

Copolimerizzazione dell'etilene con le alfa-olefine alifatiche

Nota VI - Copolimerizzazione dell'etilene con butene-1

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO XLI - AGOSTO 1959 - Pag. 764

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

Copolimerizzazione dell'etilene con le alfa-olefine alifatiche

Nota VI - Copolimerizzazione dell'etilene con il butene-1

Impiegando catalizzatori preparati da alogenuri di vanadio e alluminio trialchili è stato possibile preparare, in opportune condizioni sperimentali, copolimeri lineari, ad alto peso molecolare dell'etilene con il butene-1, esenti da omopolimeri e amorfi all'esame con i raggi X.

Viene studiata l'influenza delle condizioni adottate nella copolimerizzazione e nella preparazione del catalizzatore sulla composizione dei copolimeri, e vengono determinati i rapporti di reattività dell'etilene e del butene-1. Questi rapporti di reattività sono poi confrontati con quelli trovati per la copolimerizzazione etilene-propilene in presenza degli stessi catalizzatori.

1 - Introduzione.

Nelle Note precedenti (1, 2, 3, 4, 5) sono stati illustrati i risultati da noi ottenuti nello studio della copolimerizzazione etilene-propilene con catalizzatori agenti con meccanismo anionico coordinato. Più precisamente è stata studiata l'influenza delle condizioni di reazione e delle condizioni di preparazione dei catalizzatori sulla composizione dei copolimeri, operando in presenza di diversi sistemi catalitici. Questi ultimi possono essere raggruppati in due classi fondamentali. Alla prima appartengono quei sistemi catalitici preparati da alluminio trialchili e alogenuri liquidi di metalli di transizione ($VOCl_3$, VCl_4 , $TiCl_4$), tali che nella omopolimerizzazione delle α -olefine forniscono polimeri prevalentemente costituiti da macromolecole lineari atattiche (6). Alla seconda classe appartengono quei catalizzatori, preparati da alogenuri solidi, cristallini, a valenza inferiore alla massima (VCl_3 , $TiCl_3$), che sono capaci di promuovere la polimerizzazione altamente stereospecifica delle α -olefine (6).

Operando in opportune condizioni sperimentali si sono ottenuti, con entrambi i tipi di catalizzatori, co-

polimeri etilene-propilene, ad alto peso molecolare, esenti da omopolimeri e amorfi all'esame con i raggi X.

L'intervallo di composizione dei copolimeri amorfi ha una diversa estensione nei due casi. Infatti con i catalizzatori stereospecifici aventi un componente cristallino i copolimeri contenenti oltre l'85% di propilene presentano una certa cristallinità dovuta alla presenza di tratti sufficientemente lunghi di catena costituiti da unità isotattiche di propilene.

Con i catalizzatori dell'altro tipo invece risultano amorfi anche i copolimeri ad altissimo tenore di propilene poichè i tratti di catena costituiti da sequenze di unità di propilene hanno struttura atattica.

Quanto è stato osservato per il sistema etilene-propilene si verifica anche per altri sistemi monomericici ed infatti, operando in adatte condizioni ed usando gli stessi sistemi catalitici, abbiamo preparato ad es. copolimeri amorfi, ad alto peso molecolare, dell'etilene con il butene-1, esenti da omopolimeri.

In questa Nota vengono descritte le condizioni sperimentali adottate per preparare questi copolimeri ed i metodi usati per caratterizzarli. I risultati che ven-

TABELLA 1

Riproducibilità delle copolimerizzazioni etilene-butene-1 con catalizzatori ottenuti da $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_3 .
Moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli VCl_3 = 3; temperatura 25°C; pressione ambiente; solvente n-eptano: 400 cm³; portata gas alimentazione 150 Nl/h.

Gas alimentazione moli C_4H_8 moli C_2H_4	Concentrazione catalizzatore: moli $Al(C_6H_{13})_3$ per litro	Durata in minuti	Copolimero ottenuto			Estratto acetone %	Estratto etereo		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
5,54	0,0067	10	2,5	1,8	33,5	1,5	77,6	31,2	16,2	35,5	4,7	57,5	0	—
5,54	0,0067	10	3,6	1,6	33,5	1,7	75,1	30,7	18,4	36,1	4,8	58,5	0	—
3,42	0,0045	10	3,5	3,8	45,7	1,0	66,0	39,8	26,1	51,5	6,9	71,0	0	—
3,42	0,0045	10	2,6	4,0	45,0	1,2	63,5	37,5	27,8	54,1	7,5	73,0	0	—
1,29	0,0034	10	6,0	5,0	64,6	0,4	52,3	52,5	31,1	68,3	10,8	83,5	5,4	88,5
1,29	0,0034	10	5,5	5,2	65,0	0,3	49,7	50,6	35,3	69,7	8,2	85,0	6,5	87,5

gono riportati si riferiscono a due diversi sistemi catalitici preparati da VCl_4 e $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_3 e $Al(C_6H_{13})_3$. Tali sistemi sono stati scelti tra i numerosi possibili perchè da nostri precedenti lavori (1-5) era risultato che essi potevano essere considerati come tipici rappresentanti delle due classi di catalizzatori per la polimerizzazione etilene- α -olefine sopra-indicate, che si distinguono per la diversa stereospecificità.

In questa Nota vengono anche determinati i rapporti di reattività dell'etilene e del butene-1. Tali valori vengono poi confrontati con quelli dei rapporti di reattività dell'etilene e del propilene, in presenza degli stessi sistemi catalitici.

2 - Sintesi dei copolimeri etilene-butene-1.

Tutte le prove di copolimerizzazione riportate in questa Nota sono state effettuate in presenza di un solvente, costituito da n-eptano. Per poter effettuare uno studio sistematico era conveniente mantenere

TABELLA 2

Composizione di copolimeri etilene-butene-1 preparati con concentrazioni diverse di catalizzatore.

Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_4 ; moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $VCl_4 = 3$; temperatura 25°C; pressione ambiente; solvente n-eptano 400 cm³; portata gas alimentazione 150 Nl/h.

Gas alimentazione moli C_4H_8 moli C_2H_4	Concentrazione catalizzatore: moli $Al(C_6H_{13})_3$ per litro	% molare di etilene nel copolimero
17,91	0,0067	15,5
17,91	0,0075	16,5
5,54	0,0045	33,5
5,54	0,0067	33,5
3,42	0,0045	45,0
3,42	0,0067	44,0
2,10	0,0045	54,5
2,10	0,0067	56,5
0,80	0,0022	74,0
0,80	0,0045	74,3

stazionaria la concentrazione dei due monomeri, durante ogni prova. Per assicurarci che la concentrazione in fase liquida fosse quella corrispondente all'equilibrio di saturazione, una miscela dei monomeri di composizione costante veniva fatta passare per lungo tempo nel solvente prima di introdurre il catalizzatore. Per assicurarci che la concentrazione dei monomeri non variasse poi apprezzabilmente durante la polimerizzazione, abbiamo adottato elevate velocità spaziali in modo da rinnovare rapidamente la fase gassosa e mantenere la soluzione il più possibile vicina alle condizioni di saturazione. Si è verificato inoltre che la composizione dei copolimeri non variava, a parità di altri fattori, al variare della portata della miscela di alimentazione. La descrizione dettagliata del modo di effettuare le prove è riportata nella parte sperimentale.

TABELLA 3

Composizione di copolimeri etilene-butene-1 ottenuti con catalizzatori invecchiati per tempi diversi.

Catalizzatore preparato da $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_4 ; moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $VCl_4 = 3$; temperatura 25°C; pressione ambiente; solvente n-eptano: 400 cm³; portata gas alimentazione 150 Nl/h.

Gas alimentazione moli C_4H_8 moli C_2H_4	Tempo d'invecchiamento in minuti	% molare di etilene nel copolimero
5,54	7	33,5
5,54	17	33,5
3,42	4	45,0
3,42	18	45,7
1,91	14	56,5
1,91	35	58,4
0,93	3	72,0
0,93	30	70,3

a) DECORSO DELLA COPOLIMERIZZAZIONE ETILENE-BUTENE-1 CON CATALIZZATORI PREPARATI DA VCl_4 E $Al(C_6H_{13})_3$.

Dopo avere verificato che nelle condizioni sperimentali da noi adottate era possibile, impiegando catalizzatori preparati da VCl_4 e $Al(C_6H_{13})_3$, raggiungere una soddisfacente riproducibilità di risultati, sia della produzione che della composizione dei copolimeri (vedi tab. 1), abbiamo effettuato una serie di prove sistematiche per stabilire l'eventuale influenza di diversi fattori, connessi con la preparazione del catalizzatore, sulla composizione dei copolimeri stessi.

