

Copolimerizzazione dell'etilene con le alfa-olefine alifatiche

Nota VII - Distribuzione delle unità monomeriche
nei copolimeri etilene-propilene

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 42 - FEBBRAIO 1960 - pag. 125

Copolimerizzazione dell'etilene con le alfa-olefine alifatiche

Nota VII - Distribuzione delle unità monomeriche
nei copolimeri etilene-propilene

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 42 - FEBBRAIO 1960 - pag. 125

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

Copolimerizzazione dell'etilene con le alfa-olefine alifatiche

Nota VII - Distribuzione delle unità monomeriche nei copolimeri etilene-propilene

Viene esaminata la distribuzione delle sequenze delle unità monomeriche nei copolimeri etilene-propilene ottenuti in presenza di catalizzatori preparati da alluminio trialchili e tetracloruro di vanadio.

I valori delle funzioni di distribuzione delle sequenze per questi copolimeri vengono confrontati con quelli prevedibili per il caso ideale in cui il prodotto dei rapporti di reattività è uguale a uno, e inoltre con quelli prevedibili per valori di tale prodotto uguali rispettivamente a 10 e 0,1.

Da questo confronto risulta che con il diminuire del prodotto $r_1 r_2$ si favorisce, a parità di composizione, la formazione di copolimeri amorfi, caratteristica importante nel caso che questi copolimeri debbano essere impiegati per la produzione di elastomeri.

Le previsioni teoriche sulla distribuzione delle sequenze di diversa lunghezza sono risultate in accordo con i valori della lunghezza delle sequenze dei gruppi metilenici, determinata mediante l'analisi infrarossa, entro i limiti di sensibilità di questo metodo.

Un'ulteriore conferma qualitativa risulta dalla assenza di cristallinità nei copolimeri contenenti più del 20% di propilene.

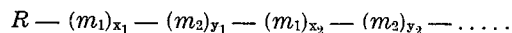
In nostre precedenti comunicazioni (1, 2, 3, 4, 5) erano riportati i risultati dello studio della copolimerizzazione dell'etilene con il propilene, in presenza di diversi catalizzatori preparati da alluminio trialchili ed alogenuri di metalli di transizione.

In queste comunicazioni era studiata l'influenza delle condizioni operative sulla composizione dei copolimeri e, inoltre, venivano determinati i rapporti di reattività dell'etilene e del propilene in presenza dei diversi catalizzatori impiegati.

Noti i rapporti di reattività dei due monomeri è possibile prevedere, applicando l'equazione di copolimerizzazione, quale composizione della miscela dei monomeri debba essere impiegata per poter ottenere un copolimero avente una certa composizione.

E' chiaro però che a una determinata composizione di un copolimero corrisponde un numero elevatissimo di possibili distribuzioni delle unità monomeriche. Così ad es. in un copolimero costituito dai monomeri m_1 e m_2 che contiene 50 moli % del monomero m_1 e 50 moli % del monomero m_2 , la disposizione delle unità monomeriche può essere schematizzata nel modo seguente, se con R si considera il primo monomero che

ha iniziato la catena di polimerizzazione:



dove x_i e y_i sono numeri interi che possono assumere valori uguali o maggiori dell'unità. Se x_i e y_i risultassero sempre uguali ad 1 le unità si alternerebbero regolarmente e si avrebbe un polimero avente struttura chimica regolare. Nel caso che vi fosse anche una regolarità di struttura sterica il polimero sarebbe cristallizzabile. Tale caso limite non si verifica in generale nei normali processi di polimerizzazione per poliaddizione, anche se il copolimero contiene un uguale numero di unità monomeriche m_1 e m_2 . Secondo il valore medio di x_i e y_i le proprietà fisiche possono risultare diverse anche se si confrontano polimeri aventi la stessa composizione globale.

In questa comunicazione viene studiata la distribuzione delle sequenze delle unità monomeriche nei copolimeri etilene-propilene ottenuti per copolimerizzazione di miscele dei due monomeri.

Viene seguito dapprima il metodo di calcolo proposto da ALFREY e GOLDFINGER (6) e viene poi sviluppato un metodo che consente di prevedere la distri-

buzione delle unità monomeriche nelle sequenze di diversa lunghezza. Vengono anche proposte alcune espressioni che consentono di prevedere il grado di alternanza delle unità monomeriche nei copolimeri, in funzione dei rapporti di reattività e della composizione della miscela dei monomeri reagenti. Infine i risultati di queste previsioni teoriche sono confrontati con alcune considerazioni sulla struttura dei copolimeri etilene-propilene, che possono essere dedotte dall'esame del loro spettro di assorbimento infrarosso.

Come era già stato previsto da altri Autori, noi abbiamo verificato che la distribuzione delle unità monomeriche in un copolimero, avente una certa composizione, dipende solo dal valore del prodotto dei rapporti di reattività dei due monomeri. Più precisamente, quando il prodotto $r_1 r_2$ è uguale ad uno, la distribuzione delle unità monomeriche è completamente casuale e corrisponde a quella prevedibile nel caso in cui la velocità relativa della reazione di addizione di un monomero alla catena in accrescimento non è influenzata dalla natura della unità monomerica che era precedentemente entrata nella catena.

Per valori del prodotto $r_1 r_2$ minori di uno viene favorita l'alternanza tra i due monomeri e, a parità di composizione, le sequenze contenenti una stessa unità monomerica divengono sempre più corte.

Quando il prodotto $r_1 r_2$ è maggiore di uno, è invece favorita la formazione di relativamente lunghi tratti di catena contenenti una stessa unità monomerica.

