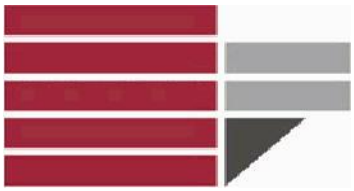
UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA



Dipartimento di Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio e Ingegneria Chimica - DIATIC

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica

Studio di sistemi catalitici Ziegler-Natta per la copolimerizzazione etilene alfa-olefine mediante test di polimerizzazione in autoclave bench-scale

RELATORI

Prof. Massimo Migliori

Dott. Mario Polesello

CANDIDATO

Roberto Marra

Matricola 158826

Anno Accademico 2015 – 2016

INDICE

Introduzione 3

CAPITOLO 1 - CATALISI ZIEGLER - NATTA 5

1.1 Premessa 5

1.2 Storia ed evoluzione della catalisi Ziegler - Natta 6

1.3 Sintesi e composizione chimica 7

1.4 Centri attivi e meccanismo di reazione 9

1.5 Cinetica 12

1.6 Confronto tra reazioni di polimerizzazione Z-N dell'etilene 18

1.6.1 Omopolimerizzazione dell'etilene 18

1.6.2 Copolimerizzazione dell'etilene con α-olefine 20

1.7 Tecnologie produttive per il polietilene 28

1.8 Ruolo dei metalli del IV e V gruppo nella catalisi eterogenea Ziegler - Natta 29

1.9 Scopo del lavoro di tesi 30

CAPITOLO 2 - MATERIALI E METODI 31

2.1 Reagenti e solventi 31

2.2 Catalizzatori 33

2.2.1 Sintesi Catalizzatori Modello 1 33

2.2.2 Sintesi Catalizzatori Modello 2 34

2.2.3 Sintesi Catalizzatori Modello 3 34

2.2.4 Sintesi Catalizzatori Modello 4 35

2.2.5 Catalizzatore industriale BO200 36

2.2.6 Catalizzatore industriale HTM 36

2.2.7 Catalizzatore industriale ZT 36

2.3 Reattore di polimerizzazione HT 37

2.3.1 Condizioni di polimerizzazione in autoclave 39

2.3.2 Copolimerizzazione etilene/1-esene ad alta temperatura 39
2.4 Caratterizzazione del polimero 41
2.4.1 Melt Flow Index (MFI) 41
2.4.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 43
2.4.3 X-Ray Fluorescence (XRF) 45
2.4.4 Misura di densità 47
2.4.5 Gel Permeation Chromatography (GPC) 48
2.4.6 Reometro rotazionale 49
CAPITOLO 3 - RISULTATI, DISCUSSIONE E CONFRONTI 50
3.1 Caratteristiche del polimero 50
3.2 Catalizzatori industriali - Caratteristiche 51
3.2.1 Test con il catalizzatore industriale BO200 51
3.2.2 Test con il catalizzatore industriale HTM 52
3.2.3 Test con il catalizzatore industriale ZT 52
3.3 Catalizzatori sperimentali Fe B - Caratteristiche 52
3.4 Test di polimerizzazione etilene/1-esene in alta temperatura 53
3.4.1 Test di copolimerizzazione con i catalizzatori industriali HT, ZT e BO200 - Risultati 54
3.4.2 Test di copolimerizzazione con i catalizzatori sperimentali Modello 1 - Risultati 59
3.4.3 Test di copolimerizzazione con i catalizzatori sperimentali Modello 2 - Risultati 63
3.4.4 Test di copolimerizzazione con i catalizzatori sperimentali Modello 3 - Risultati 66
3.4.5 Test di copolimerizzazione con i catalizzatori sperimentali Modello 4 - Risultati 69
3.5 Confronto tra i sistemi catalitici utilizzati in polimerizzazione 72
3.6 Prove di omopolimerizzazione di 1-esene 75
Conclusioni 80
Bibliografia 82

Introduzione

Il lavoro di tesi si propone di studiare una varietà di sistemi catalitici sperimentali in reazioni di copolimerizzazione etilene – esene per valutarne caratteristiche e resa nella produzione di polietilene lineare a bassa densità.
Il meccanismo catalitico sfruttato per la produzione della materia polimerica è di tipo Ziegler – Natta, una catalisi di coordinazione che vede il catalizzatore orientare la catena in crescita e partecipare dunque attivamente alle varie fasi della reazione di polimerizzazione.
Attraverso prove sperimentali in autoclave da laboratorio si sono raggiunte condizioni di alta temperatura per indagare sullo svolgimento della reazione di polimerizzazione e sull'influenza che il sistema catalitico e il comonomero utilizzato possono avere sulla resa di polimero e sulle sue caratteristiche fisiche più importanti, quali densità e peso molecolare.
In particolare si cerca con interesse un sistema catalitico capace di produrre Linear Low Density Polyethylene attraverso l'inserimento dell'alfa - olefina che funge da comonomero nella reazione di polimerizzazione dell'etilene.
Si guarda inoltre con un certo interesse verso la sintesi di materia polimerica ad alto peso molecolare tramite l'utilizzo di catalizzatori mono e bimetallici che vadano ad influenzare la Molecular Weight Distribution della resina.
I sistemi catalitici sperimentali provengono dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Pisa e le varie sintesi sono state realizzate con l'intento di ridurre, o preferibilmente eliminare, l'utilizzo di composti alluminio-alchilici nelle fasi di preparazione del catalizzatore.
I metalli di transizione presenti nei vari campioni sperimentali risultano essere titanio, afnio, vanadio e zirconio e si è valutata l'influenza che i diversi accoppiamenti possono determinare sullo svolgimento della polimerizzazione in autoclave.
La quantità di catalizzatore utilizzata nelle prove sperimentali è variabile in quanto ogni sistema polimerizza a velocità diverse: la reazione di polimerizzazione è esotermica e si è dunque cercato di ottenere un delta di temperatura omogeneo nella conduzione delle prove per renderle confrontabili, traendo così le dovute conclusioni su come il singolo sistema influenzi le caratteristiche del polimero ottenuto.
Il processo è condotto adiabaticamente in soluzione**,** utilizzando decano come solvente nel quale omogeneizzare i vari componenti e far avvenire la reazione di copolimerizzazione con l'alfa – olefina.
I polimeri ottenuti attraverso le varie prove sperimentali condotte vengono sottoposti a determinate prove standard che tracciano una precisa carta d'identità della resina attraverso la conoscenza di alcune delle proprietà più significative del materiale come la densità e il peso molecolare.
Le prove riguardanti il Melt Flow Index e la densità sono state condotte nei laboratori Versalis dello stabilimento di Ferrara; si è proceduto inoltre ad effettuare prove di Differential Scanning Calorimetry per valutare la temperatura di fusione del polimero in modo da avere informazioni più dettagliate sulle relative proprietà fisiche.

Le prove riguardanti il peso molecolare dei vari campioni polimerici sono state effettuate nei laboratori Versalis di Mantova attraverso la tecnica di Gel Permeation Cromatography, in modo da disporre delle MWD dei polimeri e trarre le dovute conclusioni su come il sistema catalitico esaminato sia riuscito ad influenzare le caratteristiche del polimero finale.
La comprensione dei meccanismi di polimerizzazione Ziegler – Natta è indispensabile per la produzione di LLDPE, il quale grazie alle sue notevoli caratteristiche fisiche e meccaniche, rappresenta al giorno d'oggi un'importante fetta nel mercato mondiale delle poliolefine.

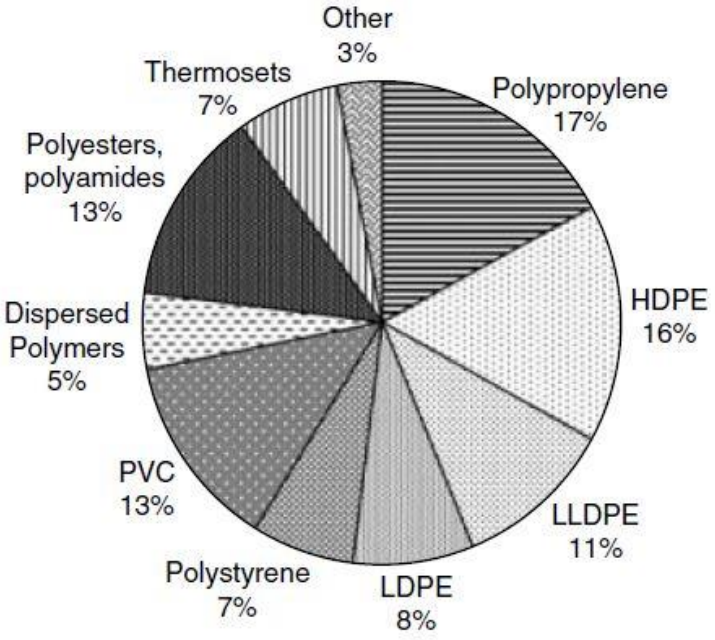


Figura 1 - Mercato mondiale dei polimeri

CAPITOLO 1

CATALISI ZIEGLER - NATTA

1.1 Premessa

Lo sviluppo di sistemi efficienti di catalisi per la polimerizzazione di olefine si deve al lavoro degli illustri scienziati Karl Ziegler e Giulio Natta, i quali sintetizzarono tra il 1953 e il 1954 polietilene e polipropilene attraverso un sistema catalitico che prevedeva la coordinazione e l'orientamento del monomero rispetto alla catena polimerica in crescita.

La catalisi di coordinazione comporta la partecipazione del catalizzatore alla reazione di polimerizzazione attraverso la formazione di intermedi (composti di coordinazione) con il monomero e la catena polimerica crescente. I meccanismi reattivi che stanno dietro a questa tipologia di polimerizzazione sono molto complessi e dunque non ancora del tutto compresi.

Quello che si può evincere immediatamente è che la reattività della polimerizzazione dipende in misura marcata dalle dimensioni e dalla forma spaziale del sostituente alchilico R. La velocità di polimerizzazione infatti diminuisce all'aumentare del numero di atomi di carbonio del monomero di partenza.[1]

Alkene	Formula	Relative reactivity
Ethylene	$CH_2{=}CH_2$	100 (reference)
Propylene	$CH_2{=}CH{-}CH_3$	~5–10
1-Butene	$CH_2{=}CH{-}C_2H_5$	2.0
1-Pentene	$CH_2{=}CH{-}C_3H_7$	1.8
1-Hexene	$CH_2{=}CH{-}C_4H_9$	1.3
1-Decene	$CH_2{=}CH{-}C_8H_{17}$	0.8
1-Octadecene	$CH_2{=}CH{-}C_{16}H_{33}$	0.6
3-Methyl-1-butene	$CH_2{=}CH{-}CH(CH_3)_2$	0.2
3-Methyl-1-pentene	$CH_2{=}CH{-}CH{-}C(CH_3){-}C_2H_5$	0.2
4-Methyl-1-pentene	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH(CH_3)_2$	0.8
4-Methyl-1-hexene	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}C_2H_5$	0.6
Vinylcyclohexane	$CH_2{=}CH{-}$*cyclo*-C_6H_{11}	0.05
Styrene	$CH_2{=}CH{-}C_6H_5$	~1
Vinylnaphthalene	$CH_2{=}CH{-}C_{10}H_7$	~0.5

Tabella 1.1 - Reattività di vari alcheni in polimerizzazione

L'imponente richiesta di mercato delle poliolefine implica uno sviluppo costante di nuovi sistemi catalitici sempre più performanti con cui si è resa la catalisi di coordinazione Ziegler-Natta una delle tecnologie più importanti per la produzione di materia polimerica.

La produzione mondiale annua ammonta a circa 120 milioni di tonnellate tra polietilene e polipropilene, con indici di crescita in costante incremento.[1]

La natura dei metalli di transizione del sistema catalitico e le interazioni esistenti tra essi assumono un ruolo fondamentale nel determinare le caratteristiche di un catalizzatore tipo Z-N e nella comprensione del conseguente processo industriale di polimerizzazione.

1.2 Storia ed evoluzione della catalisi Ziegler - Natta

Ziegler fu il primo nel 1953 a realizzare l'intuizione che il tetracloruro di titanio $TiCl_4$ potesse essere attivato attraverso accoppiamento con alluminio trietile nel processo di polimerizzazione dell'etilene. I suoi studi vennero utilizzati e migliorati dallo scienziato italiano Giulio Natta che l'anno successivo riuscì a sintetizzare polipropilene isotattico impiegando con successo $TiCl_3$ attivato con alluminio dietilmonocloro[2]. Le scoperte dei due scienziati furono rivoluzionarie per il mondo della catalisi e fruttarono loro il premio Nobel per la chimica nel 1963.

I sistemi catalitici di prima generazione furono dunque analoghi a quelli utilizzati da Ziegler e Natta e mostravano attività e stereospecificità piuttosto basse. Fu questa la motivazione per cui si rese necessario inserire uno stadio di purificazione della materia polimerica attraverso estrazione con solvente nei primi processi commerciali (Montedison), al fine di eliminare il residuo catalitico (colorante e corrosivo) e la parte di polipropilene atattico indesiderata[3].

La seconda generazione si basava su δ-$TiCl_3$disperso in misura maggiore con un basso tenore di $AlCl_3$(tecnologia Solvay), preparato a basse temperature partendo da $TiCl_3$ in presenza di $TiCl_4$ ed $AlCl_3$; questa tipologia di sistemi mostrava un incremento sensibile nell'attività e nella stereospecificità. Con questa generazione si ebbe una nuova morfologia delle particelle catalitiche, più piccole e porose[4], grazie alla quale si riscontrò un notevole successo anche nelle generazioni a venire.

I sistemi di terza generazione consistevano in catalizzatori con elevatissima resa ed alta stereospecificità supportati su magnesio cloruro caratterizzato da un'elevata area superficiale (Montedison): con questa innovazione si è arrivati al bypass della purificazione del polimero[i]. Attraverso il supporto dei cloruri di titanio con $MgCl_2$ anidro ad alta area superficiale si ottengono attività elevate perché risulta esserci una frazione maggiore di atomi di titanio con una vacanza coordinativa in superficie. L'impiego di opportune basi di Lewis, denominate *donor interni,* come alchilbenzoati e ftalati ha determinato un aumento della stereoregolarità, in quanto esse sono in grado di disattivare quei siti di titanio che hanno doppia vacanza coordinativa, responsabili della produzione di polipropilene atattico indesiderato[5].

La quarta e quinta generazione ha portato allo sviluppo di donor interni sempre più efficaci e si è introdotta l'innovazione tecnologica di un *donor esterno* (come i silani) con il compito di prevenire la ridotta stereospecificità causata dall'elevata reattività dei cocatalizzatori alluminio-alchili in fase di attivazione del sistema catalitico[6].

L'ultima generazione di catalizzatori Ziegler – Natta è definita "next generation" ed impiega un unico donor (estere dell'acido succinico) che è in grado di garantire un ottimo controllo della stereoregolarità del polimero accompagnata da una distribuzione dei pesi molecolari decisamente alta (Mw/Mn=10-15)[7].

Generazione	*Anno*	*Catalizzatore*	*Resa (Kg_{pol}/g_{cat})*	*Ind. Isotatt.(%)*	*mmmm (%)*	*M_W/M_N*
I	*1954*	*$\delta TiCl_3 \bullet 0,33AlCl_3+AlEt_2Cl$*	*2-4*	*90-94*		*8-10*
II	*1970*	*$\delta TiCl_3+AlEt_2Cl$*	*10-15*	*94-97*	*94-95*	*-*
	1968	*$MgCl_2/TiCl_4+AlR_3$*	*15*	*40*	*80-85*	*-*
III	*1971*	*$MgCl_2/TiCl4/benzoato+AlR_3/benzoato$*	*15-30*	*95-97*	*95-96*	*8-10*
IV	*1980*	*$MgCl_2/TiCl_4/ftalato+AlR_3/silano$*	*40-70*	*95-99*	*93-99*	*6,5-8*
V	*1988*	*$MgCl_2/TiCl_4/dietiletere+AlR_3$*	*100-130*	*95-98*	*95-97*	*5-5,5*
		$MgCl_2/TiCl_4/dietiletere+AlR_3/silano$	*100-70*	*98-99*	*97-99*	*4,5-5*
"Next Generation"	*1999*	*$MgCl_2/TiCl_4/succinato+AlR_3/silano$*	*40-70*	*95-99*	*94-99*	*10-15*

Tabella 1.2 - Evoluzione sistemi catalitici Z-N per la polimerizzazione del propilene[1]

Prendendo in considerazione il polietilene non esistono ovviamente le problematiche affrontate sopra riguardanti la stereoregolarità del polimero ma, considerando che nella maggior parte dei casi la catalisi riguarda la copolimerizzazione di etilene con alfa-olefine, il punto saliente diventa la capacità propria del catalizzatore di procedere all'incorporo del comonomero in maniera casuale lungo la catena etilenica. La sostituzione dell'alogenuro $TiCl_3$ con derivati organici del titanio (come gli alcolati) va a favorire il processo di copolimerizzazione random[8].

1.3 Sintesi e composizione chimica

I sistemi catalitici sviluppati da Ziegler e Natta sono caratterizzati da:

1. Un composto di un metallo di transizione appartenente ai gruppi da IV a VIII della tavola periodica, come ad esempio $TiCl_4$, $TiCl_3$, VCl_4, $VOCl_3$
2. Un composto organometallico che coinvolga un catione metallico dei gruppi I, II o III, ad esempio $Al(CH_3)_3$, $Al(C_2H_5)_3$, $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$

I metalli di transizione più interessanti per la catalisi di coordinazione sono quelli del quarto e quinto gruppo come titanio, zirconio, afnio e vanadio che hanno orbitali d liberi sui quali può iniziare il processo di polimerizzazione.

I composti organometallici più utilizzati sono gli alluminio-alchili che fungono da cocatalizzatori nella catalisi Ziegler-Natta lasciando inalterati gli orbitali vuoti del metallo di transizione utilizzato, e formando attraverso alchilazione/riduzione la specie metallo-alchile attiva nella reazione di polimerizzazione.[1]

Il rapporto molare tra i costituenti, spesso espresso come Al/Ti, gioca un ruolo essenziale nella determinazione dell'ottimo sulla resa di polimero: se vi è un discostamento significativo dal rapporto ottimale si nota un calo sulla quantità prodotta e sulla stereospecificità del polimero.

Non si osserva la reazione di polimerizzazione se vengono presi singolarmente i componenti del sistema catalitico, ma una loro combinazione conduce alla formazione di siti attivi sui quali può avere inizio la copolimerizzazione di etilene con α-olefine[1].

In particolare se si considerano i sistemi basati su alogenuri di titanio si evince che la reazione di polimerizzazione avviene su alcune delle facce dei cristalli a coordinazione ottaedrica, laddove è avvenuta la reazione di alchilazione attraverso lo scambio con il cocatalizzatore.

Gli atomi di Ti che si trovano sulle superfici laterali dei cristalli sono caratterizzati dagli atomi di alogeno dell'intorno di coordinazione che non sono a ponte con altri atomi di metallo ed inoltre, per rispettare il principio dell'elettroneutralità, si devono trovare su queste facce del cristallo alcuni atomi possedenti siti di coordinazione liberi.

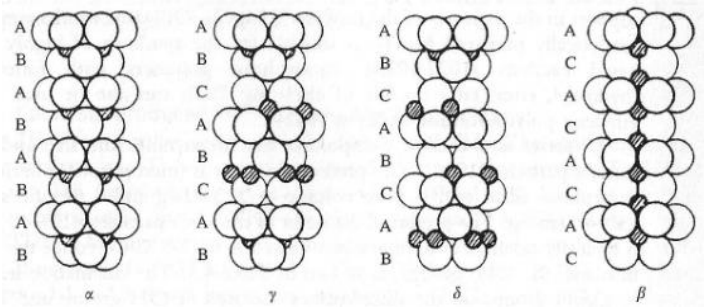


Figura 1.1 – Differenti conformazioni possibili del $TiCl_3$

Una marcata influenza sul processo è data dalla struttura dell'alogenuro del metallo di transizione: la struttura esagonale $\alpha - TiCl_3$,quella cubica $\gamma - TiCl_3$ e la $\delta - TiCl_3$, intermedia tra le due precedenti, hanno resa e grado di stereocontrollo maggiori sulla catena in crescita rispetto al $\beta - TiCl_3$.

L'incremento della superficie specifica delle particelle catalitiche porta all'aumento dell'efficienza del sistema in quanto il monomero ha maggiori possibilità di accesso al sito attivo[9].

La forma più reattiva e dunque quella maggiormente impiegata nella preparazione dei sistemi catalitici Ziegler – Natta risulta essere la forma delta del tricloruro di titanio $\delta - TiCl_3$[10].

Le nuove generazioni di catalizzatori Z-N sono caratterizzate dall'aggiunta di un supporto capace di conferire particolari caratteristiche al sistema, incrementandone la performance. Il supporto più utilizzato è il cloruro di magnesio $MgCl_2$ ad elevata area superficiale e silice, inerti rispetto alla polimerizzazione ma in grado di aumentare l'attività catalitica con influenza sulla particella di catalizzatore.

Le caratteristiche finali della materia polimerica vengono dunque ad essere modificate in quanto il polimero che cresce sulla superficie catalitica andrà a replicarne l'aspetto[10,11] come si vede in fig.1.2, la quale mostra i modelli di replicazione double grain[12,13,14] e multigrain[15,16].

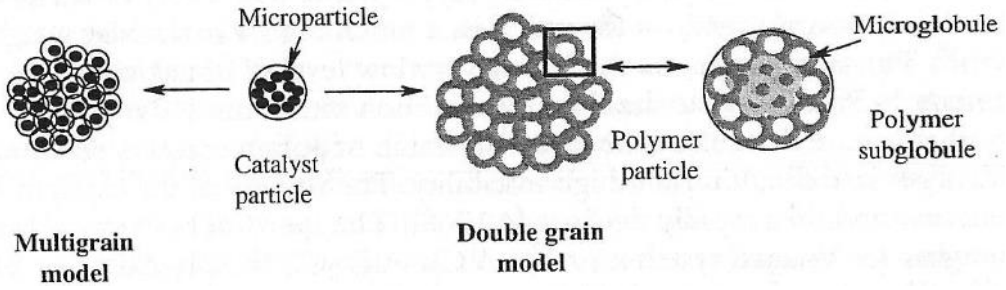


Figura 1.2 – Modelli multigrain e double grain

I modelli descrivono quelle che sono le influenze date dalla forma della particella di catalizzatore durante il processo di crescita della catena polimerica e differiscono tra loro per la differente descrizione del processo di disgregazione del catalizzatore.

Vi sono anche alcuni composti organici, detti donors, che formano complessi in particolare con l'alluminio alchile del sistema catalitico; i centri attivi non vengono influenzati dai donors in quanto non si verificano particolari interazioni elettroniche ma sono state individuati benefici sulle proprietà catalitiche, anche se qualche aspetto deve essere ancora compreso[5,6,10,11].

Per quanto riguarda il polietilene non vi è teoricamente necessità di aggiungere donors nel sistema catalitico, ma dall'utilizzo dei metalli di transizione (Ti, Zr, Hf, V) clorurati si osserva la formazione di copolimeri a blocchi, cioè caratterizzati da lunghe sequenze etileniche accompagnate da blocchi olefinici che non possono essere utilizzati in maniera proficua per le tante applicazioni di interesse del politene come quella del filmaggio.

Si procede dunque all'aggiunta di donors organici per avere formazione di alcolati e carbossilati dei metalli di transizione del sistema Z-N al fine di migliorare l'incorporo del comonomero, rendendolo maggiormente casuale[10,11,12].

Queste sostanze risultano essere in grado di costituire siti attivi di polimerizzazione con un'elevata attività catalitica e con una più alta affinità con l'alfa olefina, motivi per cui si ottiene un maggiore incorporo del comonomero nella reazione di copolimerizzazione.[13,14]

1.4 Centri attivi e meccanismo di reazione

La reazione tra i legami M-X dei precursori catalitici recanti il metallo di transizione e il legame Al-R del cocatalizzatore alluminio-alchile dà luogo alla formazione dei centri attivi, fondamentali per la catalisi del processo di polimerizzazione:

$$\text{›M-Cl} + \text{AlR}_3 \rightarrow \text{>M-R} + \text{AlR}_2\text{Cl}$$

La reazione è seguita in maniera molto rapida da riduzione e da una susseguente alchilazione[13,14]:

$$\text{›}M^{IV}\text{-R} \rightarrow [\text{›}M^{III}] \rightarrow M^{III}\text{-R}$$

È piccolissima la frazione dei legami metallo-alchile prodotti nella prima reazione che è in grado di sopravvivere alla reazione di riduzione, candidandosi a vero e proprio centro attivo nella reazione di polimerizzazione dell'alchene.
Il valore della concentrazione dei siti attivi C* da usare nell'equazione cinetica di polimerizzazione dell'etilene e del propilene si attesta in un range che va dallo 0.2-0.4% al 3-5% degli atomi di metallo presenti sulla superficie catalitica[3].

I centri attivi contengono dunque atomi del metallo di transizione e sono posizionati sulle superfici delle particelle catalitiche; essi sono coordinativamente insaturi e dunque soggetti in maniera molto semplice ad avvelenamento da parte di specifici composti polari organici ed inorganici (CO,CO_2 e altre sostanze contenenti un legame polare tra non metallo e idrogeno).

Condurre un'analisi spettroscopica sulla superficie catalitica per acquisire maggiori informazioni sulle caratteristiche dei centri attivi risulta molto complesso in quanto vi è una sovrabbondanza di atomi del metallo di transizione cataliticamente inattivi a fronte dei pochi che invece sono attivi nella catalisi del processo di polimerizzazione. Le tecniche odierne non consentono un'indagine diretta dei siti attivi e in mancanza di queste informazioni si basa tutto su alcune deduzioni che sono ancora oggetto di discussione.

Attraverso osservazioni al microscopio effettuate nei primissimi istanti del processo si è pervenuti ad alcune considerazioni fisiche riguardanti la posizione dei centri attivi sulla superficie dei catalizzatori eterogenei di tipo Z – N.[1]

Durante la crescita del polimero sulla superficie dell' α-$TiCl_3$ si è riscontrata la formazione di piccoli globuli situati in maniera preponderante sulle facce laterali dei cristalli[15]. La figura 3 riporta la rappresentazione schematica degli stadi iniziali di polimerizzazione dell'etilene sulla superficie di un catalizzatore eterogeneo depositato su una superficie di vetro[16]. Nella sezione A è visibile una struttura agglomerata nei primi stadi di polimerizzazione; la sezione B mostra invece una struttura di dimensioni superiori, che si frattura causando la migrazione dalla superficie vetrosa delle particelle di catalizzatore/polimero.

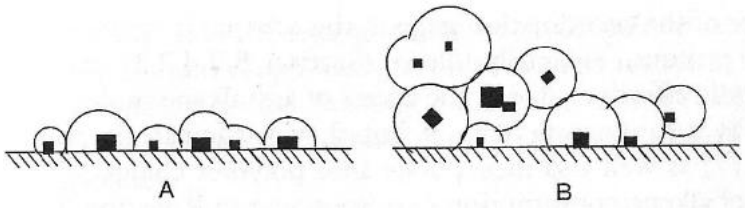


Figura 1.3 – Strutture polimeriche in vari stadi[16]

La dinamica di crescita della materia polimerica è piuttosto particolare: la massa globulare avviluppa le microparticelle di catalizzatore al suo interno, in maniera tale da sviluppare forze sufficienti a fratturare il fragile cristallo con immediata formazione di una superficie catalitica esposta coperta di nuovi centri attivi in grado di rendere continuativo il processo di crescita della catena. Al microscopio elettronico si sono osservate masse polimeriche allungate che si dispongono secondo una geometria che ricorda una ragnatela[18].

Un ulteriore complicazione nell'individuare precisamente i centri attivi è addebitabile alle reazioni tra i cristalli del tricloruro di titanio e gli organoalluminici che sono accompagnate da fratture sulle facce basali del cristallo, dovute all'allontanamento di atomi Cl con conseguente esposizione degli atomi di Ti dello strato sottostante. Le fratture che si vengono a creare in questa modo e i bordi del cristallo sono considerati come la posizione preferenziale per la formazione dei centri attivi nei primi stadi della polimerizzazione. Man mano che si vengono a formare le catene polimeriche queste zone vengono oscurate e non risulta più possibile reperire informazioni sulla natura o sul destino dei centri attivi[19].

La più semplice configurazione del centro attivo è rappresentata da un atomo del metallo di transizione in coordinazione ottaedrica:

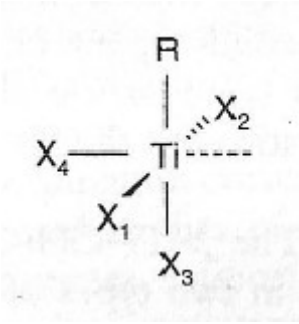


Figura 1.4 – Coordinazione ottaedrica del metallo attivo

La natura dei leganti X_n dipende dal catalizzatore, ma nella maggior parte dei catalizzatori eterogenei si tratta di alogeni; R rappresenta la catena polimerica in accrescimento oppure, in assenza dell'unità monomerica, il gruppo alchilico derivante dalla reazione con il cocatalizzatore.

Il meccanismo di crescita della catena polimerica maggiormente plausibile fu proposto più di 40 anni fa da Cossee[20] ed è considerato ancora oggi lo schema base per spiegare le reazioni di polimerizzazione degli alcheni:

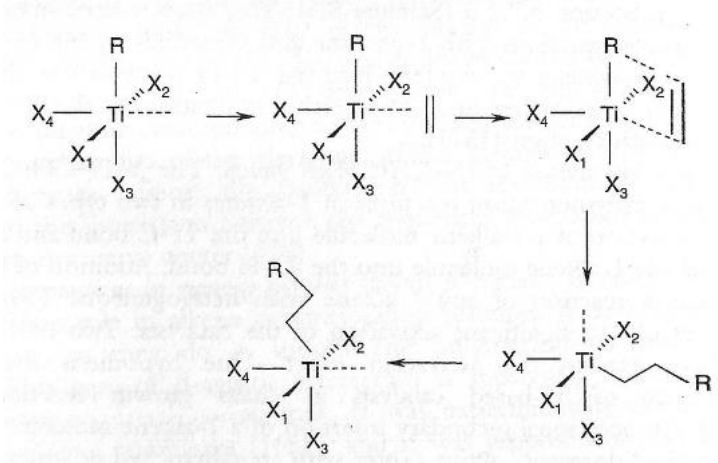


Figura 1.5 – Cossee mechanism

La prima fase del meccanismo di crescita della catena prevede la coordinazione del doppio legame $C = C$ della molecola olefinica con l'atomo del metallo di transizione attraverso un legame π . Nel secondo step il doppio legame coordinato dell'alchene si innesta nel legame metallo – carbonio del centro attivo passando per uno stato di transizione subito dopo il quale avviene lo switch di posizione tra la catena polimerica accresciuta dall'unità monomerica e il nuovo sito di coordinazione pronto per continuare il meccanismo di polimerizzazione.[1]

1.5 Cinetica

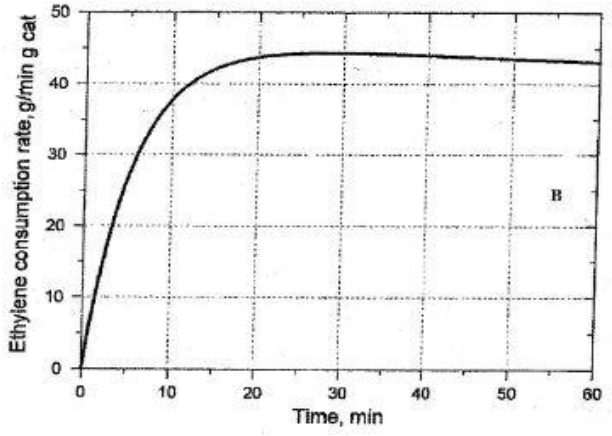
Gli studi cinetici di una reazione sono fondamentali per arrivare a formulare un meccanismo di reazione ma nel caso della polimerizzazione di alcheni con catalizzatori eterogenei Z-N esistono diverse complicazioni dovute al fatto che in ogni reazione di polimerizzazione si verificano parallelamente due eventi:

1) la reazione di polimerizzazione, in cui la singola molecola del polimero può formarsi con una tempistica che va dal minuto ad una frazione di secondo in dipendenza dalle condizioni alle quali si conduce la reazione;

2) variazioni nel catalizzatore, dovute all'instabilità della maggior parte dei centri attivi che determina una comune diminuzione dell'attività durante i tempi di reazione in tutti i sistemi catalitici Ziegler – Natta.