Abbiamo osservato che il contenuto di etilene e butene-1 nei copolimeri non dipende, a parità di altri fattori, dalla concentrazione del catalizzatore nel solvente di copolimerizzazione almeno per concentrazioni comprese tra 2 e 8 millimoli di $Al(C_6H_{13})_3$ per litro (tab. 2).

La composizione dei copolimeri risulta inoltre indipendente dal tempo intercorrente tra la preparazione del catalizzatore ed il suo impiego (tab. 3) e

TABELLA 4

Composizione di copolimeri etilene-butene-1 ottenuti con catalizzatori preparati con diversi rapporti molari $Al(C_6H_{13})_3/VCl_4$.

Moli $VCl_4 = 0,0015$; temperatura 25°C; pressione ambiente; solvente n-eptano: 400 cm³; portata gas alimentazione 150 Nl/h.

Gas alimentazione moli C_4H_8 moli C_2H_4	moli $Al(C_6H_{13})_3$ moli VCl_4	% molare di etilene nel copolimero
5,54	6	34,5
5,54	3	33,5
3,21	8	45,5
3,21	3	46,0
3,21	2	45,0
2,10	5	53,1
2,10	3	54,5

TABELLA 5

Composizione di copolimeri etilene-butene-1 al variare della composizione della miscela di monomeri. Catalizzatore preparato da $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_4 ; moli $Al(C_6H_{13})_3$ /moli $VCl_4 = 3$; temperatura $25^\circ C$; pressione ambiente; solvente n-eptano: 400 cm^3 ; portata gas alimentazione 150 Nl/h ; durata: 10 minuti.

N° di riferimento	Miscela gas alimentazione				Concentrazione catalizzatore: moli $Al(C_6H_{13})_3$ per litro	Copolimero ottenuto			
	$\frac{\text{moli } C_4H_8}{\text{moli } C_2H_4}$	% molare C_4H_8	% molare C_2H_4	attività specifica C_2H_4 c/m corretti		g.	$[\eta]$	attività specifica del copolimero c/m corretti	% molare di etilene
1	17,91	94,71	5,29	1635	0,0067	3,2	1,3	138	15,5
2	17,91	94,71	5,29	1635	0,0075	3,7	1,1	147	16,5
3	5,54	84,70	15,30	1635	0,0067	3,6	1,8	329	33,5
4	5,54	84,70	15,30	1635	0,0067	3,5	1,6	329	33,5
5	3,42	77,35	22,65	1124	0,0067	3,6	3,9	317	44,0
6	3,42	77,35	22,65	1124	0,0045	2,5	4,0	326	45,0
7	3,42	77,35	22,65	1124	0,0045	2,6	3,8	333	45,7
8	3,21	76,25	23,75	1124	0,0045	2,8	3,5	336	46,0
9	2,71	73,02	26,98	1124	0,0045	2,5	3,7	376	50,0
10	2,10	67,78	32,22	1124	0,0067	3,9	4,4	442	56,5
11	2,10	67,78	32,22	1124	0,0045	2,7	4,3	421	54,5
12	1,91	65,66	34,34	1124	0,0045	2,9	4,9	442	56,5
13	1,91	65,66	34,34	1124	0,0045	2,4	4,6	465	58,4
14	1,29	56,35	43,65	1124	0,0034	6,0	5,0	465	64,6
15	1,29	56,35	43,65	1124	0,0034	5,5	5,2	536	65,0
16	0,93	48,19	51,81	945	0,0022	2,9	5,5	513	70,3
17	0,93	48,19	51,81	945	0,0022	3,4	5,7	533	72,0
18	0,84	45,76	54,24	945	0,0022	3,8	6,0	535	72,3
19	0,80	44,54	55,46	945	0,0045	7,0	6,1	560	74,3
20	0,80	44,45	55,46	945	0,0022	4,2	6,1	555	74,0

dal rapporto tra le moli dei due reattivi impiegate nella preparazione del catalizzatore (tab. 4), almeno per rapporti AlR_3/VCl_4 compresi tra 2 e 8.

Impiegando miscele di alimentazione aventi diversa composizione, abbiamo ottenuto i risultati riportati nella tabella 5 e nella figura 1. La composizione dei copolimeri varia in modo sensibile con il variare della composizione della miscela di monomeri di partenza. Si può anche notare che, a parità di condizioni, la viscosità intrinseca dei copolimeri cresce con il crescere del contenuto di etilene.

Inoltre si può osservare che, in tutto il campo di composizioni da noi esaminato, questi copolimeri contengono le due unità monomeriche in un rapporto molto diverso da quello delle frazioni molari di etilene e butene-1 presenti nella miscela gassosa di alimentazione o nella fase liquida di reazione.

b) DECORSO DELLA COPOLIMERIZZAZIONE ETILENE-BUTENE-1 CON CATALIZZATORI PREPARATI DA VCl_3 E $Al(C_6H_{13})_3$.

Tenuto conto che i catalizzatori di polimerizzazione anionica coordinata preparati da alogenuri solidi, cristallini, a bassa valenza, hanno, a temperatura ambiente ed in presenza di un solvente dei monomeri, una bassa attività, abbiamo effettuato le prove di copolimerizzazione con catalizzatori preparati da VCl_3 alla temperatura di $75^\circ C$.

Come risulta dalla tab. 6, nelle condizioni sperimentali da noi adottate (elevate velocità spaziali della miscela di alimentazione, buona agitazione della massa di reazione) si è ottenuta una soddisfacente riproducibilità di risultati.

Abbiamo poi osservato che la composizione dei copolimeri non dipende, a parità di altri fattori, dalla concentrazione dell'alluminio triesile in soluzione, almeno nell'intervallo di concentrazioni comprese tra 7 millimoli/litro e 21 millimoli/litro (vedi tab. 7).

Inoltre la composizione non varia con il variare del tempo durante il quale la soluzione di alluminio triacilile rimane a contatto con il tricloruro di vanadio (tab. 8), e con il variare del rapporto tra le moli di questi due reattivi impiegati per preparare il catalizzatore (tab. 9).

La composizione dei copolimeri è invece molto influenzata dalla composizione della miscela di monomeri di partenza. Come risulta dalla tab. 10 e dalla fig. 2, alimentando una miscela gassosa contenente il 91% in moli di butene-1, si ottiene un copolimero con-

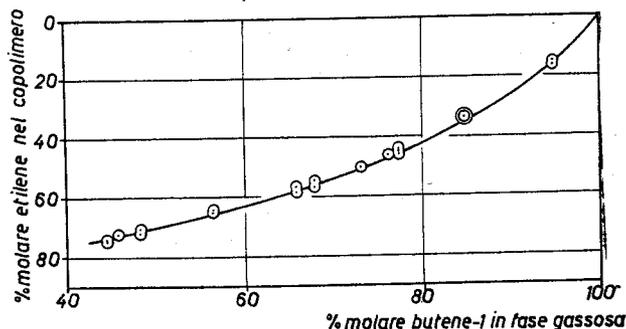


Fig. 1 - Composizione di copolimeri etilene-butene-1 al variare della composizione della miscela gassosa di alimentazione. Catalizzatore: $VCl_4 + Al(C_6H_{13})_3$. Temperatura $25^\circ C$; pressione atmosferica.

TABELLA 6

Riproducibilità delle copolimerizzazioni etilene-butene-1 con catalizzatori ottenuti 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: 400 cm^3 ; portata gas alimentazione 150 NI/h .

Gas alimentazione moli C_4H_8 moli C_2H_4	Concentrazione catalizzatore: moli $Al(C_6H_{13})_3$ per litro	Durata in minuti	Copolimero ottenuto			Estratto acetonicico %	Estratto etereo		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
4,88	0,0200	10	4,2	2,20	35,1	1,0	69,0	29,4	23,0	45,7	7,0	52,7	0	—
4,88	0,0200	10	4,0	2,32	35,5	1,1	68,5	29,2	20,0	46,1	10,4	50,2	0	—
2,69	0,0120	10	3,5	3,85	51,3	0,4	58,8	39,6	13,5	57,2	27,3	76,3	0	—
2,69	0,0120	10	3,7	3,95	50,5	0,7	55,9	38,9	15,3	56,4	28,1	77,5	0	—
1,48	0,0072	10	3,0	4,15	64,5	0,1	49,4	50,4	10,2	68,3	34,7	77,5	5,6	90,0
1,48	0,0072	10	2,8	4,23	64,5	0,2	48,4	51,9	11,5	67,5	33,8	78,4	6,1	89,5

tenente il 20% in moli di etilene, mentre da una miscela contenente il 46% di butene-1 si forma un copolimero con il 75% in moli di etilene.

Dalla tab. 10 si può rilevare che anche per i copolimeri etilene-butene-1 ottenuti con catalizzatori a base di VCl_3 , la viscosità intrinseca cresce, a parità di altri fattori, con il contenuto di etilene nel copolimero. Inoltre a parità di tempo e di quantità di catalizzatore, risulta evidente che le produzioni di copolimero aumentano con l'aumentare dell'etilene nella miscela di monomeri di partenza.