Da ciò risulta che qualora si vogliano ottenere copolimeri amorfi, per introduzione di unità monomeriche di α -olefine in una catena polietilenica, è conveniente effettuare la copolimerizzazione in presenza di catalizzatori del tipo di quelli da noi già descritti, per i quali il prodotto $r_1 r_2$ è uguale o minore dell'unità.

Distribuzione delle sequenze.

Indicheremo come sequenza di unità monomeriche m_1 l'insieme di una o più unità consecutive m_1 , legato ad ogni estremità a unità monomeriche m_2 .

Secondo quanto proposto da ALFREY e GOLDFINGER (6), indicando con v_{11} , v_{12} , v_{21} e v_{22} le velocità delle quattro reazioni di propagazione che possono avere luogo nella copolimerizzazione di due monomeri m_1 ed m_2 , avremo

$$v_{11} = k_{11} [M_1^*] [M_1] \quad [1]$$

$$v_{12} = k_{12} [M_1^*] [M_2] \quad [2]$$

$$v_{21} = k_{21} [M_2^*] [M_1] \quad [3]$$

$$v_{22} = k_{22} [M_2^*] [M_2] \quad [4]$$

ove:

$[M_1^*]$ e $[M_2^*]$ rappresentano le concentrazioni delle catene polimeriche in accrescimento terminanti rispettivamente con una unità monomerica m_1 o m_2 ;

$[M_1]$ e $[M_2]$ sono le concentrazioni dei due monomeri.

In dipendenza dei valori relativi delle costanti di velocità di propagazione si troveranno nel copolimero sequenze di unità m_1 e m_2 di diversa lunghezza. Se le costanti di velocità k_{11} e k_{22} fossero grandi rispetto alle costanti di velocità k_{12} e k_{21} , ci si dovrebbe aspettare di trovare lunghe sequenze di unità m_1 e m_2 . Invece, se k_{11} e k_{22} hanno valori piccoli rispetto a

k_{12} e k_{21} , il polimero sarà formato da brevi sequenze di unità m_1 e brevi sequenze di unità m_2 .

Definiamo ora la quantità P_{11} , come la probabilità che una molecola di monomero m_1 si addiziona ad una catena terminante con M_1^* . Analogamente definiamo la quantità P_{12} come la probabilità che una molecola di monomero m_2 si addiziona ad una catena terminante con M_1^* , P_{21} come quella che una molecola di monomero m_1 si addiziona ad una catena terminante con M_2^* , e P_{22} come quella che una molecola di monomero m_2 si addiziona ad una catena terminante con M_2^* .

La distribuzione delle sequenze di diversa lunghezza del monomero m_1 e del monomero m_2 può essere calcolata nel modo seguente.

Una catena terminante con M_1^* può reagire secondo uno dei seguenti processi elementari:

- 1) può addizionare un monomero m_1 ,
- 2) può addizionare un monomero m_2 ,
- 3) può subire un processo di terminazione o trasferimento di catena.

Per polimeri aventi molto elevato peso molecolare, l'evento 3) può essere trascurato rispetto agli altri due per quanto riguarda il suo effetto sulla composizione del copolimero. La probabilità P_{11} è allora data dalla velocità di addizione di m_1 divisa per la somma delle velocità di addizione di m_1 e di m_2 alle catene terminanti con M_1^* . La probabilità non si riferisce a tutti gli eventi possibili ma solo a quelli che interessano la catena terminante con M_1^* .

In maniera analoga si possono esprimere le probabilità P_{12} , P_{21} e P_{22} .

$$P_{11} = \frac{k_{11} [M_1^*] [M_1]}{k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{12} [M_1^*] [M_2]} = \frac{r_1 [M_1]}{r_1 [M_1] + [M_2]} = \frac{r_1 F}{r_1 F + 1} \quad [5]$$

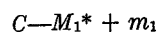
$$P_{12} = \frac{k_{12} [M_1^*] [M_2]}{k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{12} [M_1^*] [M_2]} = \frac{[M_2]}{r_1 [M_1] + [M_2]} = \frac{1}{r_1 F + 1} \quad [6]$$

$$P_{21} = \frac{k_{21} [M_2^*] [M_1]}{k_{21} [M_2^*] [M_1] + k_{22} [M_2^*] [M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_1] + r_2 [M_2]} = \frac{1}{1 + \frac{r_2}{F}} \quad [7]$$

$$P_{22} = \frac{k_{22} [M_2^*] [M_2]}{k_{21} [M_2^*] [M_1] + k_{22} [M_2^*] [M_2]} = \frac{r_2 [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]} = \frac{r_2}{r_2 + F} \quad [8]$$

ove: r_1 ed r_2 sono i rapporti di reattività ed F il rapporto $[M_1]/[M_2]$ tra le concentrazioni del monomero m_1 e del monomero m_2 nella miscela di alimentazione reagente.

Per determinare la distribuzione delle sequenze di diversa lunghezza occorre tenere conto che affinché si formi una sequenza di n unità di m_1 la reazione di addizione, sulla catena in accrescimento C :



(che avviene sul primo costituente di una sequenza di unità m_1), la cui probabilità è P_{11} , deve ripetersi

TABELLA 1

Distribuzione delle sequenze per copolimeri etilene-propilene di diversa composizione preparati in solvente *n*-eptano con catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_4