Quello che appare chiaro è che non si può condurre una seria analisi cinetica riguardante la polimerizzazione dell'alchene tralasciando il contributo cinetico dovuto al fenomeno di disattivazione dei differenti centri attivi e di conseguente perdita di attività durante il processo.

Attraverso sofisticate tecniche sono oggi disponibili dati cinetici riguardanti la polimerizzazione catalizzata Z-N degli alcheni più leggeri che si trovano in fase gassosa come etilene, propilene e 1-butene; in particolare il parametro che si va ad investigare è rappresentato dalla velocità di formazione del polimero in dipendenza dal tempo di reazione.



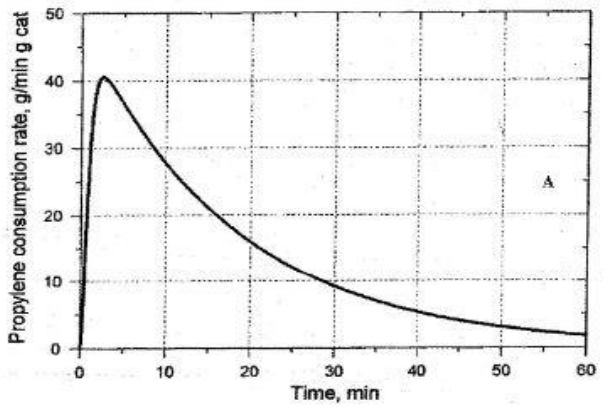


Figura 1.6 – Andamenti cinetici in polimerizzazione

In figura 1.6[21] sono rappresentati gli andamenti caratteristici del tasso di consumo di propilene ed etilene contro il tempo, dati cinetici che fotografano le polimerizzazioni condotte in condizioni di T moderate utilizzando un catalizzatore Z-N di prima generazione a base di titanio.

Le differenze che si evidenziano tra le due curve cinetiche rendono chiare le peculiarità che assumono i siti attivi durante il processo, le loro intrinseche caratteristiche cinetiche, la loro stabilità e velocità di reazione in dipendenza dallo specifico monomero che prende parte alla reazione.

Negli anni sono stati effettuati vari tentativi per cercare di accomunare le cinetiche dei catalizzatori Z-N eterogenei (multi-center) a quelli di tipo omogeneo (single-center).
Al fine di elaborare schemi semi-empirici essenziali per lo sviluppo di importanti processi industriali di produzione dei polimeri gli studi cinetici hanno continuato a considerare le reazioni di polimerizzazione con catalisi eterogenea utilizzando il modello ad uno, due o tre centri attivi caratteristico della catalisi omogenea: questo tipo di approccio ha permesso una notevole semplificazione dovuta alla riduzione delle variabili in gioco con la consapevolezza però di essere in errore vista l'assodata natura multi-center della catalisi Z-N eterogenea.[1]

La presenza di più centri attivi nei catalizzatori Z-N eterogenei trova numerose conferme in letteratura[21,22,23] in quanto gli omopolimeri e i copolimeri prodotti sfruttando catalisi Z-N rivelano una distribuzione piuttosto ampia dei pesi molecolari: è infatti possibile identificare almeno quattro o cinque componenti di Flory con differenti pesi molecolari in una GPC. La distribuzione ampia dei pesi molecolari viene riscontrata tipicamente anche in quella tipologia di polimeri completamente solubili nel mezzo di reazione come il poly(1-hexene) e il poly(1-octene).
Nella copolimerizzazione tra etilene ed un 1-alchene con catalisi eterogenea multicentrica le differenti tipologie di siti attivi conducono alla produzione di molecole copolimeriche caratterizzate da composizioni differenti tra loro. Inoltre i centri attivi di diversa tipologia hanno peculiarità proprie come la velocità di formazione e decadimento che inevitabilmente finiscono per influenzare le proprietà strutturali della resina.[1]

Si può osservare nella figura 1.7[24] la curva GPC del copolimero etilene-1-esene (prodotto con un catalizzatore eterogeneo a base di Ti) con la messa in evidenza delle cinque componenti di Flory che la costituiscono. Queste sono caratterizzate da un peso molecolare medio che spazia in un range che va da $\sim 1{,}3\times10^4$ della prima componente a $\sim 3\times10^5$ dell'ultima, presenti in concentrazioni molto differenti tra loro.

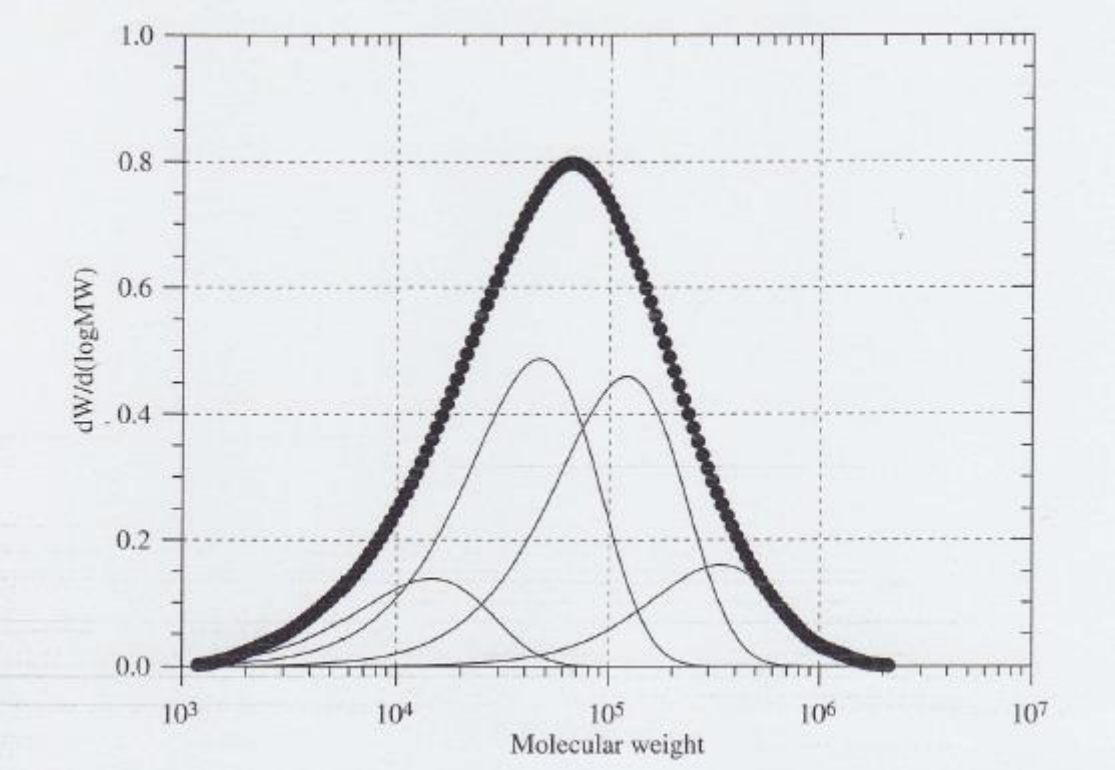


Figura 1.7 – GPC copolimero etilene-1-esene

Risulta utile operare un confronto tra le polimerizzazioni dell'etilene e del propilene per comprendere pienamente le caratteristiche che assume il polimero in base alle componenti di Flory che si evidenziano dalla curva GPC.

In tabella 1.3[41] è mostrato il confronto tra le componenti di Flory del polipropilene e del polietilene per uno specifico sistema catalitico Z-N (δ-$TiCl_3$-$AlEt_3$ a 80°C).

Polimero	M_w	M_w/M_n	Componente Flory	M_w	Frazione (%)
Polipropilene	$2{,}74\times10^5$	14,6	I’	$5{,}3\times10^3$	5,9
			II’	$1{,}7\times10^4$	15,1
			III’	$4{,}8\times10^4$	21,4
			IV’	$1{,}3\times10^5$	21,7
			V’	$4{,}5\times10^5$	22,3
			VI’	$9{,}9\times10^5$	13,5
Polietilene	$1{,}52\times10^5$	5,3	I	$2{,}6\times10^3$	0,5
			II	$1{,}7\times10^4$	10,5
			III	$5{,}9\times10^4$	40,1
			IV	$1{,}5\times10^5$	32,4
			V	$4{,}7\times10^5$	16,6

Tabella 1.3 – Componenti di Flory del polietilene e del polipropilene

Il polietilene mostra una distribuzione dei pesi molecolari relativamente stretta (Mw/Mn= 5.3) che si può descrivere utilizzando 5 componenti di Flory, ognuna con il proprio M_w e la frazione presente nel polimero finale, mentre il polipropilene possiede una MWD molto più larga (Mw/Mn=14.6) per la quale occorrono almeno 6 componenti di Flory.

Nello schema 1 si riporta la descrizione cinetica formale di una reazione di polimerizzazione con catalisi Ziegler-Natta per una generica α-olefina, riportando il doppio stadio di formazione del centro attivo (reazioni 1.1 e 1.2); il doppio stadio di formazione descrive in maniera più accurata l’andamento delle curve cinetiche di polimerizzazione a temperature moderate. Il singolo step di formazione del centro attivo risulta adeguato quando la polimerizzazione è condotta ad alta temperatura.[1]

Schema 1

Formazione two-steps del centro attivo C^* da un potenziale centro C_{cat}:

$$C_{cat} \xrightarrow{kf,1} C_0 \qquad 1.1$$

$$C_0 \xrightarrow{kf,2} C^* \qquad 1.2$$

Propagazione della catena

$$C^* - M_n + M \xrightarrow{k_p} C^* - M_{n+1} \quad 1.3$$

Disattivazione del centro attivo

$$C^* - M_n \xrightarrow{k_d} Polimero(n) + Specie\ cataliticamente\ inattive \quad 1.4$$

Trasferimento e avvio di catena al monomero

$$C^* - M_n + M \xrightarrow{k_t^M} C^* - M + Polimero(n) \quad 1.5$$

$$C^* - M + M \xrightarrow{k_i^M} C^* - M_2 \quad 1.6$$

Trasferimento e avvio di catena all'idrogeno

$$C^* - M_n + H_2 \xrightarrow{k_t^H} C^* - H + Polimero(n) \quad 1.7$$

$$C^* - H + M \xrightarrow{k_i^H} C^* - M \quad 1.8$$

Trasferimento e avvio di catena al cocatalizzatore

$$C^* - M_n + AlR_3 \xrightarrow{k_t^{Al}} C^* - R + AlR_2 - Polimero(n) \quad 1.9$$

$$C^* - R + M \xrightarrow{k_i^{Al}} C^* - M - R \quad 1.10$$

Reazione di β-H eliminazione e possibile avvio catena

$$C^* - M_n \xrightarrow{k_t^{sp}} C^* - H + Polimero(n) \quad 1.11$$

$$C^* - H + M \xrightarrow{k_i^{sp}} C^* - M - H \quad 1.12$$

I siti attivi funzionanti sono caratterizzati dalla concentrazione C* (mol/g cat) che naturalmente varia nel corso della polimerizzazione e possiede una certa influenza sulla costante cinetica di propagazione k_p, misura della reattività del centro attivo nella fase di crescita della catena.

Nelle analisi cinetiche si tende ad utilizzare dunque il prodotto tra queste due grandezze $k_{eff} = C^* \cdot k_P$ che rappresenta l'effettiva costante di velocità della reazione di polimerizzazione.

L'espressione con la quale descrivere al meglio la velocità di propagazione della catena polimerica è data dal prodotto tra la costante effettiva della reazione che moltiplica la concentrazione del monomero nella soluzione C_M. Tenendo conto dello schema reattivo descritto in precedenza e assumendo che le quattro costanti di velocità che rappresentano i possibili modi di avviare la catena polimerica abbiano lo stesso valore della k_p generale si può definire la velocità di polimerizzazione in funzione del tempo:

$$r_{pol}(t) = [M \cdot s^{-1}] = \left[\frac{k_p \cdot C_{cat} \cdot k_{f,1} \cdot C_M}{(k_{f,2} - k_{f,1} + k_d)}\right] \cdot \left\{\frac{\left[1 - e^{\left(-k_{f,1} \cdot t + k_d\right)}\right]}{(k_{f,1} - k_d)}\right\} \cdot \left\{\frac{\left[1 - e^{\left(-k_{f,2} \cdot t\right)}\right]}{k_{f,2}}\right\} \qquad \text{eq.1.13}$$

Nella maggior parte dei casi non si è a conoscenza della concentrazione dei precursori dei centri attivi e dunque si preferisce esprimere la velocità effettiva di polimerizzazione:

$$r_{eff}(t) = \frac{MW_{mon} \cdot r_{pol}(t)}{Q_{cat} \cdot \left(\frac{g_{pol}}{g_{cat} \cdot min}\right)} \qquad \text{eq.1.14}$$

Nell'ultima espressione MW_{mon} è il peso molecolare del monomero di partenza e Q_{cat} è la concentrazione di catalizzatore nel reattore.

Se il processo di formazione del centro attivo catalitico può essere considerato a singolo stadio (k_f) e nelle condizioni sperimentali i siti attivi possono essere ritenuti stabili (velocità di disattivazione nulla, k_d=0), la velocità di polimerizzazione può essere scritta in maniera semplificata come segue:[1]

$$r_{pol}(t) = k_p \cdot C_{cat} \cdot C_M \cdot \left[1 - exp(-k_f \cdot t)\right] \qquad \text{eq.1.15}$$

Bisogna tenere presente che l'utilizzo di questo schema cinetico nella catalisi Ziegler – Natta è strettamente formale in quanto tutti i catalizzatori Z-N eterogenei sono multi-center, mentre l'ipotesi alla base della scrittura dello schema cinetico sopra riportato è che il catalizzatore sia single center. I catalizzatori eterogenei sono caratterizzati come già detto da differenti siti attivi che hanno velocità di formazione e decadimento diversi tra loro, per questo motivo lo schema esaminato è piuttosto semplificato ma comunque valido ai fini di una modellazione pratica delle reazioni di polimerizzazione per il controllo dei processi commerciali.

Un parametro importante che aiuta a determinare alcune caratteristiche cinetiche nelle reazioni di trasferimento di catena è il reciproco del grado di polimerizzazione medio numerico (riferito al peso molecolare medio numerico M_n), definito come il rapporto tra la velocità di crescita della catena e la sommatoria delle velocità dei trasferimenti di catena nel caso dei catalizzatori single center.
Lavorando a basse concentrazioni di cocatalizzatore e in assenza di idrogeno che funge da terminatore di catena (per moderare il peso molecolare) si definisce il grado di polimerizzazione numerico ν ed in particolare il suo reciproco $\frac{1}{\nu}$ come il rapporto tra le costanti cinetiche di trasferimento catena e di propagazione:

$$\frac{1}{\nu} = \frac{k_t^M}{k_P} \qquad \text{eq.1.16}$$

La natura multi center dei catalizzatori eterogenei Z-N rende però consigliabile l'utilizzo di un differente approccio per quanto riguarda la caratterizzazione del peso molecolare di un polimero, in particolare si procede, come vedremo nel prosieguo del lavoro, all'elaborazione di curve attraverso analisi GPC della resina.[1]

1.6 Confronto tra reazioni di polimerizzazione Z-N dell'etilene

1.6.1 Omopolimerizzazione dell'etilene

Osservando le prime fasi della reazione di omopolimerizzazione dell'etilene si denota un'inattività del sistema catalitico[41] seguita da un brusco aumento della velocità di reazione che tende a stabilizzarsi dopo un tempo pari a 10-12 minuti in dipendenza dalla tipologia di catalizzatore e dalle condizioni alle quali si conduce la polimerizzazione.

Il periodo iniziale di inattività è spiegato da una ridotta velocità di formazione dei centri attivi (reazioni 1.1 e 1.2) in quanto la loro creazione risulta ostacolata alle basse temperature con conseguenti tempi di accelerazione prolungati. La temperatura possiede notevoli effetti anche sulla stabilità dei siti attivi catalitici in quanto le velocità di reazione si mantengono costanti per tempi maggiori se la T è compresa tra i 30 e i 50 °C, mentre si registrano decrescite lineari per polimerizzazioni condotte a temperature superiori agli 80 °C.[26,27]

- Effetto del tempo di reazione sulla MWD

Il tempo di reazione è un parametro notevole che va ad influenzare la distribuzione dei pesi molecolari nel caso dell'omopolimerizzazione dell'etilene: utilizzando lo stesso sistema catalitico ma variando i tempi di reazione risultano differenze nei pesi molecolari medi e nelle distribuzioni della materia polimerica esaminata.

L'analisi delle curve GPC denota una distribuzione descritta da cinque componenti di Flory con variazione del peso relativo nel polimero finale delle singole componenti in funzione del tempo di

reazione, come riportato in Tabella 1.4 per un omopolimero ottenuto a 80 °C con un sistema catalitico a base di Ti supportato su silice.[26]

M_W	~4 • 10^3	1,6 • 10^4	5,2 • 10^4	1,6 • 10^5	~6,5 • 10^5
3 minuti	3,5%	14%	37,5%	29%	16%
240 minuti	~0,5%	6%	34%	37%	22,5%

Tabella 1.4 – Componenti di Flory e relative percentuali di presenza nel polimero

Nei primi istanti di reazione si vanno a formare le due componenti di Flory caratterizzate dai pesi molecolari più bassi con frazioni in peso che diminuiscono gradualmente nel tempo a favore delle componenti con più alto peso molecolare.[26,27]

La variazione nella popolazione dei centri attivi nei catalizzatori eterogenei durante la reazione rende chiara la complessità della catalisi Z-N applicata all'omopolimerizzazione dell'etilene e ancora una volta mostra l'errore teorico che si commetterebbe utilizzando unicamente l'approccio single center.

- Effetto della pressione parziale dell'etilene

La variazione della pressione parziale dell'etilene nel reattore presenta effetti sia sulla velocità di reazione che sul peso molecolare finale del polimero.

Numerosi studi cinetici sull'etilene hanno mostrato una dipendenza diversa tra la pressione parziale del monomero e la velocità di reazione rispetto ad altri alcheni per i quali risulta corretta l'ipotesi di un primo ordine.

$$r = k_{eff} \cdot C_E^n$$ con n ordine di reazione per l'omopolimerizzazione

In particolare si è individuato che per questa tipologia di reazioni la dipendenza cinetica tra velocità e concentrazione è superiore al primo ordine come verrà evidenziato in Tabella 5.[41]

Per quanto riguarda l'effetto sul peso molecolare si nota chiaramente in quanto al variare della concentrazione di etilene per reazioni condotte ad alta T e in assenza di idrogeno si ottengono componenti di Flory dello stesso peso molecolare medio M_W.

L'equazione generale per il grado di polimerizzazione può essere semplificata come espresso nella 1.16, equazione applicabile per ciascuna componente di Flory.

In tabella 1.5[41] vengono riportati i pesi molecolari delle diverse componenti di Flory, il rapporto k_t^M/k_p e l'ordine di reazione sperimentale per il polietilene a 85 °C con sistema Z-N $TiCl_4/MgCl_2/SiO_2$-$AlEt_3$:

Flory component	I	II	III	IV	V
M_w	~2×10^4	5,1-5,5×10^4	1,4-1,6×10^5	4,5-4,9×10^5	1,5-1,6×10^6
Chain transfer vs chain growth					
k_t^M/k_p	0,0027	0,00105	0,00039	0,000121	0,0000347
k_t^H/k_p	0,20	0,0489	0,0163	0,00634	0,00323
Ordine di reazione rispetto C_E					
n in $r=k_{eff}\cdot C_E^n$	-	-	1,5-1,7	1,6-1,8	2,1-2,2

Tabella 1.5 – Componenti di Flory e caratteristiche cinetiche del polietilene

- Effetto della temperatura

L'energia di attivazione effettiva nelle omopolimerizzazioni dell'etilene utilizzando sistemi catalitici di tipo Z-N viene stimata attraverso il confronto delle parti stazionarie delle curve cinetiche o, in alternativa, con esperimenti multistadio. Valori tipici di questa grandezza sono contenuti nel range energetico che va da ~47kJ/mol a ~54kJ/mol.[41,42]

- Effetto dell'idrogeno

In maniera similare alla pressione parziale dell'etilene anche la concentrazione dell'idrogeno risulta avere due effetti indipendenti sulla velocità di reazione e sul peso molecolare del polimero.

H_2 è universalmente riconosciuto come l'agente moderatore del peso molecolare più semplice da utilizzare e più efficace nella catalisi Z-N[3], in quanto si va ad inserire sul legame Ti-R portando alla costituzione di un legame Ti-H con una conseguente terminazione di catena che diventa satura; la specie Ti-H può far ripartire la polimerizzazione di una nuova catena reinserendo una nuova molecola monomerica di etilene. È proprio questa interruzione di catena che ha come effetto principale la riduzione del peso molecolare del polimero nelle varie componenti di Flory individuate.

La reazione di trasferimento di catena all'H_2 è 50-100 volte più veloce di quella di trasferimento della catena all'etilene, dunque l'addizione di idrogeno molecolare possiede un significativo effetto sull'attività del catalizzatore: l'aumento della sua pressione parziale infatti non cambia la forma del profilo cinetico ma si manifesta in una diminuzione della sola velocità di reazione.[25,26]

L'addizione di idrogeno ha un effetto completamente reversibile e possiede un'influenza simile su tutte le tipologie di centri attivi formati dal sistema catalitico Z-N.[1]

1.6.2 Copolimerizzazione dell'etilene con α-olefine

La copolimerizzazione etilene-alfa olefina è caratterizzata da una cinetica abbastanza diversa da quella osservata nella reazione di omopolimerizzazione dell'alchene.

Gli studi cinetici sono condotti adottando condizioni di reazione che prevedono un incorporo piuttosto basso dell'alfa olefina che funge da comonomero, con valori che variano tra l'1 e il 5%

(polietilene lineare LLDPE) ma che producono comunque un effetto piuttosto evidente sia dal punto di vista cinetico che da quello strutturale nel polimero finale.

La figura 1.8[43] si compone di 3 diverse curve che rappresentano l'omopolimerizzazione e la copolimerizzazione dell'etilene con 1-esene come alfa olefina a diverse concentrazioni al fine di indagare le peculiarità cinetiche dei tre sistemi catalizzati da un sistema Z-N $TiCl_3/MgCl_2/SiO_2$-$AlEt_3$ a 85 °C.

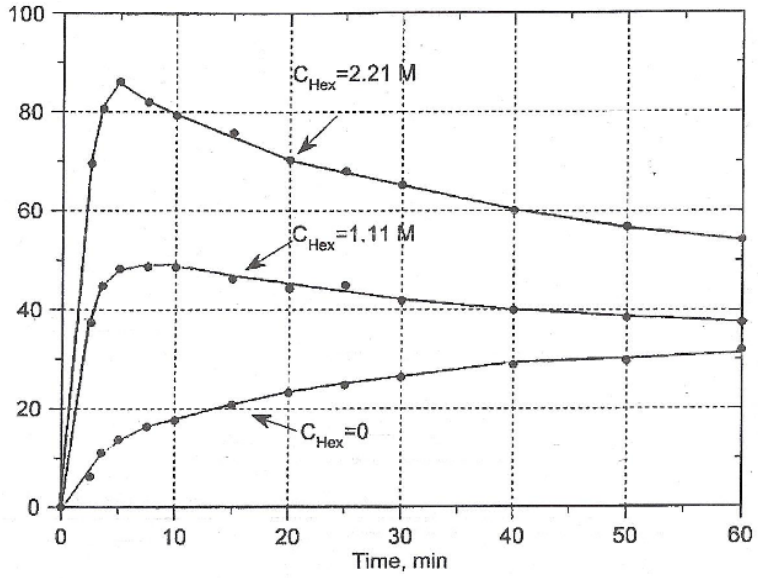


Figura 1.8 – Andamento cinetico al variare della concentrazione del comonomero

L'effetto dell'α-olefina è quello di indurre una formazione dei centri attivi del catalizzatore in maniera più repentina rispetto all'omopolimero con aumento della velocità di reazione e diminuzione della stabilità generale del catalizzatore (come si nota dal decadimento dei siti post-picco).[43]

- Distribuzione dei pesi molecolari, omopolimero vs copolimero

La tabella 1.6[43] mette a confronto differenti MWD per le resine ottenute dalle reazioni di omopolimerizzazione dell'etilene e copolimerizzazione etilene/1-esene adottando come catalizzatore $TiCl_3/MgCl_2/SiO_2$-$AlEt_3$.

La differenza sostanziale tra le due tipologie di polimerizzazione risiede nella quantità di frazioni a basso peso molecolare (componenti di Flory I, II, III) che risulta essere maggiore rispetto alla frazione degli alti pesi molecolari (componenti IV e V) nel copolimero piuttosto che nell'omopolimero. Sui pesi molecolari medi non si evincono sostanziali differenze tra omo e copolimerizzazione se non una lieve diminuzione del M_W con l'introduzione del comonomero nell'ambiente reattivo.

	Omopolimero		Copolimero		
Componente Flory	**M_w**	**Frazione (%)**	**Componente Flory**	**M_w**	**Frazione (%)**
I	-	-	I	$1{,}3\times10^4$	4,0
II	$9{,}4\times10^4$	4,8	II	$4{,}6\times10^4$	13,2
III	$1{,}45\times10^5$	15,2	III	$1{,}41\times10^5$	25,2
IV	$4{,}52\times10^5$	45,2	IV	$4{,}37\times10^5$	33,6
V	$1{,}55\times10^6$	34,8	V	$1{,}38\times10^6$	24,0

Tabella 1.6 – Confronto delle componenti di Flory tra omopolimero e copolimero

- Proprietà esibite nella copolimerizzazione dai centri attivi del catalizzatore multicenter

L'incorporo del comonomero durante la copolimerizzazione è fortemente influenzato dalla tipologia di centro attivo che opera nel processo in quanto essi esibiscono notevoli differenze nell'abilità di copolimerizzare le due molecole reagenti[43]. Questo fa sì che il contenuto di 1-alchene sia fortemente variabile a seconda della componente di Flory esaminata come visibile in Tabella 1.7, in cui sono mostrati i dati GPC e la distribuzione dell'alfa olefina per un copolimero etilene/1-esene ottenuto con catalizzatore $TiCl_3/MgCl_2$/dibutilftalato-$AlEt_3$ a 85°C.

	GPC data		Distribuzione comonomero		
Componente Flory	**M_w**	**Frazione (%)**	**Componente**	**Frazione (%)**	**C_{Hex} (mol %)**
I	$4{,}6\times10^3$	1	Sol. fraction	23,8	>15
II	$1{,}54\times10^4$	12,1	E+F	24,9	5,0
III	$4{,}71\times10^4$	42,0	C+D	12,5	2,3
IV	$1{,}28\times10^5$	34,7	B	16,1	0,7
V	$3{,}64\times10^6$	10,3	A	22,7	~0,4

Tabella 1.7 – Abilità di incorporo del comonomero

Quello che si osserva è che i differenti centri attivi del catalizzatore Z-N possiedono differenti capacità di copolimerizzare la molecola del comonomero esene nella catena etilenica e danno origine a frazioni caratterizzate da pesi molecolari diversi.

Numerosi studi sperimentali hanno suffragato ciò che si può evincere dalle Tabelle 1.6 e 1.7 e cioè che nelle copolimerizzazioni tra etilene e α-olefine sono le componenti di Flory più basse, caratterizzate da M_W inferiore, che incorporano meglio il comonomero nella catena con percentuali superiori al 10-15% su base molare. La quarta e la quinta componente che descrivono la distribuzione hanno invece una scarsa abilità nell'incorporo dell'α-olefina, con percentuali che non superano l'1% molare.[28,29,43]

- Effetti del tempo di reazione sulla distribuzione

La diversità tra i centri attivi nella copolimerizzazione si traduce anche in una dissimile velocità di formazione e decadimento del sito catalitico: i centri che producono i pesi molecolari più bassi decadono più facilmente ma si formano in maniera più rapida rispetto ai centri caratterizzati dagli alti pesi (basso contenuto di comonomero) che sono al contrario più stabili.[1,34,36]

- Effetti cinetici dell'α-olefina

L'esame della figura 1.8 rende chiaro le tre principali differenze che esistono tra il processo di omopolimerizzazione e quello di copolimerizzazione dell'etilene con un 1-alchene:

a) incremento nella velocità di formazione del centro attivo;

b) le fasi iniziali sono contraddistinte da velocità di reazione più elevate;

c) diminuzione della stabilità del catalizzatore.

L'aggiunta del comonomero risulta dunque avere un effetto attivante nei sistemi catalitici di tipo Ziegler-Natta che si manifesta in maniera ancora più evidente in dipendenza dal momento nel quale l'α-olefina è aggiunta nell'ambiente di polimerizzazione.[28,39]

L'effetto risulta marcato nei centri attivi che producono le prime componenti di Flory in quanto copolimerizzano molto bene l'α-olefina e dunque la sua immissione in reazione stimola significativamente la copolimerizzazione; nelle componenti di Flory più alte non si percepisce invece l'influenza del comonomero[29,42].

Attraverso i valori delle costanti cinetiche k_{eff} e k_d (Tabella 1.8[32,34,36]) si può comprendere ancora meglio il diverso comportamento dei centri attivi che producono le diverse componenti di Flory, in quanto queste costanti sono l'indice dell'attività intrinseca del sito attivo e della sua stabilità. Le costanti cinetiche sono state determinate per un sistema catalitico $TiCl_4/MgCl_2/SiO_2$-$AlEt_3$ a 85 °C.

Flory Component	I	II	III	IV	V
Homopolymerization reaction					
$k_{eff}(l/g_{cat}\cdot min)$	0,03	0,08	0,13	0,21	0,16
Copolymerization reaction					
$k_{eff}(l/g_{cat}\cdot min)$	0,21	0,24	0,44	0,25	0,13
$k_d(min^{-1})$	~0,07	0,018	0,013	0,004	~0,001

Tabella 1.8 – Indici di attività e stabilità dei siti attivi

Le cinque differenti tipologie di centri attivi che danno vita alle cinque componenti di Flory in grado di descrivere la cinetica e la distribuzione dei pesi molecolari del copolimero sono mostrate in maniera separata in Figura 1.9 al fine di evidenziare le caratteristiche intrinseche di ogni sito[30,34,41]

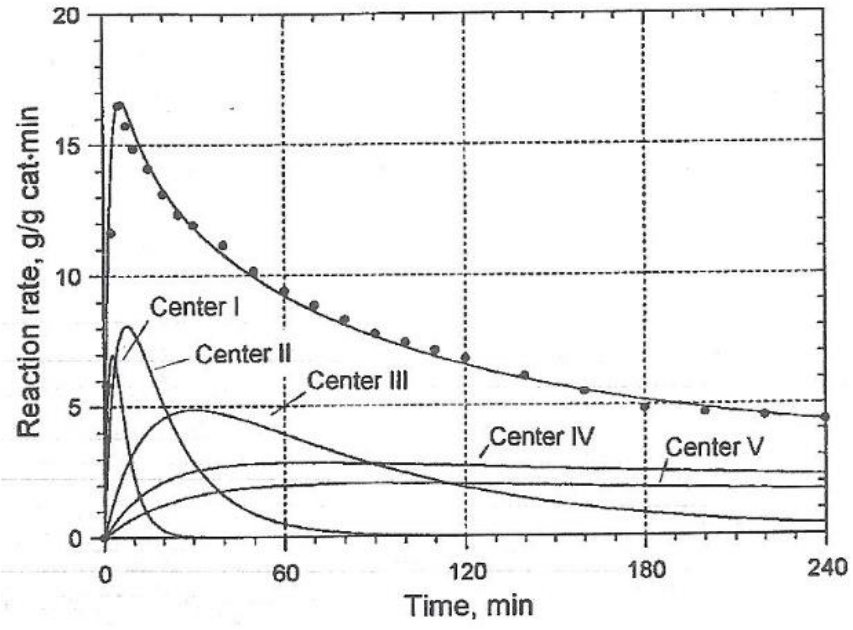


Figura 1.9 – Tipologie di centri attivi in polimerizzazione

Le tipologie di centri attivi hanno tempistiche di disattivazione diverse e questo effetto si manifesta in maniera ancora più evidente nella copolimerizzazione etilene/esene, come è possibile notare dalle curve per i centri I e II in figura 1.9. Si evince inoltre l'aumento di stabilità per i centri IV e V che hanno costanti cinetiche di disattivazione più basse.