La variazione della velocità di copolimerizzazione al variare della composizione della miscela di monomeri sarà esaminata più dettagliatamente in un'altra comunicazione.

3 - Natura dei copolimeri etilene-butene-1 ottenuti e criteri adottati per stabilirne la costituzione.

a) FRAZIONAMENTO PER ESTRAZIONE CON SOLVENTI.

Per stabilire se i prodotti della copolimerizzazione erano realmente costituiti da copolimeri amorfi esenti da omopolimeri, abbiamo prima di tutto confrontato i risultati ottenuti nell'estrazione con solventi bollenti di campioni di copolimeri e di campioni dei due omopolimeri ottenuti nelle stesse condizioni. In queste estrazioni sono stati impiegati successivamente i seguenti solventi: acetone, etere, n-esano e n-eptano. Come risulta dalle tabelle 11 e 12 i copolimeri amorfi etilene-butene-1, da noi ottenuti, sono completamente o quasi completamente estraibili con n-eptano bollente, mentre il polietilene preparato in eguali condizioni è per oltre il 95% non estraibile con questo solvente.

b) ESAMI CON I RAGGI X.

Il fatto che le diverse frazioni ottenute per estrazione dai prodotti di copolimerizzazione siano costituite da copolimeri e non contengano omopolimeri è stato confermato mediante l'esame con i raggi X e con la spettrografia infrarossa. Le frazioni dei copolimeri etilene-butene-1 estraibili con etere risultano amorfe ai

raggi X, mentre la corrispondente frazione ottenibile dal polibutene-1 risulta parzialmente cristallina.

Inoltre, come si può rilevare dalla fig. 3, il massimo dell'intensità di diffrazione della banda dell'amorfo, presentato da queste frazioni di copolimeri, corrisponde ad un angolo diverso da quello prevedibile ($2\theta = 19,5$) per la corrispondente frazione di polibutene-1.

Le frazioni dei copolimeri etilene-butene-1, estraibili con n-esano e con n-eptano, risultano generalmente amorfe all'esame con i raggi X, a differenza delle corrispondenti frazioni ottenibili dal polibutene-1. Nella fig. 4 sono confrontati gli spettri di diffrazione ai raggi X di un polietilene lineare, di una frazione insolubile in etere, ma estraibile con n-esano, di un copolimero etilene-butene-1 e di una corrispondente frazione di polibutene-1, ottenute nelle stesse condizioni con catalizzatori preparati da VCl_3 e $Al(C_6H_{13})_3$.

Solo nel caso di copolimeri contenenti elevati tenori di etilene, le frazioni non estraibili con n-esano, ma estraibili con n-eptano, mostrano una debole cristallinità (sempre inferiore al 10%) all'esame con i raggi X.

TABELLA 7

Composizione di copolimeri etilene-butene-1 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: 400 cm^3 ; portata gas alimentazione 150 NI/h .

Gas alimentazione moli C_4H_8 moli C_2H_4	Concentrazione catalizzatore: moli $Al(C_6H_{13})_3$ per litro	% molare di etilene nel copolimero
10,11	0,0200	19,3
10,11	0,0075	19,5
8,84	0,0210	21,5
8,84	0,0100	22,5
3,93	0,0150	41,8
3,93	0,0100	41,0
1,48	0,0100	63,5
1,48	0,0072	64,5

I valori degli angoli di diffrazione in corrispondenza dei quali si manifesta questa debole cristallinità consentono di stabilire che essa è dovuta a sequenze di unità monomeriche di etilene nelle macromolecole di copolimero.

TABELLA 8

Indipendenza della composizione dei copolimeri etilene-butene-1 dal tempo in cui la soluzione di $Al(C_6H_{13})_3$ 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: 400 cm^3 ; portata gas alimentazione 150 Nl/h .

Gas alimentazione moli C_4H_8 moli C_2H_4	Tempo in minuti	% molare di etilene nel copolimero
10,11	4	19,3
10,11	20	20,0
3,93	3	41,8
3,93	12	42,3
1,24	5	69,4
1,24	40	69,0

TABELLA 9

Composizione di copolimeri etilene-butene-1, ottenuti con catalizzatori preparati con diversi rapporti molari $Al(C_6H_{13})_3/VCl_3$.

Moli $VCl_3 = 0,005$; temperatura $75^\circ C$; pressione ambiente; solvente n-eptano: 400 cm^3 ; portata gas alimentazione 150 Nl/h .

Gas alimentazione moli C_4H_8 moli C_2H_4	moli $Al(C_6H_{13})_3$ moli VCl_3	% molare di etilene nel copolimero
8,84	2	22,5
8,84	6	23,1
3,93	2	41,0
3,93	5	40,2
1,65	2	61,5
1,65	4	60,5
1,65	6	62,3

c) ESAMI MEDIANTE SPETTROGRAFIA INFRAROSSA.

Gli spettri i.r. delle diverse frazioni di copolimeri etilene-butene-1 sono nettamente diversi da quelli del polietilene lineare e da quelli delle corrispondenti frazioni ottenibili dal polibutene-1, preparati nelle stesse condizioni (vedi figg. 5 e 6).

Come risulta dalle figg. 5 e 6 negli spettri i.r. dei

periori, negli spettri i.r. dei polibutene cristallini. Nello spettro i.r. dei copolimeri etilene-butene-1 è inoltre nettamente rilevabile un largo assorbimento nella zona compresa tra $13,40$ e $13,90\ \mu$ attribuibile a sequenze di almeno tre gruppi metilenici. Non è però rilevabile a $13,70\ \mu$ l'assorbimento caratteristico della cristallinità derivante da lunghe sequenze di grup-

TABELLA 10

Composizione di copolimeri etilene-butene-1 al variare della composizione della miscela di monomeri.

Catalizzatore preparato 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: 400 cm^3 ; portata gas alimentazione 150 Nl/h ; durata della prova: 10 minuti.

N° di riferimento	Miscela gas alimentazione				attività specifica C_2H_4 c/m corretti	Concentrazione catalizzatore: moli $Al(C_6H_{13})_3$ per litro	Copolimero ottenuto			
	moli C_4H_8 moli C_2H_4	% molare C_4H_8	% molare C_2H_4				g	$[\eta]$	attività specifica del copolimero c/m corretti	% molare di etilene
1	10,11	91,00	9,00	1635	0,0200	4,0	1,20	175	19,3	
2	10,11	91,00	9,00	1635	0,0200	3,8	1,15	182	20,0	
3	10,11	91,00	9,00	1635	0,0075	1,8	1,50	177	19,5	
4	8,84	89,84	10,16	1635	0,0210	3,7	1,10	195	21,5	
5	8,84	89,84	10,16	1635	0,0100	1,9	1,64	210	22,5	
6	4,88	83,00	17,00	1124	0,0200	4,2	2,20	239	35,1	
7	4,88	83,00	17,00	1124	0,0200	4,0	2,32	243	35,5	
8	3,93	79,70	20,30	1124	0,0150	3,5	3,50	297	41,8	
9	3,93	79,70	20,30	1124	0,0100	2,1	3,34	290	41,0	
10	3,93	79,70	20,30	1124	0,0150	3,4	3,43	301	42,3	
11	2,69	72,90	27,10	1124	0,0120	3,5	3,85	388	51,3	
12	2,69	72,90	27,10	1124	0,0120	3,7	3,95	380	50,5	
13	1,65	62,28	37,72	1124	0,0100	3,5	4,11	499	61,5	
14	1,48	59,68	40,32	945	0,0100	3,9	4,20	440	63,5	
15	1,48	59,68	40,32	945	0,0072	3,0	4,15	450	64,5	
16	1,48	59,68	40,32	945	0,0072	2,8	4,23	450	64,5	
17	1,24	55,40	44,60	945	0,0100	4,0	4,75	502	69,4	
18	1,24	55,40	44,60	945	0,0100	4,2	4,60	498	69,0	
19	0,86	46,33	53,67	945	0,0075	3,5	5,10	573	75,5	

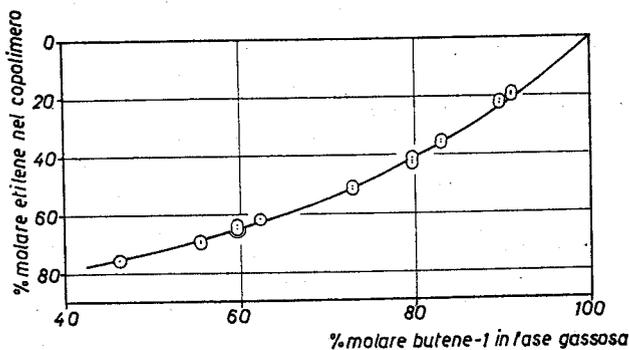


Fig. 2 - Composizione di copolimeri etilene-butene-1 al variare della composizione della miscela gassosa di alimentazione. Catalizzatore: $VCl_3 + Al(C_2H_5)_3$. Temperatura $75^\circ C$; pressione atmosferica.

pi metilenici, che è invece ben rilevabile nello spettro del polietilene cristallino (vedi figg. 5 e 6).