% mola- re di m_x nel copo- limeri	F	% $P(m_x)_n$										
		n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7	n=8	n=9	n ≥ 15	
85	60,57	15,80	13,20	11,20	9,430	7,941	6,687	5,630	4,741	3,992	per n da 10 a 14, $P(m_x)_n = 12,271\%$	9,006
75	30,61	27,07	19,74	14,40	10,50	7,658	5,584	4,073	2,970	2,166	per n da 10 a 14, $P(m_x)_n = 4,631\%$	1,204
60	14,19	44,47	24,69	13,71	7,614	4,228	2,347	1,303	0,724		per n da 9 a 14, $F(m_x)_n = 0,762\%$	0,142
50	8,97	55,89	24,65	10,87	4,796	2,116	0,933	0,412			per n da 8 a 14, $F(m_x)_n = 0,324\%$	0,003
40	5,67	66,70	22,21	7,398	2,464	0,820	0,273				per n da 7 a 14, $P(m_x)_n = 0,136\%$	< 1.10 ⁻³
25	2,63	81,20	15,27	2,871	0,540	0,101					per n da 6 a 14, $F(m_x)_n = 0,023\%$	< 1.10 ⁻³
15	1,33	89,53	9,377	0,982	0,103						per n da 5 a 14, $F(m_x)_n = 0,012\%$	< 1.10 ⁻³

% $P(m_x)_n$ = percentuale di sequenze di etilene (o rispettivamente di propilene) di lunghezza *n*.

n = numero di unità monomeriche costituenti le sequenze.

$F = \frac{\text{moli propilene}}{\text{moli etilene}}$ presenti in soluzione.

(*n* - 1) volte. La probabilità di queste (*n* - 1) addizioni successive è $P_{11}^{(n-1)}$. Questa sequenza di reazioni deve allora essere seguita dalla addizione di una unità m_2 che ha probabilità P_{12} , cioè $(1 - P_{11})$. La probabilità che una sequenza di unità m_1 contenga *n* membri è quindi:

$$P(m_1)_n = P_{11}^{(n-1)} \cdot (1 - P_{11}) \quad [9]$$

Analogamente si ha:

$$P(m_2)_n = P_{22}^{(n-1)} \cdot (1 - P_{22}) \quad [10]$$

che rappresenta la frazione di tutte le sequenze di m_2 formate da *n* membri.

Sostituendo in queste ultime due espressioni a P_{11} e P_{22} i valori forniti dalle equazioni [5] [6] [7] e [8] si ha:

$$P(m_1)_n = \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{r_1 F}} \right)^{n-1} \frac{1}{1 + r_1 F} \quad [11]$$

$$P(m_2)_n = \left(\frac{1}{1 + \frac{F}{r_2}} \right)^{n-1} \left(\frac{1}{1 + \frac{r_2}{F}} \right) \quad [12]$$

Abbiamo applicato questo metodo al caso della copolimerizzazione etilene-propilene, in presenza di catalizzatori a base di $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_4 , per la quale sono stati da noi calcolati (3) i seguenti valori dei rapporti di reattività: $r_{C_2H_4} = 7,08$; $r_{C_3H_6} = 0,088$, da cui si calcola un prodotto $r_{C_2H_4} \cdot r_{C_3H_6} = 0,623$.

Nella tabella 1 riportiamo i valori delle funzioni di distribuzione *P* delle sequenze di diversa lunghezza

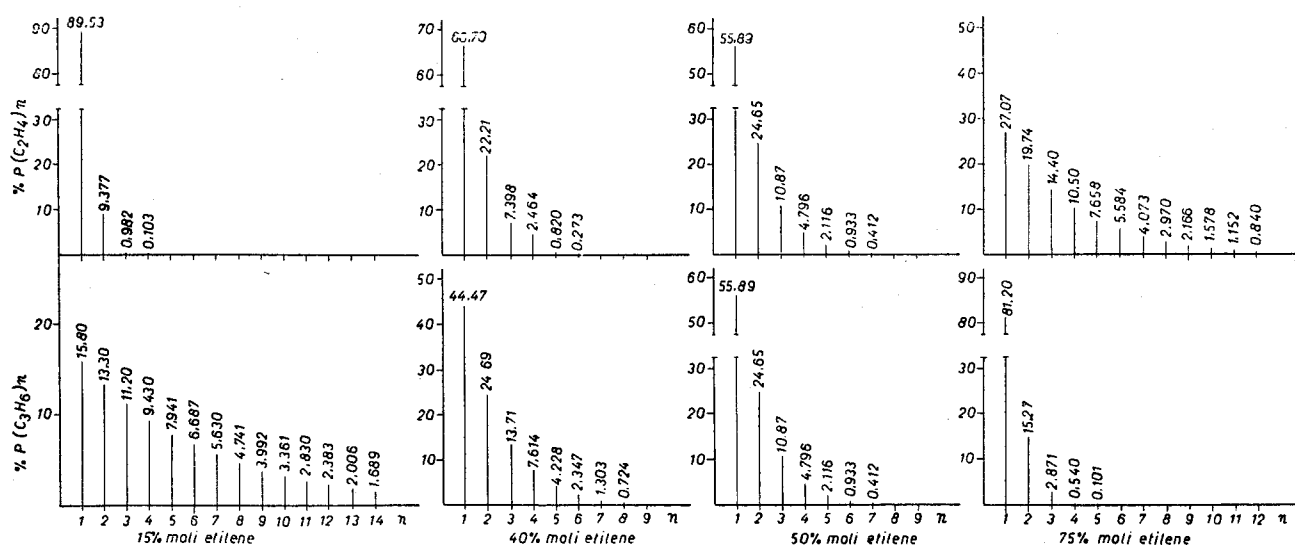


Fig. 1 - Distribuzione delle sequenze costituite da *n* unità monomeriche uguali per copolimeri etilene-propilene di diversa composizione preparati con catalizzatore a base di $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_4 .