- Effetti dell'idrogeno

L'idrogeno agisce come agente moderatore del peso molecolare anche nel caso delle copolimerizzazioni dell'etilene mentre l'effetto di depressione della velocità di polimerizzazione è meno pronunciato in questa tipologia di reazioni. L'aspetto importante da considerare riguarda però un'influenza dell'idrogeno piuttosto selettiva verso alcuni centri attivi, in particolare l'agente

regolatore va a mirare quei centri che producono componenti di Flory alte (IV e V) e, accelerando la loro disattivazione, porta ad un incremento del contenuto medio di α-olefina nel copolimero finale.[34,36]

- Effetti della temperatura

L'influenza che ha la temperatura nella reazione di copolimerizzazione dell'etilene è piuttosto chiara in quanto si osserva un calo del peso medio molecolare del polimero e un aumento della capacità di incorporo del comonomero in catena all'aumentare della temperatura.[32]

Queste considerazioni sono ben visibili dai risultati della GPC riportati in tabella 1.9[31], dalla quale si denota inoltre una redistribuzione delle diverse frazioni componenti il copolimero con una visibile diminuzione nella reattività dei centri attivi che producono la quarta e la quinta componente di Flory a favore degli altri siti: questo fa sì che il peso medio del copolimero finale diminuisce innalzando la temperatura di polimerizzazione.[31,34,36]

Temperatura di reazione (°C)	**75°**		**95°**	
Componente Flory	**M_w**	**Frazione (%)**	**M_w**	**Frazione (%)**
I	-	-	$6{,}6\times10^3$	1,8
II	$1{,}83\times10^4$	5,9	$1{,}8\times10^4$	12,1
III	$6{,}26\times10^4$	31,3	$5{,}51\times10^4$	38,6
IV	$1{,}6\times10^5$	43,0	$1{,}39\times10^5$	35,6
V	$4{,}12\times10^5$	19,9	$3{,}43\times10^5$	11,8

Tabella 1.9 – Influenza della temperatura sul peso molecolare

- Effetto del cocatalizzatore

Principalmente, la scelta dell'alluminio-alchile nel sistema catalitico Ziegler-Natta va ad influenzare la reazione di trasferimento di catena al cocatalizzatore (1.9), comportando un'esigua diminuzione del peso molecolare medio della materia polimerica in presenza di quantità considerevoli di alluminio-alchile in rapporto con il Ti attivo nel catalizzatore[34,36].

Questo piccolo calo di M_W^{av} è dovuto essenzialmente alla reazione di scambio dei gruppi alchilici tra i legami Ti-C e M-R' che ha come effetto la chiusura della catena polimerica in crescita su un determinato sito attivo.

A titolo esemplificativo si riportano i dati riscontrati nella copolimerizzazione etilene-1-esene a 85 °C con un sistema $TiCl_4/MgCl_2/SiO_2$-$AlEt_3$ in tabella 1.10[34,36] per capire come il rapporto molare tra

alluminio-alchile e titanio possa influenzare le caratteristiche fisiche del polimero, in particolare il suo peso molecolare:

	[Al]/[Ti]=130	[Al]/[Ti]=560
Produttività ($g/g_{cat}\cdot h$)	4,400	3,120
M_W^{av}	$1{,}27\cdot10^5$	$1{,}03\cdot10^5$

Tabella 1.10 – Influenza del rapporto cocatalizzatore-catalizzatore

Nella copolimerizzazione si trovano però concentrazioni di cocatalizzatore nettamente più basse rispetto alla molecola monomerica e dunque si ritiene ipotesi valida il trascurare questo effetto rispetto al trasferimento di catena al monomero, caratterizzato da valori ben più elevati[1]:

$$\frac{k_t^M}{k_p} \gg \frac{k_t^{Al}}{k_p}$$

Risulta invece più interessante effettuare una comparazione tra gli effetti provocati dall'utilizzo di diversi alluminio-alchili nella reazione di copolimerizzazione, in particolare considerando alluminio-alchili AlR_3 ed alluminio cloro-alchili AlR_2Cl.

I catalizzatori attivati da alluminio cloro-alchili mostrano generalmente un peso molecolare medio più alto unito ad una MWD più ampia ma sono caratterizzati da produttività inferiori[3,30,34]. Attraverso l'esame delle curve GPC in figura 1.10[34,36] è evidente che l'aumento di ampiezza della distribuzione è da imputare ai centri catalitici attivi che producono la quinta componente di Flory, considerato che si riscontra un valore di M_W triplicato ed un incremento della frazione rispetto all'intero polimero con un fattore di 1.7. La variazione della natura chimica del cocatalizzatore impiegato in reazione va ad influenzare dunque una sola tipologia di siti attivi generando effetti ben visibili sulle curve GPC del polimero.

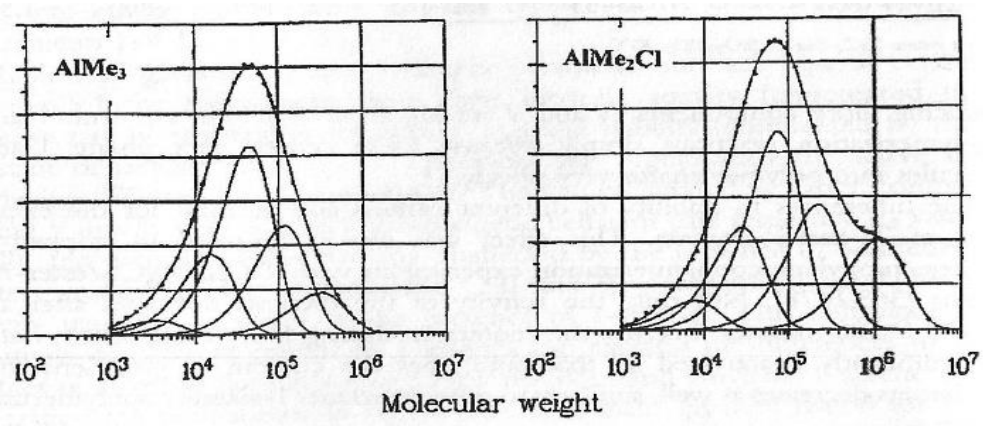


Figura 1.10 – GPC di sistemi con due cocatalizzatori diversi

Esaminando gli effetti che i vari parametri possiedono sulle reazioni di omo e copolimerizzazione dell'etilene si può implementare uno schema cinetico più dettagliato e valido rispetto a quello semplificato proposto nel paragrafo 1.5.

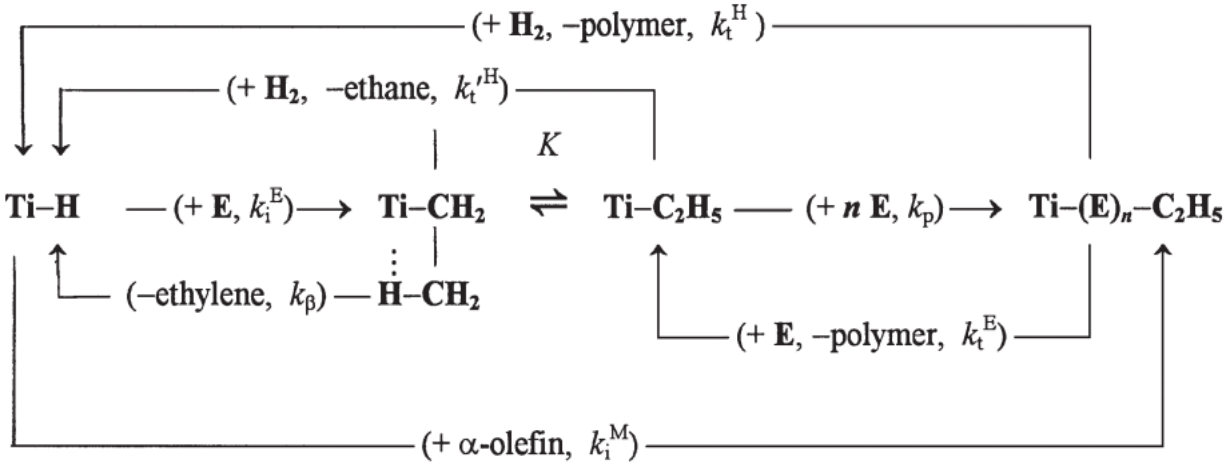
I due fattori essenziali che determinano il comportamento cinetico dei catalizzatori eterogenei Z-N e descrivono al meglio le loro peculiarità sono:

a) un approccio multi center piuttosto che single center, con la formazione di molteplici centri ognuno caratterizzato da attività e tempo di disattivazione, i quali descrivono la distribuzione dei pesi molecolari dando origine a differenti componenti di Flory nell'analisi GPC[31,34,36];

b) un comportamento cinetico modificato: la dipendenza dalla concentrazione dell'etilene superiore al primo ordine rispetto alle alfa-olefine, la diminuzione reversibile della velocità di reazione in presenza di moderatore del peso e l'attivazione del sistema catalitico in presenza di α-olefine[33,34].

Le variazioni del comportamento cinetico sono spiegabili attraverso l'introduzione di una nuova ipotesi nello schema reattivo riguardante l'esistenza negli intermedi di reazione di un'interazione agostica tra l'atomo di titanio e l'idrogeno del sostituente metilico in β(›Ti-CH_2-CH_3) che rende meno reattivi questi centri rispetto all'inserzione dell'etilene, il quale riesce ad interagire meglio con i centri attivi recanti catene alchiliche più lunghe.

Lo schema 2[31] tiene conto della stabilizzazione del gruppo ›Ti-CH_2-CH_3 e della sua interazione β-agostica con il titanio, centro metallico nella polimerizzazione dell'etilene.



Schema 2 – Comportamento cinetico modificato per la polimerizzazione

Lo schema 1 viene in questa maniera aggiornato al fine di garantire una spiegazione plausibile per molte delle peculiarità cinetiche riscontrate nelle reazioni di polimerizzazione Z-N che lo schema semplificato non riesce a predire.[35]

Il nuovo schema 2 riesce in maniera chiara a predire l'aumento nell'ordine di reazione della concentrazione dell'etilene attraverso la stabilizzazione agostica del gruppo β-CH_3 con il titanio che spiega l'inattività nelle fasi iniziali del processo di polimerizzazione in quanto una buona frazione di siti attivi, circa il 70-75%, viene a trovarsi in uno stato di inoperosità temporanea.

La velocità di polimerizzazione tende dunque a diminuire visto l'incremento nella frequenza di trasferimento catena all'idrogeno a partire dalla specie stabilizzata agosticamente.[36]

L'aumentata reattività della copolimerizzazione è spiegata dal bypass dello stadio di stabilizzazione del β-CH_3 con il titanio, quando ad inserirsi nel legame Ti-H è un'alfa-olefina, con conseguente sfruttamento di quei siti attivi che l'interazione β-agostica renderebbe dormienti.[34]

1.7 Tecnologie produttive per il polietilene

Le diverse tipologie di sistemi catalitici Ziegler – Natta da impiegare per la produzione del polimero sono strettamente connesse alla specifica tecnologia di produzione che si intende adottare:

- *Gas phase*, offre il vantaggio di produrre materia polimerica con un ampio range di densità in reattore a letto fluido, un CSTR che opera ad una pressione compresa tra 0,7 e 2 MPa e ad una temperatura che va da 80 a 100 °C. La morfologia microsferoidale del catalizzatore risulta di notevole importanza per la corretta operatività del letto fluido, in particolare sono adatte quelle tipologie di catalizzatori supportati su $MgCl_2$.

È uno dei processi più utilizzati al mondo per la produzione di HDPE e può essere utilizzato anche per copolimerizzare l'etilene con piccole quantità di alfa-olefina per avere LLDPE.

- Slurry, avviene in un diluente idrocarburico ad una temperatura che comporta l'insolubilità del politene; viene utilizzato di norma n-esano, un idrocarburo caratterizzato da una temperatura di ebollizione non molto elevata affinchè non si abbiano grosse difficoltà nella fase successiva di separazione dal prodotto per raggiungere la purezza desiderata.

La polimerizzazione in sospensione viene operata tra 0,5 e 1Mpa e ad una temperatura che va dagli 80 ai 90 °C e viene utilizzata per la produzione di HDPE e LLDPE inserendo ridotte quantità di alfa-olefine, in quanto lunghe ramificazioni laterali olefiniche sulla catena principale renderebbero il polimero solubile nel mezzo di polimerizzazione complicando esponenzialmente il processo produttivo.

- *Solution*, comporta una reazione di polimerizzazione che avviene in un mezzo solvente, viene operata ad una pressione di circa 10MPa, ad una temperatura compresa tra i 200 e i 300 °C e condotta in reattore adiabatico.

Il tempo di residenza dell'etilene nel reattore è di circa 2 minuti e i sistemi catalitici più utilizzati per abbassare l'energia di attivazione della reazione sono Ziegler-Natta a base di alogenuri di metalli di transizione ed alluminioalchili.[44]

1.8 Ruolo dei metalli del IV e V gruppo nella catalisi eterogenea Ziegler - Natta

L'evoluzione della catalisi eterogenea Z-N ha portato nel tempo alla considerazione di affiancare al titanio, metallo tradizionale dei centri attivi, un secondo metallo del IV o V gruppo come afnio, zirconio e vanadio. Questi metalli risultano essere piuttosto interessanti per la catalisi in quanto presentano centri attivi con caratteristiche simili a quelli del titanio, con orbitali d liberi sui quali è favorito l'innesco del processo di polimerizzazione.

Versalis ha battuto questa pista attraverso numerose ricerche nel campo della catalisi eterogenea, brevettando i risultati riguardanti la presenza di un secondo metallo quale ulteriore centro attivo (US 5070051 A1[37]) nella polimerizzazione di α-olefine.
Il catalizzatore bimetallico risulta essere attivo nelle reazioni di polimerizzazione condotte a bassa pressione e con temperature comprese in un range che va da 20 a 100 °C e ha la capacità di coordinare catene con alta stereoregolarità e peso molecolare elevato.
Per quanto riguarda le caratteristiche fisiche del polimero si è riscontrato un aumento della viscosità intrinseca in catalisi bimetallica eterogenea rispetto alla catalisi classica monometallica: utilizzando etilene come monomero di partenza si è prodotta materia polimerica con viscosità intrinseca η = 10 dl/g (misurata a 135 °C in triclorobenzene) rispetto ai catalizzatori Z-N classici che arrivano ad un polimero conη = 1,5 dl/g operando nelle stesse condizioni di reazione.
Utilizzando 1-esene come olefina di partenza si riscontrano con l'utilizzo del bimetallico oltre al già citato aumento di viscosità intrinseca (7-12 dl/g contro i 3 dl/g in THF a 25 °C), una sostanziale invarianza della temperatura di transizione vetrosa che resta pari a -50 °C e la comparsa di due punti di fusione a 135 °C e 165 °C non presenti nella catalisi eterogenea col solo Ti.[38]

La peculiarità di questi nuovi sistemi catalitici di produrre polietilene caratterizzato da elevatissimo peso molecolare affiancando il Ti con Hf e Zr in processi condotti a bassa temperatura ha incoraggiato Versalis verso un approfondimento nella ricerca sui catalizzatori bimetallici anche in processi di omo e copolimerizzazione ad alta temperatura per comprendere appieno le potenzialità esprimibili dai centri attivi catalitici.

Il risultato di queste ricerche è stata l'acquisizione di un notevole know-how riguardante la catalisi Z-N eterogenea bimetallica per polimerizzare etilene ed olefine superiori sfruttando le affinità esistenti in catalisi tra i metalli del IV gruppo come titanio, afnio, zirconio e vanadio.[37]

Attraverso le nuove competenze derivate dagli studi di ricerca sulla catalisi Z-N negli ultimi anni l'azienda è riuscita a sviluppare e produrre (reparto CTZ, Versalis Ferrara) una famiglia di catalizzatori impiegata in maniera proficua in diversi impianti produttivi Versalis che si occupano di polimerizzazione.[38,39]

Il sistema catalitico eterogeneo bimetallico più utilizzato da Versalis nei suoi impianti industriali per polimerizzare le olefine ad alta temperatura è composto da titanio, afnio/zirconio, alluminio, magnesio, cloro e vari carbossilati. Per quanto riguarda la ricetta di preparazione si seguono determinati range nei rapporti molari tra le varie sostanze come riportato nel brevetto EP 1 171 47[39]:

$$\mathrm{M/Ti} \;=\; 0{,}1 - 10{,}0$$
$$\mathrm{Mg/Ti} \;=\; 1{,}0 - 20{,}0$$
$$\mathrm{Al/Ti} \;=\; 0{,}01 - 6{,}0$$
$$\mathrm{Cl/Ti} \;=\; 2{,}0 - 70{,}0$$
$$R - COO \;/\; Ti = 0{,}1 - 10{,}0$$

dove M rappresenta il secondo metallo aggiunto nel sistema catalitico e dunque Zr, Hf o una combinazione tra i due, R è la catena alchilica lineare del carbossilato con almeno quattro atomi di carbonio e ramificazione in posizione α rispetto al carbonio carbossilico (come nel 2-metil butirrato o 2-etil esanoato).

I laboratori di ricerca Versalis hanno svolto diversi studi per arrivare ad una comprensione completa del ruolo che assume il secondo metallo nei processi di copolimerizzazione dell'etilene con le α-olefine.

1.9 Scopo del lavoro di tesi

La produzione Versalis di politene avviene attraverso due processi di polimerizzazione in alta temperatura, in un range che spazia dai 180 ai 220 °C.

I catalizzatori Ziegler – Natta tradizionali costituiti da titanio come metallo principale e magnesio risultano avere attività catalitica dei loro centri attivi fino a temperature di 150-160 °C prima della disattivazione dei siti.[3] Già per temperature superiori ai 120 °C si verifica una produzione di omopolimeri a base di etilene e copolimeri etilene/α-olefina caratterizzati da pesi molecolari piuttosto bassi (M_W < 40000 Da) che non hanno le peculiarità principali per essere utilizzati nei settori applicativi del filmaggio e dello stampaggio ad iniezione.

Avendo studiato in maniera approfondita il settore dei catalizzatori di coordinazione bimetallici Ti/Hf e Ti/Zr, supportati su cloruri di magnesio per copolimerizzare l'etilene ed avendo compreso che la presenza del secondo metallo in processi di polimerizzazione a bassa temperatura permette di ottenere pesi molecolari ponderali medi più elevati rispetto ad analoghi sistemi catalitici eterogenei monometallici a base di magnesio e titanio, si è provveduto a studiare tali sistemi bimetallici sia utilizzati in ambito industriale sia sperimentali in reazioni di copolimerizzazione di etilene con α-olefine in autoclave bench-scale ad alta temperatura, al fine di chiarire le differenti caratteristiche che assumono i centri attivi presenti nelle due diversi reazioni.

Inoltre, allo scopo di comprendere l'effetto che l'inserimento del secondo metallo (Hf, Zr o V) possiede sul sistema catalitico tradizionale, basato unicamente sui siti attivi del Ti, sono stati eseguiti tests di polimerizzazione di poli (1-esene).

CAPITOLO 2

MATERIALI E METODI

2.1 Reagenti e solventi

La campagna sperimentale condotta nel lavoro di tesi ha comportato la manipolazione e l'utilizzo di sostanze fortemente sensibili ad ossigeno e umidità, pertanto si sono adottate tutte le adeguate precauzioni affinché non avvenissero contaminazioni sia per fini riguardanti la sicurezza che per quanto attiene alla correttezza dei risultati.

Ogni sostanza coinvolta nella polimerizzazione è stata prelevata e dosata utilizzando dry boxes in acciaio mantenuti in atmosfera controllata di azoto per garantire ambiente totalmente inerte.

Anche gli elementi di vetreria utilizzati (palloni, pipette) e l'ambiente in cui avviene la reazione di polimerizzazione sono mantenuti anidri per tutte le fasi del processo attraverso una continua polmonazione con azoto.

Attraverso la vetreria tipo Schlenk, che permette la manipolazione di composti chimici sensibili all'aria, si sono effettuate le operazioni di trasferimento, sifonatura, pesata e i vari campionamenti occorrenti per le operazioni di analisi delle caratteristiche fisiche.

Nella tabella 2.1 viene indicato l'elenco dei principali reagenti e solventi utilizzati per condurre le reazioni di copolimerizzazione dell'etilene con l'alfa olefina e vengono riportati il numero CAS, il grado di purezza e l'azienda produttrice.

CAS	Nome IUPAC	Purezza	Produttore
7786-30-3	Magnesio cloruro	99%	Sigma Aldrich
13499-05-3	Afnio(IV) tetracloruro	99%	ACROS
5593-70-4	Titanio (IV) tetrabutilato	99%	ACROS
100-99-2	Tri-isobutilalluminio cloruro TIBA	99%	Akzo Nobel
1888-87-5	Isobutil alluminio dicloruro IBADIC	99%	Akzo Nobel
Catalizzatore industriale	BO200		Versalis
Catalizzatore industriale	HTM		Versalis
124-18-5	n-Decano	99%	Syntethis
149-57-5	Acido 2-Etilesanoico (HEE)	99%	ACROS

109-66-0	n-Esano	99%	Prod. di Stabil.
7732-18-5	Acqua distillata	99.9%	Carlo Erba
7550-45-0	Zirconio(IV) tetracloruro	95%	Areva
74-85-1	Etilene	99.9%	SOL
592-41-6	1-Esene	98%	Sigma Aldrich
Catalizzatore industriale	ZT		Versalis

Tabella 2.1 – Elenco delle sostanze utilizzate

Il n-decano viene utilizzato come solvente nella polimerizzazione in soluzione, mentre l'alfa olefina impiegata è 1-Esene, comonomero della reazione. In essi si possono riscontrare piccole percentuali di impurezze, come acqua e altri composti ossigenati (alcoli, chetoni ecc.), che rappresentano dei veleni per il sistema catalitico Z-N andando ad inficiare le prove sperimentali attraverso una drastica riduzione dell'attività del catalizzatore.

L'esano proviene dalla produzione di stabilimento e viene utilizzato per il lavaggio del sistema di reazione post polimerizzazione, per la diluizione della materia polimerica ottenuta e per facilitare la filtrazione del polimero.

È necessario procedere dunque ad una purificazione delle sostanze coinvolte direttamente in reazione - quali decano ed esene - al fine di ridurre al massimo quelle impurezze che potrebbero avvelenare il sistema. Per quanto riguarda il decano si procede con un passaggio in una serie di colonnine di anidrificazione contenenti setacci molecolari da 4 e 10 angstrom che assolvono, durante l'arco di una giornata, il compito di trattenere l'eventuale percentuale di acqua contenuta nel solvente prima del caricamento nel sistema di reazione. Questa metodologia è utilizzata per il solvente di reazione che deve essere caricato in notevoli quantità (circa 2 litri) nell'autoclave.

Figura 2.1 – Anidrificazione e caricamento solvente

L'esene, utilizzato come comonomero in quantità molto più ridotte rispetto al decano, viene ulteriormente purificato attraverso un processo di distillazione su sodio metallico, in quanto il grado di purezza dell'α-olefina influenza fortemente l'affinità chimica con il monomero in reazione.

2.2 Catalizzatori

I sistemi catalitici di tipo Ziegler – Natta utilizzati nelle prove sperimentali del lavoro di tesi appartengono a due diverse tipologie:

- catalizzatori sperimentali, sintetizzati dal Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Pisa utilizzando differenti metalli di transizione o loro combinazioni al fine di individuare nuovi sistemi in grado di catalizzare la polimerizzazione;

- catalizzatori industriali, prodotti da Versalis nell'impianto CTZ di Ferrara ed utilizzati in diversi impianti industriali per l'ottenimento di materia polimerica da immettere sul mercato.

2.2.1 Sintesi Catalizzatori Modello 1

I catalizzatori sperimentali tipo 1 vengono preparati mediante un primo stadio di ottenimento di un derivato arenico di Zr a basso stato di ossidazione. Tale tecnica viene riportata nel brevetto WO2012089652(A1). Il tutto viene solubilizzato con un complesso formato dallo ione Al(III) e da ottiletere. Successivamente vengono aggiunti i derivati di magnesio e titanio e si procede con la fase di clorurazione attraverso Bu^tCl.
In particolare sono stati studiati i seguenti campioni ottenuti con le sintesi:

$$ZrCl_4 + Al + AlCl_3 \xrightarrow{mesitilene,160°C} 1 \xrightarrow{Al(Ott)_3,t.a.} 2 \xrightarrow{\mathrm{Ti}Cl_4+\mathrm{Mg}Bu_2+Bu^t\mathrm{Cl,t.a.,15h}} \mathbf{Fe\ B\ 10}$$

$$ZrCl_4 + Al + AlCl_3 \xrightarrow{mesitilene,160°C} 1 \xrightarrow{Al(Ott)_3,t.a.} 2 \xrightarrow{\mathrm{Ti}Cl_4+\mathrm{Mg}Bu_2+Bu^t\mathrm{Cl,80°C,15h}} \mathbf{Fe\ B\ 16}$$

$$ZrCl_4 + Al + AlCl_3 \xrightarrow{mesitilene,160°C} 1 \xrightarrow{Al(Ott)_3,t.a.} 2 \xrightarrow{\mathrm{Ti}Cl_4+\mathrm{Mg}Bu_2+AlCl_3\cdot O(Ott)_2\mathrm{,t.a.,3h}} \mathbf{Fe\ B\ 22}$$

Ai suddetti catalizzatori, essiccati ed analizzati, corrispondono le seguenti formule brute:

$$Fe\ B\ 10 \quad Zr\ Ti\ Al_{5,2}Mg_{10}Cl_{42,5} \quad MW = 2028{,}57\ g/mol$$
$$Fe\ B\ 16 \quad Zr\ Ti\ Al_{5,5}Mg_{10}Cl_{43,5} \quad MW = 2073{,}54\ g/mol$$
$$Fe\ B\ 22 \quad Zr\ Ti\ Al_2Mg_{10}Cl_{33} \quad MW = 1605{,}91\ g/mol$$

2.2.2 Sintesi Catalizzatori Modello 2

I catalizzatori sperimentali tipo 2 presentano una sintesi semplificata, basata su un primo stadio di preparazione di un derivato arenico di Zr, Hf o V, secondo quanto descritto nel sopra citato brevetto WO2012089652(A1). Successivamente vengono aggiunti i derivati di Mg e Ti e vi è lo stadio di clorurazione con Bu^{t}Cl.

In particolare sono stati studiati i seguenti campioni catalitici ottenuti con le sintesi:

$$HfCl_4 \xrightarrow{AlCl_3,mesitilene\ 190°C,3h} 1 \xrightarrow{Mg^nBu_2,90°C,3h} 2 \xrightarrow{TiCl_4/Ti(O^nBu)_4,Bu^tCl,50°C,5h} \textbf{Fe B 15}$$

$$ZrCl_4 \xrightarrow{AlCl_3/Al,mesitilene\ 190°C,3h} 1 \xrightarrow{Mg^nBu_2,90°C,3h} 2 \xrightarrow{TiCl_4/Ti(O^nBu)_4,Bu^tCl,50°C,5h} \textbf{Fe B 12}$$

$$V(mesitilene)_2 \xrightarrow{TiCl_4,mesitilene,25°C} 1 \xrightarrow{Mg^nBu_2,25°C,1h} 2 \xrightarrow{Bu^tCl,60°C,3h} \textbf{Fe B 14}$$

Ai suddetti catalizzatori, essiccati ed analizzati, corrispondono le seguenti formule brute:

$$Fe\ B\ 15 \quad Hf\ Ti\ Al_3Mg_{10}Cl_{36} \quad MW = 1828{,}4\ g/mol$$
$$Fe\ B\ 12 \quad Zr\ Ti\ Al_3Mg_{10}Cl_{36} \quad MW = 1739{,}24\ g/mol$$
$$Fe\ B\ 14 \quad V\ Ti\ Mg_{10}Cl_{26} \quad MW = 1265{,}12\ g/mol$$

2.2.3 Sintesi Catalizzatori Modello 3

I catalizzatori sperimentali tipo 3 presentano anch'essi una sintesi basata sulla reazione di sin-proporzione tra un derivato arenico di un metallo e il cloruro di titanio, in accordo con quanto descritto nel brevetto WO2012089652(A1). Quale agente clorurante finale viene in questo caso utilizzato 2,3-DCB.

In particolare sono stati studiati i seguenti campioni ottenuti con le sintesi:

$$TiCl_4 + Al + AlCl_3 \xrightarrow{mesitilene,140°C,3h} 1 \xrightarrow{TiCl_4+MgBu_2+2,3-DCB,t.a.} \textbf{Fe B 23}$$

$$ZrCl_4 + Al + AlCl_3 \xrightarrow{mesitilene,160°C,3h} 1 \xrightarrow{Al(Ott)_3,t.a.} 2 \xrightarrow{TiCl_2(OBu)_2+MgBu_2+2,3-DCB,t.a.} \textbf{Fe B 20}$$

$$ZrCl_4 + Al + AlCl_3 \xrightarrow{mesitilene,160°C,3h} 1 \xrightarrow{Al(Ott)_3,t.a.} 2 \xrightarrow{TiCl_4+MgBu_2+2,3-DCB,t.a.} \textbf{Fe B 19}$$

Ai suddetti catalizzatori, essiccati ed analizzati, corrispondono le seguenti formule brute:

$$Fe\ B\ 23 \quad Ti\ Mg_5Al_{1,9}Cl_{18,6} \quad MW = 879{,}5\ g/mol$$
$$Fe\ B\ 20 \quad Zr\ Ti\ Mg_{10}Al_{5,9}Cl_{44,8} \quad MW = 2964{,}6\ g/mol$$
$$Fe\ B\ 19 \quad Zr\ Ti_2Mg_{20}Al_{5,9}Cl_{67,8} \quad MW = 3237{,}5\ g/mol$$

2.2.4 Sintesi Catalizzatori Modello 4

I catalizzatori sperimentali tipo 4 vengono preparati utilizzando la tecnica dell'impregnazione su una matrice inerte di silice amorfa.

Lo scopo principale di questa tecnica è costituito dalla necessità di ottenere catalizzatori a distribuzione granulometrica controllata, e con caratteristiche di densità tali da poter essere impiegati nei processi di polimerizzazione in fase gassosa (reattori a letto fluido). Tali processi vengono però condotti con temperature di processo inferiori (< 120°C) a quelle considerate nel presente lavoro di tesi.

La tecnica di supportare il sistema catalitico è stata rivendicata con il brevetto relativo ai casi precedenti, il quale prevede la preparazione intermedia di derivati arenici partendo da un composto siliceo di supporto come descritto nel brevetto US2006014631(A1).

