090	10	3,1	4,91	592	73,8

TABELLA 9

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 $TiCl_4$ - Moli $Al(C_6H_{13})_3$ / moli $TiCl_4$ = 3 Temperatura 25 °C - Pressione ambiente -
 Solvente n-eptano 400 cm³ - Portata gas alimentazione 150 NI/h.

No di riferimento	Miscela gas alimentazione:	$N_{C_2H_4}$	$N_{C_3H_6}$	$M_{C_3H_6}$	$m_{C_2H_4}$	F	f
	$\frac{\text{moli } C_3H_6}{\text{moli } C_2H_4}$						
1	20,98	0,00102	0,09306	0,9892	0,247	91,593	3,049
2	20,98	0,00102	0,09306	0,9892	0,240	91,593	3,167
3	20,98	0,00102	0,09306	0,9892	0,240	91,593	3,167
4	15,31	0,00137	0,09185	0,9853	0,325	67,027	2,077
5	8,46	0,00237	0,08957	0,9735	0,490	36,736	1,041
6	8,46	0,00237	0,08957	0,9735	0,490	36,736	1,041
7	8,46	0,00237	0,08957	0,9735	0,478	36,736	1,092
8	6,32	0,00315	0,08410	0,9639	0,521	26,701	0,9194
9	4,77	0,00388	0,08080	0,9542	0,618	20,834	0,6181
10	4,74	0,00390	0,08070	0,9539	0,600	20,692	0,6667
11	4,18	0,00431	0,07870	0,9481	0,645	18,268	0,5504
12	4,18	0,00431	0,07870	0,9481	0,640	18,268	0,5625
13	3,71	0,00475	0,07680	0,9418	0,674	16,182	0,4837
14	3,71	0,00475	0,07680	0,9418	0,674	16,182	0,4837
15	2,71	0,00600	0,07100	0,9221	0,718	11,837	0,3928
16	2,71	0,00600	0,07100	0,9221	0,738	11,837	0,3550

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

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

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

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

Applicando a questi dati l'equazione di copolimerizzazione:

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

si sono determinati i rapporti di reattività $r_{C_3H_6}$ ed $r_{C_2H_4}$.

Impiegando il metodo di risoluzione grafica proposto da LEWIS e MAYO (6), si calcolano in modo approssimativo, come risulta dalla fig. 3, i seguenti valori:

$$r_{C_2H_4} = 33,4 \quad r_{C_3H_6} = 0,033$$

Ricorrendo invece ai metodi di risoluzione dell'equazione di copolimerizzazione proposti da FINEMAN e

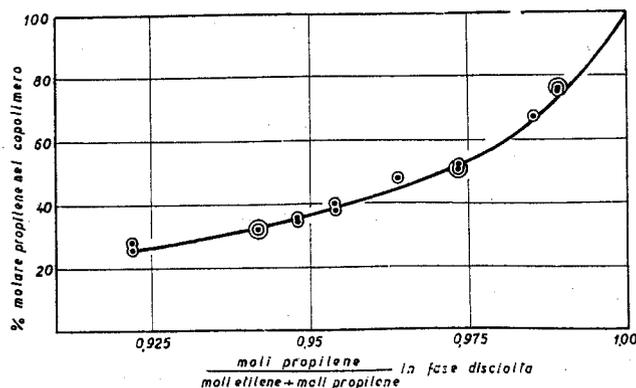


Fig. 2 - Composizione dei copolimeri etilene-propilene, preparati con catalizzatori a base di $Al(C_6H_{13})_3$ e $TiCl_4$, al variare del rapporto tra le moli di propilene presenti in soluzione e le moli totali disciolte dei due monomeri.

Ross (7), si calcolano, in base alla fig. 4, i valori:

$$r_{C_2H_4} = 31,96 \pm 1,45$$

$$r_{C_3H_6} = 0,030 \pm 0,001$$

ed in base alla fig. 5:

$$r_{C_2H_4} = 34,76 \pm 1,17$$

$$r_{C_3H_6} = 0,034 \pm 0,001$$

Dalla media di questi risultati si ha:

$$r_{C_2H_4} = 33,36 \pm 1,32 \quad r_{C_3H_6} = 0,032 \pm 0,001$$

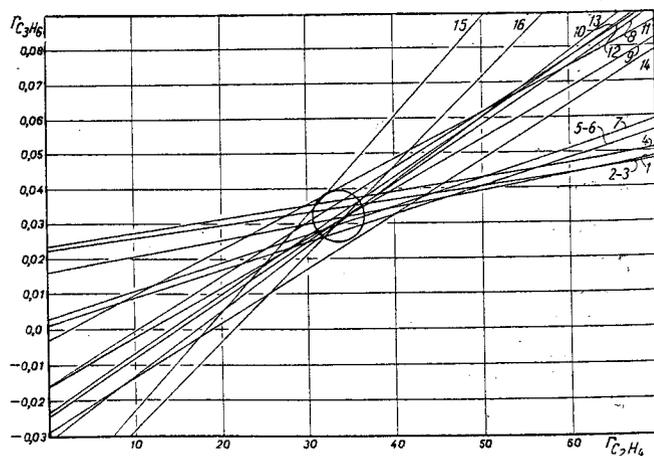


Fig. 3 - Risoluzione grafica dell'equazione di copolimerizzazione etilene-propilene, secondo il metodo di LEWIS e MAYO. Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e $TiCl_4$.

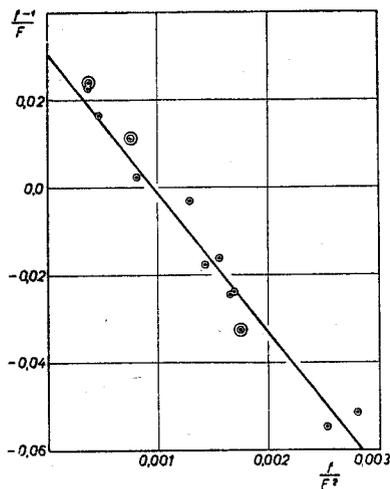


Fig. 4 - Risoluzione grafica dell'equazione di copolimerizzazione etilene-propilene, secondo il metodo di FINEMAN e ROSS. Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e $TiCl_4$.

La differenza tra la reattività dell'etilene e quella del propilene nella copolimerizzazione in presenza di catalizzatori preparati da alluminio trialchili e $TiCl_4$ è quindi elevatissima e ciò è in accordo con la note-

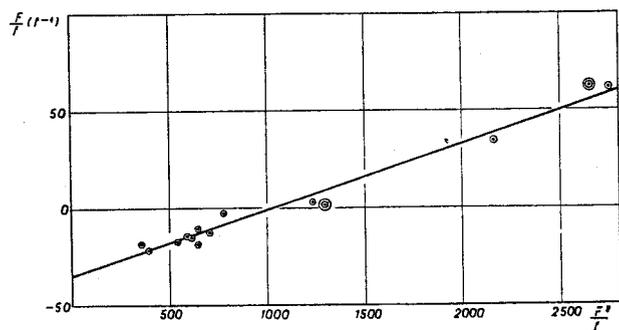


Fig. 5 - Risoluzione grafica dell'equazione di copolimerizzazione etilene-propilene, secondo il metodo di FINEMAN e ROSS. Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e $TiCl_4$.

go di alluminio trialchili aventi catene alchiliche abbastanza lunghe, con almeno quattro atomi di carbonio.

Le prove di copolimerizzazione con catalizzatori preparati da $TiCl_3$ e $Al(C_6H_{13})_3$ sono state condotte a $75^\circ C$, poichè questi catalizzatori presentano in generale, a temperatura ambiente, una attività molto limitata.

In queste condizioni, dopo aver verificato che era possibile realizzare una soddisfacente riproducibilità delle prove (vedi tabella 10), abbiamo verificato che la

TABELLA 10

Riproducibilità nella composizione dei copolimeri etilene-propilene ottenuti in prove diverse operando nelle stesse condizioni

Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e $TiCl_3$ - Moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $TiCl_3 = 2$ - Temperatura $75^\circ C$ - Pressione ambiente - Solvente n-eptano 400 cm^3 - Portata gas alimentazione 150 NI/h .

Gas alimentazione: moli C_3H_6 moli C_2H_4	Conc. catalizzatore: moli $Al(C_6H_{13})_3$ per litro	Durata in minuti	Copolimero ottenuto			Estratto acetonicico %	Estratto etero		Estratto esanico		Estratto eptanico	
			g	$[\eta]$	% molare C_2H_4 (*)		%	% molare C_2H_4 (*)	%	% molare C_2H_4 (*)	%	% molare C_2H_4 (*)
6,50	0,0127	10	2,8	3,50	32,5	1	41,3	26,5	42,8	32,6	14,9	45,4
6,50	0,0127	10	3,0	3,65	31,6	0,9	41,1	25,9	39,3	33,5	18,7	43,1
3,90	0,0057	10	2,8	4,34	44,6	0,6	49,9	36,4	44,2	44,6	5,3	84,3
3,90	0,0057	10	2,5	4,61	44,0	0,7	47,6	35,9	43,4	43,6	8,3	86,1
2,42	0,0032	10	2,5	4,90	57,8	0,3	48,6	43,9	34,1	59,6	17,0	88,0
2,42	0,0032	10	2,7	5,10	58,5	0,2	47,6	42,6	36,9	58,9	15,3	89,1

(*) Determinato per via radiochimica.

vole difficoltà che si riscontra per preparare per questa via copolimeri omogenei, esenti da omopolimeri dell'etilene.