TABELLA 2

Distribuzione delle sequenze $P(m_x)_n$ del monomero m_x rispetto alle sequenze totali $\Sigma P(m_x)_n$ per copolimeri di diversa composizione aventi prodotto $r_1 r_2 = 1$.

% molare di m_x nel copolimero	% $P(m_x)_n$								
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$
15	85,00	12,75	1,91	0,29					
25	75,00	18,75	4,69	1,17	0,29				
40	60,00	24,00	9,60	3,84	1,54	0,62			
50	50,00	25,00	12,50	6,25	3,13	1,56	0,78		
60	40,00	24,00	14,40	8,64	5,18	3,11	1,87	1,12	
75	25,00	18,75	14,06	10,55	7,91	5,93	4,45	3,34	2,51
85	15,00	12,75	10,84	9,21	7,83	6,66	5,66	4,81	4,09

% $P(m_x)_n$ = percentuale di sequenze di m_x di lunghezza n .
 n = numero di unità monomeriche costituenti la sequenza.

per copolimeri di diversa composizione. Nella fig. 1 riportiamo le probabilità di trovare sequenze di etilene e di propilene di determinate lunghezze, per copolimeri di diversa composizione.

Naturalmente (vedi tabella 1 e fig. 1) la probabilità di esistenza di lunghe sequenze di etilene o rispettivamente di propilene cresce con il crescere del contenuto del monomero considerato nel copolimero. La maggiore dispersione nelle lunghezze delle sequenze di ambedue i monomeri si ha per copolimeri contenenti quantità equimolecolari di etilene e di propilene.

Dalla tabella 1 risulta anche che sequenze di etilene sufficientemente lunghe da essere cristallizzabili, contenenti ad es. almeno 15 unità monomeriche, possono esistere in pratica, solo per contenuti di etilene nel copolimero dell'ordine dell'85% in moli. In accordo con questa previsione, noi abbiamo già sperimentalmente verificato (3), che si possono preparare copolimeri contenenti sino all'80% di etilene non presentanti ai raggi X cristallinità dovuta a lunghe sequenze di gruppi metilenici.

Nelle tabelle 2, 3 e 4, abbiamo indicato le funzioni di distribuzione P delle unità monomeriche, che si avrebbero in copolimeri per i quali il prodotto $r_1 r_2$ fosse rispettivamente 1, 0,1 e 10. Confrontando i valori delle $P(m_x)_n$ trovati per i copolimeri ottenuti con catalizzatori preparati da $Al(C_2H_5)_3$ e VCl_4 con quelli riportati nelle tabelle 2, 3 e 4, si può facilmente verificare che la distribuzione delle unità monomeriche dei nostri più tipici copolimeri etilene-propilene non differisce molto da quella puramente casuale pre-

vedibile per copolimeri nei quali il prodotto $r_1 r_2$ sia uguale all'unità.

Distribuzione delle unità monomeriche nelle sequenze di diversa lunghezza.

Determinata la distribuzione delle sequenze delle due unità monomeriche in un copolimero, è facile determinare la distribuzione delle unità monomeriche nelle sequenze di diversa lunghezza.

Il numero di unità monomeriche m_1 presente in sequenze di n unità è dato dal prodotto del numero totale di sequenze del monomero m_1 presenti nel copolimero, per $n P(m_1)_n$.

La frazione $\varphi(m_1, n)$ di unità m_1 presenti in sequenze di n unità è data da:

$$\varphi(m_1, n) = \frac{n P(m_1)_n}{\sum_{n=1}^{\infty} n P(m_1)_n} = \frac{n P_{11}^{n-1} P_{12}}{\sum_{n=1}^{\infty} n P_{11}^{n-1} P_{12}}$$

da cui con semplici passaggi si ottiene:

$$\varphi(m_1, n) = \frac{n P_{11}^{n-1} P_{12}}{1/P_{12}} = n P_{11}^{n-1} (P_{12})^2 \quad [13]$$

Analogamente si trova che la frazione $\varphi(m_2, n)$ di unità del monomero m_2 presenti in sequenze di n unità è:

$$\varphi(m_2, n) = n P_{22}^{n-1} (P_{21})^2 \quad [14]$$

TABELLA 3

Distribuzione delle sequenze $P(m_x)_n$ del monomero m_x rispetto alle sequenze totali $\Sigma P(m_x)_n$ per copolimeri di diversa composizione aventi prodotto $r_1 r_2 = 0,1$.

% molare di m_x nel copolimero	% $P(m_x)_n$								
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$
15	97,95	2,01	0,04						
25	95,54	4,26	0,19						
40	87,67	10,81	1,33	0,16					
50	79,97	18,26	4,39	1,06	0,25				
60	58,45	24,29	10,09	4,19	1,74	0,72			
75	31,85	21,71	14,80	10,09	6,88	4,69	3,20	2,18	1,49
85	17,29	14,30	11,83	9,78	8,10	6,70	5,54	4,58	3,79

Nella fig. 2 sono riportati i valori di $\varphi(m_1, n)$ e $\varphi(m_2, n)$, in corrispondenza di diversi valori di n , per copolimeri etilene-propilene di diversa composizione, ottenuti con catalizzatori preparati da $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_4 . Dalla fig. 2 si può rilevare che in questi copolimeri etilene-propilene, se un monomero è presente in percentuale elevata, superiore al 50% circa, la maggior parte delle sue unità si trova in sequenze non unitarie.

Alternanza delle unità monomeriche nel copolimero.

E' interessante affrontare ora, da un punto di vista analitico, il problema di quale sia l'alternanza delle unità monomeriche in un copolimero. A questo scopo ricercheremo una funzione che sia una misura del grado di alternanza.

E' evidente che tale alternanza è massima quando è massima la frazione di legami tra le unità monomeriche diverse, presenti nel copolimero.