I campioni catalitici studiati sono stati ottenuti attraverso le sintesi:

$$SiO_2 \xrightarrow{Zr^{(II)}(mes)Al_xCl_{3x+2-y}R_y,t.a.} SiO_2 - ZrAl_2 \xrightarrow{TiCl_4,t.a.} SiO_2 - TiZrAl_2 \xrightarrow{Mg^nBu_2,t.a.} SiO_2 - TiZrAl_2Mg_4 \xrightarrow{{}^tBuCl,t.a.} \mathbf{Fe\ B\ 24}$$

$$SiO_2 \xrightarrow{Zr^{(II)}(mes)Al_xCl_{3x+2-y}R_y,t.a.} SiO_2 - ZrAl_x \xrightarrow{TiCl_4,t.a.} SiO_2 - TiZr_{0,5}Al_x \xrightarrow{Mg^nBu_2,t.a.} SiO_2 - TiZrAl_xMg_4 \xrightarrow{{}^tBuCl,t.a.} \mathbf{Fe\ B\ 26}$$

$$SiO_2 \xrightarrow{Zr^{(II)}(mes)Al_xCl_{3x+2-y}R_y,t.a.} SiO_2 - ZrAl_2 \xrightarrow{TiCl_2(OBu)_2,t.a.} SiO_2 - TiZrAl_2 \xrightarrow{Mg^nBu_2,t.a.} SiO_2 - TiZrAl_2Mg_4 \xrightarrow{{}^tBuCl,t.a.} \mathbf{Fe\ B\ 27}$$

$$SiO_2 \xrightarrow{Zr^{(II)}(mes)Al_xCl_{3x+2-y}R_y,t.a.} SiO_2 - ZrAl_2 \xrightarrow{TiCl_4,t.a.} SiO_2 - TiZrAl_2 \xrightarrow{Mg^nBu_2,t.a.} SiO_2 - TiZrAl_2Mg_4 \xrightarrow{{}^tBuCl,t.a.} \mathbf{Fe\ B\ 25}$$

$$SiO_2 \xrightarrow{Zr^{(II)}(mes)Al_xCl_{3x+2-y}R_y,t.a.,90min} SiO_2 - ZrAl_2 \xrightarrow{TiCl_4,t.a.,1h} SiO_2 - TiZrAl_2 \xrightarrow{Mg^nBu_2,t.a.,1h} SiO_2 - TiZrAl_2Mg_4 \xrightarrow{{}^tBuCl,t.a.\ 2h,80°C\ 3h} \mathbf{Fe\ B\ 28}$$

Ai suddetti catalizzatori, essiccati ed analizzati, corrispondono le seguenti formule brute:

$Fe\ B\ 24$	$Zr_{1,16}TiMg_{5,19}Al_{7,19}Cl_{36,83}$	$MW = 1781{,}43\ g/mol$
$Fe\ B\ 26$	$Zr_{0,47}TiMg_{4,46}Al_{3,2}Cl_{19,13}$	$MW = 964{,}66\ g/mol$
$Fe\ B\ 27$	$Zr_{0,92}TiMg_{4,94}Al_{5,91}Cl_{25,94}$	$MW = 1314{,}55\ g/mol$
$Fe\ B\ 25$	$Zr_{1,15}TiMg_{6,3}Al_{7,81}Cl_{43,21}$	$MW = 2050{,}72\ g/mol$
$Fe\ B\ 28$	$Zr_{5,48}TiMg_{8,4}Al_{19,64}Cl_{87,77}$	$MW = 4398{,}02\ g/mol$

2.2.5 Catalizzatore industriale BO200

Il catalizzatore industriale BO200, a base di magnesio e titanio, è stato sintetizzato secondo quanto riportato nel brevetto EP 0361598B1 e EP 523785B1 in un impianto di produzione avente un reattore di sintesi da 2000 litri.

$$\boldsymbol{BO200} \qquad TiMg_{9,8}Al_{1,5}Cl_{29,3} \qquad MW = 1369{,}39\ g/mol$$

2.2.6 Catalizzatore industriale HTM

Il catalizzatore industriale HTM, sistema bimetallico a base di afnio e titanio supportati su magnesio cloruro, è stato sintetizzato secondo quanto riportato nei brevetti US2012/0322959A1 e EP 1171479B1 in un impianto di produzione avente un reattore di sintesi da 2000 litri.

$$\boldsymbol{HTM} \qquad TiHf_{1,3}Mg_{8,5}Al_{1,4}Cl_{28,3} \qquad MW = 1529{,}3\ g/mol$$

2.2.7 Catalizzatore industriale ZT

Il catalizzatore industriale ZT, sistema bimetallico a base di zirconio e titanio supportati su magnesio cloruro, è stato sintetizzato secondo quanto riportato nei brevetti US2012/0322959A1 e EP 1171479B1 in un impianto di produzione avente un reattore di sintesi da 2000 litri.

$$\boldsymbol{ZT} \qquad TiZr_{1,1}Mg_{8,1}Al_{1,5}Cl_{26,7} \qquad MW = 1332{,}34\ g/mol$$

2.3 Reattore di polimerizzazione HT

Lo schema dell'impianto per la polimerizzazione in alta temperatura è riportato in figura 2.2

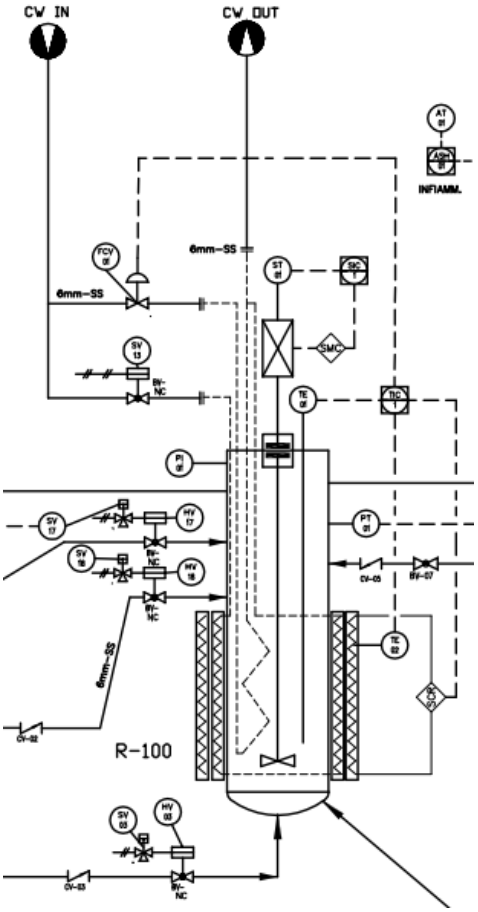


Figura 2.2 – Reattore batch di polimerizzazione in alta temperatura

Le linee di gas in alimentazione al reattore sono quelle relative al monomero etilene e all'azoto utilizzati per garantire il corretto caricamento dei reagenti nell'ambiente reattivo: sia l'etilene (purezza 99,9%) che l'azoto provengono da bombole ubicate in un box all'esterno del reparto CTZ.

Il reattore di polimerizzazione è un'autoclave Renato Brignole caratterizzata da un volume di 5 litri e posizionata sotto cappe aspiranti antideflagranti walk-in, dotata, inoltre, di coibentazione e costruita per sopportare pressioni fino a 300 bar e temperature di 300°C.

L'autoclave è provvista di una resistenza interna che ha la funzione di termostatare l'ambiente di reazione a seconda delle specifiche esigenze.

Gli ingressi al sistema reattivo sono cinque, ognuno dotato di valvole manuali e dedicato ad un particolare componente della reazione di polimerizzazione:

- ingresso del decano, solvente necessario per la tecnologia di polimerizzazione in soluzione;
- ingresso dell'etilene, monomero della reazione;
- ingresso dell'esene, comonomero della reazione;

- ingresso del catalizzatore;
- ingresso dell'alluminio-alchile, co-catalizzatore della reazione.

Il reattore è dotato di misuratore della pressione interna e sulla linea dell'etilene è posizionato un flussimetro che permette un costante monitoraggio del consumo di monomero durante la reazione di polimerizzazione.

Figura 2.3 - Autoclave di polimerizzazione

2.3.1 Condizioni di polimerizzazione in autoclave

Sia l'attività catalitica dei catalizzatori industriali che quella dei sistemi modello Ziegler - Natta sintetizzati in laboratorio sono state indagate mediante diversi tests di polimerizzazione in autoclave eseguiti in condizioni uguali per ottenere il confronto dei risultati di ogni sistema catalitico.

La procedura di polimerizzazione impiegata è del tipo semi-batch in alta temperatura (180 - 220°C): si è seguita la procedura normalmente impiegata presso il laboratorio Ricerca e Sviluppo Catalisi di Ferrara per i test di polimerizzazione con catalizzatori slurry adatti ai processi Solution e alta temperatura/alta pressione.

La durata della prova ad alta temperatura è fissata a 5 minuti per due motivazioni:

- l'avvenimento di numerose reazioni di disattivazione termica presenti nel processo alta temperatura che portano al crollo dell'attività del sistema catalitico;
- uniformità dei tempi di permanenza con quelli impiegati nei reattori industriali, i quali sono molto brevi per questa tipologia di processi produttivi (mai superiori ai 180 secondi).

Inoltre al termine della prova in alta temperatura risulta necessario impiegare etanolo come killer della reazione esotermica di polimerizzazione.

2.3.2 Copolimerizzazione etilene/1-esene ad alta temperatura

Le reazioni di polimerizzazione in alta temperatura sono state condotte utilizzando sia i catalizzatori modello 1,2,3 e 4 che i tre catalizzatori industriali BO200, HT e ZT al fine di operare un confronto sui diversi comportamenti dei sistemi Z-N in reazione.
I catalizzatori sperimentali e quelli industriali vengono immessi nell'ambiente di reazione alla temperatura di start del test di polimerizzazione, cioè a 190°C, valutando poi l'incremento di temperatura prodotto dalla reazione in condizioni adiabatiche.

Ogni prova è stata effettuata utilizzando una quantità standard di comonomero 1-esene pari a 25 g, al fine di verificare l'effetto sulle performances del catalizzatore in copolimerizzazione e sulle caratteristiche strutturali della resina.

La reazione di polimerizzazione avviene sfruttando la metodologia in soluzione all'interno di un reattore discontinuo dotato di un sistema di agitazione.
L'autoclave in cui avviene la reazione di interesse deve essere raffreddata e imbottigliata prima dell'esecuzione di una nuova prova. L'acqua di raffreddamento scorre nella camicia del reattore e determina la diminuzione di temperatura, mentre l'azoto in soffiaggio genera un calo della pressione all'interno dell'ambiente di reazione.
È importante effettuare una fase di bonifica del sistema reattivo attraverso due lavaggi con etilene in pressione per eliminare eventuali residui, seguiti da un ulteriore sfiato del reattore per arrivare alla diminuzione di pressione che consente di ripetere la prova ogni volta nelle stesse condizioni.

L'accensione del sistema di termostatazione provoca un aumento di temperatura nell'autoclave con l'obiettivo di raggiungere le condizioni desiderate per lo start della reazione. Durante il riscaldamento si registrano diverse fasi di caricamento dei componenti che prenderanno parte alla reazione in base alle loro caratteristiche chimiche.

In una prima fase vengono alimentati 1800 ml di normal-decano, il quale funge da solvente per la polimerizzazione in soluzione e l'alfa-olefina che fa da comonomero nella reazione. Il trasferimento dei 25 g di 1-esene in autoclave avviene mediante una pressione di spinta di etilene pari a 5 bar.
Il sistema continua ad essere riscaldato e viene, al contempo, messo in agitazione per provvedere ad un mescolamento preliminare del solvente con il comonomero: il solvente assicura uno smaltimento più agevole del calore prodotto, un'omogeneizzazione dell'ambiente reattivo ed una fase di agitazione meno problematica.

Si passa così al carico del co-catalizzatore, costituito da 1 ml di TIBA (1M) in n-decano. Il co-catalizzatore viene fatto fluire nell'autoclave utilizzando altri 100 ml di n-decano dal serbatoio di stoccaggio con una pressione di etilene di circa 7 bar.

La seconda fase di caricamento avviene poco prima di raggiungere la temperatura di reazione e consiste nell'alimentazione dell'alluminio-alchile TIBA che ha la funzione di co-catalizzatore per la polimerizzazione in soluzione. L'aggiunta dell'alluminio-alchile deve essere effettuata in prossimità della temperatura di reazione in quanto è un composto che si degrada alle alte temperature e va dunque tenuto il minor tempo possibile esposto a quelle condizioni. La quantità alimentata varia a seconda del sistema catalitico, in quanto ci si deve attenere ad uno specifico rapporto tra le moli di titanio contenute nel catalizzatore e le moli di alluminio del co-catalizzatore. Si procede ad un ulteriore lavaggio della linea di passaggio dell'alluminio-alchile con 100 ml di decano che va ad aggiungersi al volume già presente in autoclave per assicurarsi che il co-catalizzatore sia passato interamente nel reattore.
La terza fase di caricamento avviene subito prima dello start della reazione e prevede l'alimentazione del catalizzatore in sospensione di n-decano e dell'etilene, unità monomerica. Come già anticipato, si sono cercate condizioni di polimerizzazione uniformi per i diversi sistemi, quindi le quantità di catalizzatore introdotte nell'ambiente di reazione risultano essere differenti in base all'attività presunta dello specifico sistema Z-N.

Per i catalizzatori industriali si è utilizzata una quantità di catalizzatore tale che in autoclave fosse presente 1 mg di titanio. A causa della bassa attività degli altri quattro catalizzatori sperimentali si è optato per l'utilizzo di quantità maggiori, in particolare per il catalizzatore modello 2 si è introdotta una quantità equivalente di Ti pari a 3,9 mg, per il sistema modello 1 è stata impiegata una quantità di Ti pari a 4,7 mg, mentre per i catalizzatori modello 3 è stata caricata una quantità di metallo attivo pari a 3,7 mg. Infine per i catalizzatori supportati modello 4, ancora meno attivi, si è giunti a caricare l'equivalente di sospensione catalitica pari 8,7 mg di Ti.

Con l'ingresso dell'etilene gassoso vi sono tutti gli elementi affinché la reazione parta: la polimerizzazione è esotermica, dunque si registra un aumento della temperatura all'interno del reattore.
Operando a pressione costante, quindi con l'immediato reintegro dell'etilene consumato dalla reazione, si provvede per i 5 minuti del test al monitoraggio ogni 30 secondi delle condizioni di temperatura, pressione e flusso di etilene.

La raccolta di queste variabili e il loro andamento durante la reazione caratterizzano il comportamento del particolare sistema catalitico Z-N nella polimerizzazione in soluzione.
La prova viene interrotta dopo i 5 minuti di monitoraggio attraverso l'introduzione nell'ambiente reattivo di etanolo che funge da killer della reazione di polimerizzazione.

Il sistema di agitazione va fermato perché a questo punto il polimero si è formato in autoclave e si sfiata in maniera graduale la pressione all'interno dell'ambiente di reazione, operando anche un raffreddamento prima dello scarico: quando l'autoclave raggiunge la temperatura ambiente si procede allo scarico della soluzione di polimero in n-decano.

Il polimero scaricato dall'autoclave fredda deve subire un processo di filtrazione per eliminare il solvente di reazione ed essere essiccato in stufa a 100°C per 24 ore al fine di venire sottoposto alle successive caratterizzazioni quali DSC, MFI, misura di densità e GPC che verranno descritte nel seguito di questo capitolo.

2.4 Caratterizzazione del polimero

La materia polimerica ottenuta passa attraverso una fase di caratterizzazione al fine di indagare le diverse caratteristiche fisiche e chimiche della resina. In particolare si sono effettuate analisi termiche DSC, Melt Flow Index, e analisi con spettrometro a fluorescenza di raggi X (XRF), misure di densità e Gel Permeation Chromatography sui vari campioni ottenuti impiegando i differenti sistemi catalitici in polimerizzazione.

Nel seguito del capitolo si riporta una descrizione della strumentazione utilizzata per caratterizzare i campioni polimerici unita ad un approfondimento teorico riguardante i parametri fisici e chimici indagati nei singoli esami.

2.4.1 Melt Flow Index (MFI)

Il Melt Flow Index è una prova attraverso la quale si determina la quantità di polimero estrusa in 10 min ad una determinata temperatura e con uno specifico peso applicato.
I metodi sono stabiliti a livello internazionale e si cerca di uniformare il più possibile le variabili in gioco durante la prova (diametro ugello, peso applicato) per garantire trasparenza e rintracciabilità in ogni test effettuato, concetti alla base delle certificazioni di qualità.
La prova si conduce attraverso l'utilizzo di un plastometro o grader che deve avere caratteristiche ben definite dalla normativa e dipendenti dalla materia polimerica trattata: ogni prodotto è caratterizzato da metodologie diverse e dunque da variabili operative di test differenti stabilite dalla normativa. Per i test su polietilene e suoi copolimeri lo standard prevede una prova ad una temperatura pari a 190°C con un peso applicato di 2.16 kg.

All'aumentare del Melt Flow Index si ha un relativo aumento della fluidità del polimero in quanto vi è una quantità maggiore estrusa dal grader nel tempo prestabilito; un grado basso sta quindi ad indicare un polimero più duro che fluisce dall'orifizio con minore facilità.
Il plastometro o grader CEAST possiede dunque una parte elettronica che regola la temperatura di svolgimento della prova a 190°C e all'interno della camera si trova l'alloggiamento in cui vi è l'ugello

con orifizio da 2.095 mm. Questo strumento è in grado di leggere valori di Melt Flow Index molto elevati, ma ad inizio prova va impostato da terminale un range di operabilità, dunque bisogna avere un'idea orientativa del grado che dovrà essere misurato (per campioni di grado molto variabile l'alternativa è quella di ricorrere all'utilizzo di un grader manuale).

Periodicamente va effettuata una prova di manutenzione sullo strumento per verificare che l'ugello non abbia subìto fenomeni di erosione e dunque non soddisfi più lo standard richiesto.
I 2.16 kg richiesti per la prova sono ripartiti tra il pesetto da applicare e il pistone che si trova nella parte superiore dell'apparecchiatura attraverso i quali si spinge il polimero a venir fuori dall'ugello. Gli "spaghetti" che vengono fuori dalla prova sono il frutto di un numero di tagli che varia a seconda del prodotto da analizzare. Si pesano su bilancia analitica e la media aritmetica tra i valori rappresenta la massa m da utilizzare nella relazione di calcolo del MFI.

$$MFI = \frac{m \cdot 600}{t}$$

600 sono i secondi in 10 min (tempo del test)

t rappresenta il tempo di taglio

m è la massa di polimero estruso

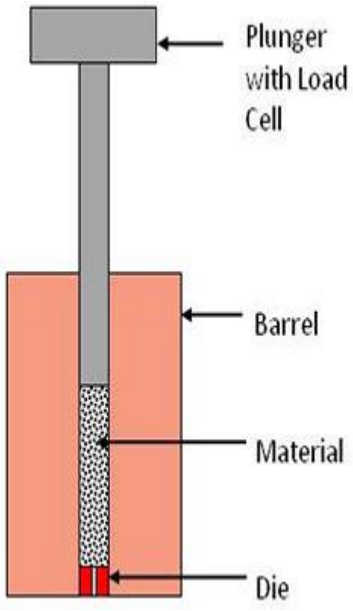


Figura 2.4 – Melt Flow Index

La procedura prevede che 6 grammi di polimero vengano introdotti nell'apposita cella dello strumento e che una volta avvenuta la fusione completa del materiale si misuri la quantità di polimero fluita nell'unità di tempo secondo la norma ASTM D/1238.

La prova consiste in una prima fase di riscaldamento che dura 6 minuti, seguita dai vari tagli degli spaghetti; il peso di 2.16 kg esercita una certa pressione, il prodotto fonde e viene estruso dalla macchina.
I tagli devono essere i più omogenei possibili, dunque le tre pesate degli "spaghetti" devono essere vicine tra loro in quanto potrebbero sorgere problemi di reticolazione, per tale ragione si deve effettuare la prova in un tempo non troppo lungo.

In base alle caratteristiche di fluidità del polimero si può variare il peso applicato sullo strumento, in particolare per la determinazione del melt index "e" si utilizza un peso da 2,16 kg, mentre per la determinazione del melt index "f", cioè in condizioni di scarsa fluidità, si impiega un peso da 21,6 kg. Il rapporto tra i due valori di melt index è definito come shear sensitivity (SS) e rappresenta un'importante indicazione dell'ampiezza della distribuzione dei pesi molecolari della resina.

2.4.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

È un'analisi attraverso la quale si valuta la struttura cristallina del polimero e nel caso della copolimerizzazione fornisce indicazioni importanti sull'influenza che esercita il comonomero sulla cristallinità. I fattori importanti da valutare riguardano la quantità di esene e le modalità con cui esso si è andato a legare nelle catene etileniche.

L'analisi della cristallinità (DSC) viene effettuata in un calorimetro a scansione differenziale composto da una fornace che prevede due posizioni all'interno delle quali si vanno a calare le rispettive capsule. La prima capsula contiene il campione di polimero mentre la seconda è vuota; lo strumento effettua il confronto per determinare la struttura cristallina del polimero.
Il campione è sottoposto ad un programma termico che si articola in fasi di riscaldamento, raffreddamento e isoterme; inoltre si fa flussare un gas inerte all'interno della fornace per pulire la camera da tutti gli altri tipi di gas che vanno a svilupparsi durante il riscaldamento del campione.

Per quanto riguarda il politene si possono distinguere due fasi durante la prova: quelle di fusione e di cristallizzazione. Inoltre vanno effettuate più misure di T perché le caratteristiche del polimero possono variare.
Nella DSC il gas di flussaggio non deve essere ossidante e non devono insorgere interazioni con le molecole del polimero; l'apparecchiatura lavora in un certo range di T influenzata dai materiali di costruzione e dal contesto di svolgimento della prova.

La Differential Scanning Calorimetry nei laboratori di Versalis a Ferrara prevede un raffreddamento della fornace con un ciclo frigorifero che permette di spingersi fino ai -90°C, limite utile per osservare la temperatura di transizione vetrosa di molti polimeri. L'apparecchiatura opera in un range che va dai -100°C ai 400°C.

Per lo svolgimento della prova si devono immettere 10 mg di politene in una capsula di alluminio con coperchio. Il campione deve ricevere il massimo flusso di calore dalla macchina, dunque le

capsule devono avere fondo piatto, valori molto alti di conduttività termica e in più si deve cercare la massima superficie di contatto da parte del campione, pertanto la condizione in forma di polvere è l'ideale.
La prova sul politene prevede quindi una fase di riscaldamento con assorbimento di calore ed una fase di raffreddamento con cessione di calore. La temperatura di fusione (T_m) tipica per il polietilene (LDPE) si trova in un range di T che va dai 98°C ai 115°C.
La temperatura di transizione vetrosa T_g rappresenta un altro parametro fondamentale per caratterizzare il comportamento di un polimero, più rilevante da indagare nel caso degli elastomeri, mentre non riveste grande importanza nella caratterizzazione del politene. Approssimandosi alla temperatura di transizione vetrosa la capacità termica cambia repentinamente, in quanto il polimero necessita di molto calore e si verifica un cambiamento interno della struttura dovuto al recupero di mobilità delle molecole (caratteristiche sfruttate negli elastomeri, le molecole iniziano a scorrere le une sulle altre, da qui l'importanza di conoscere la transizione).
Un'analisi DSC completa sul polimero prevede dunque un limite minimo rappresentato dalla temperatura di transizione vetrosa ed un limite massimo che è dato dalla temperatura di ossidazione OIT, limite oltre il quale si formano i legami polimero – ossigeno. Il programma termico sul politene prevede un range che va dai -90°C ai 190°C con una velocità costante di riscaldamento di 5°C/ min e un flussaggio di azoto.

Per ottenere termogrammi confrontabili tra loro si deve preliminarmente annullare la storia termica del polimero dovuta a stoccaggi o prove precedenti, attraverso fusione e ricristallizzazione in condizioni controllate.

La parte inferiore del termogramma rappresenta il raffreddamento (dai 190°C ai -90°C) con un tratto isotermo e una fase in cui il polimero inizia a cristallizzare con le molecole che si organizzano in sferuliti; il polimero cede calore e l'heat flow diventa negativo fino ad un minimo caratterizzato da un picco di cristallizzazione che individua la relativa temperatura di cristallizzazione.

L'area sottesa alla curva di cristallizzazione rappresenta l'entalpia di cristallizzazione, cioè quanto calore ha ceduto il polimero per cristallizzare.
La presenza del comonomero porta ad una diminuzione dell'entalpia di cristallizzazione: all'aumentare della quantità di esene aggiunta si riduce la percentuale di polimero che cristallizza.

Dopo il picco di cristallizzazione il segnale si ristabilizza e inizia la fase di fusione in cui il polimero ha bisogno di calore affinché avvenga la liquefazione delle strutture cristalline che si sono create precedentemente. Ad una certa temperatura si ha il picco di fusione e si arriva ai 190°C con il polimero totalmente fuso.

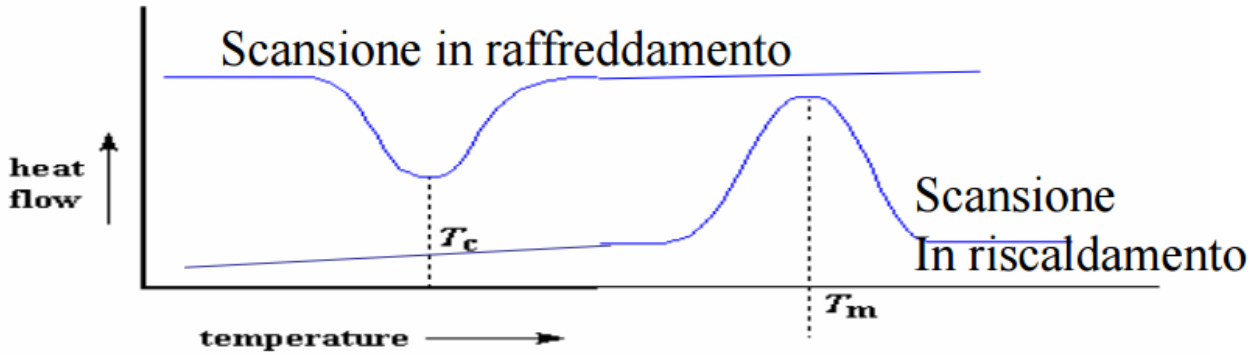


Figura 2.5 – Termogramma tipico DSC

Un altro tipo di procedimento che si può effettuare è rappresentato da una cristallizzazione discontinua con lo sviluppo di diverse tipologie di cristalli. Durante tale procedimento, detto di ricottura, si ottengono strutture cristalline differenziate e quindi sferuliti di diverse dimensioni che sono fonte di informazioni più dettagliate.

L'entalpia totale di un omopolimero è più alta, e questo significa che cristallizza molto di più rispetto al copolimero, che è disturbato dall'inserimento dello specifico comonomero in catena che lo rende più amorfo.

2.4.3 X-Ray Fluorescence (XRF)

L'analisi viene svolta con metodologie diverse a seconda dello stato fisico del campione disponibile, il quale che può essere solido, liquido, gomma amorfa o polvere.
Il solido viene pressato attraverso uno strumento a temperatura regolabile (solitamente vengono pressati 10 g di prodotto in temperatura per circa 25 min): trattasi di una fase delicata perché per una buona analisi la colorazione della pastiglia deve essere uniforme e non vi devono essere disomogeneità.
Per il liquido si utilizza invece una celletta con un film resistente agli acidi, lo spectrolene a vari spessori (il più utilizzato è a 6 micron, deve comunque permettere al fascio di raggi x di penetrare nel film per raggiungere il campione).
Per le gomme molto tenere (CO) ma anche per quelle più dure (TER) si utilizza una combinazione dei due metodi precedenti con la deposizione della polvere solida nella celletta con film.

La macchina a raggi X lavora in elio per il trattamento dei liquidi e delle gomme, mentre opera sottovuoto nel caso delle pastiglie solide. La pastiglia o la celletta viene depositata all'interno dell'apparecchiatura ed è eccitata dalla radiazione emessa dal tubo a raggi x. La successiva radiazione emessa per fluorescenza dal campione è un insieme dello spettro delle lunghezze d'onda caratteristiche degli elementi presenti in esso. Il raggio riflesso viene inviato verso un sistema che permette di isolare e distinguere le singole lunghezze d'onda dello spettro ottenuto con le relative intensità, identificando in maniera esatta gli elementi della tavola periodica dal punto di vista qualitativo e fornendo contemporaneamente un valore quantitativo.

Se non si conosce a priori cosa cercare attraverso un'analisi a raggi x si può utilizzare la macchina attraverso il metodo semiquantitativo QuantAS implementato nello strumento che attribuisce alle intensità di tutti gli elementi trovati nella scansione le relative concentrazioni, in base alla taratura strumentale predisposta in fase di costruzione e alla drift correction eseguita in ogni intervento di manutenzione preventiva. Il programma QuantAS è un sistema eccellente, ma quello con la taratura e l'individuazione dell'elemento noto a priori, utilizzando i dovuti standard, è più preciso(ppm).
Per quanto riguarda i campioni polimerici che arrivano dall'autoclave si effettua l'analisi XRF per determinare la percentuale di titanio presente nella struttura, in quanto il catalizzatore partecipa alla formazione della catena restando inglobato nel polimero durante la sua formazione. Al diminuire della percentuale di titanio trovata si deduce che il catalizzatore ha funzionato meglio nella polimerizzazione, visti il maggior impiego di siti attivi metallici e l'incremento nel consumo di titanio per la formazione di intermedi di reazione.

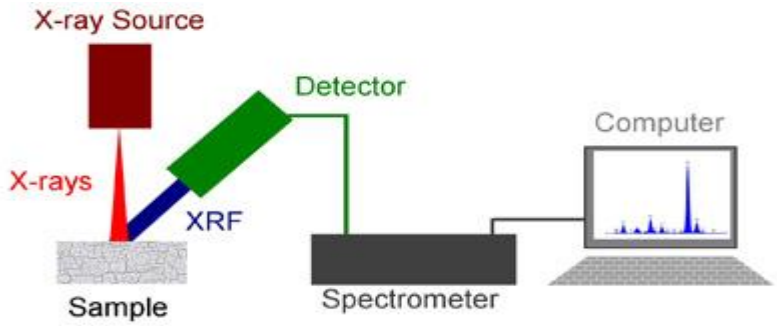


Figura 2.6 – Fluorescenza a raggi X

2.4.4 Misura di densità

Il misuratore di densità con colonna a gradiente (fig. 2.7) è uno strumento di buona precisione per la misurazione di piccoli campioni solidi in particolare di materie plastiche, come richiesto dalle normative tecniche ASTM D 1505-68, ISO 1183 e BS 2782 Part 6: Metodo 620D.

La colonna a gradiente è un sistema di misurazione della densità costituito da un cilindro di vetro termostato (in un range tra i 18 e i 28°C secondo la normativa) contenente una soluzione di acqua e alcol isopropilico in proporzioni note. All'interno del cilindro sono inserite alcune sferette certificate di densità nota che fungono da riferimento per la misurazione successiva dei campioni polimerici.

La fase preliminare consiste in una verifica del corretto funzionamento della colonna, in quanto trattasi di uno strumento molto delicato che risente delle minime variazioni di T; inoltre può essere influenzato da eventuali evaporazioni dell'alcol che andrebbero a variare le proporzioni della soluzione provocando uno smiscelamento oltre che errate misure di densità.

Figura 2.7 – Colonna a gradiente

La verifica si esegue misurando l'altezza alla quale sono disposte le varie sferette e correlandola alla densità della singola sferetta attraverso una retta di taratura: se i risultati si dispongono lungo una retta con un coefficiente di determinazione abbastanza alto (dettato dal metodo), la colonna funziona correttamente e si può procedere all'inizio della misura di densità.

La colonna è termostatata a 23°C e la temperatura deve restare pressoché costante all'interno per non alterare le posizioni relative delle sferette e dunque la successiva misura.

Per la prova si utilizzano 3 campioni del polimero che vengono introdotti dall'alto nella colonna e si muovono al suo interno andando a fermarsi nella zona relativa alla propria densità delimitata dalle sferette di riferimento. Una successiva misurazione dell'altezza del campione di polimero porta alla determinazione dell'esatto valore di densità passando per la retta di taratura densità vs altezza.

2.4.5 Gel Permeation Chromatography (GPC)

Le analisi cromatografiche per la determinazione dei pesi molecolari sono state eseguite nel Laboratorio Caratterizzazione Chimico-Fisica del Centro Ricerche Versalis di Mantova con lo strumento Polymer Char GPC IR equipaggiato con detector IR5, tre colonne PL Gel Olexis Mixed da 30 cm, aventi diametro interno pari a 7,8mm e in grado di ottenere misure in un range di pesi molecolari che va da 1000 a $15 \cdot 10^6$ Dalton (figura 2.8).

Figura 2.8 – Gel Permeation Chromatography

La procedura di preparazione del campione per l'analisi GPC è la seguente: si sciolgono 15 mg di polimero solido in 8 ml di 1,2,4-triclorobenzene a 150°C che funge da solvente, mantenendo il tutto sotto agitazione per 1 ora. Prima dell'iniezione in colonna viene effettuato un'operazione di filtraggio per evitare l'ingresso di impurezze; il volume di iniezione è pari a 200 µl e l'eluizione viene operata flussando 1 cc/minuto di 1,2,4-triclorobenzene.

La cromatografia è l'analisi più affidabile per ottenere la distribuzione dei pesi molecolari della resina (MWD) e il relativo strumento lavora in flusso, ricevendo le molecole e rilevandone il percorso compiuto tra le sfere porose presenti in colonna attraverso un elemento chiamato detector. Lo strumento va naturalmente tarato secondo specifici standards prima di effettuare le misure sul peso molecolare; in particolare vengono iniettati preliminarmente alcuni campioni a peso molecolare noto, al fine di elaborare una retta di taratura che tenga conto dei tempi di ritenzione in colonna delle differenti molecole.

La taratura per la determinazione degli short chain branching (SCB), cioè delle catene corte laterali dovute alla presenza del comonomero, viene effettuata con campioni a contenuto di SCB noto con comonomero differente a seconda della resina che deve essere analizzata (1-butene, 1-esene o 1-ottene).