II) Copolimerizzazione con catalizzatori preparati da $TiCl_3$ e $Al(n-C_6H_{13})_3$.

a) DECORSO DELLA COPOLIMERIZZAZIONE.

Come è stato indicato nella nota precedente (3), è possibile preparare copolimeri omogenei, esenti da omopolimeri, anche impiegando catalizzatori preparati da alogenuri di metalli di transizione, solidi, cristallini, insolubili in idrocarburi.

Condizione necessaria è che tutti i centri attivi presenti siano attivi per la polimerizzazione dei due monomeri e non presentino valori molto diversi, gli uni dagli altri, per quanto riguarda i rapporti di reattività.

La formazione di copolimeri omogenei in un più ampio intervallo di composizioni è favorita dall'impie-

TABELLA 11

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

Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e $TiCl_3$ - Moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $TiCl_3 = 2$ - Temperatura $75^\circ C$ - Pressione ambiente - Solvente n-eptano cm^3 400 - Portata gas alimentazione 150 NI/h .

Gas alimentazione: moli C_3H_6 moli C_2H_4	Conc. del catalizz.: moli $Al(C_6H_{13})_3$ per litro	% molare di C_2H_4 nel copolimero determinato per via radiochimica
6,50	0,0127	32,5
6,50	0,0191	31,6
2,42	0,0021	58,5
2,42	0,0032	58,5
1,90	0,0050	64,5
1,90	0,0075	67,5
1,54	0,0037	70,3
1,54	0,0057	71,3

TABELLA 12

Indipendenza della composizione dei copolimeri dal tempo in cui la soluzione di $Al(C_6H_{13})_3$ è rimasta in contatto con il $TiCl_3$

Moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $TiCl_3 = 2$ - Temperatura $75^\circ C$ - Pressione ambiente - Solvente n-eptano 400 cm^3 - Portata gas alimentazione 150 Nl/h .

Gas alimentazione: moli C_3H_6 moli C_2H_4	Tempo in minuti	% molare di C_2H_4 nel copolimero determinato per via radiochimica
3,90	6	44,6
3,90	15	46,0
3,90	30	44,0
2,42	8	58,5
2,42	15	57,8
2,42	30	56,2

composizione dei copolimeri è indipendente dalla concentrazione del catalizzatore, almeno sino a concentrazioni per le quali risultano trascurabili i fattori connessi con la velocità di diffusione dei reattivi dalla fase gassosa a quella disciolta (vedi tabella 11).

E' stato inoltre verificato che la composizione dei copolimeri non varia al variare del tempo durante il quale il $TiCl_3$ è stato mantenuto in contatto con la soluzione di alluminio triesile a $75^\circ C$ (vedi tabella 12), ed è indipendente dal rapporto tra le moli dei due reattivi impiegate nella preparazione del catalizzatore (tabella 13).

La composizione dei copolimeri varia invece notevolmente con il variare della composizione della miscela di monomeri circolante (vedi tabella 14 e fig. 6).

b) DETERMINAZIONE DEI RAPPORTI DI REATTIVITÀ

Riferendoci alle frazioni molari dei due monomeri

TABELLA 13

Composizione di copolimeri etilene-propilene, ottenuti con catalizzatore a diverso rapporto molare $Al(C_6H_{13})_3/TiCl_3$ Temperatura $75^\circ C$ - Pressione ambiente - Solvente n-eptano 400 cm^3 - Portata gas alimentazione 150 Nl/h .

Gas alimentaz.: moli C_3H_6 moli C_2H_4	moli $TiCl_3$ per litro	moli $Al(C_6H_{13})_3$ moli $TiCl_3$	% molare di C_2H_4 nel co- polimero de- terminato per via radiochi- mica	$[\eta]$
6,50	0,0063	2	31,6	3,65
6,50	0,0063	6	29,8	4,10
4,94	0,0037	2	40,0	3,90
4,94	0,0037	5	39,8	4,35
2,86	0,0042	2	54,6	4,83
2,86	0,0042	3	57,0	5,15

in fase disciolta, $N_{C_2H_4}$ ed $N_{C_3H_6}$, determinate in modo analogo a quanto descritto nella nota precedente, abbiamo calcolato i rapporti di reattività.

Nella tabella 15 e nella fig. 7 è riportata la composizione dei copolimeri in funzione del rapporto $M_{C_3H_6}$ tra le moli di propilene presenti in soluzione e le moli totali disciolte dei due monomeri.