I tipi di legami tra le unità monomeriche presenti in un copolimero sono quattro, cioè:

Quindi sarà anche $k_{12} [M_1^*] [M_2] = k_{21} [M_2^*] [M_1]$. Sostituendo i valori della velocità si ha per esempio per f_{11} :

$$f_{11} = \frac{k_{11} [M_1^*] [M_1]}{k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{12} [M_1^*] [M_2] + k_{21} [M_2^*] [M_1] + k_{22} [M_2^*] [M_2]}$$

Dividendo numeratore e denominatore per $k_{12} [M_1^*] [M_2]$ (oppure per $k_{21} [M_2^*] [M_1]$) si ha:

$$f_{11} = \frac{r_1 F}{r_1 F + 2 + r_2 / F} \quad [15]$$

ove: r_1 e r_2 sono i rapporti di reattività e F il rapporto tra le concentrazioni molari dei due monomeri nella miscela di alimentazione reagente.

Analogamente si ottiene:

$$f_{12} = f_{21} = \frac{1}{r_1 F + 2 + r_2 / F} \quad [16]$$

$$f_{22} = \frac{r_2 / F}{r_1 F + 2 + r_2 / F} \quad [17]$$

Le relazioni che forniscono f_{11} , f_{12} , f_{22} e f_{21} si possono ricavare anche nel modo seguente.

TABELLA 4

Distribuzione delle sequenze $P(m_x)_n$ del monomero m_x rispetto alle sequenze totali $\sum P(m_x)_n$ per copolimeri di diversa composizione aventi prodotto $r_1 r_2 = 10$.

% molare di m_x nel copolimero	% $P(m_x)_n$								
	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$	$n=9$
15	50,53	25,00	12,37	6,12	3,03	1,50	0,74		
25	39,64	23,93	14,44	8,72	5,26	3,17	1,91	1,15	
40	29,23	20,69	14,64	10,37	7,33	5,19	3,67	2,60	1,84
50	24,02	18,25	13,87	10,54	8,01	6,09	4,63	3,52	2,67
60	19,49	15,69	12,63	10,17	8,19	6,59	5,31	4,28	3,45
75	13,21	11,46	9,95	8,64	7,50	6,51	5,65	4,90	4,25
85	8,92	8,12	7,40	6,74	6,14	5,59	5,09	4,64	4,23

$m_1 - m_1$
 $m_1 - m_2$
 $m_2 - m_1$
 $m_2 - m_2$

Indichiamo con f_{11} la frazione di legami $m_1 - m_1$, cioè il rapporto tra il numero di legami $m_1 - m_1$ ed il numero di legami totale (tra unità monomeriche) presenti nel copolimero, e analogamente f_{12} , f_{21} e f_{22} le frazioni degli altri tre tipi di legami.

Evidentemente queste frazioni f saranno legate alle velocità v dei quattro processi di addizione, indicate nelle equazioni [1] [2] [3] e [4], che avvengono durante la copolimerizzazione secondo le seguenti espressioni:

$$f_{11} = \frac{v_{11}}{v_{11} + v_{12} + v_{21} + v_{22}} \quad f_{21} = \frac{v_{21}}{v_{11} + v_{12} + v_{21} + v_{22}}$$

$$f_{12} = \frac{v_{12}}{v_{11} + v_{12} + v_{21} + v_{22}} \quad f_{22} = \frac{v_{22}}{v_{11} + v_{12} + v_{21} + v_{22}}$$

Per macromolecole a peso molecolare sufficientemente elevato si ha evidentemente $f_{12} = f_{21}$, e di conseguenza $v_{12} = v_{21}$.

Come abbiamo visto, la probabilità che una sequenza di unità m_1 contenga unità n è:

$$P(m_1)_n = P_{11}^{n-1} \cdot P_{12}$$

La proporzione di sequenze del monomero m_1 di lunghezza n è $P(m_1)_n$ riferita al totale di sequenze del monomero m_1 e quella del monomero m_2 è $P(m_2)_n$ riferita al totale di sequenze del monomero m_2 .

E' però da tener presente che il numero totale di sequenze m_1 si può considerare uguale (per pesi molecolari sufficientemente alti) a quello di m_2 .

Assumendo uguale ad 1 la somma delle sequenze del monomero m_1 e del monomero m_2 , ossia assumendo che:

$$\sum P(m_1)_n + \sum P(m_2)_n = 1$$

avremo:

$$\begin{aligned} \text{numero sequenze del monomero } m_1 \text{ contenenti } n \text{ unità} &= \\ &= \frac{1}{2} P(m_1)_n = \frac{1}{2} P_{11}^{n-1} \cdot P_{12} \end{aligned}$$

Il numero di legami $m_1 - m_1$ che figurano in sequenze di n unità del monomero m_1 (considerando uguale a uno il numero totale di sequenze di m_1 e

di m_2) è dato dal prodotto di $\frac{1}{2}P(m_1)_n$ per $(n-1)$ cioè:

$$\begin{aligned} & \text{numero legami } m_1 - m_1 \text{ presenti in sequenze} \\ & \text{di } n \text{ unità} = \\ & = \frac{1}{2} \cdot (n-1) \cdot P(m_1)_n = \frac{1}{2} \cdot (n-1) \cdot P_{11}^{n-1} \cdot P_{12} \end{aligned}$$

La proporzione di legami $m_1 - m_1$ sarà data dal prodotto di $\frac{1}{2}$ per la sommatoria:

$$\begin{aligned} \sum_{n=2}^{\infty} (n-1) P(m_1)_n &= \sum_{n=2}^{\infty} (n-1) P_{11}^{n-1} P_{12} = \\ &= P_{12} \sum_{n=2}^{\infty} (n-1) P_{11}^{n-1} = \\ &= P_{12} \frac{P_{11}}{(1-P_{11})^2} = \frac{P_{11}}{P_{12}} = r_1 F. \end{aligned}$$

Ossia, assumendo uguale ad 1 la somma delle sequenze avremo:

$$\text{numero totale legami } m_1 - m_1 = \frac{1}{2} \frac{P_{11}}{P_{12}} = \frac{1}{2} r_1 F$$

frazione ha valori bassi, quando si hanno lunghe sequenze dei due monomeri, mentre tende al valore limite di 0,5 quando il copolimero è fortemente alternato.