Adottando i criteri sopra indicati, abbiamo potuto stabilire che, almeno per contenuti di etilene nel co-

polimero grezzo non superiori al 75% in moli, i prodotti delle copolimerizzazioni, oggetto della presente Nota, sono effettivamente costituiti da copolimeri amorfi, esenti da omopolimeri.

Il nostro studio non è stato esteso a copolimeri aventi più elevati contenuti di etilene, perchè lo scopo del presente lavoro era principalmente quello di studiare la preparazione di copolimeri lineari amorfi adatti per un impiego nel campo degli elastomeri.

E' interessante rilevare che i copolimeri etilene-butene-1 presentano nell'intervallo di composizione sopra indicato le proprietà già descritte, purchè siano stati ottenuti con opportuni sistemi catalitici, quali sono appunto quelli ottenuti da alluminio trietile e VCl_4 oppure VCl_3 . Qualora si impiegassero i più tipici catalizzatori per la polimerizzazione dell'etilene, preparati ad esempio da $TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$, risulterebbe praticamente impossibile ottenere copolimeri di composizione sufficientemente omogenea, completamente amorfi all'esame con i raggi X.

TABELLA 11

Confronto tra l'estrazione di polimeri puri dell'etilene e del butene-1 e quella di alcuni copolimeri etilene-butene-1. Catalizzatore ottenuto da $Al(C_2H_5)_3$ e VCl_4 ; moli $Al(C_2H_5)_3$ /moli $VCl_4 = 3$; temperatura $25^\circ C$; pressione ambiente; solvente n-eptano: 400 cm^3 ; portata gas alimentazione 150 Nl/h .

Prodotto sottoposto ad estrazione	Estratto acetone %	Estratto etereo				Estratto esanico				Estratto eptanico				Residuo			
		%	$[\eta]$	% molare etilene	% cristallinità	%	$[\eta]$	% molare etilene	% cristallinità	%	$[\eta]$	% molare etilene	% cristallinità	%	$[\eta]$	% molare etilene	% cristallinità
Polietilene	0	0	—	—	—	1,2	n. d.	100	—	2,4	n. d.	100	—	96,4	6,2	100	> 70
Polibutene-1	2,3	45,1	1,06	—	10	52,6	3,03	—	30	0	—	—	—	0	—	—	—
Copolimero etilene-butene-1 (etilene 33,5% moli)	1,5	77,6	1,47	31,2	0	16,2	2,75	25,5	0	4,7	5,45	57,5	0	0	—	—	—
Copolimero etilene-butene-1 (etilene 45,7% moli)	1	66,0	1,63	39,8	0	26,1	3,60	51,5	0	6,9	5,80	71,0	0	0	—	—	—
Copolimero etilene-butene-1 (etilene 64,6% moli)	0,4	52,3	2,06	52,5	0	31,1	3,82	68,3	0	10,8	5,96	83,5	5	5,4	7,64	88,5	—

TABELLA 12

Confronto tra l'estrazione di polimeri puri dell'etilene e del butene-1 e quella di alcuni copolimeri etilene-butene-1. Catalizzatore ottenuto da $Al(C_2H_5)_3$ e VCl_3 ; moli $Al(C_2H_5)_3$ /moli $VCl_3 = 2$; temperatura $75^\circ C$; pressione ambiente; solvente n-eptano: 400 cm^3 ; portata gas alimentazione 150 Nl/h .

Prodotto sottoposto ad estrazione	Estratto acetone %	Estratto etereo				Estratto esanico				Estratto eptanico				Residuo			
		%	$[\eta]$	% molare etilene	% cristallinità	%	$[\eta]$	% molare etilene	% cristallinità	%	$[\eta]$	% molare etilene	% cristallinità	%	$[\eta]$	% molare etilene	% cristallinità
Polietilene	0	0	—	—	—	0	—	—	—	1,1	—	100	—	98,9	6,5	100	> 70
Polibutene-1	1,0	29,9	1,26	—	10	68,3	3,38	—	30	0,8	—	—	—	0	—	—	—
Copolimero etilene-butene-1 (etilene 35,1% moli)	1,0	69,0	1,31	29,4	0	23,0	2,83	45,7	0	7,0	3,84	52,7	0	0	—	—	—
Copolimero etilene-butene-1 (etilene 42,3% moli)	0,7	65,3	1,50	34,6	0	16,7	2,95	49,5	0	17,3	4,25	55,0	0	0	—	—	—
Copolimero etilene-butene-1 (etilene 51,3% moli)	0,4	58,8	1,86	39,6	0	13,5	3,15	57,2	0	27,3	4,86	76,3	< 10	0	—	—	—

4 - Rapporti di reattività nella copolimerizzazione etilene-butene-1.

In base ai risultati riportati nelle tab. 5 e 10 abbiamo calcolato i rapporti di reattività dell'etilene e del butene-1 nella copolimerizzazione in presenza di catalizzatori preparati da VCl_4 e $Al(C_6H_{13})_3$ e, rispettivamente, da VCl_3 e $Al(C_6H_{13})_3$.

Per poter calcolare questi rapporti di reattività era necessario esprimere la variazione di composizione dei copolimeri in funzione delle frazioni molari dei due monomeri ($N_{C_2H_4}$ e $N_{C_4H_8}$) in fase disciolta. Per calcolare queste ultime, essendo note le frazioni mo-

secondo il metodo di LEWIS e MAYO⁽⁸⁾ si calcolano, come risulta dalla fig. 9, i seguenti valori dei rapporti di reattività per la copolimerizzazione etilene-butene-1 con catalizzatore $VCl_4-Al(C_6H_{13})_3$:

$$r_{C_2H_4} = 29,5 \quad r_{C_4H_8} = 0,019$$

$$\text{Ponendo } F = \frac{M_{C_4H_8}}{M_{C_2H_4}} \text{ e } f = \frac{m_{C_4H_8}}{m_{C_2H_4}} \text{ e adottando il}$$

metodo di FINEMAN e ROSS⁽⁹⁾ si ha, dalla fig. 10:

$$r_{C_2H_4} = 28,78 \pm 1,09 \quad r_{C_4H_8} = 0,019 \pm 0,001$$

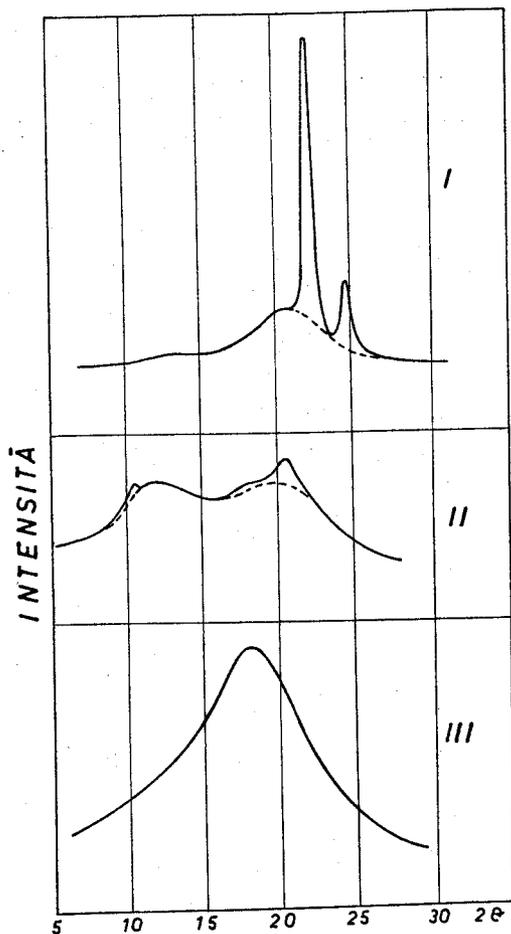


Fig. 3 - Confronto tra l'andamento dell'intensità di diffrazione dei raggi X (anticatodo di rame) di un polietilene lineare (I), di un polibutene-1 lineare, testa-coda, estraibile con etere (II) e di una frazione di copolimero etilene-butene-1 contenente il 52,5% in moli di etilene, estraibile con etere (III), preparati con catalizzatore $VCl_4 + Al(C_6H_{13})_3$. Le linee tratteggiate rappresentano l'andamento prevedibile per l'intensità di diffrazione del polietilene e del polibutene-1 amorfi.

lari nella fase gassosa, ci siamo valse dei valori forniti da SHERWOOD⁽⁷⁾.