Seguendo il metodo di LEWIS e MAYO si sono determinati, in base alla fig. 8, i seguenti valori dei rapporti di reattività:

$$r_{C_2H_4} = 15,70 \quad r_{C_3H_6} = 0,11$$

Applicando il metodo di FINEMAN e ROSS, i rapporti di reattività calcolati dalla fig. 9 sono:

$$r_{C_2H_4} = 15,78 \pm 0,52 \quad r_{C_3H_6} = 0,111 \pm 0,003$$

e dalla fig. 10,

$$r_{C_2H_4} = 15,67 \pm 0,35 \quad r_{C_3H_6} = 0,109 \pm 0,003$$

TABELLA 14

Composizione di copolimeri etilene-propilene al variare della composizione della miscela di monomeri
Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e $TiCl_3$ - Moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $TiCl_3 = 2$ - Temperatura $75^\circ C$ - Pressione ambiente
Solvente n-eptano 400 cm^3 - Portata gas alimentazione 150 Nl/h - Durata della prova 10 minuti.

No di riferimento	Miscela gas alimentazione				Concentraz. catalizzatore: moli $Al(C_6H_{13})_3$ per litro	g	$[\eta]$	Attività specifiche del copolim. c/m corretti	% molare C_2H_4
	moli C_3H_6 moli C_2H_4	% molare C_3H_6	% molare C_2H_4	attività specifiche C_2H_4 c/m corretti					
1	6,50	85,8	13,2	1517	0,0127	2,8	3,50	369	32,5
2	6,50	85,8	13,2	1517	0,0127	3,0	3,65	357	31,6
3	6,50	85,8	13,2	1517	0,0191	3,7	n.d.	357	31,6
4	4,94	83,0	16,8	1261	0,0075	2,2	3,90	388	40,0
5	3,90	79,3	20,3	1261	0,0057	2,8	4,34	440	44,6
6	3,90	79,3	20,3	1261	0,0057	2,5	4,61	433	44,0
7	3,90	79,3	20,3	1261	0,0057	2,9	n.d.	457	46,0
8	2,86	73,8	25,8	957	0,0084	3,5	4,83	426	54,6
9	2,42	70,5	29,1	957	0,0032	2,7	5,10	464	58,5
10	2,42	70,5	29,1	957	0,0032	2,5	4,90	457	57,8
11	2,42	70,5	29,1	957	0,0032	2,5	n.d.	441	56,2
12	2,42	70,5	29,1	957	0,0021	1,8	5,25	464	58,5
13	1,90	66,0	33,0	1021	0,0050	2,5	5,63	559	64,5
14	1,90	66,0	33,0	1021	0,0075	3,1	n.d.	593	67,5
15	1,72	63,7	35,4	1021	0,0050	2,9	6,00	640	71,6
16	1,72	63,7	35,4	1021	0,0050	2,8	n.d.	604	68,5
17	1,54	60,5	39,1	873	0,0037	1,5	6,50	534	70,3
18	1,54	60,5	39,1	873	0,0057	2,4	n.d.	544	71,3
19	1,19	54,1	45,6	873	0,0095	4,9	6,75	592	76,0

Risultano come valori medi:

$$r_{C_2H_4} = 15,72 \pm 0,44 \quad r_{C_3H_6} = 0,110 \pm 0,003$$

III) Copolimerizzazione con catalizzatori preparati da $TiCl_2$ e $Al(n-C_6H_{13})_3$.

Allo scopo di verificare se, e in quale misura, i rapporti di reattività variavano impiegando catalizzatori preparati da $TiCl_2$ anzichè da $TiCl_3$, abbiamo effettuato

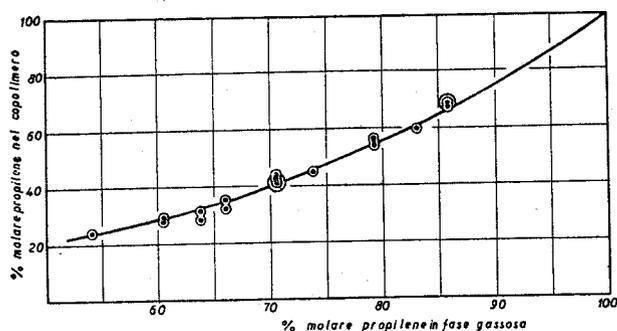


Fig. 6 - Composizione dei copolimeri etilene-propilene, preparati con catalizzatori a base di $Al(C_6H_{13})_3$ e $TiCl_3$, al variare della composizione della miscela gassosa di alimentazione.

alcune prove di copolimerizzazione a 75°C con catalizzatori preparati da $TiCl_2$ e $Al(C_6H_{13})_3$.