Per una certa copolimerizzazione e quando siano fissate le condizioni di reazione (temperatura, catalizzatore, ecc.) restano fissati i rapporti di reattività r_1 ed r_2 . In tali condizioni f_{12} , ossia il grado di alternanza, è una funzione della sola composizione, ossia di F .

D'altra parte molti Autori (^{7,8}) affermano che l'alternanza di un copolimero avente una certa composizione dipende solo dal prodotto $r_1 r_2$ e non dai singoli valori dei rapporti di reattività. Questa affermazione può essere confermata ricavando F dall'equazione di copolimerizzazione scritta nella forma proposta da FINEMAN e ROSS (¹⁰):

$$f = \frac{r_1 F + 1}{\frac{r_2}{F} + 1}$$

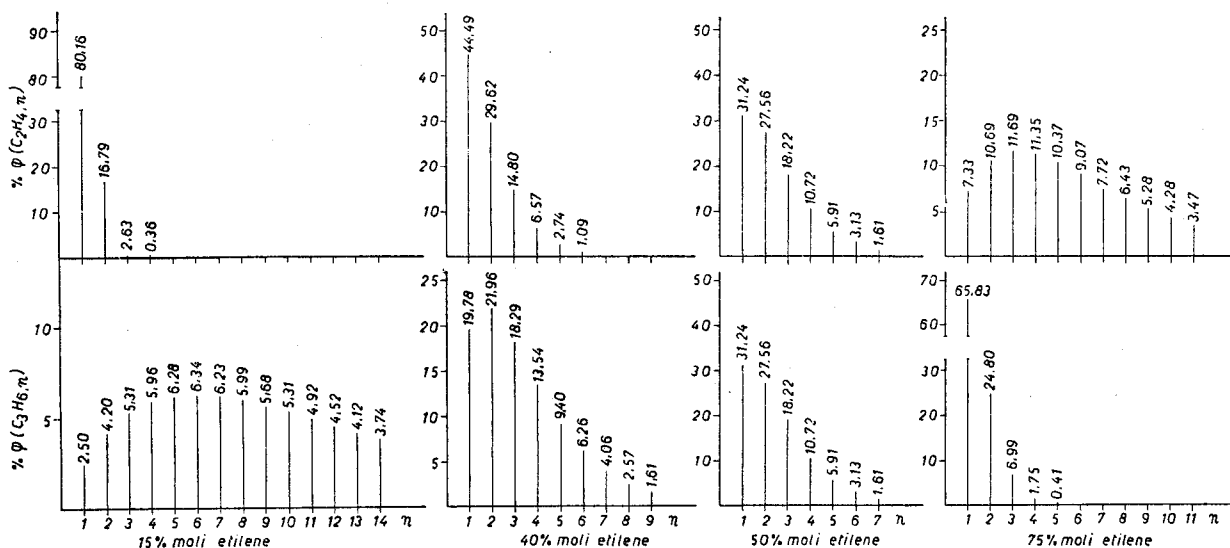


Fig. 2 - Distribuzione delle unità monomeriche nelle sequenze costituite da n unità monomeriche uguali per copolimeri etilene-propilene, preparati con catalizzatore a base di $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_4 .

Analogamente si avrà:

$$\text{numero totale legami } m_2 - m_2 = \frac{1}{2} \frac{P_{21}}{P_{22}} = \frac{1}{2} \frac{r_2}{F}$$

Per macromolecole aventi peso molecolare sufficientemente alto il numero totale di legami $m_1 - m_2$ e $m_2 - m_1$ è invece uguale al numero delle sequenze.

Quindi si ha:

$$f_{11} = \frac{\frac{1}{2} \frac{P_{11}}{P_{12}}}{\frac{1}{2} \frac{P_{11}}{P_{12}} + 1 + \frac{1}{2} \frac{P_{21}}{P_{22}}} = \frac{r_1 F}{r_1 F + 2 + \frac{r_2}{F}}$$

e si ritrova così la [15].

Analogamente per le frazioni f_{12} ed f_{22} .

Abbiamo così ricavato, seguendo due vie diverse, le espressioni già trovate da WALL (⁹).