2.4.6 Reometro rotazionale

La caratterizzazione dei campioni di poliesene è stata condotta nel laboratorio Versalis di Mantova mediante un reometro rotazionale a controllo di deformazione ARES LS II della ditta TA avente geometria a piatti paralleli da 25 mm. Sui materiali in esame sono state eseguite delle analisi dinamico-meccaniche (DMA) che consistono in analisi termiche per studiare le proprietà visco-elastiche del polimero. Si è sottoposto il campione ad una deformazione oscillatoria sinusoidale di frequenza angolare ω nota, con lo scopo di misurare lo sforzo σ che è necessario per attuarla.

La prova al reometro si svolge ad una temperatura di 190°C, il range di frequenze esplorato con la spettroscopia meccanica dinamica è compreso tra 0.1 rad/s e 100 rad/s e la deformazione oscillatoria alla quale viene sottoposto il campione è dello 0.5%.

I dischetti di poliesene necessari per il test al reometro, aventi un diametro pari a 25 mm ed uno spessore di 1 mm, sono stati ottenuti attraverso l'inserimento della resina con apposita mascherina in una pressa a compressione alla temperatura di 170°C per 90 s.

CAPITOLO 3

RISULTATI, DISCUSSIONE E CONFRONTI

3.1 Caratteristiche del polimero

Adottando le metodologie illustrate nel capitolo precedente si è ottenuta una vera e propria carta d'identità della materia polimerica esaminata. Sono molteplici i parametri fisici e chimici che caratterizzano il comportamento della resina permettendo di comprendere le specifiche relazioni intercorrenti tra essa e il sistema catalitico impiegato in reazione.

- ***MFI*, Melt Flow Index**, quantità di polimero estrusa sotto un certo peso in un determinato tempo: è un indice di fluidità della materia polimerica, correlabile al peso molecolare.
- ***Densità***, strettamente correlata alla capacità di incorporo del comonomero in reazione, misurata attraverso colonna a gradiente.
- ***Picchi e ΔH di fusione e cristallizzazione*** dei campioni polimerici ottenuti mediante Differential Scanning Calorimetry.
- ***Resa*** del sistema catalitico, esprime quanti chilogrammi di polimero vengono ottenuti per grammo di titanio presente nel catalizzatore Z-N.
- ***Concentrazione residua di titanio***, misurata attraverso spettrometro a fluorescenza di raggi X, indica la percentuale di metallo attivo inglobata nella catena polimerica ed è strettamente connessa con il concetto di resa.
- ***Mn, Mw, Mz e polidispersità Mw/Mn***, indici che caratterizzano la distribuzione dei pesi molecolari del polimero (MWD) attraverso informazioni di natura strutturale come il peso ponderale medio e la lunghezza delle catene.
- ***Short Chain Branching SCB***, indicazione del numero di ramificazioni corte laterali presenti sulla catena principale etilenica ogni 1000 atomi di carbonio.

Il lavoro di tesi è diviso in due macroaree, rappresentate dallo studio del comportamento in reazione da parte di catalizzatori già affermati nella realtà industriale e di sistemi catalitici sperimentali innovativi. La parte finale della discussione è incentrata sul confronto tra i due sistemi per comprendere quali siano le differenze sulla resa di polimero e se ci siano prospettive di utilizzo dei sistemi sperimentali nel mondo dell'industria.

3.2 Catalizzatori industriali - Caratteristiche

I sistemi catalitici eterogenei Ziegler – Natta utilizzati dal punto di vista industriale ed esaminati nel presente lavoro di tesi sono tre: BO200 ($Mg_{9,8}Ti_1$), HTM ($Mg_{8,5}Ti_1Hf_1$) e ZT ($Mg_8Ti_1Zr_1$).

Il confronto tra i tre sistemi risulta di notevole importanza in quanto mette in luce le differenze in copolimerizzazione tra un sistema monometallico (BO200), un sistema bimetallico a base di afnio (HTM) ed un sistema bimetallico a base di zirconio (ZT). Come si vedrà l'impiego del particolare metallo di transizione in aggiunta al titanio comporta l'ottenimento di copolimeri dalle caratteristiche fisiche piuttosto diverse.

L'ampiezza della Molecular Weight Distribution del polimero in processi slurry condotti a bassa temperatura (85°C) è variabile a seconda del sistema catalitico industriale impiegato in reazione. L'utilizzo dell'accoppiata afnio-titanio (HTM) conduce all'ottenimento di copolimeri dell'etilene con distribuzione dei pesi molecolari piuttosto larga (> 8), mentre nel caso del sistema monometallico BO200 si producono resine dalla distribuzione più stretta (< 6).

Nei processi industriali condotti ad alta temperatura (Solution ed Alta T/Alta p adiabatici) l'influenza sull'indice di polidispersità e dunque sulla larghezza della distribuzione è meno rilevante rispetto ai processi a bassa temperatura. La presenza dell'afnio e dello zirconio (HTM e ZT) come secondo metallo attivo del sistema ha una certa influenza sulle reazioni di trasferimento della catena ma non produce effetti evidenti sull'ampiezza della gaussiana ottenuta tramite GPC. L'utilizzo del secondo metallo, che sia afnio o zirconio, accoppiato al titanio produce invece un effetto notevole sull'indice M_Z e dunque sull'ottenimento degli alti pesi molecolari rispetto al caso del catalizzatore industriale monometallico (BO200).

3.2.1 Test con il catalizzatore industriale BO200

Il catalizzatore BO200[45] è un catalizzatore industriale a base di magnesio e titanio caratterizzato dal seguente rapporto molare:

$$\frac{[Mg]}{[Ti]} = 9{,}8$$

Il metallo attivo nella catalisi della reazione di polimerizzazione è unicamente il titanio, i cui i siti attivi sono altamente dispersi nella matrice di supporto di $MgCl_2$. L'attività in reazione risulta essere piuttosto alta dunque per centrare il target di ΔT pari a 10°C tra inizio e fine della polimerizzazione esotermica si introduce in autoclave una quantità di catalizzatore tale da avere 1 mg di metallo attivo.

3.2.2 Test con il catalizzatore industriale HTM

Il catalizzatore industriale HTM[38,39] è un sistema bimetallico Ziegler – Natta che sfrutta la sinergia tra due metalli attivi quali titanio e afnio attraverso il supporto su magnesio cloruro. I rapporti molari che lo caratterizzano sono i seguenti:

$$\frac{[Mg]}{[Ti]} = 8{,}5$$

$$\frac{[Hf]}{[Ti]} = 1{,}3$$

Data l'elevata quantità di supporto presente si può supporre che i due metalli attivi in polimerizzazione del sistema Z-N siano ben distribuiti sulla matrice di $MgCl_2$.

L'alimentazione del catalizzatore in autoclave avviene in sospensione in maniera tale che vi sia anche in questo caso 1 mg di titanio in fase di polimerizzazione al fine di registrare risultati confrontabili con gli altri sistemi.

3.2.3 Test con il catalizzatore industriale ZT

Il catalizzatore industriale ZT[38,39] è caratterizzato dall'accoppiata tra titanio ed un altro elemento metallico del quarto gruppo, lo zirconio. La preparazione del sistema catalitico è analoga a quella del catalizzatore HTM con la sostituzione dello zirconio all'afnio come secondo metallo attivo in polimerizzazione. I rapporti molari tra i componenti del sistema Z-N sono i seguenti:

$$\frac{[Mg]}{[Ti]} = 8{,}1$$

$$\frac{[Zr]}{[Ti]} = 1{,}1$$

L'elevato rapporto molare tra magnesio e titanio porta all'ipotesi che vi sia una buona distribuzione dei metalli attivi sulla matrice di magnesio cloruro in maniera analoga agli altri due catalizzatori industriali. La quantità di catalizzatore immessa nell'ambiente reattivo è calcolata in maniera tale da avere 1 mg di titanio nel reattore.

3.3 Catalizzatori sperimentali Fe B - Caratteristiche

I sistemi catalitici sperimentali Fe B 10-16-22 presentano un sistema bimetallico Ti/Zr altamente disperso nella matrice di magnesio cloruro, dato il rapporto molare [Mg]/[Ti] = 10 che risulta essere più alto rispetto ai catalizzatori industriali. Essi sono ottenuti attraverso una reazione di sin-proporzione tra due stati di ossidazione dei metalli di transizione coinvolti.

I catalizzatori Fe B 12-14-15, frutto della reazione di sin-proporzione, sono stati ottenuti utilizzando in maniera alternata metalli attivi del quarto gruppo come Hf, Zr, e V nel ruolo di secondo metallo di transizione accoppiato al titanio.

I catalizzatori sperimentali della tipologia Fe B 19-20-23 sono monometallici con il solo titanio o bi-metallici Ti/Zr a diversi rapporti molari; essi vengono ottenuti in maniera simile ai precedenti, hanno

una fase finale di clorurazione nella quale viene utilizzato 2.3-DCB invece di Bu^tCl e sono caratterizzati da rapporti [Mg]/[Ti] crescenti pari a 5, 10, 20 che influenzano la dispersione dei metalli attivi sulla matrice di magnesio.

I catalizzatori bimetallici Ti/Zr Fe B 24-25-26-27-28, vengono ottenuti attraverso la tecnica di impregnazione su una matrice di silice amorfa sfruttando le reazioni di sin-proporzione usate nei casi precedenti. Per la fase finale di clorurazione viene utilizzato Bu^tCl in varie condizioni di temperatura e con tempistiche differenti da campione a campione.

3.4 Test di polimerizzazione etilene/1-esene in alta temperatura

Le prove di copolimerizzazione in alta temperatura sono state condotte tutte nelle stesse condizioni sperimentali adottando un valore di temperatura di partenza della reazione esotermica pari a 190°C. L'autoclave Brignole dedicata allo studio delle polimerizzazioni in alta temperatura viene termostatata fino alla temperatura di start, ma non possiede un vero e proprio sistema di controllo della temperatura di reazione che avviene dunque in condizioni adiabatiche, misurando la rampa di temperature dovute all'esotermicità della reazione.

La conduzione adiabatica della polimerizzazione non è casuale ma viene stabilita per simulare in bench - scale il più fedelmente possibile quanto avviene nei due processi industriali presenti in Versalis, il processo Solution adiabatico ed il processo alta pressione/alta temperatura adiabatico. Per ogni sistema catalitico impiegato è indicata la temperatura di picco (T_{MAX}) della reazione che è la reale temperatura di riferimento da utilizzare per effettuare valutazioni sulla cinetica di copolimerizzazione.

Le prove sono state condotte al fine di ottenere innalzamenti di temperatura analoghi attraverso l'impiego dei vari sistemi Z-N pertanto si sono effettuate numerose prove al fine di calibrare le esatte quantità di metallo attivo da introdurre in reazione nei vari test. È evidente che è normale aspettarsi un'attività molto più alta per quei sistemi che hanno già trovato il loro impiego in industria, e quindi si è partiti prendendo il loro comportamento come riferimento per il dosaggio dei sistemi sperimentali. Le concentrazioni dei metalli attivi presenti in reazione sono state scelte stabilendo come target primario l'ottenimento di un delta di temperatura pari a circa 10°C tra temperatura di inizio test e quella di fine prova.

L'elevata attività catalitica dei sistemi Z-N industriali ha portato all'immissione di una quantità di catalizzatore in reazione tale che il titanio attivo in polimerizzazione fosse pari a 1 mg. La calibrazione dei sistemi sperimentali Fe B, penalizzati da valori di attività nettamente più bassi, ha portato all'immissione nel sistema di maggiori quantità di titanio, come vedremo dallo studio successivo delle singole casistiche.

Il tempo di reazione osservato in autoclave è pari a cinque minuti, valore piuttosto elevato se si considera che il tempo di residenza medio per un sistema catalitico Z-N industriale è generalmente inferiore ai 2 minuti, a causa delle numerosi reazione di disattivazione dei siti che avvengono con il trascorrere del tempo.

3.4.1 Test di copolimerizzazione con i catalizzatori industriali HT, ZT e BO200 - Risultati

Le prove con i catalizzatori industriali sono state eseguite alla temperatura iniziale di 190°C, alla quale è stato immesso il monomero gassoso nell'ambiente di reazione, mantenendo costanti le grandezze sotto riportate:

- pressione parziale del monomero: 15,6 bar
- comonomero: 25g di 1-esene
- cocatalizzatore: 1 ml di Tri-isobutil alluminio TIBA
- tempo di reazione osservato: 5 minuti
- quantità metallo attivo in polimerizzazione: 1 mg di Ti

Nei seguenti due grafici vengono riportate le curve cinetiche registrate in polimerizzazione utilizzando i due sistemi catalitici industriali BO200 e HTM. Non si possiedono risultati cinetici riguardanti il sistema ZT ma, viste le caratteristiche del catalizzatore in reazione, si può supporre che il comportamento cinetico sia molto simile all'altro sistema bimetallico HTM.

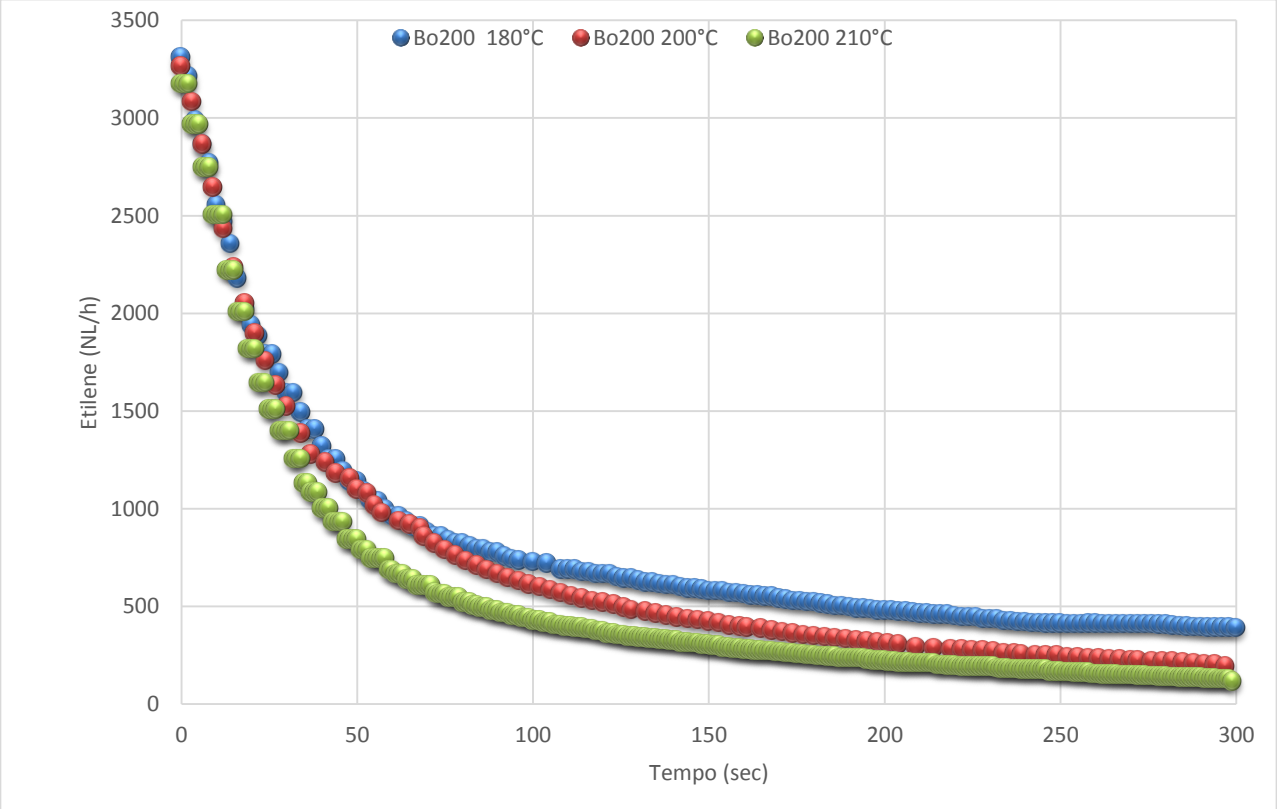


Grafico 3.1 – Curve cinetiche sistema catalitico BO200 a diverse T di reazione

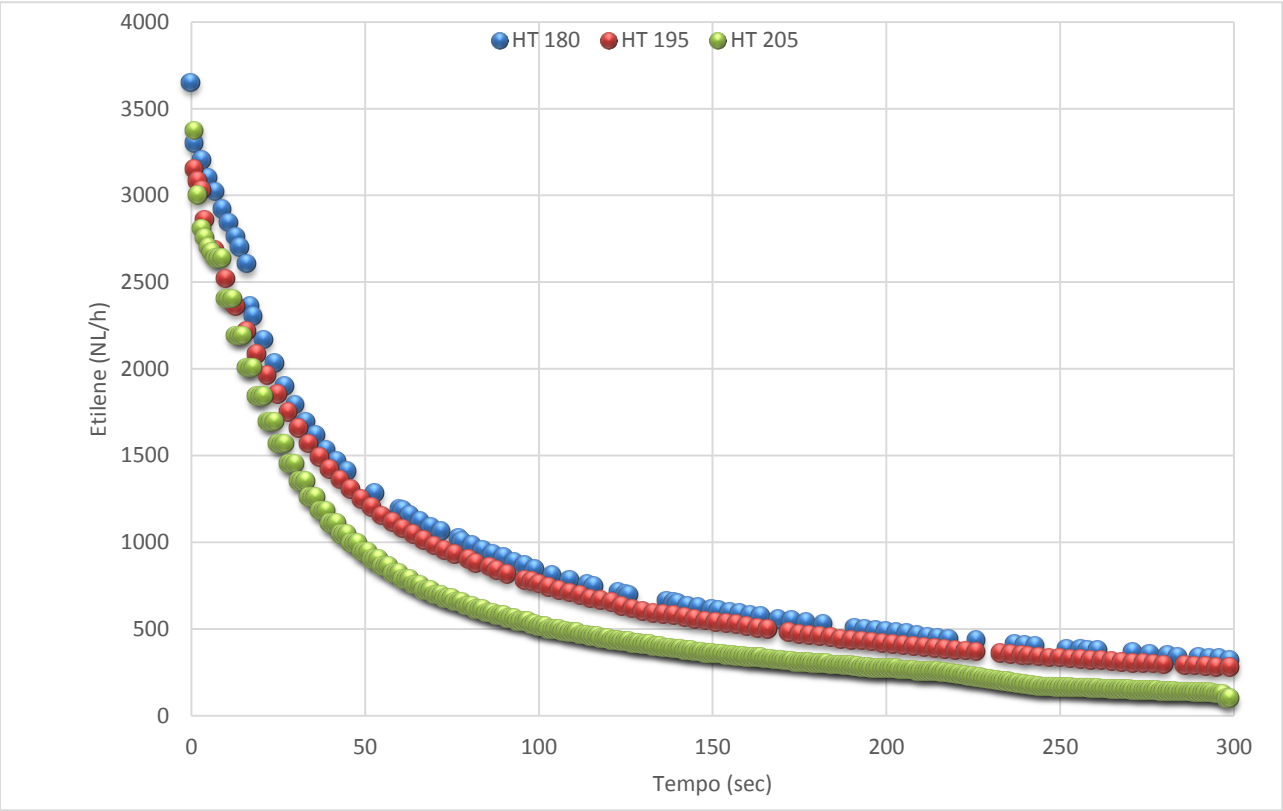


Grafico 3.2 – Curve cinetiche sistema catalitico HTM a diverse T di reazione

I due sistemi catalitici industriali registrano una perdita di attività nel tempo visibile attraverso l'andamento del consumo di etilene in polimerizzazione. Per ognuno dei due sistemi sono riportati i dati a diverse temperature di reazione in maniera tale da evidenziare l'influenza esistente tra la temperatura di start reazione e l'attività del catalizzatore Z-N industriale. In particolare nella prova a 205°C l'attività diminuisce in maniera più rapida rispetto alle prove a T minori (180°C e 195°C) per entrambi i sistemi catalitici, in quanto l'alta temperatura gioca un ruolo fondamentale nelle reazioni a causa dell'aumentata tendenza dei centri attivi alla disattivazione. Temperature di polimerizzazione più alte con lo stesso sistema catalitico portano a velocità di polimerizzazione che decrescono in maniera più rapida poiché i siti attivi non sono più in grado di catalizzare la reazione vista la loro rapida disattivazione. Altro fattore determinante nella perdita di attività è naturalmente il tempo di reazione: nei processi ad alta temperatura dopo pochi minuti il consumo dell'etilene è pressoché nullo, questo vuol dire che sono terminate le reazioni di accrescimento della catena e la polimerizzazione è completa.

Per quanto riguarda il confronto tra i due sistemi è visibile, a parità di temperatura, un mantenimento dell'attività catalitica nel tempo maggiore per i sistemi bimetallici con afnio e zirconio rispetto al sistema monometallico col solo titanio BO200.

In tabella 3.1 si riporta la caratterizzazione completa delle resine ottenute attraverso i sistemi catalitici industriali; i parametri sono quelli di cui si è discusso ad inizio capitolo e forniscono una vera e propria carta d'identità della materia polimerica.

CTZ	T (°C)	T_{max} (°C)	Resa Kg_{POL}/g_{Ti}	Resa $Kg_{POL}/g_{C_{TZ}}$	MFI	Picco (°C)	ΔH (J/g)	Densità (g/cm^3)	M_N	M_W	M_Z	M_W/M_N	SCB
HTM	190	200	83,3	2,61	0,05	124,1	141	0,9280	36679	249011	1031505	6,8	8,070
ZT	190	201	65,8	2,36	0,038	124,9	138,1	0,9281	36615	248846	1007015	6,8	6,026
BO200	190	200	44,2	1,55	1,61	124,7	161,2	0,9282	18106	107964	631418	6,0	4,855

Tabella 3.1 – Parametri caratteristici dei copolimeri ottenuti con i sistemi catalitici industriali

La resa catalitica che esprime i chilogrammi di polimero ottenuti rispetto ai grammi di titanio presenti nel sistema catalitico attivo in polimerizzazione mette in luce importanti differenze che aiutano a classificare i tre catalizzatori industriali.

Il catalizzatore bimetallico afnio-titanio risulta essere sicuramente il più performante in catalisi con 83,3 kg di materia polimerica prodotta su grammo di titanio, seguito dall'altro sistema bimetallico zirconio-titanio con 65,8 kg di polimero. Fanalino di coda è il sistema monometallico BO200 con 44,2 kg di polimero ottenuti su grammo di metallo attivo presente nel sistema. Questi dati sono in accordo con le curve cinetiche riportate nei grafici 3.1 e 3.2 ed evidenziano ancora una volta l'importanza che assume il secondo metallo accoppiato al titanio riguardo alla resa polimerica.

La differenza tra i tre campioni catalitici si manifesta soprattutto nel Melt Flow Index dei polimeri che riescono a produrre, in particolare spicca la differenza tra sistema monometallico e bimetallico. L'indice di fluidità del polimero è molto più alto per il BO200 che contribuisce dunque alla produzione di copolimeri dal peso molecolare più basso rispetto ai catalizzatori bimetallici. Ciò si trova in accordo con l'esperienza della produzione industriale di Linear Low Density PolyEthylene LLDPE, dove i catalizzatori bimetallici sono stati sviluppati appositamente per la produzione di resine ad alto peso molecolare (e quindi basso MFI).

I tre catalizzatori presentano una capacità di incorporo del comonomero sostanzialmente equivalente come si evince dai dati sulla densità delle resine che risultano allineati. La densità è infatti fortemente influenzata dall'incorporo dell'esene che va ad interrompere con piccole ramificazioni le lunghe catene etileniche principali. I tre sistemi industriali producono polietilene lineare a bassa densità, dunque l'esene si inserisce piuttosto agevolmente in catena riducendo il valore di densità nel range di riferimento relativo al LLDPE.

I catalizzatori industriali sono stati sottoposti ad uno specifico programma termico mediante calorimetria a scansione differenziale al fine di determinare proprietà salienti del polimero, quali temperature ed entalpie di fusione e cristallizzazione.

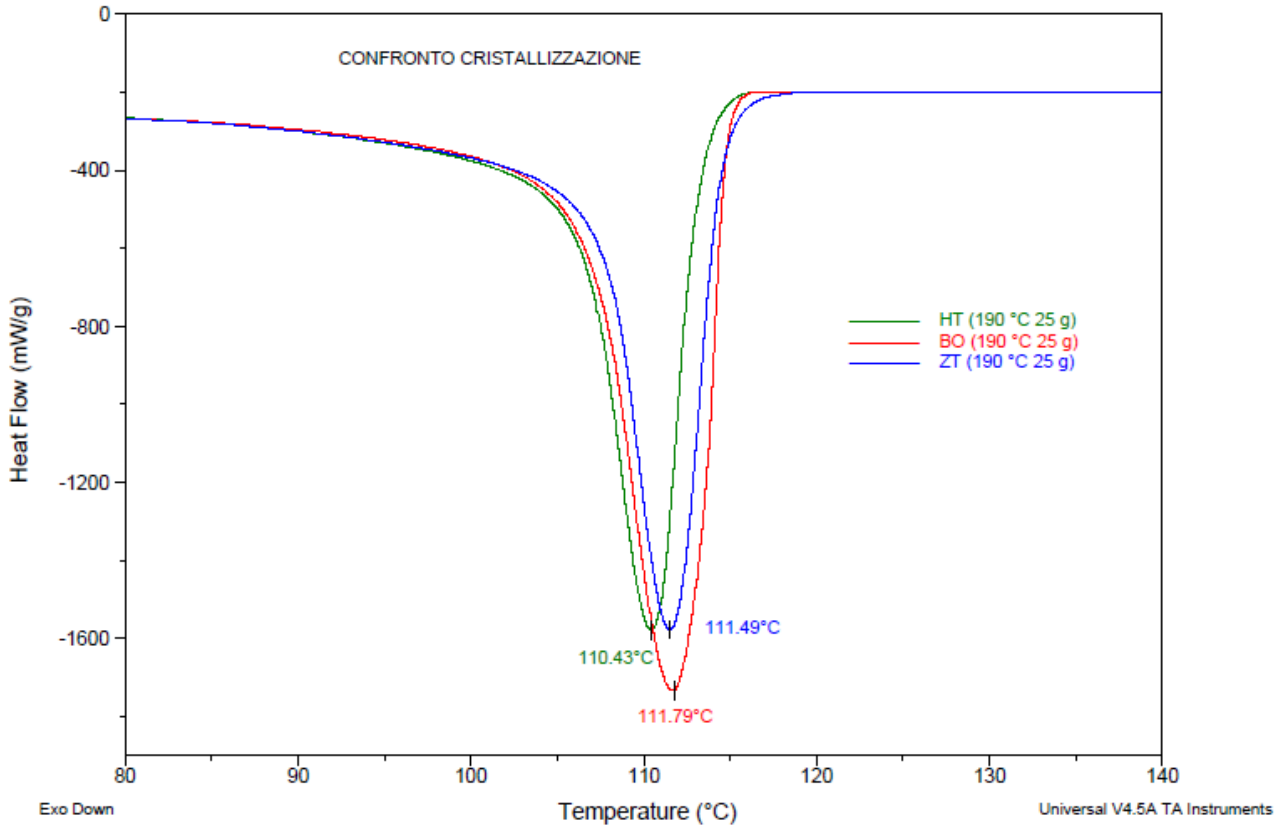


Grafico 3.3 – Termogramma copolimero ottenuto con CTZ industriali – Confronto in cristallizzazione

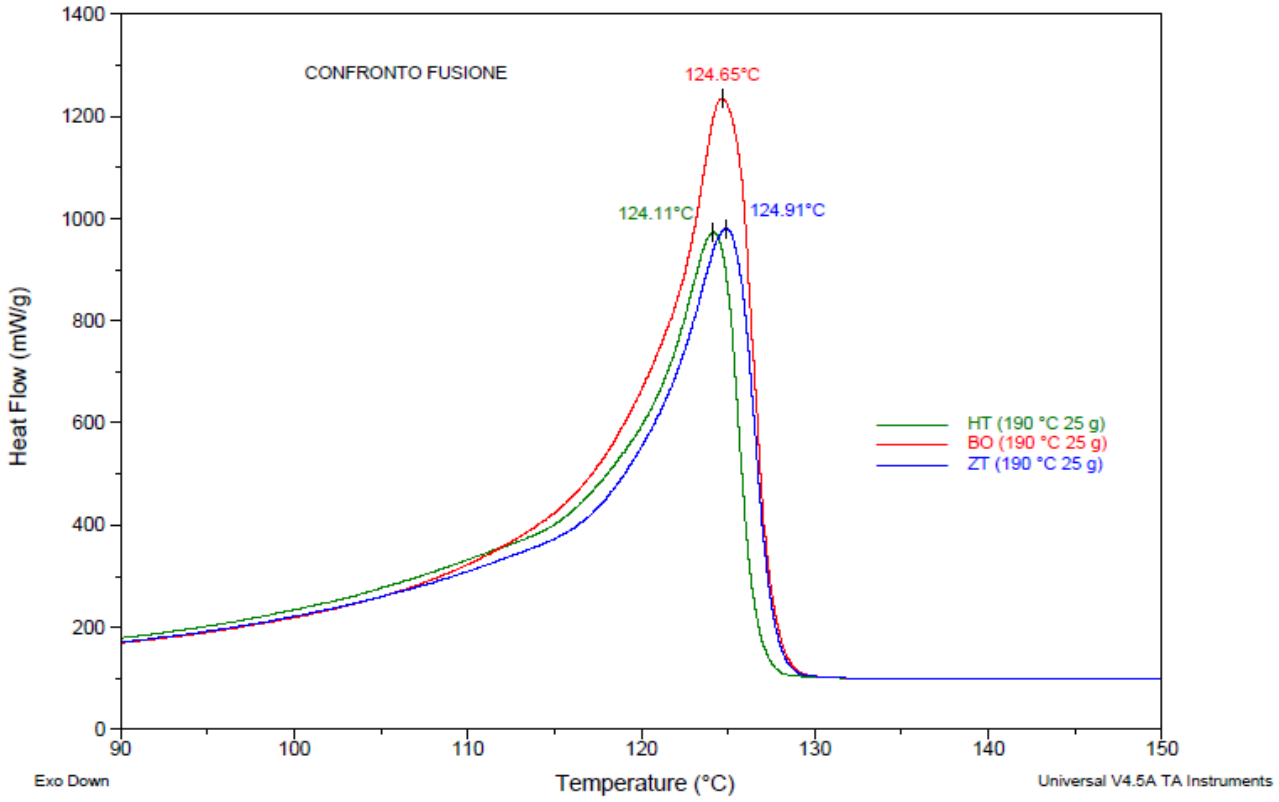


Grafico 3.4 - Termogramma copolimero ottenuto con CTZ industriali – Confronto in fusione

Dai confronti effettuati sulle curve DSC si osserva un integrale sotteso alla curva sia in fusione che in cristallizzazione maggiore per il sistema BO200 (monometallico) rispetto ai bimetallici HTM e ZT. Il sistema monometallico mostra una maggiore tendenza alla formazione di polimeri cristallini con lo sviluppo di strutture dette sferuliti, caratteristica che si evidenzia dal fatto che il materiale cede una maggior quantità di calore in fase di cristallizzazione e ne assorbe una quantità più alta in fusione per vincere le forze di coesione tra i cristalli. I sistemi bimetallici HTM e ZT danno origine invece ad una materia polimerica più amorfa in quanto cede una minore quantità di calore durante l'organizzazione in sferuliti della struttura.

Nel grafico 3.5 si riportano le curve GPC ottenute per i campioni polimerici prodotti mediante i tre sistemi catalitici industriali.