Come risulta dalla tabella 16 le composizioni dei copolimeri così preparati sono praticamente uguali a quelle calcolate adottando i rapporti di reattività determinati per catalizzatori preparati da $TiCl_3$ e $Al(C_6H_{13})_3$.

Si può quindi concludere che anche per la copoli-

merizzazione in presenza di catalizzatori preparati da $TiCl_2$ i rapporti di reattività sono:

$$r_{C_2H_4} = 15,72 \quad r_{C_3H_6} = 0,110$$

IV) Considerazioni sui valori trovati per i rapporti di reattività.

Come abbiamo dimostrato nella nota precedente (3) i rapporti di reattività nella copolimerizzazione etilene-propilene non variano con la temperatura di polime-

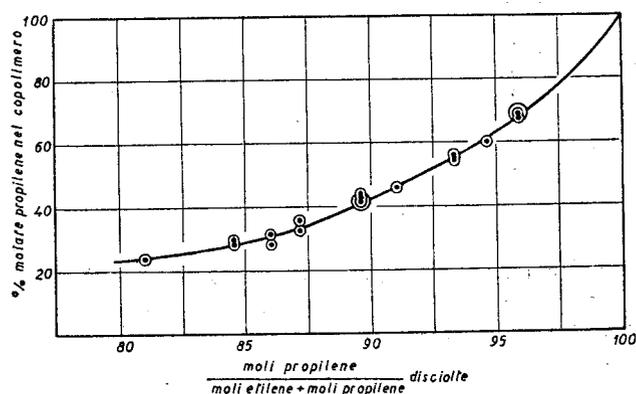


Fig. 7 - Composizione dei copolimeri etilene-propilene, preparati con catalizzatori a base di $Al(C_6H_{13})_3$ e $TiCl_3$ al variare del rapporto tra le moli di propilene presenti in soluzione e le moli totali disciolte dei due monomeri.

rizzazione, almeno nell'intervallo compreso tra 25 e 75°C.

Possiamo pertanto confrontare tra loro i rapporti di reattività sopra riportati, per catalizzatori preparati da $TiCl_4$, $TiCl_3$ e $TiCl_2$ (tabella 17).

Come era già stato da noi verificato per gli alogo-

TABELLA 15

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 $TiCl_3$ - Moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $TiCl_3 = 2$ - Temperatura 75°C - Pressione ambiente
Solvente n-eptano 400 cm³ - Portata gas alimentazione 150 Nl/h.

N. di riferimento	Miscela gas alimentaz.:	$N_{C_2H_4}$	$N_{C_3H_6}$	$M_{C_3H_6}$	$m_{C_2H_4}$	F	f
	$\frac{\text{moli } C_3H_6}{\text{moli } C_2H_4}$						
1	6,50	0,00084	0,01955	0,9586	0,325	23,1550	2,0770
2	6,50	0,00084	0,01955	0,9586	0,316	23,1550	2,1650
3	6,50	0,00084	0,01955	0,9586	0,316	23,1550	2,1650
4	4,94	0,00106	0,01880	0,9466	0,400	17,7270	1,5000
5	3,90	0,00128	0,01800	0,9336	0,446	14,0600	1,2420
6	3,90	0,00128	0,01800	0,9336	0,440	14,0600	1,2730
7	3,90	0,00128	0,01800	0,9336	0,460	14,0600	1,1740
8	2,86	0,00163	0,01670	0,9111	0,546	10,2490	0,8315
9	2,42	0,00185	0,01600	0,8963	0,585	8,6432	0,7094
10	2,42	0,00185	0,01600	0,8963	0,578	8,6432	0,7301
11	2,42	0,00185	0,01600	0,8963	0,562	8,6432	0,7794
12	2,42	0,00185	0,01600	0,8963	0,585	8,6432	0,7094
13	1,90	0,00220	0,01490	0,8714	0,645	6,7760	0,5504
14	1,90	0,00220	0,01490	0,8714	0,675	6,7760	0,4815
15	1,72	0,00235	0,01440	0,8597	0,716	6,1276	0,3966
16	1,72	0,00235	0,01440	0,8597	0,685	6,1276	0,4599
17	1,54	0,00253	0,01383	0,8454	0,703	5,4683	0,4225
18	1,54	0,00253	0,01383	0,8454	0,713	5,4683	0,4025
19	1,19	0,00290	0,01238	0,8102	0,760	4,2687	0,3153