La frazione $f_{12} = \frac{f_{21}}$ data dalla [16] esprime il grado di alternanza del copolimero. E' evidente che tale

ove $f = \frac{\text{moli monomero } m_1}{\text{moli monomero } m_2}$ nel copolimero e

$F = \frac{\text{moli monomero } m_1}{\text{moli monomero } m_2}$ nella miscela di monomeri in fase liquida

e sostituendo poi questo valore di F nella [16]. Si ha così:

$$\frac{1}{f_{12}} = \frac{f-1 + \sqrt{(f-1)^2 + 4r_1 r_2 f}}{2} + 2 + \frac{2r_1 r_2}{f-1 + \sqrt{(f-1)^2 + 4r_1 r_2 f}}$$

da cui

$$\frac{1}{f_{12}} = f + 1 + \frac{2r_1 r_2 (f+1)}{f-1 + \sqrt{(f-1)^2 + 4r_1 r_2 f}} \quad [18]$$

Da questa relazione risulta evidente che, fissata la composizione del copolimero, cioè f , f_{12} dipende solo

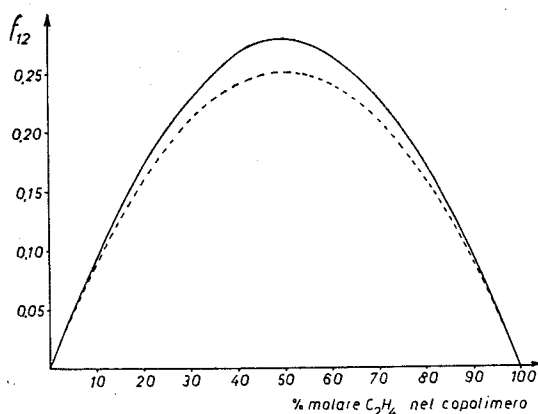


Fig. 3 - Valori che assume la funzione f_{12} — misura del grado di alternanza — al variare della composizione dei copolimeri etilene-propilene, preparati con catalizzatore a base di $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_4 . La linea tratteggiata mostra l'andamento della funzione f_{12} per il caso ideale in cui il prodotto $r_1 r_2$ è uguale a uno.

dal prodotto $r_1 r_2$ e non dai singoli valori di r_1 e r_2 .

Inoltre dalla [18] risulta che, a parità di composizione, il copolimero è tanto più alternato quanto minore è il prodotto $r_1 r_2$.

Partendo dall'equazione [16], derivando $1/f_{12}$ rispetto ad F e ponendo la derivata eguale a 0, si può verificare che la funzione $\frac{1}{f_{12}}$ ha un punto singolare per $F = \sqrt{r_2/r_1}$.

Dato che per tale valore di F la derivata seconda di $1/f_{12}$ rispetto ad F è positiva, $1/f_{12}$ assume per $F = \sqrt{r_2/r_1}$ un valore minimo e quindi f_{12} un valore massimo.

Sarà quindi:

$$F_{\max} = \sqrt{\frac{r_2}{r_1}} \quad [19]; \quad f_{12 \max} = \frac{1}{2(1 + \sqrt{r_1 r_2})} \quad [20]$$

Il valore della massima alternanza aumenta col diminuire di $r_1 r_2$ e precisamente $1/f_{12 \max}$ è funzione lineare di $\sqrt{r_1 r_2}$.

Dalla [20] si deduce che al tendere del prodotto $r_1 r_2$ a 0, $f_{12 \max}$ tende a 0,5, cioè ad un copolimero perfettamente alternato, come era stato già previsto da altri Autori (^{8,9}) in base alla considerazione che la massima alternanza si sarebbe avuta per valori di k_{11} o k_{22} tendenti a zero.

Nel caso della copolimerizzazione etilene-propilene con i catalizzatori da noi studiati, per i quali il prodotto $r_1 r_2$ è molto prossimo all'unità, la $f_{12 \max}$ è $\approx 0,25$, cioè nel copolimero i quattro tipi di legami sono presenti all'incirca in numero eguale.

Applicando l'equazione [19] al caso della copolimerizzazione etilene-propilene, in presenza di catalizzatori a base di $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_4 , per la quale si ha $r_{C_2H_4} = 7,08$ e $r_{C_3H_6} = 0,088$, si ottiene:

$$F_{\max} = 8,97.$$

A questa composizione della fase liquida, tale che il rapporto tra le moli di propilene e quelle di etilene disciolte sia 8,97, corrisponde la formazione di un copolimero contenente circa il 50% in moli di etilene.

Nella fig. 3 riportiamo l'andamento di f_{12} in funzione del percento molare di etilene nel copolimero. Anche dalla fig. 3 si può rilevare che l'alternanza

massima si ha sempre per copolimeri contenenti 50% moli di etilene, qualunque sia il prodotto $r_1 r_2$. Nel caso in cui il prodotto $r_1 r_2$ sia minore di uno, come si verifica per la copolimerizzazione etilene-propilene con i catalizzatori sopra indicati, l'alternanza è maggiormente favorita rispetto al caso in cui $r_1 r_2 = 1$.

Il grado di alternanza può anche essere espresso dalla funzione:

$$\Phi(F) = \frac{P(m_1)_1 + P(m_2)_1}{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1 F + 1} + \frac{1}{1 + r_2/F} \right) \quad [21]$$

Tale funzione rappresenta la frazione di sequenze costituita da una sola unità monomeric, siano esse del monomero m_1 che del monomero m_2 , riferita al numero totale di sequenze. Evidentemente tale funzione ha valore pari a 1 quando il copolimero è completamente alternato.

E' facile verificare che anche la funzione $\Phi(F)$ presenta un massimo per $F = \sqrt{r_2/r_1}$.

Si ha quindi:

$$\Phi(F)_{\max} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{r_1 r_2} + 1} + \frac{1}{\sqrt{r_1 r_2} + 1} \right) \quad [22]$$

da cui risulta nuovamente che la funzione che esprime il grado di alternanza tende al valore massimo di 1 quando il prodotto $r_1 r_2$ tende a 0.

Inoltre dalla [22] si può concludere che nel caso della copolimerizzazione etilene-propilene con i catalizzatori da noi studiati per i quali il prodotto $r_1 r_2$ è minore di 1, si ha, in corrispondenza della massima alternanza più del 50% di sequenze unitarie.