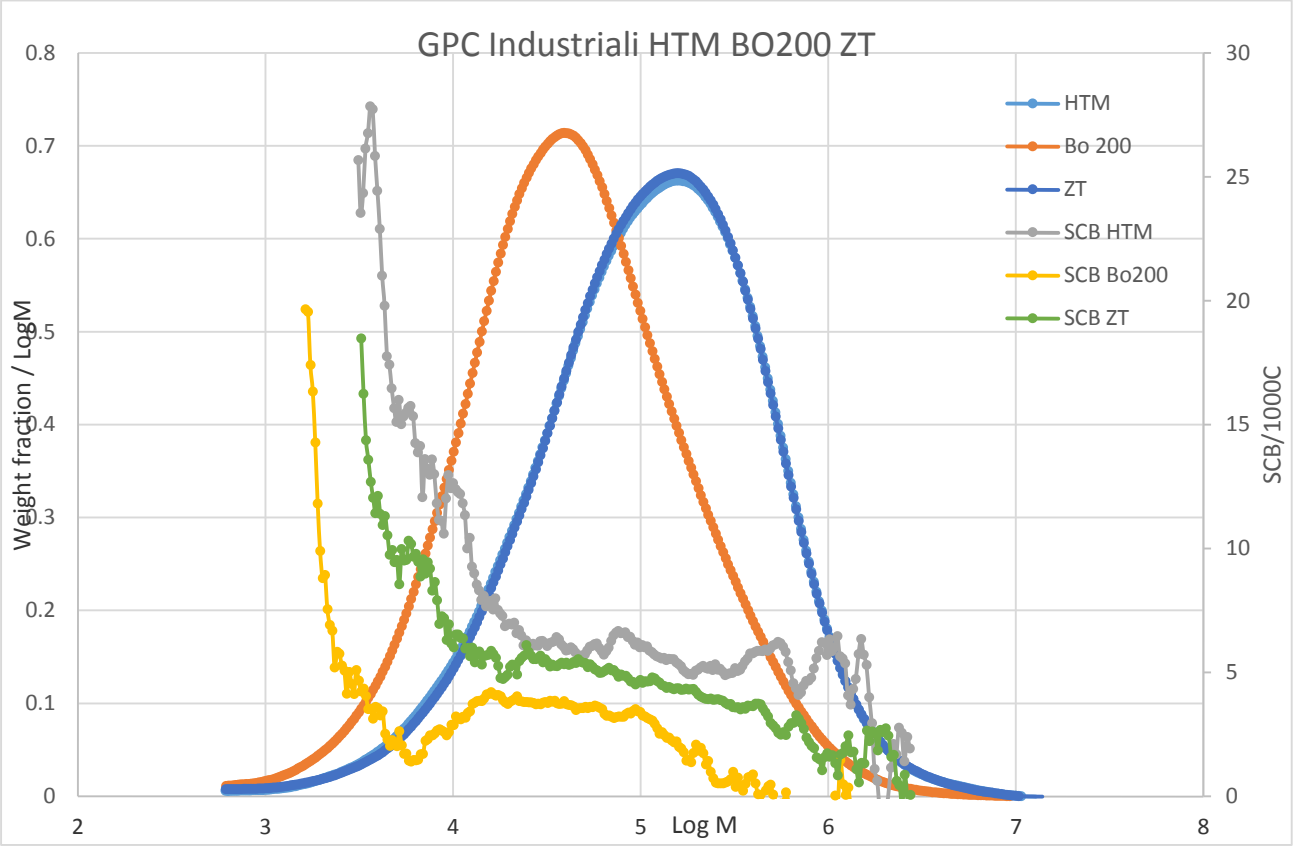


Grafico 3.5 – Curve GPC polimeri ottenuti con catalizzatori industriali

Dal grafico si nota lo spostamento della distribuzione dei pesi molecolari verso pesi più bassi per il sistema industriale monometallico BO 200 rispetto ai bimetallici in accordo con le precedenti considerazioni sul MFI. Anche l'andamento degli Short Chain Branching, pur mantenendo una pendenza simile, subisce un abbassamento nel catalizzatore monometallico. È inoltre evidente dall'andamento delle due curve di SCB dei bimetallici che l'esene viene incorporato quasi solamente nelle catene a più basso peso molecolare con una sensibile riduzione dei rami sulle catene ad alto peso molecolare. Questo conferma la scarsa capacità dei siti di afnio(HTM)/zirconio(ZT) ad

incorporare il comonomero agli alti pesi mentre si osserva un inserimento in catena più uniforme nel caso del BO200.

Alimentare una maggior quantità di comonomero nel sistema reattivo porta invece ad una diminuzione della densità del polimero dovuta all'inserimento più frequente in catena, che ha come effetto secondario non trascurabile lo shift della gaussiana verso sinistra, cioè verso pesi molecolari più bassi. La maggior quantità di esene aggiunta in polimerizzazione viene gestita unicamente dalle prime componenti di Flory rappresentative dei pesi molecolari più bassi, e questo provoca un netto aumento della pendenza che riguarda l'andamento degli SCB nel copolimero etilene-1-esene.

3.4.2 Test di copolimerizzazione con i catalizzatori sperimentali Modello 1 - Risultati

Anche per i catalizzatori sperimentali bimetallici sono state effettuate reazioni di polimerizzazione a temperatura iniziale di 190°C, mantenendo costanti le condizioni sotto riportate (analoghe a quanto descritto nel paragrafo precedente per i sistemi catalitici industriali):

- pressione parziale del monomero: 15,6 bar
- comonomero: 25g di 1-esene
- cocatalizzatore: 1 ml di Tri-isobutil alluminio TIBA
- tempo di reazione osservato: 5 minuti
- quantità metallo attivo in polimerizzazione: 4,7 mg di Ti

Anche in questo caso risulta evidente l'effetto della temperatura iniziale di reazione che deprime l'attività catalitica favorendo le disattivazioni per via termica dei siti attivi.

In tabella 3.2 si riportano i dati di caratterizzazione dei polimeri ottenuti, insieme alla temperatura massima di reazione raggiunta.

CTZ	T (°C)	T_{max}	Resa Kg_{POL}/g_{Ti}	Resa Kg_{POL}/g_{CTZ}	MFI	Picco (°C)	ΔH (J/g)	Densità	M_N	M_W	M_Z	M_W/M_N	SCB
22	190	201	36,9	1,10	0,91	127,0	167,5	0,9435	18859	121458	912911	6,4	3,884
10	190	199	21,0	0,60	1,70	127,3	171,5	0,9476	16003	117704	1117768	7,4	5,365
16	190	199	19,7	0,46	0,60	128,1	170,5	0,9466	17718	150382	1184384	8,5	4,719

Tabella 3.2 – Parametri caratteristici dei copolimeri ottenuti con i sistemi catalitici sperimentali(1)

I dati tabellati mostrano una sensibile diminuzione per quanto riguarda la resa rispetto ai catalizzatori industriali precedentemente esaminati. I chilogrammi di polimero prodotti per grammo di metallo attivo in polimerizzazione risultano pressoché dimezzati in questa tipologia di catalizzatori bimetallici sperimentali rispetto ai sistemi industriali.

I valori di melt index registrati mostrano un aumento della fluidità del polimero in tutti i casi rispetto ai bimetallici ZT e HTM industriali, con valori più vicini a quelli osservati nel caso del monometallico BO200. Nonostante nella sintesi si preveda l'utilizzo di zirconio come secondo metallo attivo, quello

che si osserva è che la presenza di Zr non fornisce il contributo caratteristico di aumento del peso molecolare medio della materia polimerica.

Le densità variano poco tra le 3 prove, ma rimangono a valori più alti dei precedenti campioni industriali, così come confermano i valori di ΔH e di temperature di fusione praticamente costanti. I valori di incorporo di esene in catena sono piuttosto bassi e questo spiega la densità più alta (ai limiti del polietilene bassa densità LDPE) rispetto a quella osservata nella polimerizzazione con i sistemi industriali.

Dall'analisi al calorimetro differenziale si individuano picchi di fusione e cristallizzazione piuttosto simili nei tre campioni polimerici ottenuti con i differenti sistemi bimetallici sperimentali. Le entalpie di fusione e cristallizzazione risultano essere piuttosto alte e questo sta a significare che la cristallinità sviluppata dal polimero è piuttosto elevata, in quanto la percentuale di 1-esene incorporato risulta essere bassa.

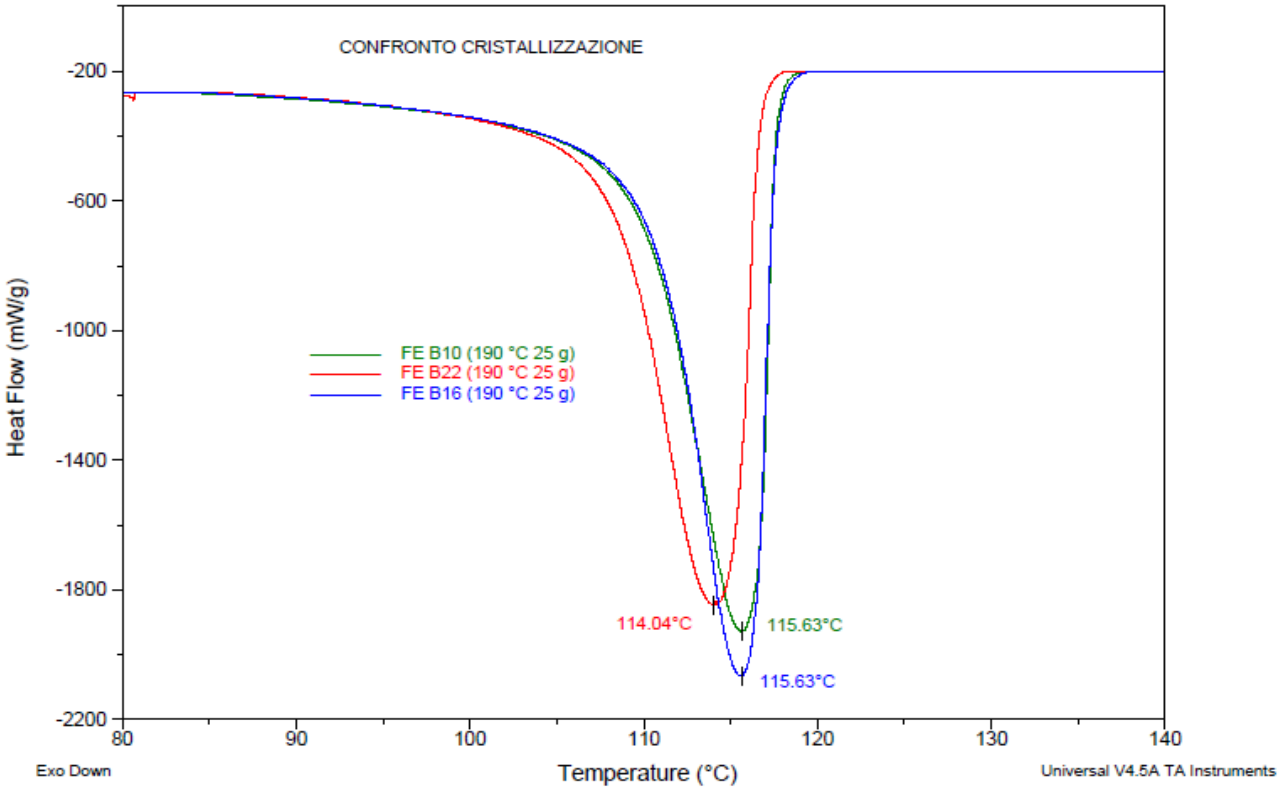


Grafico 3.6 – Termogramma copolimero ottenuto con CTZ sperimentali 10-16-22 – Confronto in cristallizzazione

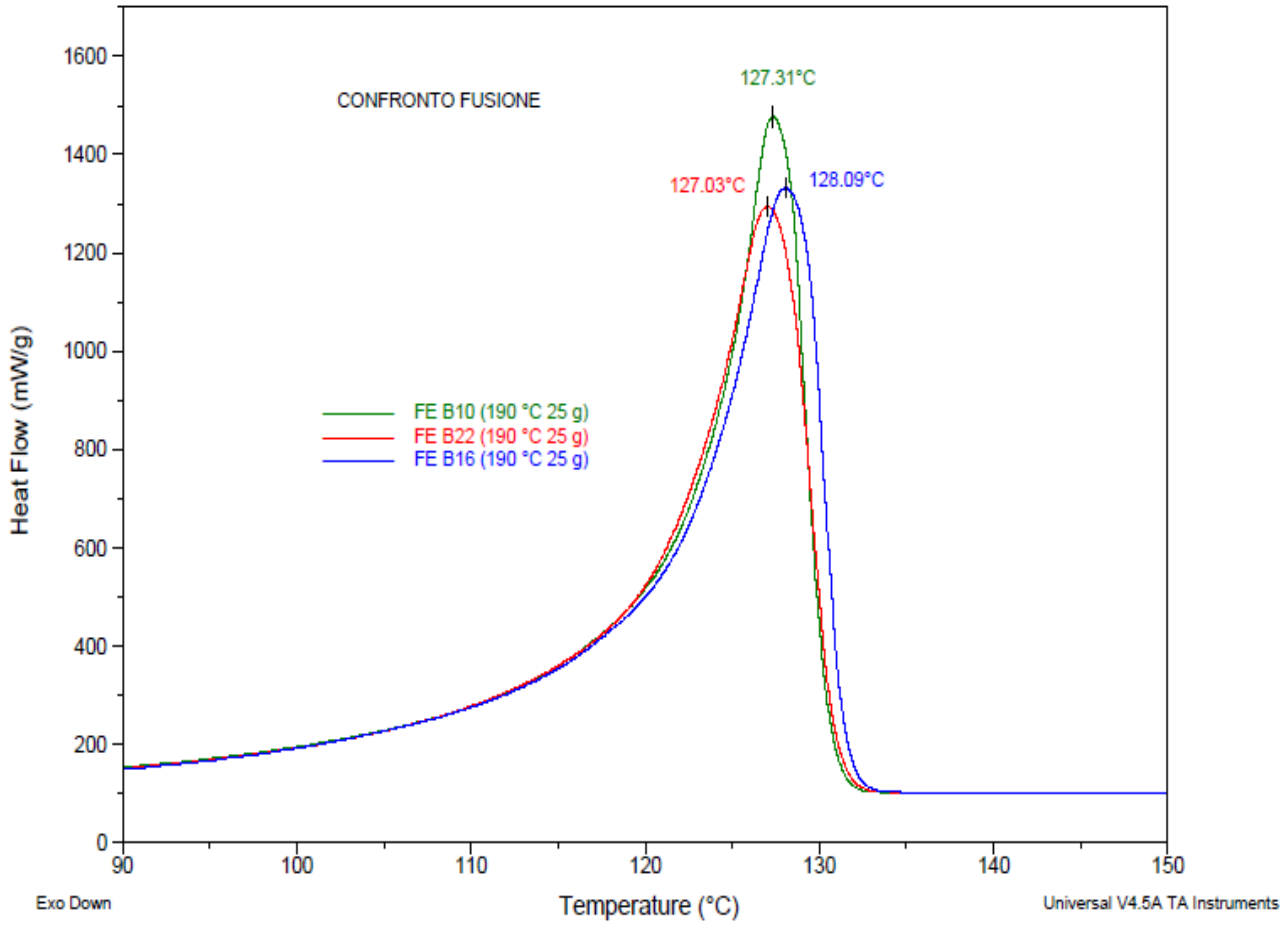


Grafico 3.7 – Termogramma copolimero ottenuto con CTZ sperimentali 10-16-22 – Confronto in fusione

Dai dati di Gel Permeation Chromatography si osserva che gli indici dei pesi molecolari e il numero di SCB nelle catene è in diminuzione in questa categoria di catalizzatori sperimentali.

Nel grafico 3.8 si riportano le curve di distribuzione dei pesi molecolari (MWD) insieme all'andamento degli short chain branching per la materia polimerica ottenuta con i tre sistemi catalitici Modello 1 indagati.

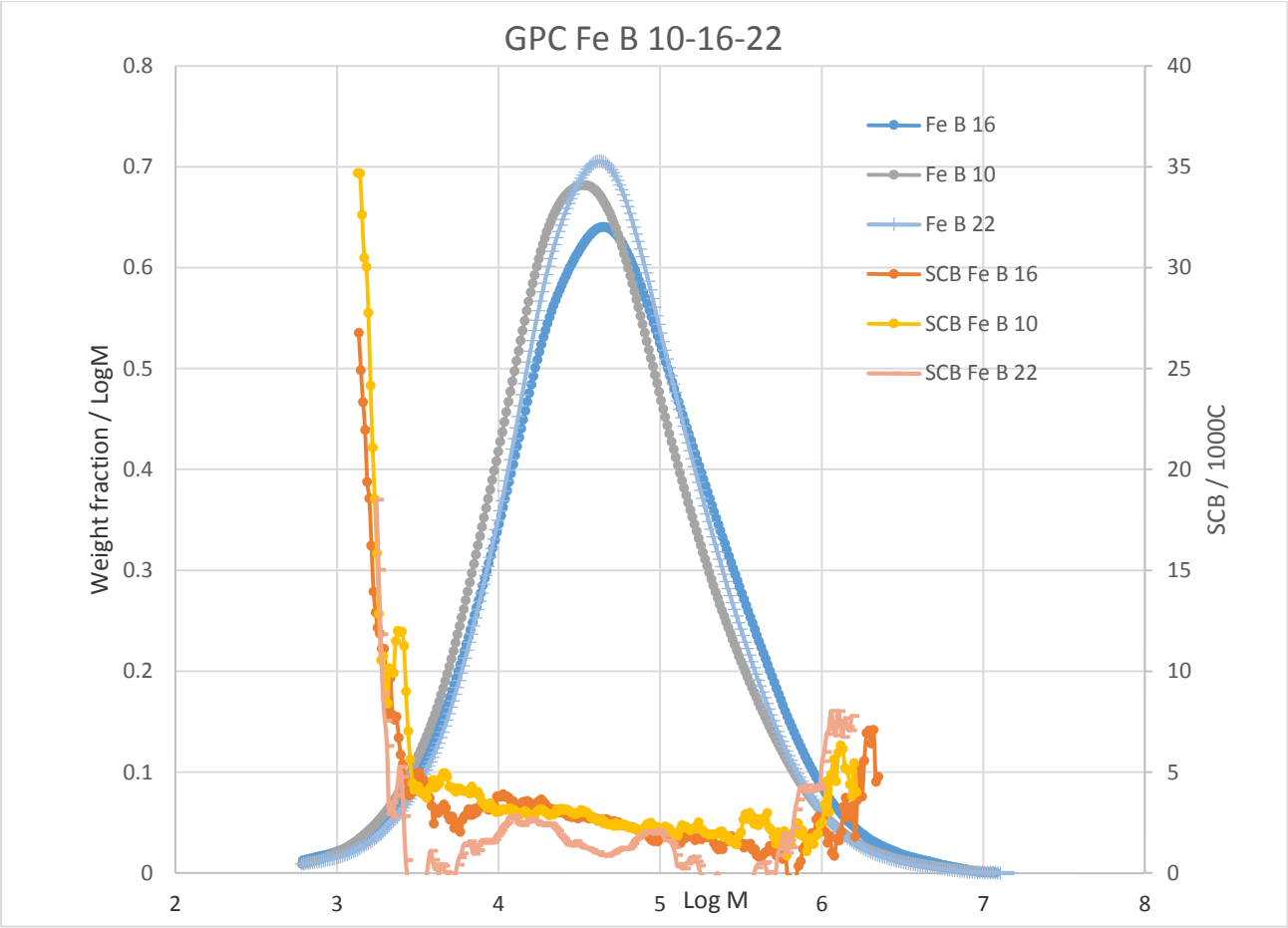


Grafico 3.8 – Curve GPC polimeri ottenuti con catalizzatori sperimentali 10-16-22

Lo spostamento delle campane nella MWD verso sinistra e dunque su pesi molecolari più bassi è piuttosto chiaro per i tre campioni polimerici. Il comonomero è incorporato in quantità piuttosto scarsa, infatti le interruzioni della catena etilenica registrate variano nel range tra 0 e 5 ogni 1000 atomi di carbonio. La pendenza della curva SCB non è molto elevata, vi è una maggiore uniformità nell'incorporo su tutte le frazioni di pesi molecolari rispetto ai bimetallici industriali. Non si registrano grosse differenze nella categoria in quanto tutti e tre i sistemi hanno le stesse caratteristiche in termini di affinità con il comonomero e peso molecolare medio delle catene formate in polimerizzazione.

3.4.3 Test di copolimerizzazione con i catalizzatori sperimentali Modello 2 - Risultati

Le condizioni di polimerizzazione per questa categoria di catalizzatori sperimentali sono analoghe a quelle utilizzate negli altri casi, dunque sono state effettuate tre reazioni di polimerizzazione a costante temperatura iniziali (190°C) mantenendo costanti le condizioni sotto riportate:

- pressione parziale del monomero: 15,6 bar
- comonomero: 25g di 1-esene
- cocatalizzatore: 1 ml di Tri-isobutil alluminio TIBA
- tempo di reazione osservato: 5 minuti
- quantità metallo attivo in polimerizzazione: 3,9 mg di Ti

In tabella 3.3 si riportano i dati di caratterizzazione dei polimeri ottenuti con i catalizzatori modello 2 con l'indicazione della massima temperatura raggiunta in polimerizzazione.

CTZ	T (°C)	T_{max} (°C)	Resa Kg_{POL}/g_{Ti}	Resa Kg_{POL}/g_{CTZ}	MFI	Picco (°C)	ΔH (J/g)	Densità (g/cm^3)	M_N	M_W	M_Z	M_W/M_N	SCB
15	190	198	51,3	1,34	< 0,10	129,9	167,0	0,9434	29133	266738	1375736	9,2	2,360
12	190	201	27,3	0,75	0,36	127,0	163,4	0,9417	23006	163877	987728	7,1	4,298
14	190	200	39,2	1,48	0,11	129,0	175,8	0,9443	22880	216823	1447141	9,5	1,829

Tabella 3.3 – Parametri caratteristici dei copolimeri ottenuti con i sistemi catalitici sperimentali (2)

Anche in questo modello di catalizzatori sperimentali si evidenziano rese inferiori rispetto ai catalizzatori industriali, anche se vi è un leggero miglioramento rispetto alla classe precedente. Quello che risulta dai dati è che la presenza di afnio e vanadio come secondo metallo comporti un aumento nella resa polimerica rispetto al bimetallico a base di zirconio a parità di dispersione di siti attivi sul supporto di $MgCl_2$, infatti per tutti e tre si mantiene lo stesso rapporto $\frac{Mg}{Ti} = 10$.

Il melt flow index del polimero subisce una notevole influenza da parte del secondo metallo in tutti e tre i casi rispettando le attese per un catalizzatore bimetallico. I valori di MFI sono piuttosto bassi e si registra una scala di presenza degli alti pesi molecolari nell'ordine Hf > V > Zr. Il catalizzatore 14 a base di vanadio e il 15 a base di zirconio registrano valori di peso molecolare medio molto alti paragonabili a quelli ottenuti nella polimerizzazione con sistemi catalitici Z-N industriali.

L'incorporo del comonomero in catena è leggermente maggiore rispetto ai catalizzatori modello 1, ma ancora piuttosto scarso se il riferimento rimane il polietilene lineare a bassa densità.

Il vanadio nel sistema catalitico porta all'ottenimento di un polimero con percentuali di cristallinità elevate, testimoniate dagli alti valori di entalpia di fusione e cristallizzazione che occorrono per organizzare la struttura in cristalli ordinati e portarla a fusione. Zirconio e afnio nei catalizzatori di questa tipologia conducono verso strutture maggiormente amorfe caratterizzate da una presenza di esene in catena leggermente maggiore.

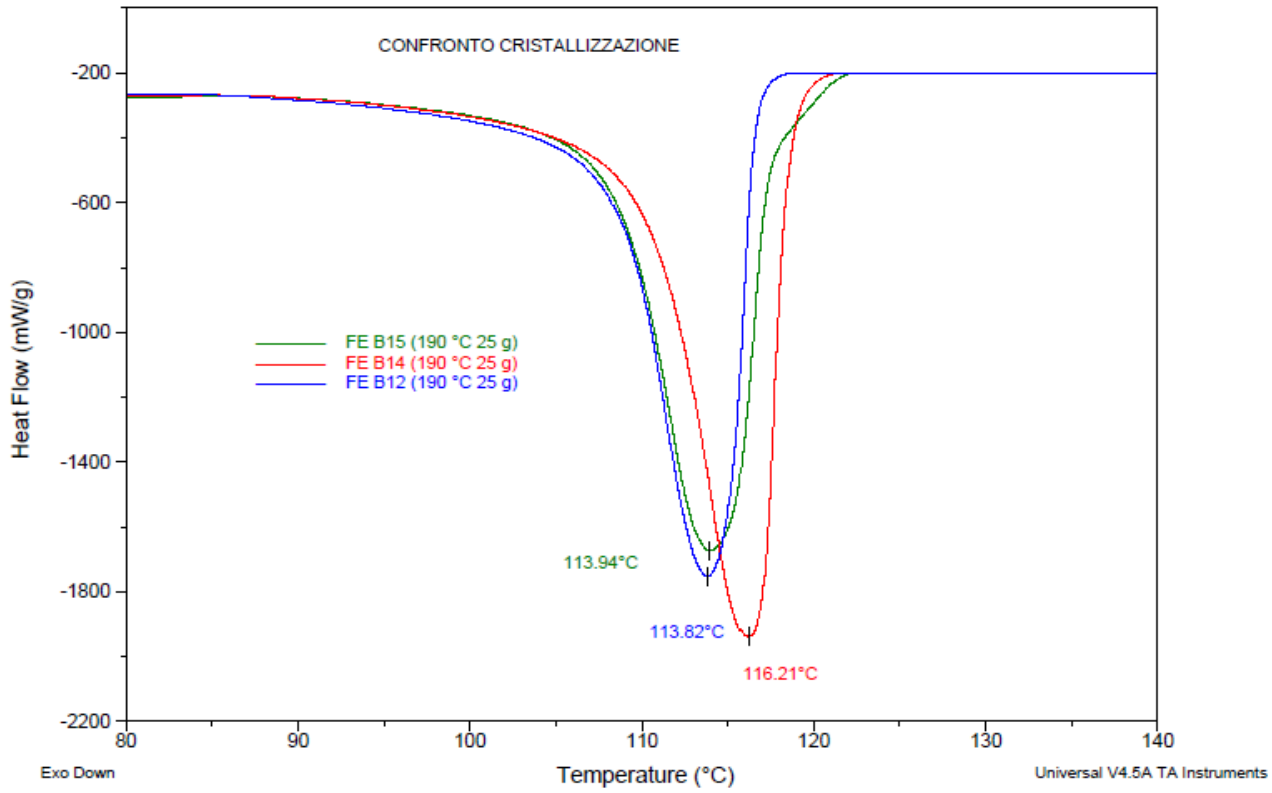


Grafico 3.9 – Termogramma copolimero ottenuto con CTZ sperimentali 12-14-15 – Confronto in cristallizzazione

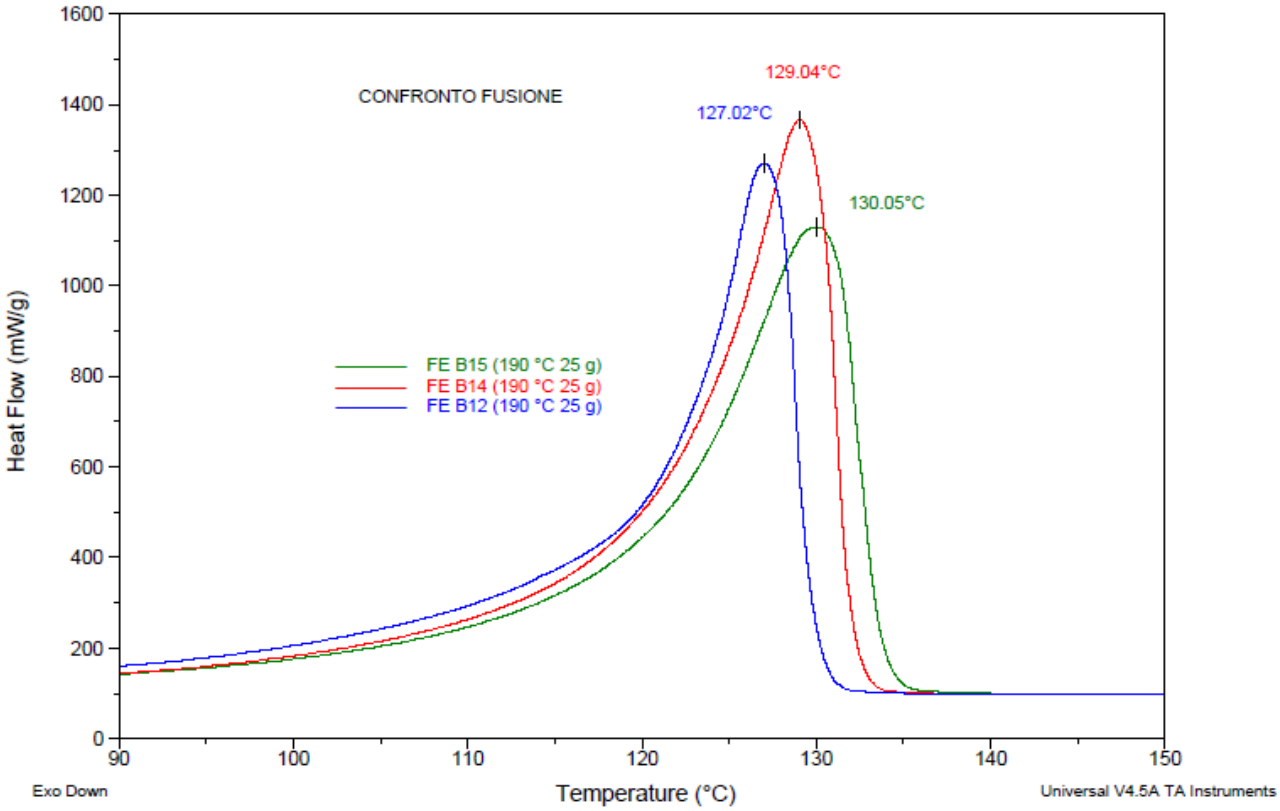


Grafico 3.10 – Termogramma copolimero ottenuto con CTZ sperimentali 12-14-15 – Confronto in fusione

Nel grafico 3.11 vengono riportate le curve derivanti dall'analisi GPC per i polimeri prodotti con i tre sistemi catalitici esaminati del modello 2.

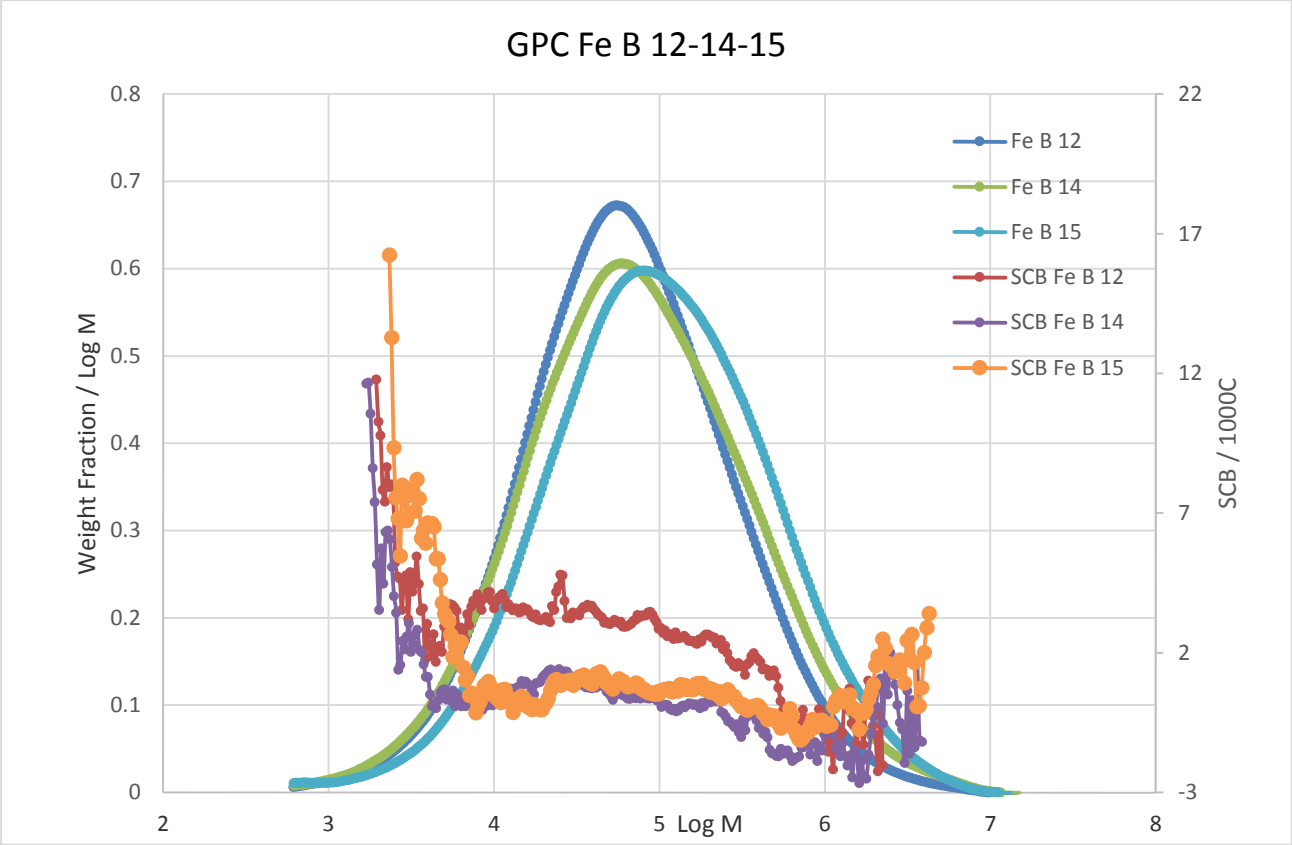


Grafico 3.11 – Curve GPC polimeri ottenuti con catalizzatori sperimentali 12-14-15

Si può notare che l'effetto di diminuzione del peso molecolare nel campione con presenza di Zr non è in accordo rispetto a quanto riscontrato in precedenza per i due catalizzatori industriali bimetallici (ZT rispetto ad HT e BO200), anche se questo shift anomalo verso i bassi pesi molecolari non risulta essere tanto evidente.