Nelle tab. 13 e 14 e nelle figg. 7 e 8 sono indicate le composizioni molari dei copolimeri ($m_{C_2H_4}$) in funzione del rapporto $M_{C_4H_8}$ tra la frazione molare di butene-1 e la somma delle frazioni molari dei due monomeri in soluzione.

Risolvendo l'equazione di copolimerizzazione

$$\frac{m_{C_4H_8}}{m_{C_2H_4}} = \frac{M_{C_4H_8}}{M_{C_2H_4}} \frac{M_{C_4H_8} r_{C_4H_8} + M_{C_2H_4}}{M_{C_2H_4} r_{C_2H_4} + M_{C_4H_8}}$$

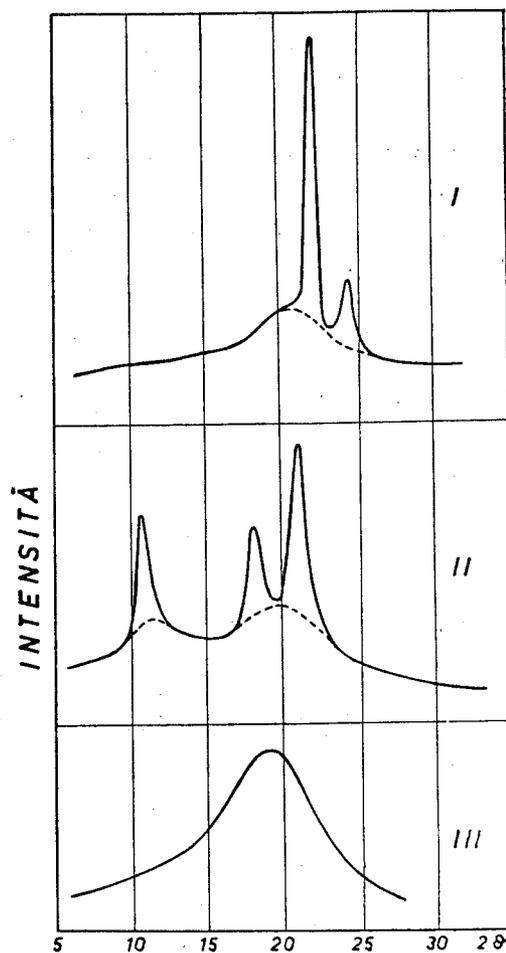


Fig. 4 - Confronto tra l'andamento dell'intensità di diffrazione dei raggi X (anticatodo di rame) di un polietilene lineare (I), di una frazione di polibutene-1, parzialmente cristallizzabile, non estraibile con etere, ma estraibile con n-esano (II) e di una corrispondente frazione di copolimero etilene-butene-1 contenente il 58,3% in moli di etilene (III), preparati con catalizzatore $VCl_4 + Al(C_6H_{13})_3$.

e dalla fig. 11:

$$r_{C_2H_4} = 30,43 \pm 0,57 \quad r_{C_4H_8} = 0,020 \pm 0,001$$

Mediando i risultati ottenuti si ha:

$$r_{C_2H_4} = 29,60 \pm 0,84 \quad r_{C_4H_8} = 0,019 \pm 0,001$$

Per la copolimerizzazione in presenza del sistema catalitico $VCl_3-Al(C_6H_{13})_3$ si ha:

a) con il metodo di LEWIS e MAYO (fig. 12)

$$r_{C_2H_4} = 27 \qquad r_{C_4H_8} = 0,043$$

b) con il metodo di FINEMAN e ROSS (figg. 13 e 14)

$$r_{C_2H_4} = 25,59 \pm 0,98 \qquad r_{C_4H_8} = 0,042 \pm 0,001$$

$$r_{C_2H_4} = 28,33 \pm 0,66 \qquad r_{C_4H_8} = 0,045 \pm 0,001$$

Mediando i risultati così ottenuti si ha:

$$r_{C_2H_4} = 26,96 \pm 0,81 \qquad r_{C_4H_8} = 0,043 \pm 0,001$$

Come risulta dalla tab. 15, con entrambi questi catalizzatori i rapporti di reattività dell'etilene e del butene-1, riferiti alle frazioni molari dei due monomeri in fase disciolta, differiscono molto, tra loro e il loro prodotto è abbastanza prossimo all'unità. Questi risultati sono in accordo con quanto si verifica generalmente nelle copolimerizzazioni ioniche^(10, 11). Analogamente a quanto avevamo osservato per la copolimerizzazione etilene-propilene, i rapporti di reattività dell'etilene e del butene-1 differiscono meno tra

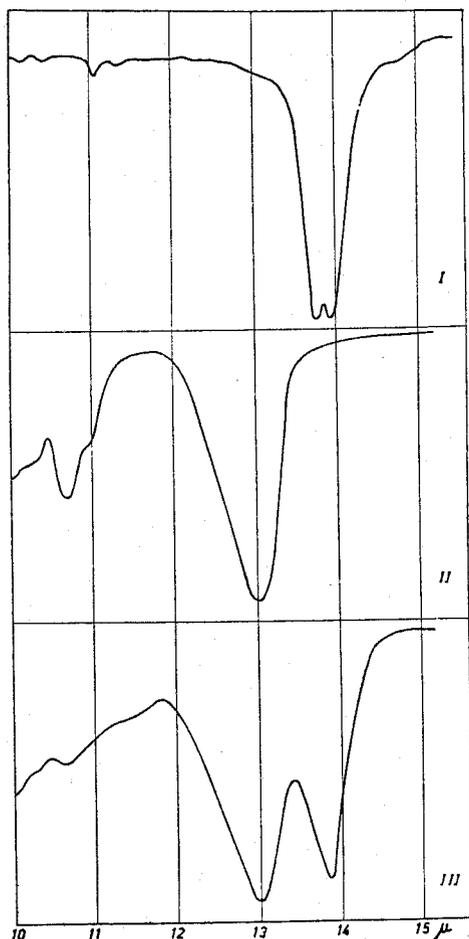


Fig. 5 - Confronto tra lo spettro i.r. tra 10 e 15 μ di un polietilene lineare (I), di polibutene-1 lineare, testa-coda, estraibile con etere (II), e di una frazione di copolimero etilene-butene-1 contenente il 52,5% in moli di etilene, estraibile con etere (III), preparati con catalizzatore $VCl_4 + Al(C_6H_{13})_3$.

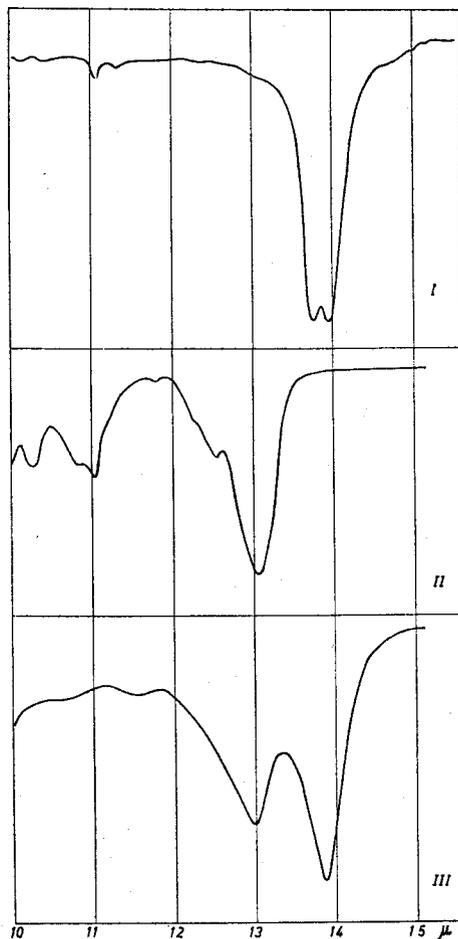


Fig. 6 - Confronto fra lo spettro i.r. tra 10 e 15 μ di un polietilene lineare (I), di una frazione di polibutene-1 non estraibile con etere, ma estraibile con n-esano (II) e di una corrispondente frazione di copolimero etilene-butene-1, contenente il 68,3% in moli di etilene, preparati con catalizzatore $VCl_4 + Al(C_6H_{13})_3$.

5 - Considerazioni sui risultati ottenuti.

Analogamente a quanto già osservato per la copolimerizzazione etilene-propilene, con catalizzatori preparati da VCl_4 e $Al(C_6H_{13})_3$, abbiamo verificato che anche per la copolimerizzazione etilene-butene-1, con gli stessi catalizzatori, la composizione dei copolimeri non varia, a parità di rapporto tra le concentrazioni dei due monomeri in fase liquida e di tutti gli altri fattori, variando la temperatura di polimerizzazione da 25 a 75 °C. E' quindi possibile confrontare tra di loro i valori dei rapporti di reattività sopra riportati per le copolimerizzazioni in presenza di catalizzatori preparati rispettivamente da VCl_3 e da VCl_4 .

loro, quando si impiega il sistema catalitico $VCl_3-Al(C_6H_{13})_3$ invece del sistema $VCl_4-Al(C_6H_{13})_3$.