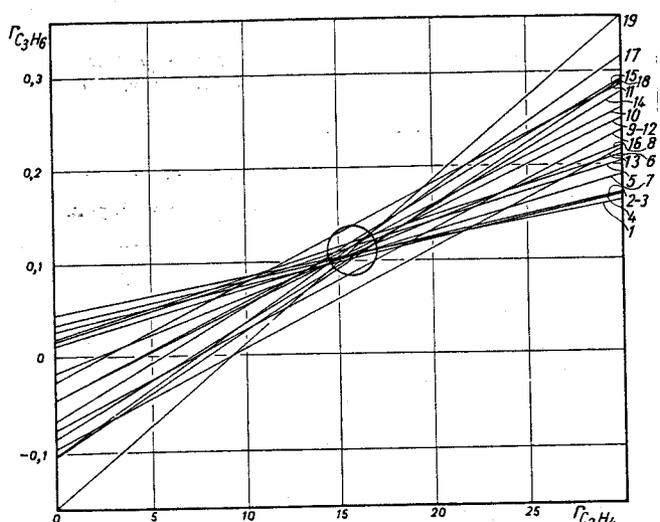


Fig. 8 - Risoluzione grafica dell'equazione di copolimerizzazione etilene-propilene, secondo il metodo di Lewis e Mayo. Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e $TiCl_3$.

nuri di vanadio, la massima differenza tra i valori sperimentali dei rapporti di reattività si riscontra per i catalizzatori preparati da alogenuri liquidi aventi più alta valenza.

Il fatto che i rapporti non variano nel passare da $TiCl_3$ a $TiCl_2$, malgrado la minore attività dei catalizzatori preparati con $TiCl_2$, può essere spiegato o ammettendo che i centri attivi che si formano rispettivamente sulla superficie di questi due alogenuri cristallini sono dello stesso tipo, ma sono presenti in numero diverso, oppure che i centri attivi presenti nel $TiCl_2$ presentano reattività per entrambi i monomeri ridotta per uno stesso coefficiente rispetto a quella che si osserva con il $TiCl_3$.

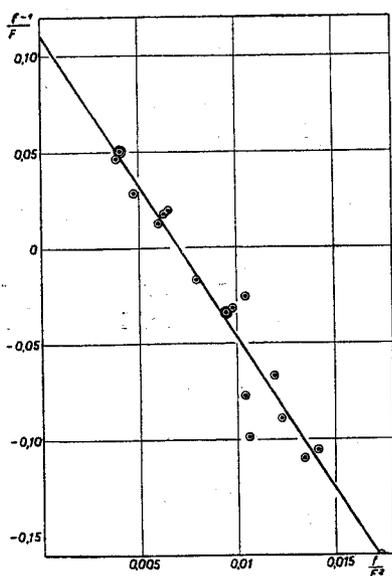


Fig. 9 - Risoluzione grafica dell'equazione di copolimerizzazione etilene-propilene secondo il metodo di Fineman e Ross. Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e $TiCl_3$.

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 tetracloruro di titanio era un prodotto Carlo Erba R.P., ridistillato di fresco. Il tricloruro e il bichloruro di titanio sono stati gentilmente forniti dall'Istituto Donegani di Novara. Il $TiCl_3$ era stato preparato per riduzione con idrogeno del $TiCl_4$ e il $TiCl_2$ per dismutazione del $TiCl_3$. Sia il $TiCl_3$ che il $TiCl_2$ venivano depurati dal $TiCl_4$, eventualmente presente, per lavaggi successivi, in atmosfera di azoto, con n-eptano anidro.

2) Apparecchiatura impiegata e modo di effettuare le prove.

L'apparecchiatura impiegata è quella già descritta nella nota I (1). Come esempio riportiamo la descrizione dettagliata di due prove di copolimerizzazione, una con catalizzatore ottenuto da $TiCl_4$ e $Al(C_6H_{13})_3$ e l'altra con catalizzatore a base di $TiCl_3$ e $Al(C_6H_{13})_3$.

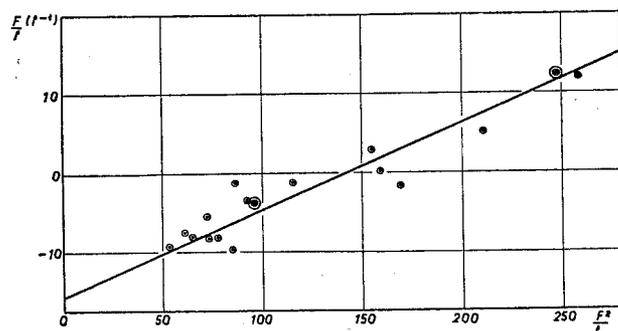


Fig. 10 - Risoluzione grafica dell'equazione di copolimerizzazione etilene-propilene secondo il metodo di Fineman e Ross. Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e $TiCl_3$.

a) PROVA DI COPOLIMERIZZAZIONE CON CATALIZZATORE OTTENUTO DA $Al(C_6H_{13})_3$ E $TiCl_4$.