Confrontando invece l'andamento del numero di Short Chain Branching ogni mille atomi di carbonio della catena si denota una tendenza del catalizzatore modello 2 a base di zirconio ad incorporare una maggiore quantità di comonomero, come testimoniato ulteriormente dalla diminuzione di densità, senza però che il melt index aumenti in maniera sensibile. L'incorporo avviene soprattutto verso i bassi molecolari con il catalizzatore allo zirconio seguito da quelli all'afnio e al vanadio che hanno una capacità pressoché identica di inserimento del comonomero.

3.4.4 Test di copolimerizzazione con i catalizzatori sperimentali Modello 3 - Risultati

Per i catalizzatori sperimentali di questa categoria sono state effettuate tre reazioni di polimerizzazione a costante temperatura iniziale (190°C), mantenendo invariate le condizioni sotto riportate:

- pressione parziale del monomero: 15,6 bar
- comonomero: 25g di 1-esene
- cocatalizzatore: 1 ml di Tri-isobutil alluminio TIBA
- tempo di reazione osservato: 5 minuti
- quantità metallo attivo in polimerizzazione: 3,7 mg di Ti

La cinetica di reazione per i catalizzatori sperimentali modello 3 segue l'andamento atteso delle cinetiche di polimerizzazione, e dunque un consumo di etilene maggiore nei primi istanti di reazione che diminuisce sempre più col passare del tempo a causa delle reazioni di disattivazione favorite alle alte temperature.

In tabella 3.4 si riportano i dati di caratterizzazione dei polimeri ottenuti tramite i catalizzatori modello 3 con l'indicazione della temperatura massima di reazione raggiunta.

CTZ	T (°C)	T_{max} (°C)	Resa Kg_{POL}/g_{Ti}	Resa Kg_{POL}/g_{CTZ}	MFI	Picco (°C)	ΔH (J/g)	Densità	M_N	M_W	M_Z	M_W/M_N	SCB
23	190	200	19,5	0,94	0,29	127,6	163,0	0,9422	21964	171388	1249636	7,8	2,921
20	190	200	65,8	1,06	1,07	127,2	169,2	0,9439	19862	124274	785438	6,3	2,156
19	190	203	42,2	0,62	0,67	126,9	163,4	0,9412	21522	138794	865151	6,4	5,607

Tabella 3.4 – Parametri caratteristici dei copolimeri ottenuti con i sistemi catalitici sperimentali (3)

I catalizzatori sperimentali modello 3 evidenziano rese inferiori rispetto ai catalizzatori industriali, anche se il CTZ 20 si avvicina molto in termini quantitativi di produzione della materia polimerica ai risultati registrati dai sistemi Z-N industriali. La dispersione dei siti attivi sul supporto di magnesio cloruro è buona per il 19 e il 20, mentre è piuttosto bassa per il 23 $\left(\frac{Mg}{Ti} = 5\right)$. La scarsa dispersione dei siti attivi è molto probabilmente uno dei fattori preponderanti nel crollo di resa che si registra nel 23 rispetto agli altri due sistemi.

Nonostante il catalizzatore 23 sia monometallico al titanio si osserva un valore di melt flow index minore e dunque una tendenza verso pesi molecolari maggiori rispetto ai sistemi bimetallici in controtendenza rispetto a quello che succede nei catalizzatori industriali. L'influenza del secondo metallo nei catalizzatori modello 3 risulta dunque essere nulla riguardo all'ottenimento degli alti pesi molecolari e ciò può essere dovuto alle particolari condizioni operative in cui viene effettuata la sintesi. Anche in questo caso si ha un incorporo piuttosto scarso in termini quantitativi del comonomero come si evince dai valori di densità tabulati.

La percentuale di cristallinità riscontrata nel catalizzatore sperimentale 20 è maggiore rispetto agli altri due come è visibile dalla maggiore entalpia di cristallizzazione registrata nel termogramma durante la fase di cessione del calore da parte del materiale polimerico. Anche il picco di cristallizzazione è spostato di oltre 2°C nel catalizzatore bimetallico a base di zirconio in confronto ai picchi quasi identici degli altri due sistemi.

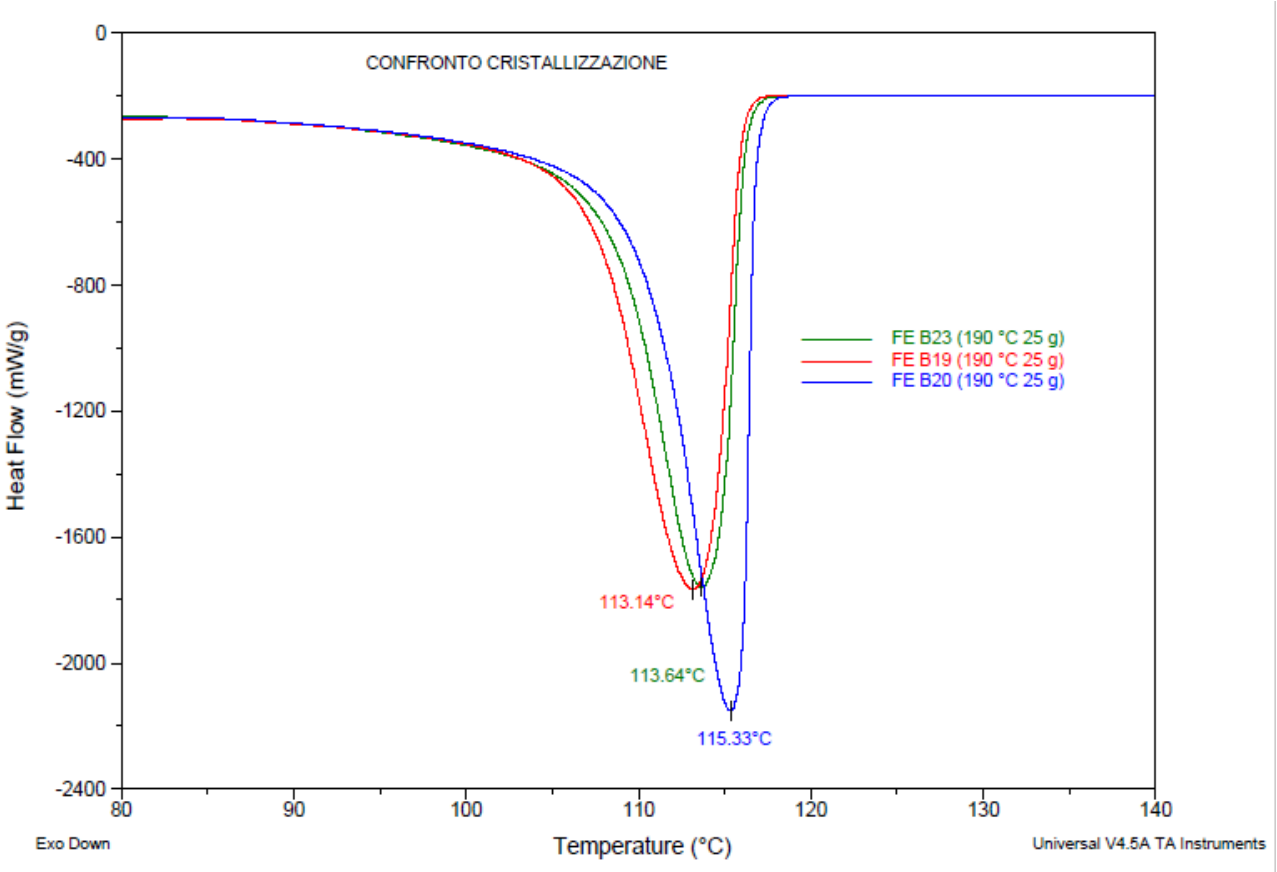


Grafico 3.12 – Termogramma copolimero ottenuto con CTZ sperimentali 19-20-23 – Confronto in cristallizzazione

Nella fase di fusione del termogramma si riscontrano caratteristiche che confermano le considerazioni fatte in precedenza vista l'entalpia di fusione maggiore nel campione 20, e dunque l'assorbimento di calore più alto da parte del materiale per fondere le strutture cristalline.

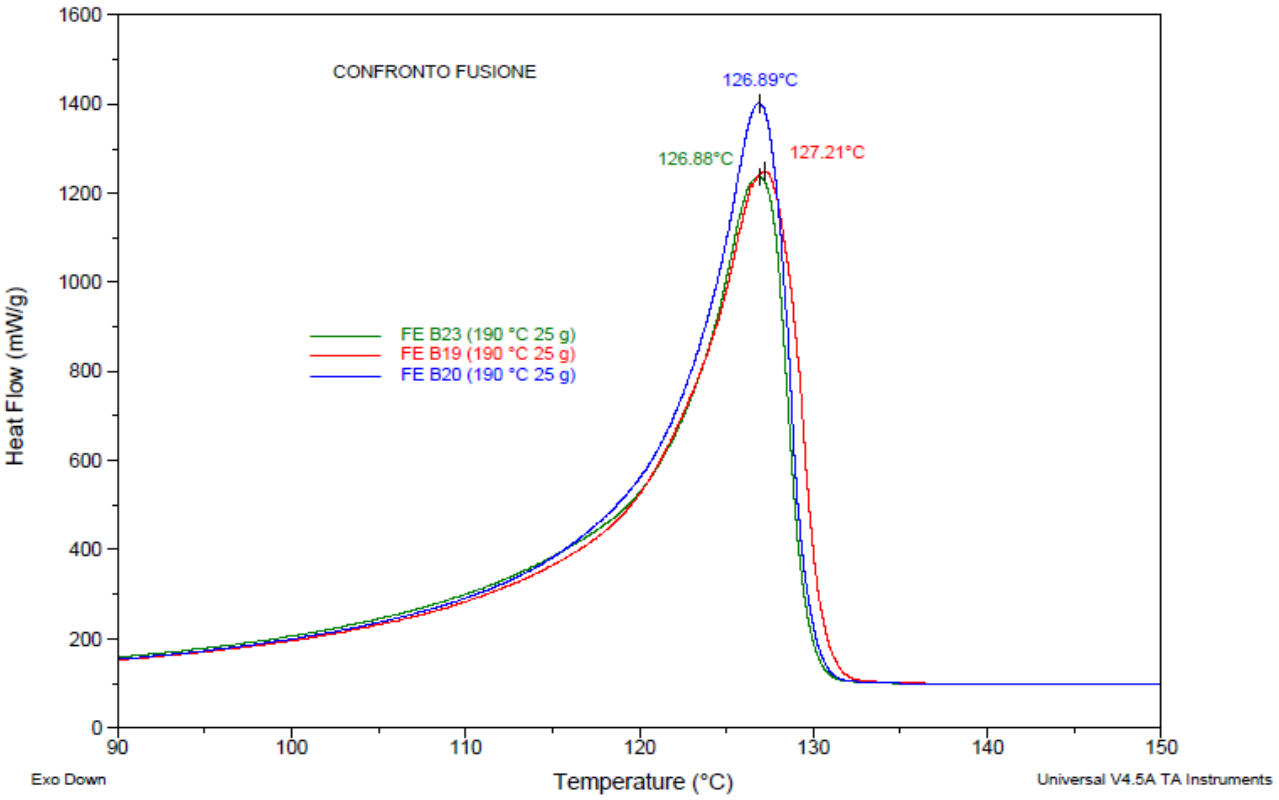


Grafico 3.13 – Termogramma copolimero ottenuto con CTZ sperimentali 19-20-23 – Confronto in fusione

Nel grafico 3.14 sono riportati i risultati derivanti dalla Gel Permeation Chromatography per i polimeri prodotti con i sistemi catalitici modello 3 esaminati.

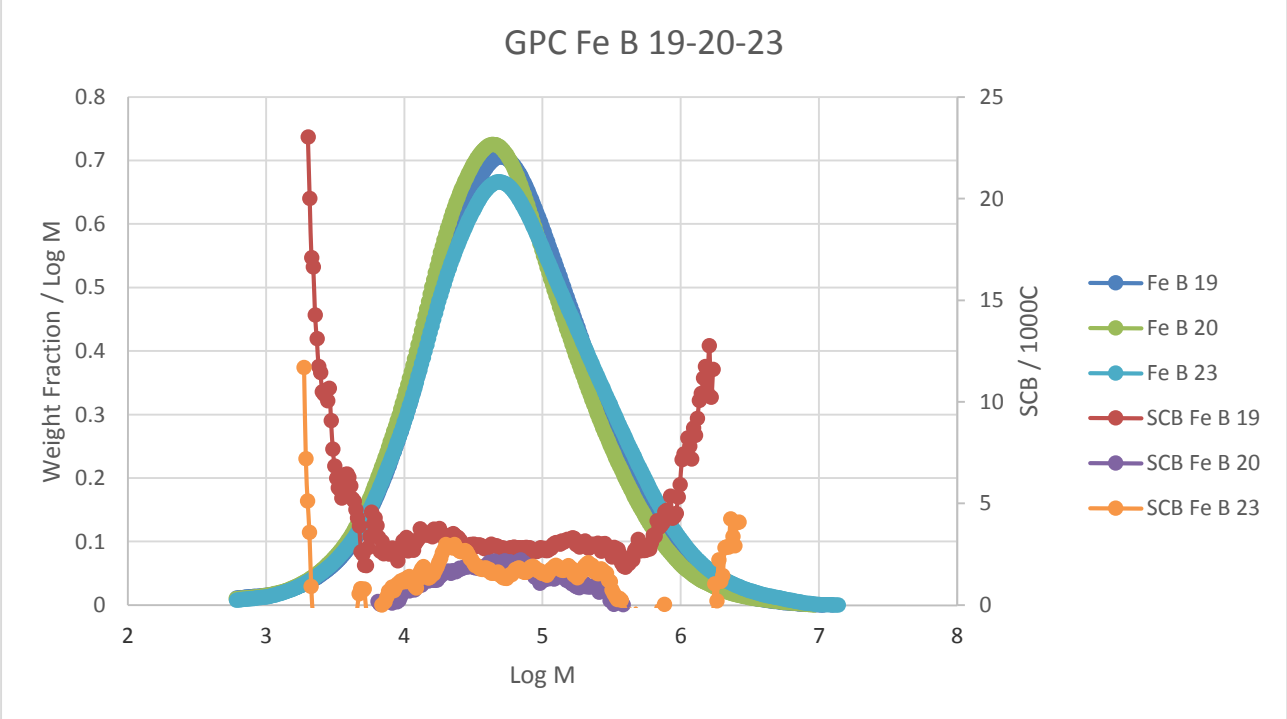


Grafico 3.14 – Curve GPC polimeri ottenuti con catalizzatori sperimentali 19-20-23

Quello che si evince in maniera immediata è che le gaussiane relative alle distribuzioni dei pesi molecolari sono pressoché identiche nonostante uno dei tre sistemi sia caratterizzato dal solo titanio, mentre gli altri due contengono anche il secondo metallo attivo (Zr) in polimerizzazione.

Operando un confronto tra le curve relative alle ramificazioni del comonomero sulla catena etilenica, sembra non trovare conferma la tendenza del secondo metallo alla difficoltà di coordinazione dell'1-esene in tali frazioni. Si osservano infatti valori di SCB maggiori di 10 anche sugli alti pesi molecolari ma i valori contenuti di densità, sinonimo di scarso incorporo del comonomero, non sembrano confermare questa inversione di tendenza come significativa.

3.4.5 Test di copolimerizzazione con i catalizzatori sperimentali Modello 4 - Risultati

Per i 5 catalizzatori modello 4 preparati sono state effettuate reazioni di polimerizzazione a costante temperatura iniziale (190°C) mantenendo invariate le condizioni sotto riportate:

- pressione parziale del monomero: 15,6 bar
- comonomero: 25g di 1-esene
- cocatalizzatore: quantità variabile di Tri-isobutil alluminio TIBA a seconda della prova
- tempo di reazione osservato: 5 minuti
- quantità metallo attivo in polimerizzazione: 8,7 mg di Ti

I sistemi catalitici sperimentali modello 4 sono caratterizzati da un'attività piuttosto bassa, e per raggiungere il target prefissato di ΔT intorno ai 10°C si è proceduto a caricare in siringa una quantità di sospensione catalitica tale che il titanio attivo in polimerizzazione fosse pari a 8,7 mg. Si è dovuto calibrare anche il volume di cocatalizzatore alluminio-alchile da impiegare nelle diverse prove al fine di ottenere un rapporto Al/Ti soddisfacente. In particolare sono stati utilizzati 2 ml di TIBA per il catalizzatore 24,4 ml per il catalizzatore 26 e 5 ml come quantità ottimale di alluminio-alchile per i catalizzatori 25, 27 e 28.

Per tutti questi campioni il valore di densità assoluta non ha potuto essere determinato mediante la metodologia con la colonna a gradiente di densità a causa della pronunciata disomogeneità dello spaghetto fuso proveniente dal grader. I campioni fuoriusciti dal plastometro, anche dopo ripetuti passaggi di estrusione, presentavano bollicine di gas disperso nel fuso che vanno ad influenzare inevitabilmente la misura di densità.

In tabella 3.5 si riportano i dati di caratterizzazione dei polimeri ottenuti con i catalizzatori modello 4, mancanti come già detto dei valori di densità viste le difficoltà di misura in colonna.

CTZ	T (°C)	T_{max}	Resa Kg_{POL}/g_{Ti}	Resa Kg_{POL}/g_{CTZ}	MFI	Picco (°C)	ΔH (J/g)	M_N	M_W	M_Z	M_W/M_N	SCB
24	190	196	6,8	0,17	0,64(E)	131,5	180,5	13765	327148	2523693	23,8	3,242
25	190	196	6,9	0,16	7,21(D)	131,5	190,4	11539	271769	2484970	23,6	2,184
26	190	198	5,1	0,25	0,10	131,8	170	12794	261248	2370437	20,4	2,974
27	190	202	7,5	0,27	0,54	130,7	188,6	11863	163751	1776984	13,8	4,099
28	190	199	15,2	0,17	9,71(D)	131,4	184	10699	236873	1969747	22,1	4,270

Tabella 3.5 – Parametri caratteristici dei copolimeri ottenuti con i sistemi catalitici sperimentali (4)

Appare evidente che la resa catalitica di questi campioni è molto inferiore rispetto alla maggior parte dei sistemi catalitici precedentemente valutati in questo lavoro, a causa dell'effetto di diluizione dei siti attivi sulla matrice inerte, costituita in questa tipologia da silice amorfa.

Tuttavia vi sono alcuni spunti interessanti di discussione sui polimeri ottenuti attraverso i catalizzatori preparati con la tecnologia della supporto su silice, in quanto presentano valori di peso molecolare altissimo. Tali pesi molecolari sono confermati anche dalle misure di MFI, che, per alcuni dei campioni, non hanno consentito la misura con la condizione "F", utilizzata per la misura di tutti gli altri campioni. Le condizioni "E" e "D", infatti, si riferiscono a pesi standard più alti.

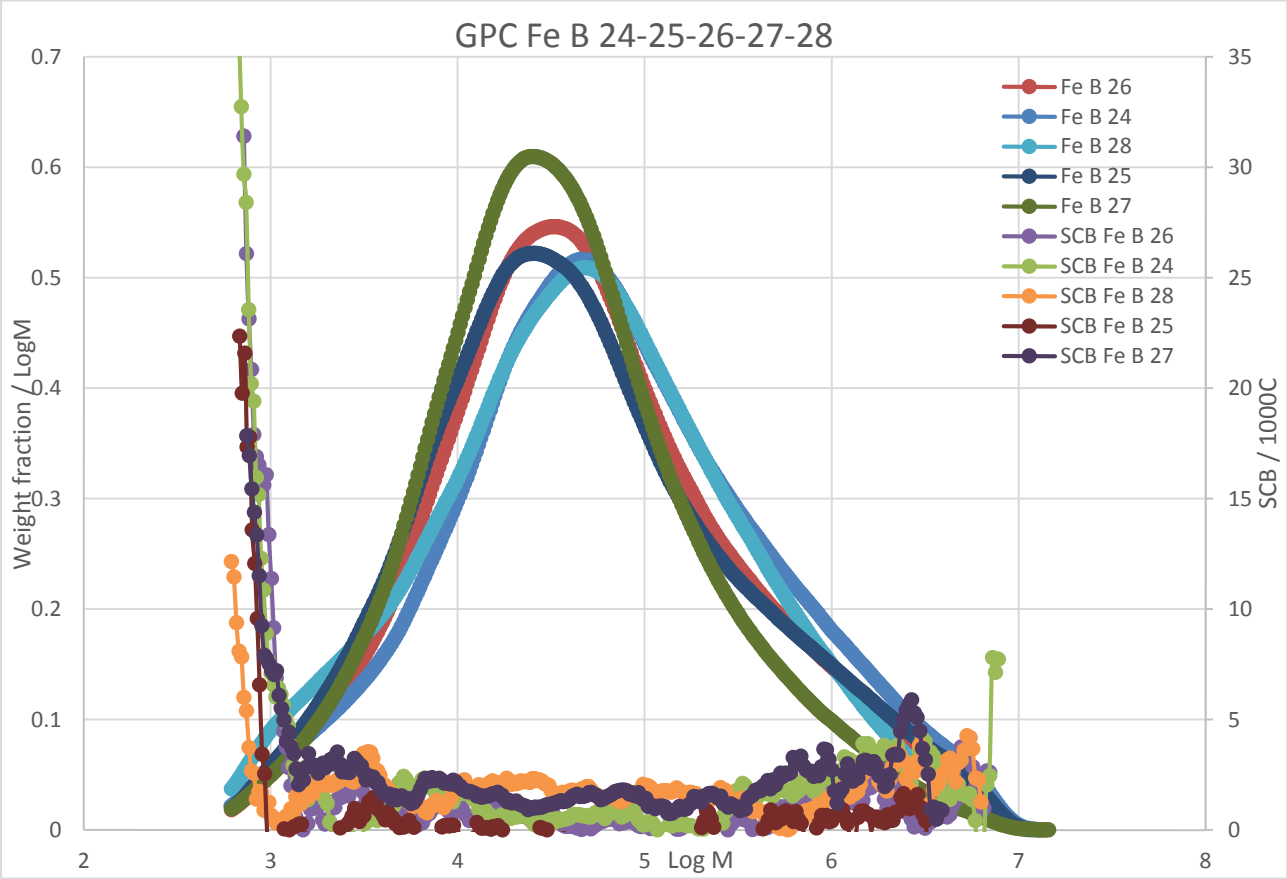


Grafico 3.15 – Curve GPC polimeri ottenuti con catalizzatori sperimentali 24-25-26-27-28

Nonostante non siano presenti dati di densità sui polimeri ottenuti dai catalizzatori sperimentali modello 4, è evidente dall'analisi GPC che i valori di incorporo del comonomero sono molto bassi ed uniformi lungo tutta la distribuzione dei pesi molecolari: si parla pertanto di un numero ridottissimo di ramificazioni di esene sulla catena etilenica ogni mille atomi di carbonio.

Altra caratteristica abbastanza singolare prodotta da questa tipologia di catalizzatori è la particolare forma delle gaussiane nella GPC che diventano più ampie rispetto ai campioni esaminati in precedenza. I valori dell'indice di polidispersità $\frac{M_w}{M_n}$ sono per quasi tutti i polimeri maggiori di 20 e ciò sta ad indicare che la popolazione di macromolecole costituenti la resina è caratterizzata da pesi molto diversi. Il valore di polidispersità fornisce dunque un'idea abbastanza definita dell'eterogeneità del polimero in esame: più è alto l'indice più vi sono macromolecole nella struttura con pesi differenti tra loro.

I valori di picco e di entalpia rilevati per queste resine sono tutti molto alti e questo sta a significare che il polimero è caratterizzato da una cristallinità elevata, e che la struttura è disturbata pochissimo dall'inserimento delle ramificazioni di esene che aggiungerebbero un certo grado di amorfismo nel materiale. Il catalizzatore 25 produce un polimero che necessita di 190 J/g affinché si verifichi l'agitazione molecolare tale da vincere le forze di coesione nei cristalli e dunque la fusione del materiale. Si tratta di valori molto alti ai limiti dell'omopolimero, il che rende chiaro il quasi assente incorporo dell'esene e la probabile presenza della sola catena etilenica priva delle ramificazioni caratteristiche del copolimero.

3.5 Confronto tra i sistemi catalitici utilizzati in polimerizzazione

Nel seguente paragrafo si sono operati alcuni confronti grafici tra i sistemi catalitici utilizzati nelle reazioni di polimerizzazione al fine di comprendere quali di essi possano essere ritenuti interessanti per un eventuale sviluppo futuro e un utilizzo in ambito industriale. Proprio per questo si è stabilito un confronto tra i sistemi modello sperimentali e i catalizzatori industriali riguardante i parametri più importanti osservati in precedenza.

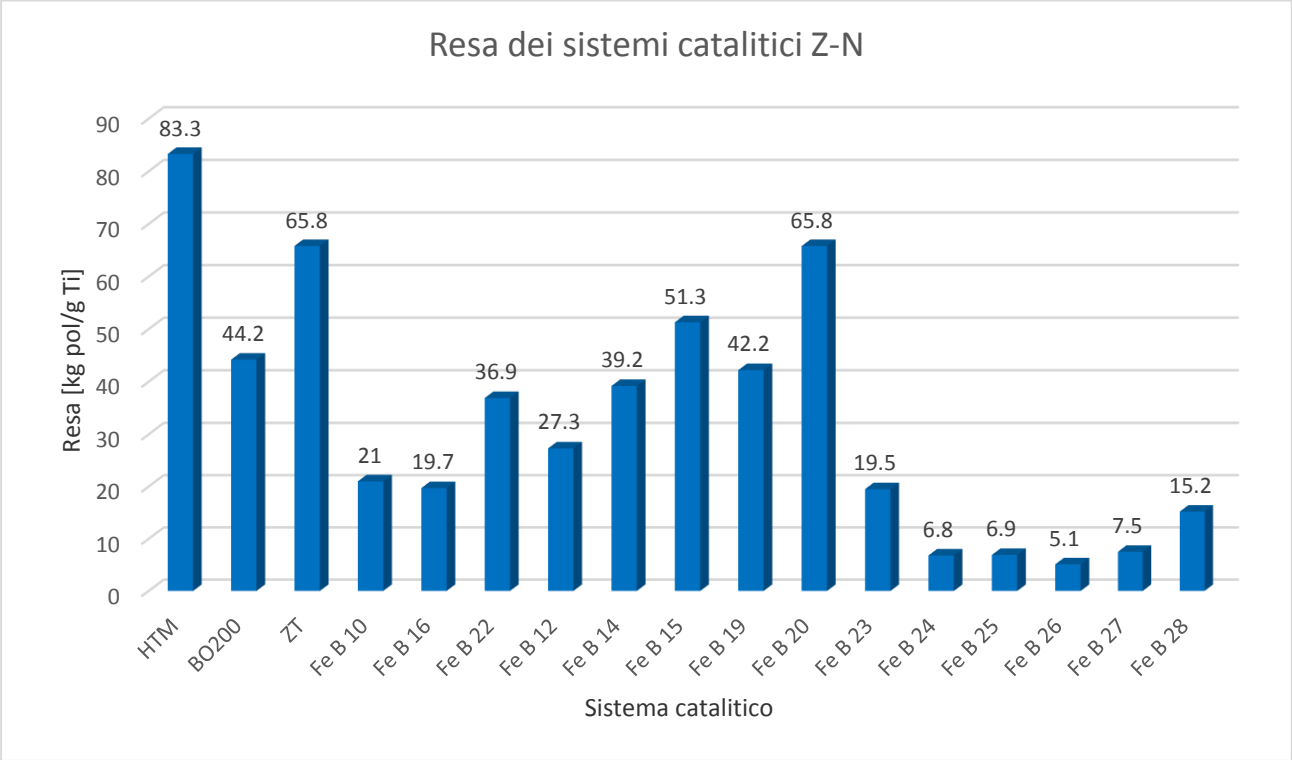


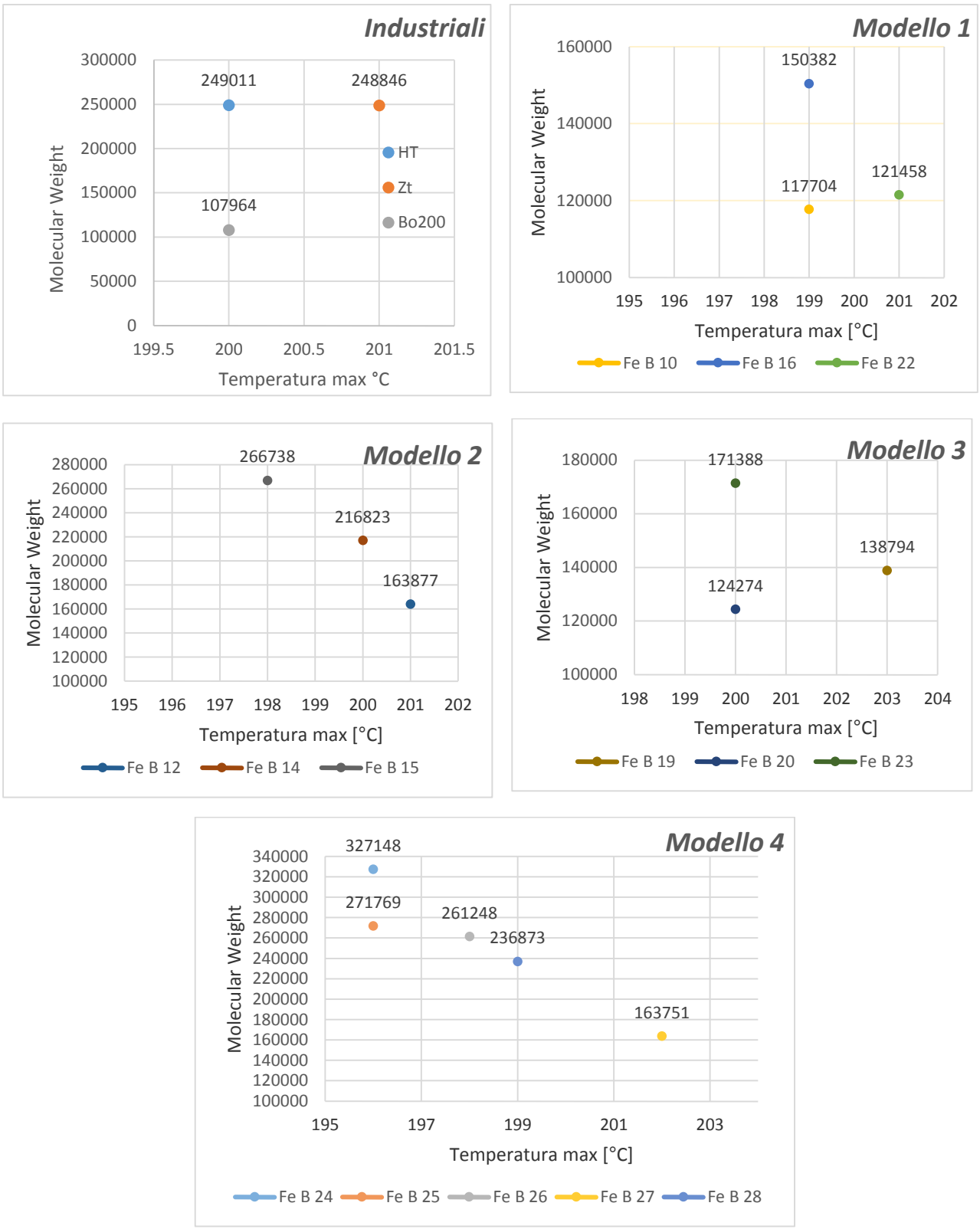
Grafico 3.16 – Resa dei vari sistemi catalitici impiegati in polimerizzazione

Il primo confronto che si va ad effettuare riguarda la resa di polimero su grammo di titanio attivo in polimerizzazione, parametro fondamentale per comprendere se il sistema catalitico è efficiente in reazione o meno.