Dalla tab. 15 risulta inoltre che, a parità di catalizzatore, i rapporti di reattività dell'etilene e del propilene sono molto meno diversi tra loro di quanto lo sono quelli dell'etilene e del butene-1.

In base ai valori trovati per i rapporti di reattività è possibile confrontare tra loro le reattività dell'etilene, del propilene e del butene-1, assumendo come unitaria la reattività dell'etilene (vedi tab. 16).

La diminuzione di reattività che si osserva nel passare da etilene a propilene e, quindi, a butene-1 è in accordo con la diminuzione di velocità di polimerizzazione che si riscontra, in modo molto marcato

TABELLA 13

Composizione molare di copolimeri etilene-butene-1 al variare delle frazioni molari dei monomeri in fase disciolta. Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_4 con rapporto molare 3:1; temperatura 25 °C; pressione ambiente; solvente n-eptano: 400 cm³; portata gas alimentazione 150 NI/h.

No di riferimento	Miscela gas alimentazione $\frac{\text{moli } C_4H_8}{\text{moli } C_2H_4}$	$N_{C_2H_4}$	$N_{C_4H_8}$	moli C_4H_8 $\frac{\text{moli } C_2H_4 + \text{moli } C_4H_8}{\text{moli } C_2H_4 + \text{moli } C_4H_8}$	
				in soluzione	nel copolimero
1	17,91	0,00118	0,3115	0,9962	0,845
2	17,91	0,00118	0,3115	0,9962	0,835
3	5,54	0,00342	0,2786	0,9879	0,665
4	5,54	0,00342	0,2786	0,9879	0,665
5	3,42	0,00505	0,2545	0,9805	0,560
6	3,42	0,00505	0,2545	0,9805	0,550
7	3,42	0,00505	0,2545	0,9805	0,543
8	3,21	0,00531	0,2508	0,9793	0,540
9	2,71	0,00602	0,2403	0,9756	0,500
10	2,10	0,00721	0,2228	0,9686	0,435
11	2,10	0,00721	0,2228	0,9686	0,455
12	1,91	0,00768	0,2159	0,9656	0,435
13	1,91	0,00768	0,2159	0,9656	0,416
14	1,29	0,00976	0,1853	0,9500	0,354
15	1,29	0,00976	0,1853	0,9500	0,350
16	0,93	0,01158	0,1585	0,9319	0,297
17	0,93	0,01158	0,1585	0,9319	0,280
18	0,84	0,01212	0,1506	0,9255	0,277
19	0,80	0,01240	0,1465	0,9220	0,257
20	0,80	0,01240	0,1465	0,9220	0,260

TABELLA 14

Composizione molare di copolimeri etilene-butene-1 al variare delle frazioni molari dei monomeri in fase disciolta. Catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_3 con rapporto molare 2:1; temperatura 75 °C; pressione ambiente; solvente n-eptano: 400 cm³; portata gas alimentazione 150 NI/h.

No di riferimento	Miscela gas alimentazione $\frac{\text{moli } C_4H_8}{\text{moli } C_2H_4}$	$N_{C_2H_4}$	$N_{C_4H_8}$	moli C_4H_8 $\frac{\text{moli } C_2H_4 + \text{moli } C_4H_8}{\text{moli } C_2H_4 + \text{moli } C_4H_8}$	
				in soluzione	nel copolimero
1	10,11	0,00057	0,05322	0,9895	0,807
2	10,11	0,00057	0,05322	0,9895	0,800
3	10,11	0,00057	0,05322	0,9895	0,805
4	8,84	0,00064	0,05253	0,9880	0,785
5	8,84	0,00064	0,05253	0,9880	0,775
6	4,88	0,00107	0,04853	0,9784	0,649
7	4,88	0,00107	0,04853	0,9784	0,645
8	3,93	0,00128	0,04660	0,9733	0,582
9	3,93	0,00128	0,04660	0,9733	0,590
10	3,93	0,00128	0,04660	0,9733	0,577
11	2,69	0,00171	0,04255	0,9614	0,487
12	2,69	0,00171	0,04255	0,9614	0,495
13	1,65	0,00237	0,03641	0,9389	0,385
14	1,48	0,00254	0,03490	0,9322	0,365
15	1,48	0,00254	0,03490	0,9322	0,355
16	1,48	0,00254	0,03490	0,9322	0,355
17	1,24	0,00281	0,03238	0,9202	0,306
18	1,24	0,00281	0,03238	0,9202	0,310
19	0,86	0,00338	0,02708	0,8890	0,245

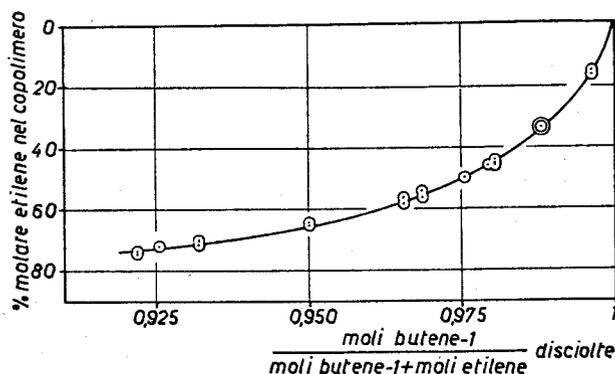


Fig. 7 - Composizione di copolimeri etilene-butene-1 preparati con catalizzatori a base di VCl_4 e $Al(C_6H_{13})_3$, al variare del rapporto tra le moli di butene-1 presenti in soluzione e le moli totali disciolte dei due monomeri.

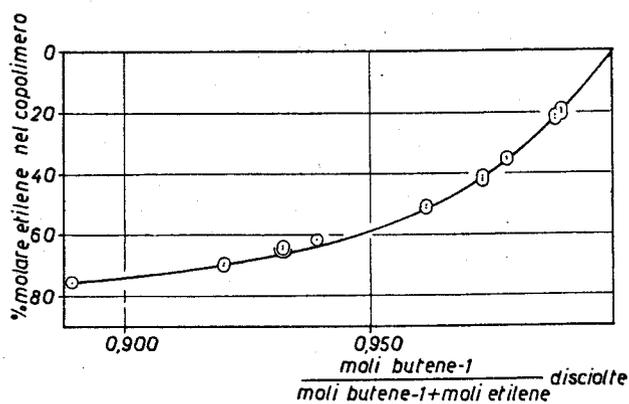


Fig. 8 - Composizione di copolimeri etilene-butene-1 preparati con catalizzatori a base di VCl_3 e $Al(C_6H_{13})_3$, al variare del rapporto tra le moli di butene-1 presenti in soluzione e le moli totali disciolte dei due monomeri.

e nello stesso senso, nella preparazione degli omopolimeri con gli stessi sistemi catalitici.

La minore reattività del propilene, in confronto a quella dell'etilene, sarebbe in accordo con quanto si può prevedere per una copolimerizzazione che avviene con meccanismo anionico, a causa della presenza del gruppo metile, datore di elettroni. Le reattività

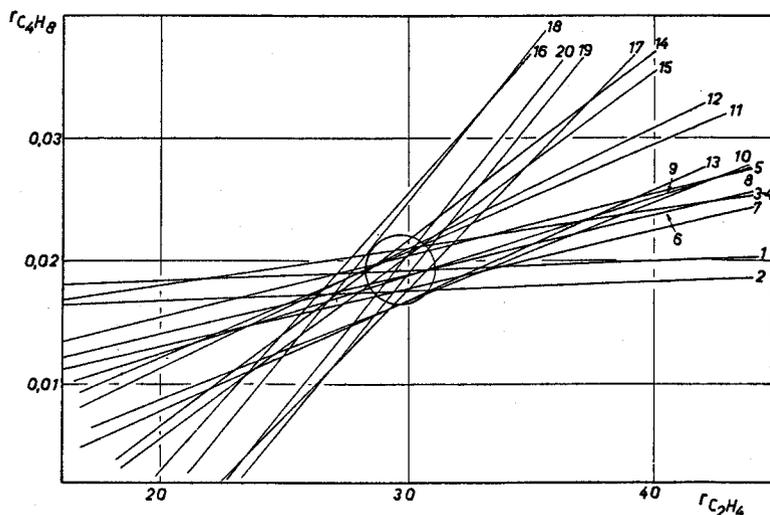


Fig. 9 - Risoluzione grafica, secondo Lewis e Mayo, dell'equazione della copolimerizzazione etilene-butene-1. Catalizzatore: $VCl_4 + Al(C_6H_{13})_3$.