Nell'autoclave-serbatoio, chiusa e deareata si introducono 276 g di propilene e 21 g 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 sottoposti ad analisi. I tenori di etilene e propilene calcolati in base alle quantità di monomeri introdotte nel serbatoio e quelle dedotte dalle analisi gasvolumetriche per assorbimento e dall'analisi mediante spettrografia di massa sono ben concordanti (tabella 18).

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

Nell'apparecchio di reazione termostattizzato a 25 °C, previamente deareato, si introducono in atmosfera di azoto 380 cm³ di n-eptano e si fa poi circolare la miscela gassosa dei due monomeri con una portata di 120 Nl/h.

Contemporaneamente in un palloncino da 50 cm³, termostattato a 25 °C, mantenuto in atmosfera di azoto e munito di agitatore magnetico, si introduce una soluzione di 5,4 millimoli di alluminio triesile in 6,5 cm³ di n-eptano e quindi gocciola a gocciola sotto agitazione una soluzione di 1,8 millimoli di $TiCl_4$ in 13,5 cm³ di n-eptano.

Dopo 10 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

TABELLA 16

Confronto tra le composizioni molari trovate in copolimeri etilene-propilene preparati a 75°C con catalizzatori ottenuti da $Al(C_6H_{13})_3$ e $TiCl_2$ e quelle calcolate in base ai rapporti di reattività determinati a 75°C per catalizzatori ottenuti da $Al(C_6H_{13})_3$ e $TiCl_3$

Pressione ambiente - Solvente n-eptano 400 cm³ - Portata gas alimentazione 150 NI/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	Calcolato
66,0	33,0	1,90	0,0149	0,0022	0,871	67,0	
66,0	33,0	1,90	0,0149	0,0022	0,871	67,5	65,5
66,0	33,0	1,90	0,0149	0,0022	0,871	67,5	
76,4	23,2	3,29	0,0173	0,0015	0,920	49,0	
76,4	23,2	3,29	0,0173	0,0015	0,920	49,0	50,0
76,4	23,2	3,29	0,0173	0,0015	0,920	49,6	
83,0	16,8	4,94	0,0188	0,00106	0,947	41,5	
83,0	16,8	4,94	0,0188	0,00106	0,947	40,5	39,0

NI/h. 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.

Il copolimero viene depurato ed isolato come descritto nella nota I (1).

Si ottengono 3 g di copolimero contenente il 49% in moli di etilene ed avente una viscosità intrinseca di 2,9 in tetralina a 135°C.

TABELLA 17

Rapporti di reattività dell'etilene e del propilene determinati con catalizzatori preparati da $Al(C_6H_{13})_3$ e cloruri di titanio

Catalizzatore	$r_{C_2H_4}$	$r_{C_3H_6}$
$Al(C_6H_{13})_3 + TiCl_4$	33,36	0,032
$Al(C_6H_{13})_3 + TiCl_3$	15,72	0,119
$Al(C_6H_{13})_3 + TiCl_2$	15,72	0,110

b) PROVA DI COPOLIMERIZZAZIONE CON CATALIZZATORE OTTENUTO DA $Al(C_6H_{13})_3$ e $TiCl_3$.

Nell'autoclave serbatoio chiusa e deareata, si introducono 305 g di propilene e 52 g di etilene radioattivo. Si scalda l'autoclave, mantenendola in agitazione, alla temperatura di 150-160°C, temperatura alla quale i due monomeri sono completamente in fase gassosa.

L'analisi eseguita mediante la spettrografia di massa dà i seguenti valori delle percentuali molari di etilene e propilene presenti nella miscela gassosa:

% C_2H_4 = 20,3; % C_3H_6 = 79,3; % ($C_2H_6 + C_3H_8$) = 0,4.

TABELLA 18

	Calcolato	Trovato	
		Spettrografia di massa	Assorbimento
% C_2H_4 vol	10,30	10,50	10,30
% C_3H_6 vol	89,70	88,80	88,90
% $C_2H_6 + C_3H_8$ vol	—	0,70	n.d.

Tali valori sono ben concordanti con quelli dedotti dall'analisi gasvolumetrica e dalle quantità di monomeri introdotte nel serbatoio.

Nell'apparecchio di reazione, termostato a 75°C, previamente deareato, si introducono in atmosfera di azoto 370 cm³ di n-eptano e si comincia poi a far circolare la miscela gassosa, proveniente dall'autoclave serbatoio, ad una velocità di 120 NI/h.