Il catalizzatore Fe B 20 appartenente al modello 3 dei sistemi sperimentali e il catalizzatore Fe B 15 appartenente al modello 2 risultano essere i più interessanti da questo punto di vista con una produzione rispettivamente di 65,8 kg polimero / g titanio e di 51,3 kg polimero / g titanio.

I catalizzatori modello 4 sono i più deludenti sulla resa con valori inferiori ai 15 kg di polimero prodotti per grammo di titanio attivo in polimerizzazione. Questa tipologia di sistemi è pensata soprattutto per l'utilizzo in polimerizzazioni a bassa temperatura, e dunque farli operare ad una T di 190°C porta ad un calo drastico dell'attività catalitica fin dai primi istanti di reazione con la conseguente scarsa produzione di materia polimerica.

Nei grafici 3.17 sono invece riportati i confronti per categoria dei pesi molecolari medi M_w ottenuti dall'analisi GPC in funzione della temperatura massima raggiunta in polimerizzazione.



Grafici 3.17 – Pesi molecolari medi dei polimeri ottenuti dai vari sistemi catalitici

La presenza di afnio nel catalizzatore industriale HTM e nel 15 del modello 2 porta all'ottenimento di pesi molecolari molto alti, mentre lo zirconio nei catalizzatori sperimentali modello non sembra portare da questo punto di vista ad alcun beneficio considerando pesi molecolari molto simili a quelli registrati in polimeri ottenuti con sistema monometallico. Fanno eccezione i catalizzatori di modello 4 allo zirconio supportati su matrice inerte silicea che, nonostante le bassissime rese, sono caratterizzati da pesi molecolari molto alti, con un picco di M_w pari a 327148 Da.

La temperatura massima raggiunta durante la reazione è tendenzialmente molto diversa tra catalizzatori industriali e modelli sintetizzati se si ragiona a parità di quantità di metallo attivo in polimerizzazione, come testimoniato dalla differente resa catalitica che si osserva nei vari sistemi.

In tutti i catalizzatori si registra, dopo un iniziale consumo molto elevato di etilene, una repentina diminuzione dell'impiego del monomero in reazione che si manifesta attraverso un andamento discendente in maniera quasi lineare con il tempo (profilo caratteristico delle copolimerizzazioni Z-N dell'etilene).

In realtà gli alti valori iniziali delle portate di etilene consumate dalla reazione di polimerizzazione sono reali solo nell'impiego dei catalizzatori industriali ad elevata dispersione con il supporto a base di magnesio. I catalizzatori sperimentali solo apparentemente partono con gli stessi consumi di etilene ma, come riportato precedentemente, la quantità di sospensione catalitica introdotta nell'autoclave per i test con i sistemi modello è superiore alla controparte industriale per compensare la scarsa attività dei primi.

Osservando l'area sottesa alle curve cinetiche che è proporzionale alla resa di polimero dello specifico sistema Z-N si nota come quasi tutto il polimero si formi nei primi 50 secondi di reazione. Le reazioni di accrescimento della catena con le molecole monomeriche che sono coordinate dal sistema catalitico si concentrano dunque nel primo minuto dopo lo start della polimerizzazione. Trascorso il primo minuto il profilo cinetico si abbassa notevolmente indicando una riduzione di attività catalitica di ben quattro volte rispetto al valore di partenza.

Nelle prove in alta temperatura a concentrazione di comonomero costante, il grado e dunque i pesi molecolari dei polimeri possono essere determinati unicamente dalla temperatura di reazione: facendo partire la polimerizzazione a temperature più alte il polimero risultante sarà maggiormente fluido, con aumento del valore di Melt Flow Index e conseguente diminuzione del peso molecolare. Nelle prove in bassa temperatura, non trattate nel presente lavoro ma comunque utili per avere un riferimento, intervengono altre variabili ad influenzare i pesi molecolari, come ad esempio la presenza di idrogeno che funge da regolatore del peso molecolare in base alla quantità che viene immessa nell'ambiente reattivo.

L'assenza dell'afnio nel BO200 porta alla produzione di gradi sempre superiori rispetto a tutti gli altri catalizzatori analizzati; si può sottolineare che in queste prove in alta temperatura il melt index dei due catalizzatori industriali cresce secondo andamenti praticamente paralleli all'aumentare della temperatura

Alcuni catalizzatori sperimentali bimetallici con afnio (Modello 2) e zirconio (Modello 4) producono polimeri molto duri caratterizzati da gradi intorno a 0.1 g/10' o addirittura più bassi, con valori molto inferiori anche rispetto al catalizzatore HTM il quale, pur includendo l'afnio, è contraddistinto da un

elevato rapporto tra il magnesio ed i siti attivi metallici. Probabilmente in questi particolari sistemi catalitici la formazione di siti misti Hf-Ti o Zr-Ti pontati a cloro è responsabile di una minore sensibilità all'alta temperatura, con il risultato di ottenere un MFI più basso e dunque un polimero più duro.

La diluizione in $MgCl_2$ (come nel caso dell'HTM) tende a ridurre la quantità di siti misti, il che comporta un sensibile aumento della resa di polimero ma ne influenza le caratteristiche finali vista la maggiore sensibilità della resina alla temperatura di reazione.

E' evidente quindi che in alta temperatura l'afnio ha soprattutto il ruolo di garantire una maggiore stabilità del sito attivo rispetto alle reazioni di trasferimento termico di catena, mantenendo la capacità di realizzare frazioni del polimero ad alto peso molecolare. Questo ruolo sembra essere svolto in maniera soddisfacente anche dal vanadio nel catalizzatore modello 2 e dallo zirconio supportato su silice.

Le densità ricavate attraverso le misurazioni in colonna a gradiente indicano un generale aumento dei valori rispetto a quelli di riferimento dei sistemi catalitici industriali. L'incorporo del comonomero realizzato dai sistemi modello è dunque inferiore rispetto a quello che assicurano HTM, BO200 e ZT, sistemi Z-N industriali affermati nei processi di copolimerizzazione e produzione di LLDPE.

3.6 Prove di omopolimerizzazione di 1-esene

Per avere una panoramica il più ampia possibile del ruolo dei diversi siti attivi nel processo di polimerizzazione sono state condotte anche delle omopolimerizzazioni di 1-esene in autoclave Brignole da 5 litri utilizzando la tecnologia in soluzione a bassa T.

- solvente utilizzato: n-esano
- monomero: 1-esene
- cocatalizzatore: TIBA
- temperatura di polimerizzazione: 40°C
- durata: 5h

Allo scopo di limitare il lavoro sperimentale, lo studio è stato condotto con i soli sistemi catalitici industriali. I test su catalizzatori sperimentali avrebbero necessitato di più alte concentrazioni di catalizzatore, in funzione dell'attività esibita nelle prove di copolimerizzazione descritte nei paragrafi precedenti. Risulta anche nel caso dell'omopolimerizzazione dell'esene ben definita la differente reattività esistente tra i catalizzatori industriali e i sistemi modello.

La prova è condotta isotermicamente a temperatura pari a 40°C utilizzando esene come monomero, che in condizioni ambiente è un liquido, dunque si lavora con pressioni molto inferiori in autoclave rispetto alle copolimerizzazioni con monomero gassoso viste in precedenza.

I catalizzatori usati sono stati HTM e BO200 in quantità pari a 2ml mantenendo un rapporto costante con l'alluminio alchile $\frac{Al}{Ti} = 0{,}25$. Il cocatalizzatore TIBA caricato nell'ambiente di reazione è risultato essere pari a 0,5 ml per entrambe le prove di polimerizzazione dell'1-esene.

Sui polieseni ottenuti è stata eseguita l'analisi ^{13}C NMR al fine di determinare la microstruttura dell'omopolimero ed il grado di isotatticità a livello di pentade ottenibile con i diversi catalizzatori.

In figura 3.1 si riporta lo spettro del campione di poliesene prodotto con il catalizzatore BO 200 corredato con il relativo schema di numerazione degli atomi di carbonio.

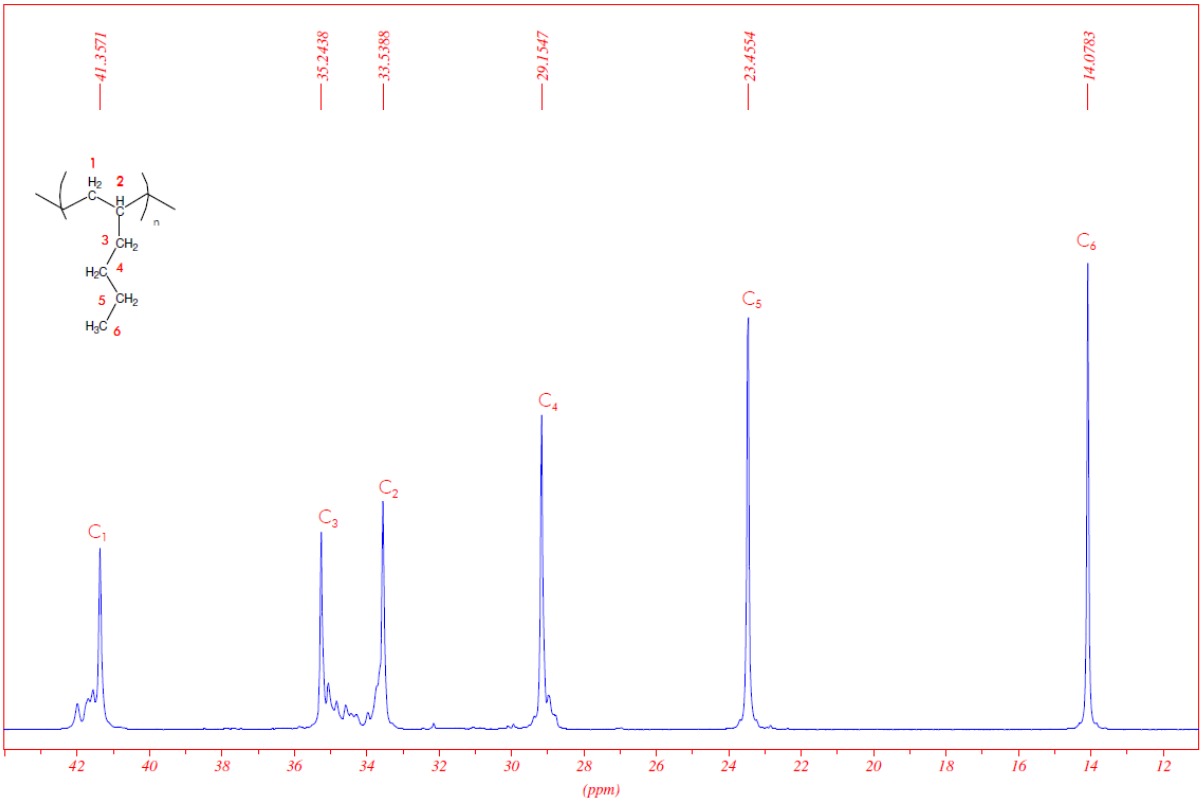


Figura 3.1 – Spettro campione PolyHex da prova con catalizzatore BO200

In base ai dati reperiti in letteratura[46] e attraverso l'applicazione del modello degli stati isomerici rotazionali RIS[47] (Rotational Isomeric State) è stato possibile effettuare l'assegnazione delle varie sequenze stereoregolari.

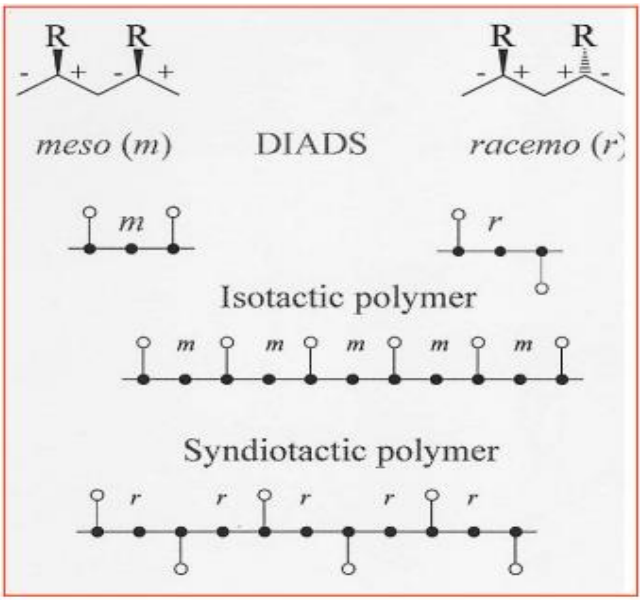


Figura 3.2 – Possibili configurazioni regolari del polimero

Integrando i segnali entro limiti mantenuti fissi per i campioni di poliesene prodotti, è stato possibile ottenere le distribuzioni di pentadi riportate in tabella 3.6 per il carbonio C3 che è quello che mostra i segnali con risoluzione migliore.

Campione	**Catalizzatore**	***mmmm***	***mmmr, rmmr, mmrr***	***mmrm, rmrr***	***mrmr, rrrr***	***mrrr***	***mrrm***
PolyHex1	BO200	**50,5%**	17,9%	9,6%	10,0%	6,3%	5,7%
PolyHex2	HTM	**45,6%**	19,3%	12,9%	8,9%	6,8%	6,5%

Tabella 3.6 – Possibili configurazioni stereochimiche

Non è stato possibile isolare un segnale singolo per tutte le pentadi a causa di fenomeni di sovrapposizione dei segnali; in questi casi si è riportata una percentuale globale relativa alle pentadi sovrapposte.

La percentuale di pentade isotattica mmmm non varia in modo rilevante nelle prove con i due catalizzatori industriali HTM e BO200 che danno polimeri con percentuali di isotatticità intorno al 50%.

La determinazione del peso molecolare dei campioni polimerici di poliesene non è stata determinata mediante Gel Permeation Chromatography in quanto non è stato possibile scioglierli nel solvente adoperato per effettuare l'analisi cromatografica.

Si è quindi effettuata un'analisi dinamo-meccanica a temperatura costante al reometro rotazionale, attraverso la quale è possibile ottenere l'andamento di parametri reologici caratteristici come la viscosità complessa ε* e le componenti elastica (G') e viscosa (G'') del modulo dinamico complesso G in funzione della frequenza di sollecitazione, come descritto nel precedente capitolo al paragrafo 2.4.6 sul reometro rotazionale.

Nel grafico 3.18 si riporta l'andamento della viscosità complessa ε* in funzione della frequenza angolare di sollecitazione per i due campioni di poliesene prodotti attraverso omopolimerizzazione con i sistemi catalitici industriali di tipo Z-N.

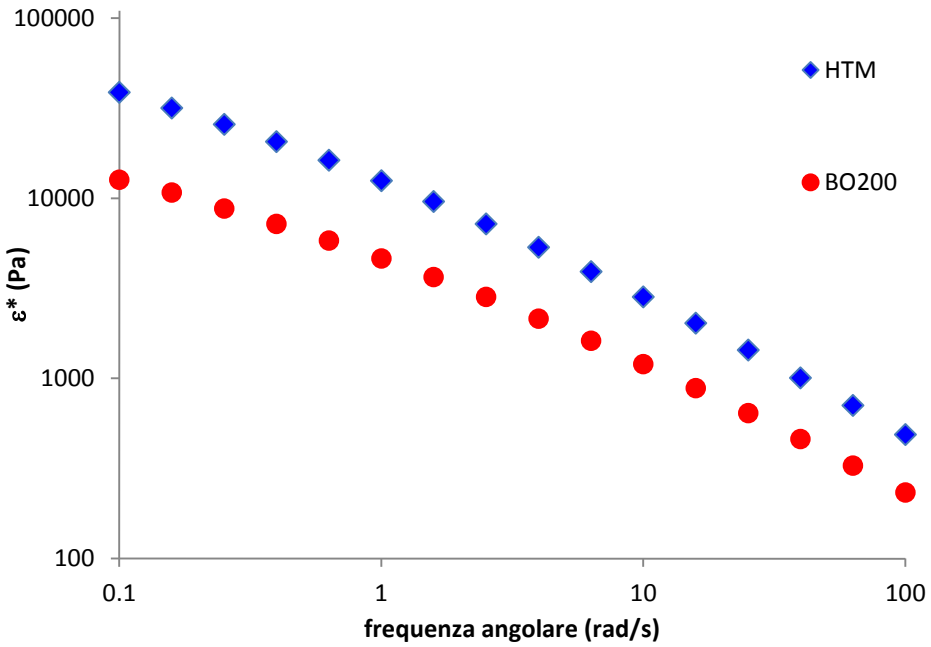


Grafico 3.18 – Viscosità complessa vs frequenza angolare

L'andamento della viscosità fa subito dedurre che il campione di poliesene prodotto utilizzando il catalizzatore bimetallico afnio-titanio HTM è quello caratterizzato da una viscosità più elevata rispetto al campione derivante dall'utilizzo del monometallico BO200. Valori più alti di viscosità sono conducibili a pesi molecolari più alti, in accordo con il comportamento che i due sistemi industriali hanno mostrato anche nelle reazioni di copolimerizzazione. L'assenza del secondo metallo, afnio in questo caso, nel BO200 ha comportato l'ottenimento di valori di viscosità molto più bassi rispetto al bimetallico.

Un ulteriore esame degli andamenti relativi delle due prove può essere effettuato riportando la dipendenza esistente tra il parametro tanδ, cioè il rapporto tra G'' (modulo dissipativo) e G' (modulo elastico) del materiale, e la frequenza angolare per i diversi polieseni.

Il valore di tanδ è un ulteriore indice riguardo alla rigidità del materiale, infatti al diminuire del valore di tanδ per basse frequenze angolari il campione è più rigido assumendo comportamento solid like con aumento del suo peso molecolare.

Il valore unitario di tanδ rappresenta la separazione visibile nel grafico tra comportamento solid like e liquid like del materiale, fornendo importanti informazioni sulla sua struttura e sulle condizioni cui avviene la transizione di fase.

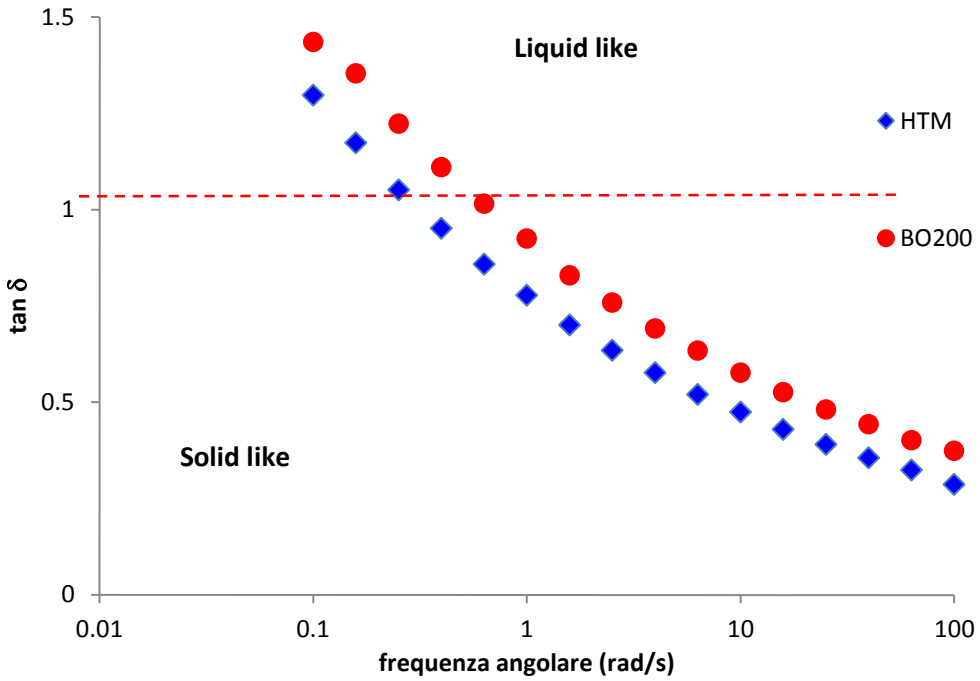


Grafico 3.19 – Tan δ vs frequenza angolare nei due polieseni

Il poliesene ottenuto da polimerizzazione catalizzata con HTM evidenzia la transizione di fase per frequenze intorno al valore di 0.6 rad/s, mentre il BO200 invece è caratterizzato dalla produzione di un polimero molto più fluido, che assume comportamento solid like solo per frequenze superiori ad 1 rad/s e che ha dunque peso molecolare inferiore.

Le due omopolimerizzazioni con la produzione di poliesene attraverso i sistemi catalitici industriali forniscono la conferma che quando il titanio è ben disperso sulla matrice di $MgCl_2$, sia per il BO200 che per il sistema HTM, il catalizzatore risulta essere atattico-specifico, conducendo ad una produzione di poliesene atattico, ovvero con i sostituenti disposti in catena senza alcuna regolarità.

Attraverso dati reperiti in letteratura si può affermare anche che se nel catalizzatore non si ha titanio ma è presente una maggiore percentuale ponderale di afnio, l'isospecifità dei siti attivi risulta in forte aumento, probabilmente a causa della mancanza delle due vacanze coordinative sul metallo tipiche del titanio, sempre nel caso in cui non si utilizzino opportune basi di Lewis per neutralizzarne una.

Anche in questo caso viene quindi evidenziato un ruolo peculiare dell'afnio nella reazione di omopolimerizzazione dell'esene, così come già emerso dalle prove di copolimerizzazione etilene-alfa olefine in alta temperatura.

Conclusioni

Lo studio effettuato sui catalizzatori industriali (BO200 ed HT/ZT) e sui quattro sistemi modello sperimentali, attraverso test di polimerizzazione in alta temperatura (> 180°C), ha permesso in modo inequivocabile di attribuire all'afnio e allo zirconio un ruolo attivo sia nella copolimerizzazione dell'etilene con le alfa-olefine sia nella omopolimerizzazione dell'esene.

In particolare le peculiarità dell'afnio come metallo attivo hanno permesso a Versalis di utilizzare industrialmente i catalizzatori che lo contengono per ottenere anche in processi alta temperatura-alta pressione copolimeri dell'etilene ad elevato peso molecolare, in grado di soddisfare le esigenze di particolari applicazioni del Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) richieste dal mercato.

Nei test di polimerizzazione **in alta temperatura** il secondo metallo svolge un ruolo ancora peculiare, ma leggermente diverso da quello descritto in altri lavori riportati in bibliografia.

✓ Il catalizzatore industriale contenente afnio (HT) produce copolimeri dell'etilene con MFI più bassi (peso molecolare medio ponderale più elevato) rispetto al riferimento Mg/Ti (BO200) senza che ci sia un effetto evidente sulla distribuzione dei pesi molecolari.

✓ Un effetto del tutto equivalente si ottiene con il sistema catalitico industriale a base di zirconio (ZT), il che fa ritenere possibile il suo utilizzo in previsione di future carenze di afnio sul mercato.

✓ Nei sistemi bimetallici industriali l'incorporazione dell'esene non è penalizzata in assoluto rispetto al sistema esente da afnio o zirconio, anche se la distribuzione del comonomero lungo le catene del copolimero è più spostata verso le frazioni a bassi pesi molecolari; ciò conferma la minore affinità dei siti del secondo metallo di transizione ad incorporare l'esene.

✓ Lo studio sui sistemi sperimentali ha mostrato una tendenza del catalizzatore al vanadio a ricoprire il medesimo ruolo giocato dall'afnio, mentre ha evidenziato risultati contrastanti per quanto riguarda lo zirconio, che produce copolimeri ad alto peso molecolare solo in presenza di supporto su silice inerte. I risultati di densità ottenuti sulle resine fanno dedurre che l'efficienza dell'incorporo di alfa-olefina in catena non è molto buona.

✓ I modelli sintetizzati mostrano anche nei test in alta temperatura che una elevata frazione ponderale di afnio comporta, ad isocondizioni, la produzione di resine con melt index molto bassi, confermando sia il ruolo dell'afnio stesso sia l'effetto diluizione giocato da $MgCl_2$ nel separare titanio ed afnio. Questo effetto sul melt index è massimo nel caso di catalizzatore modello Hf/Ti, in cui non è presente magnesio e ciò fa supporre che l'eventuale presenza di siti misti Hf-Ti che condividono probabilmente atomi di cloro a ponte siano quelli aventi la più bassa probabilità di subire reazione di transfer termico della catena.

✓ Le omopolimerizzazioni di esene hanno comunque evidenziato che, in assenza di etilene, i catalizzatori industriali mono e bi-metallici sono in grado di polimerizzare l'esene, anche se è chiaro che esiste un'elevatissima affinità dei siti afnio verso l'etilene rispetto all'esene.

Le prospettive future della catalisi Ziegler – Natta dovranno riguardare in maniera prioritaria il miglioramento del processo di sintesi del sistema catalitico, individuando nuove classi di composti che possano inserirsi proficuamente nel meccanismo di produzione del catalizzatore e, possibilmente, anche nel ruolo di cocatalizzatori in polimerizzazione. Questa funzione è infatti al momento svolta prevalentemente dagli alluminio-alchili, sostanze piroforiche molto pericolose che rappresentano l'anello debole della sintesi del catalizzatore Ziegler – Natta. Le vie alternative da seguire con convinzione riguardano l'individuazione di nuovi meccanismi di sintesi che non prevedano l'impiego di alluminio-alchili, o che comunque siano caratterizzate da un utilizzo molto ridotto di queste sostanze rispetto al forte eccesso alimentato nei processi odierni di preparazione dei catalizzatori. Alcuni dei sistemi sperimentali osservati nel seguente lavoro di tesi in polimerizzazione sono stati ottenuti attraverso alchili di magnesio, i quali hanno il grosso vantaggio di poter essere alimentati in maniera stechiometrica nelle fasi di sintesi eliminando l'eccesso da trattare e smaltire a fine preparazione. La ricerca dovrà essere orientata anche allo studio di nuovi metalli attivi in polimerizzazione da affiancare al titanio, elemento principe della catalisi, o da impiegare come metallo di supporto al fine di ottenere particolari proprietà fisiche nella materia polimerica, come già visto con afnio, zirconio e vanadio. La sfida più difficile riguarderà dunque la sintesi di un catalizzatore che elimini le criticità espresse mantenendo valori di resa polimerica elevati che ne consentano l'utilizzo nei processi industriali.

Bibliografia

[1] Kissin YV, *Alkene polymerization reactions with transition metal catalysts,* Elsevier, Amsterdam, 2008

[2] G. Crespi, L. Luciani, in *Olefin polymers*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, Vol. 16, p. 453

[3] Kissin YV, *Isospecific polymerization of Olefins*, Springer, New York, 1985

[4] Albizzati E., Giannini U., Collina G., Resconi L., in *Polypropylene Handbook*. Moore EP. Ed. Hanser, New York, 1996, Capitolo 2.

[5] Albizzati E., Cecchin G., HadwickJC., Collina G., Giannini U., Morini G., Resconi L., in *Polypropylene Handbook*. Pasquini N, seconda edizione, Ed. Hanser, Monaco, 2005, Capitolo 2.

[6] Morini G, Albizzati E., Balbontin G, Mingozzi I., Sacchi MC.,Tritto I., *Macromolecules*, 1996, 29, 5770

[7] Hoff R., Mathers R., *Handbook of transition metal polymerization catalysts.*Wiley, 2010, pag 158.

[8] Conti G., Adesso C., Menconi F., Masi F., European Patent EP 1682587 A1, 2006.

[9] Rempp P.,Merrill E., PolymerSynthesis, 1991

[10] Ciardelli F., Masi F., Malquori S., et al. European Patent 0 361 598 B1, 1990.

[11] Masi F., Invernizzi R., Moalli A et al. European Patent 0 522 650 B1, 1995.

[12] Invernizzi R., Moalli A., Masi F., European Patent 0 281 524 B1, 1990.

[13] Rodriguez LAM. Van LooyHM. *J. Polym. Sci.A-1*, 1966, 4, 1917.

[14] Burfield DR., *Makromol. Chem,* 1982, 183, 2709.

[15] Munoz-Escalona A., Parada A., *Polymer,* 1979, 20, 474.

[16] Mori H., Sawada M., Higuchi T., Terano M., *Macromol Rapid. Commun.,* 1999, 20, 245.

[17] Murray RT:, Pearce R., Platt D., *J. Polym. Sci., Polym Lett. Ed.*, 1978, 16, 303.

[18] Pimplapure MS., Weickert G., *Macromol. Rapid Commun*., 2005, 26, 1155.

[19] Carradine, WR.,Rase HF., *J. Appl. Polym. Sci*., 1971, 15, 889.

[20] Cossee PJ.,*Catal.*, 1964, 3, 80.

[21] KissinYV., in *Recent Research Developments in Polymer Science*. Pandalai, ed. Transworld Research Network: Kerala, India, 2003, vol. 7, 123.

[22] KissinYV.,*J. Polym. Sci, Part A : PolymChem*, 1995, 33, 227.

[23] Chadwick JC.,*Macromol. Symp*., 2001, 173, 21.

[24] Tannous K., SoaresJBP.,*Macromol. Chem. Phys*., 2002, 203, 1895.

[25] KissinYV., Chadwick JC., Mingozzi I., Morini G., *Macromol. Chem. Phys.,* 2006, 207, 1344.

[26] MatskoMA.,Bukatov GD., et al., *MacromolChem. Phys.,* 2001, 202, 1435.

[27] Mikenas TB., Zakharov VA., et al., *Macromol Chem. Phys.,* 2001, 202, 475.

[28] Kivumaki J., Seppala JV.,*Macromolecules,* 1993, 31, 227.

[29] Vinstad BK., Solli KA., Ystenes M., *Makromol. Chem., Rapid Commun.,* 1992, 13, 471.

[30] KissinYV., Ohnishi R., Konakazawa T., *Macromol. Chem. Phys.,* 2004, 284.

[31] Kissin YV.,Nowlin TE., Mink RI., Brandolini AJ., *TopicsCatal.,* 1999, 7, 69.

[32] Kissin YV.,Rishina LA., *J. Polim. Sci., Part A: Polym Chem.,* 2002, 40, 1353.

[33] Obara S., Koga N., Morokuma K., *J. Am. Chem. Soc.,* 1984, 106, 4625.

[34] Obara S., Koga N., Morokuma K., *J. Organomet. Chem.,* 1984, 270, C33.

[35] Benedikt GM., Goodall BL., *Metallocene Catalyzed Polymers,* ChemTech Publishing, Toronto, 1998.

[36] Gomez FJ.,Waymouth RM., *Macromolecules,* 2002, 35, 3358.

[37] Masi F., Moalli A., Menconi F. et al., US Patent 5 070 051, 1991.

[38] Masi F., Polesello M., Fusco R.,et al., US Patent 2012/0322959 A1, 2012

[39] Menconi F., Conti G., Zanellato A., Moalli A., EP 1 171 479 B1, 2000.

[40] Masi F., Malquori S., Barazzoni L., Ferrero C. et al.,*Makromol Chem. Suppl.*, 1989, 147.

[41] Jejelowo MO., Lynch DT. *Macromolecules,* 1991, 24, 1755.

[42] Soares JBP.,Hamielec AE., *Polymer,* 1996, 37, 4599.

[43] Kissin YV.,Mink RI., Nowlin TE., *J. PolymSci. Part A: Polym. Chem*., 1999, 37, 4255.

[44] Encyclopedia of polymer science and technology 3rd edition, 2003

[45] Masi F., Barazzoni L., Menconi F. et al., European Patent EP 0 523 785 B1, 1992.

[46] Asakura T., Demura M., Nishiyama Y., Macromolecules, 1991, 24, 2334

[47] Tonelli A.,NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure:the Conformational Connection, 1989

Ringraziamenti

Un sentito ringraziamento va al dott. Polesello che ha dimostrato grande professionalità e gentilezza nei miei confronti e a Michele, ragazzo preparato e cordiale con cui è stato un piacere lavorare.

Voglio ringraziare Cesare e l'ing. Cecere per i loro preziosi consigli, il dott. Zanellato per la costante presenza durante questo lavoro di tesi e tutti i ragazzi del reparto CTZ che mi hanno fin da subito fatto sentire uno di loro.