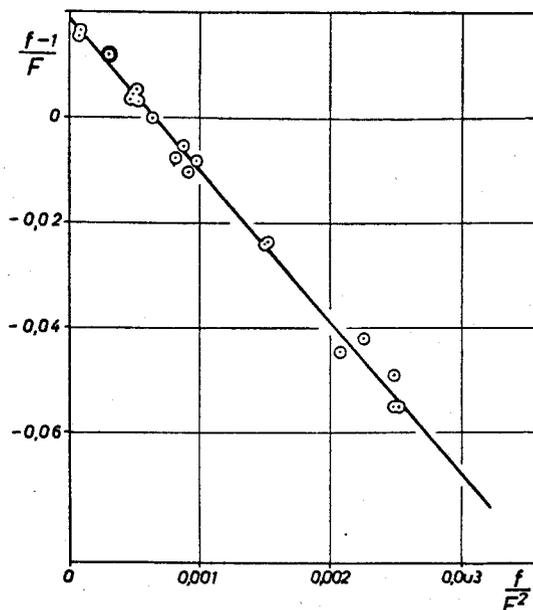


Fig. 10 - Risoluzione grafica secondo FINEMAN e ROSS, dell'equazione della copolimerizzazione etilene-butene-1. Catalizzatore: $VCl_4 + Al(C_6H_{13})_3$.

del propilene e del butene-1 dovrebbero però essere poco diverse tra loro. La differenza di reattività esistente tra propilene e butene-1 sarebbe quindi da attribuire all'influenza di fattori sterici o di fattori dipendenti dall'adsorbimento dei monomeri sulla superficie del catalizzatore, prima della polimerizzazione.

PARTE SPERIMENTALE

1) Prodotti e reattivi impiegati.

L'etilene radioattivo, il n-eptano e l'alluminio triesile sono stati preparati e purificati secondo quanto descritto nella Nota I (1). Il tetracloruro di vanadio e il tricoloruro di vanadio sono stati gentilmente forniti dall'Istituto «G. Donegani» di Novara e da noi depurati secondo quanto descritto nelle Note III e IV (2,4). Il butene-1 impiegato era un prodotto della Phillips Petroleum Company, Pure Grade 99% mol Minimum.

2) Apparecchiatura impiegata e modo di effettuare le prove.

L'apparecchiatura impiegata è quella già descritta nella Nota I. Come esempio riportiamo la descrizione dettagliata di due prove di copolimerizzazione etilene-butene-1, una con catalizzatore preparato da $VCl_4 + Al(C_6H_{13})_3$ e condotta alla temperatura di 25°C, l'altra con catalizzatore a base di $VCl_3 + Al(C_6H_{13})_3$ e condotta alla temperatura di 75°C.

a) PROVA DI COPOLIMERIZZAZIONE CON CATALIZZATORE OTTENUTO DA $VCl_4 + Al(C_6H_{13})_3$.

Nell'autoclave serbatoio, chiusa e deareata, si prepara la miscela dei due monomeri, introducendo quantità pesate di etilene radioattivo e butene-1. Si scalda l'autoclave, mantenendola in agitazione, sino ad una temperatura tale che i due monomeri siano completamente in fase gassosa (170-180°C) e si prelevano quindi campioni di

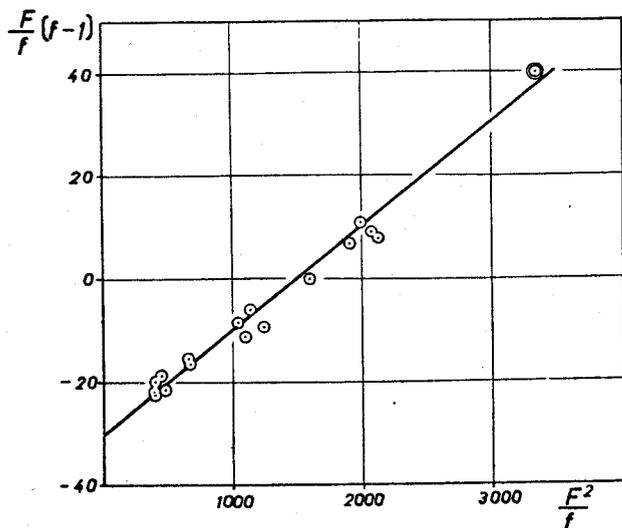


Fig. 11 - Risoluzione grafica secondo FINEMAN e Ross, dell'equazione della copolimerizzazione etilene-butene-1. Catalizzatore: $VCl_3 + Al(C_6H_{13})_3$.

gas che vengono sottoposti ad analisi gasvolumetrica per assorbimento e ad analisi mediante spettrografia di massa. Le percentuali di etilene e butene-1 presenti nella miscela gassosa di alimentazione dedotte mediante le analisi sopradette sono ben concordanti fra di loro e con quelle calcolate dalle quantità di gas introdotte nel serbatoio.

Si è assunta come composizione della miscela di monomeri di alimentazione quella trovata mediante la spettrografia di massa (% C_2H_4 vol = 26,98 — % C_4H_8 vol = 73,02).

Nell'apparecchio di reazione, previamente deareato e termostattizzato a 25 °C, si introducono, in atmosfera di azoto, 370 cm³ di n-eptano, e si comincia poi a far passare la miscela gassosa dei due monomeri con una portata di 150 NI/h sino a raggiungere l'equilibrio di saturazione fra i monomeri disciolti e quelli presenti nella fase gassosa di alimentazione. Nel frattempo in un palloncino della capacità di 50 cm³, previamente deareato e mantenuto in atmosfera di azoto, munito di agitatore magnetico e termostattizzato a 25 °C, si introduce una soluzione di 0,0018 moli di alluminio triesile in 20 cm³ di n-eptano e quindi gocciola a gocciola una soluzione di 0,0006 moli di VCl_4 in 10 cm³ di n-eptano.

Dopo 10 minuti si introduce il catalizzatore così preparato nell'apparecchio di reazione per sifonamento mediante pressione di azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela dei due monomeri con una portata di 150 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.

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

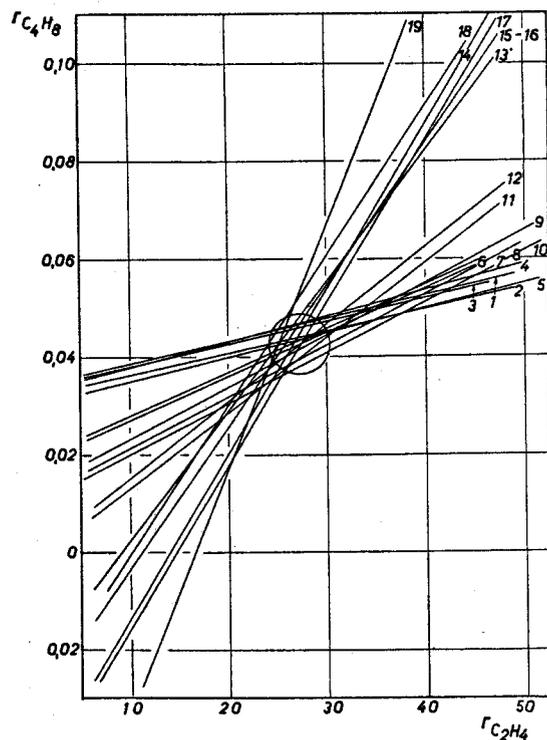


Fig. 12 - Risoluzione grafica, secondo LEWIS e MAYO, dell'equazione della copolimerizzazione etilene-butene-1. Catalizzatore: $VCl_3 + Al(C_6H_{13})_3$.

Si filtra, si lava con acetone e si asciuga il copolimero alla pressione di 20 mm e alla temperatura di 60-70 °C. Si isolano 2,5 g di copolimero etilene-butene-1, solido, bianco, contenente il 50% in moli di etilene ed avente una viscosità intrinseca di 3,7 in tetralina a 135 °C.

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

b) PROVA DI COPOLIMERIZZAZIONE CON CATALIZZATORE OTTENUTO DA $VCl_3 + Al(C_6H_{13})_3$.

Nell'autoclave serbatoio, chiusa e deareata, si introducono 258 g di butene-1 e 47,5 g di etilene radioattivo. Si mantiene l'autoclave in agitazione e si scalda a 170-180 °C, temperatura superiore alla temperatura critica della miscela dei due monomeri. Si prelevano quindi campioni di gas che vengono sottoposti ad analisi, secondo quanto

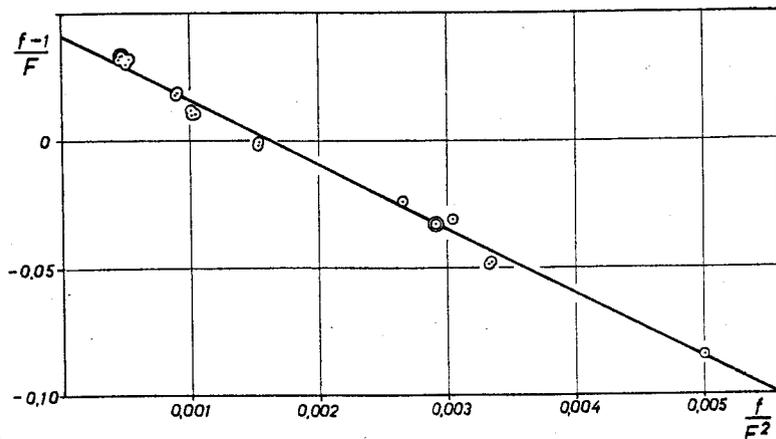


Fig. 13 - Risoluzione grafica secondo FINEMAN e Ross dell'equazione della copolimerizzazione etilene-butene-1. Catalizzatore: $VCl_3 + Al(C_6H_{13})_3$.