Nel frattempo in un palloncino da 50 cm³, termostato a 75°C, mantenuto in atmosfera di azoto e munito di agitatore magnetico, si introducono, sotto agitazione, millimoli 1,15 di tricloruro di titanio e millimoli 2,3 di alluminio triesile in 30 cm³ di n-eptano.

Dopo 6 minuti si introduce, per sifonamento in atmosfera di azoto, il catalizzatore preparato nell'apparecchio di reazione e si continua a far circolare la miscela etilene-propilene con una velocità spaziale di 150 NI/h.

Dopo 10 minuti dall'introduzione del catalizzatore la reazione viene interrotta introducendo 10 cm³ di metanolo. Il copolimero viene depurato ed isolato come descritto nella nota I (1).

Si ottengono 2,8 g di copolimero contenente il 44,6% in moli di etilene ed avente una viscosità intrinseca di 4,34 in tetralina a 135°C.

3) Metodi di analisi ed esami chimico-fisici.

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

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

**G. NATTA, A. VALVASSORI,
G. MAZZANTI, 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, G. SARTORI, *Chimica e Industria* 40, 717 (1958).
- (4) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Gazz. Chim. Ital.* 87, 549 (1957).
- (5) T. SHERWOOD, R. L. FIGFORD: « Absorption and Extraction », McGraw-Hill, New York, 1952, pag. 179.
- (6) F. R. MAYO, F. M. LEWIS, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1594 (1945).
- (7) M. FINEMAN, S. D. ROSS, *J. Polymer Science* 5, 269 (1950).

Copolymérisation de l'éthylène avec les α -oléfinés aliphatiques

Note V - Copolymérisation éthylène-propylène avec des catalyseurs obtenus à partir d'halogénures de titanium

Les AA. décrivent la copolymérisation de l'éthylène avec le propylène en présence de catalyseurs obtenus en partant respectivement d'aluminium-tri-alkyls et de différents chlorures de titanium.

Ils examinent pour chaque halogénure de titanium l'influence de divers facteurs sur la composition des copolymères, en indiquant les conditions dans lesquelles le produit de la réaction, si l'on travaille en présence d'aluminium trihexyle, résulte formé de copolymères linéaires, amorphes, à haut poids moléculaire, libres de homopolymères ou de copolymères cristallins.

D'après les résultats d'une série d'essais effectués avec des mélanges de monomères de composition différente on a déterminé les valeurs des rapports de réactivité des deux monomères dans la copolymérisation en présence de catalyseurs préparés respectivement en partant de $TiCl_4$, de $TiCl_3$ (modification α) et de $TiCl_3$ cristallin.

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

Chimica Industria 40, 896 (1958)

Copolymerization of Ethylene with Aliphatic α -Olefins

V - Ethylene-Propylene Copolymerization by Catalysts Prepared from Titanium Alogenides

Copolymerization of ethylene with propylene in the presence of catalysts prepared from Al trialkyls and different Ti chlorides is described.

The influence of different factors on the composition of copolymers is examined for each Ti alogenide, and the condition are established in which the product of the reaction (operating in the presence of Al trihexyl) consists of linear, amorphous copolymers of high molecular weight, free of homopolymers and of crystalline copolymers.

From the results of series of experiments carried out with mixtures of monomers of different composition, the values assumed by the reactivity ratios of the two monomers in the copolymerization, in the presence of catalysts prepared from $TiCl_4$, $TiCl_3$ (α modification), and from crystalline $TiCl_3$ have been determined.

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

Chimica Industria 40, 896 (1958)

Mischpolymerisation von Aethylen mit aliphatischen α -Olefinen

V - Mitteilung: Aethylen-Propylen Mischpolymerisation mit Katalysatoren aus Titan-Halogeniden

Es wird die Mischpolymerisation des Aethylens mit Propylen in Gegenwart von aus Al-Trialkylen und unterschiedlichen Titanchloriden beschrieben.

Für jedes Titan-Halogenid werden der Einfluss der verschiedenen Faktoren auf die Zusammensetzung des Mischpolymerisats untersucht und die Bedingungen angegeben in welchen das Reaktionsprodukt, das beim Arbeiten in Gegenwart von Aluminium-Trihexyl, aus linearen, amorphem, hochmolekularen, Mischpolymeren frei von Homopolymeren oder kristallinen Mischpolymeren, besteht.

Auf Grund der Ergebnisse aus Serienuntersuchungen mit Monomer-Gemischen verschiedener Zusammensetzung werden die Werte bestimmt die die Reaktivitätsbeziehungen der beiden Monomeren in der Mischpolymerisation in Gegenwart von Katalysatoren aus $TiCl_4$, bzw. $TiCl_3$ (Modifikation α) bzw. kristallinem $TiCl_3$ annehmen.

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