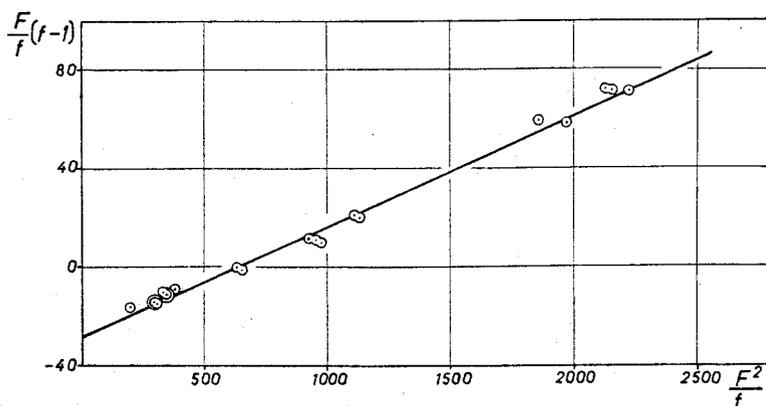


Fig. 14 - Risoluzione grafica secondo FINEMAN e ROSS dell'equazione della copolimerizzazione etilene-butene-1. Catalizzatore: $VCl_3 + Al(C_6H_{13})_3$.

già indicato nella prova precedente. Si è assunta come composizione della miscela di monomeri di alimentazione quella trovata dall'analisi mediante la spettrografia di massa (% C_2H_4 vol = 27,10 - % C_4H_8 vol = 72,90).

TABELLA 15

Rapporti di reattività nella copolimerizzazione etilene-propilene e nella copolimerizzazione etilene-butene-1 con catalizzatori preparati da $Al(C_6H_{13})_3$ e cloruri di vanadio.

Catalizzatore	Copolimerizzazione etilene-propilene		Copolimerizzazione etilene-butene-1	
	$r_{C_2H_4}$	$r_{C_3H_6}$	$r_{C_2H_4}$	$r_{C_4H_8}$
$VCl_4 + Al(C_6H_{13})_3$	7,08	0,088	29,60	0,019
$VCl_3 + Al(C_6H_{13})_3$	5,61	0,145	26,96	0,043

Nell'apparecchio di reazione, previamente deareato e termostattizzato a $75^\circ C$, si introducono, in atmosfera di azoto, 370 cm^3 di n-eptano e si comincia poi a far circolare la miscela gassosa dei due monomeri ad una velo-

TABELLA 16

Reattività relative dell'etilene, del propilene e del butene-1, calcolate dai rapporti di reattività riferiti alle frazioni molari dei monomeri in fase liquida.

Monomero	Sistema catalitico	
	$Al(C_6H_{13})_3 + VCl_4$	$Al(C_6H_{13})_3 + VCl_3$
Etilene	1	1
Propilene	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
Butene-1	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

cità di 150 Nl/h , fino a raggiungere l'equilibrio di saturazione fra le olefine presenti nella fase gassosa e quelle presenti nella fase liquida.

Nel frattempo in un palloncino da 50 cm^3 , termostattizzato a $75^\circ C$, mantenuto in atmosfera di azoto e munito di agitatore magnetico, si introducono, sotto agitazione, millimoli $0,0024$ di tricloruro di vanadio e millimoli $0,0048$ di alluminio triesile in 30 cm^3 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 di 150 Nl/h .

Dopo 10 minuti dall'introduzione del catalizzatore la reazione viene interrotta introducendo 10 cm^3 di metanolo. Il copolimero viene depurato ed isolato come descritto nella prova precedente.

Si ottengono $3,7\text{ g}$ di copolimero contenente il $50,5\%$ in moli di etilene ed avente una viscosità intrinseca di $3,95$ in tetralina a $135^\circ C$.

3) Metodi di analisi ed esami chimico-fisici.

I frazionamenti dei copolimeri per estrazione con solventi bollenti, le misure delle viscosità intrinseche, gli esami mediante i raggi X e la spettrografia i.r. sono stati eseguiti come descritto nella Nota 1.

La composizione dei copolimeri etilene-butene-1 è stata determinata con ottima approssimazione valendoci del metodo radiochimico da noi già descritto (1). Per calcolare la composizione di un copolimero dalla sua attività, usando etilene marcato con ^{14}C si è usata la seguente espressione:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{X}{2-X}$$

dove A_0 (colpi per minuto) indica l'attività specifica dell'etilene e A quella di un copolimero etilene-butene-1 in cui la frazione molare dell'etilene è X .

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano,
26 maggio 1959.

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

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).
- (3) G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO, *Chimica e Industria* 39, 825 (1957).
- (4) G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI, *Chimica e Industria* 40, 717 (1958).
- (5) G. NATTA, A. VALVASSORI, G. MAZZANTI, G. SARTORI, *Chimica e Industria* 40, 896 (1958).
- (6) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Gazz. Chim. Ital.* 87, 570 (1957).
- (7) T. SHERWOOD, R. L. PIGFORD: « Absorption and Extraction », McGraw-Hill, New York, 1952, p. 179.
- (8) F. R. MAYO, F. M. LEWIS, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1594 (1944).
- (9) M. FINEMAN, S. D. ROSS, *J. Polymer Science* 5, 269 (1950).
- (10) P. J. FLORY: « Principles of Polymer Chemistry », Cornell University Press, 1953, p. 227.
- (11) F. R. MAYO, C. WALLING, *Chem. Rev.* 46, 280 (1950).

Copolymérisation de l'éthylène avec les alpha-oléfines alifatiques

Note VI - Copolymérisation de l'éthylène avec le butène-1

En employant des catalyseurs à base d'halogénures de vanadium et d'aluminium trialkyles il a été possible de préparer, en des conditions expérimentales convenables, des copolymères linéaires éthylène-butène-1, ayant un poids moléculaire élevé et exempt d'homo-polymères puisqu'ils sont amorphes à l'examen aux rayons X.

On étudie l'influence des conditions adoptées pour effectuer la polymérisation et pour préparer le catalyseur, sur la composition des copolymères.

On détermine enfin les rapports de réactivité de l'éthylène et du butène-1. Ces rapports de réactivité sont ensuite confrontés avec les rapports trouvés pour la copolymérisation éthylène-propylène en présence des mêmes catalyseurs.

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

Chimica Industria 41, 764 (1959)

Copolymerization of Ethylene with Aliphatic α -Olefins

VI. Copolymerization of Ethylene with Butene-1

Using catalysts prepared from vanadium halides and trialkylaluminum, it was possible to prepare, under proper experimental conditions, linear copolymers of ethylene with butene-1 having a high molecular weight, which are free from homopolymers and prove to be amorphous by X-Ray examination.

The influence of the conditions adopted in the copolymerization and in the preparation of the catalyst on the composition of the copolymers is described.

The reactivity ratios of ethylene and butene-1 are here determined. These ratios are compared with the ratios found for ethylene-propylene copolymerization using the same catalysts.

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

Chimica Industria 41, 764 (1959)

Copolymerisation des Aethylens mit aliphatischen α -Olefinen

VI. Mitteilung: Copolymerisation des Aethylens mit Buten-1

Unter Verwendung von Katalysatoren, die aus Halogeniden des Vanadiums und Aluminium-trialkylen hergestellt wurden, was es unter geeigneten experimentellen Bedingungen möglich lineare, hochmolekulare, homöopolymerenfreie Copolymere aus Aethylen und Buten-1 zu gewinnen, die sich bei der Röntgenuntersuchung als amorph erwiesen.

In dieser Mitteilung werden der Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Copolymerisation und der Einfluss der Herstellungsbedingungen des Katalysators auf die Zusammensetzung des Copolymeren untersucht.

Schliesslich werden die Reaktivitätsverhältnisse des Aethylens und des Buten-1 bestimmt. Diese Reaktivitätsverhältnisse werden sodann mit denen verglichen, die bei der Copolymerisation Aethylen-Propylen in Gegenwart der gleichen Katalysatoren gefunden worden waren.

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