Dall'equazione di copolimerizzazione di MAYO e LEWIS (¹¹) e ALFREY e GOLDFINGER (⁶):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

si vede che, se la composizione dei monomeri è tale che $F = F_{\max} = \sqrt{r_2/r_1}$, la composizione del copolimero sarà tale che $m_1/m_2 = 1$.

Il copolimero contiene in tal caso i due monomeri in quantità equimolecolari, cosa del resto logica, dato che la composizione più sfavorevole al formarsi di lunghe sequenze è quella in cui i due monomeri partecipano al copolimero con uguale numero di unità.

Nel caso di copolimeri per i quali $r_1 r_2 = 1$ i valori assunti dalla funzione di distribuzione delle sequenze del monomero m_1 , nel caso di copolimeri aventi composizione corrispondente alla massima alternanza, os-

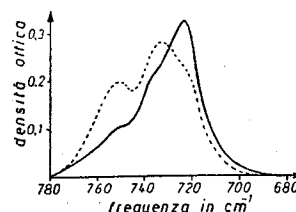


Fig. 4 - La linea tratteggiata indica lo spettro infrarosso di un copolimero etilene-propilene (28,45% moli di etilene) per il quale il numero delle sequenze $-(CH_2)_n-$ è maggiore di quello $-(CH_2)_n-$ per $n \geq 5$.

La linea continua indica lo spettro infrarosso di un copolimero etilene-propilene (59,2% moli di etilene) per il quale il numero delle sequenze $-(CH_2)_n-$ è maggiore di quello $-(CH_2)_n-$ per $n \geq 5$. Catalizzatore preparato da $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_4 .

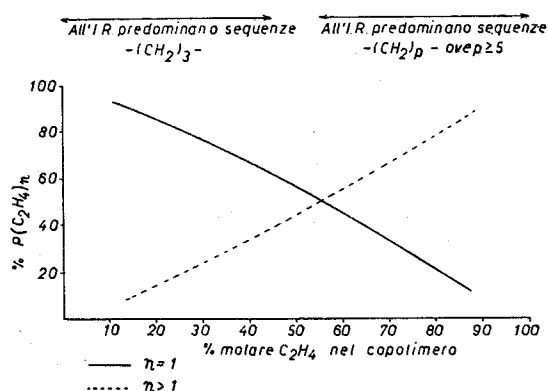


Fig. 5 - Confronto tra i valori teoricamente prevedibili per la lunghezza delle sequenze nei copolimeri etilene-propilene e quelli dedotti sperimentalmente mediante l'analisi infrarossa. Catalizzatore preparato da $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_4 .

sia contenenti il 50% di ciascuno dei due monomeri, saranno dati dall'equazione:

$$P(m_1)_n = \left(\frac{1}{1 + 1/r_1F} \right)^{n-1} \frac{1}{1 + r_1F} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \right)^{n-1} = \frac{1}{2^n} = \frac{1}{2} P(m_1)_{n-1}$$

Pertanto la probabilità di trovare una sequenza di n unità del monomero m_1 , per copolimeri al 50%, è metà della probabilità di trovare una sequenza di $n-1$ unità dello stesso monomero. Si può anche dire che le varie probabilità formano una progressione geometrica, avente come primo termine e come ragione $1/2$.

Confronto tra i valori teoricamente prevedibili per la lunghezza delle sequenze nei copolimeri etilene-propilene e quelli dedotti sperimentalmente mediante l'analisi infrarossa.

Abbiamo cercato di verificare sperimentalmente i valori delle funzioni di distribuzione delle sequenze dedotti dalla teoria probabilistica sopra riportata.

A questo scopo ci siamo serviti dell'analisi mediante spettrografia infrarossa. Lo spettro dei copolimeri presenta infatti tra 13 e $13,8 \mu$ un largo assorbimento attribuibile a sequenze di gruppi metilenici di diversa lunghezza.

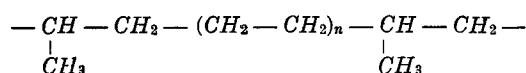
Tale assorbimento consta di tre bande rispettivamente a 750 , 731 e 724 cm^{-1} di cui quella a frequenza minore è attribuibile a sequenze di 5 o più gruppi metilenici, mentre le due bande a frequenza maggiore sono attribuibili a sequenze di meno di 5 gruppi metilenici ⁽¹²⁾.

Benchè una determinazione quantitativa per risoluzione grafica di queste bande possa risultare poco precisa, si può affermare con sicurezza, dall'esame dell'intensità dei massimi di assorbimento, che per copolimeri fino al 45% in moli di etilene predominano le sequenze di tre metileni (banda a 731 cm^{-1}) (*) rispetto a quelle di 5 e superiori a 5, mentre per copolimeri contenenti più del 55% in moli di etilene la maggior parte delle sequenze metileniche è di lunghezza pari a 5 unità o superiore.

(*) Tutte le misure I.R. effettuate si riferiscono a copolimeri che non manifestano cristallinità, come risulta dalla diffrazione ai raggi X e dall'esame all'infrarosso allo stato fuso.

Nella fig 4 riportiamo lo spettro I.R. di due tipici copolimeri amorfi etilene-propilene preparati secondo i procedimenti da noi indicati ⁽³⁾.

Come è già stato descritto, la polimerizzazione del propilene con catalizzatori agenti con meccanismo anionico coordinato, avviene per inserimento delle molecole di monomero in un legame di tipo metallorganico e le successive unità monomeriche si orientano in modo tale che il carbonio terziario è dalla parte della catena in accrescimento mentre il gruppo metilenico è dalla parte del catalizzatore ⁽¹³⁾. Nel caso dei copolimeri etilene-propilene da noi ottenuti con catalizzatori del tipo sopra detto, è da ritenere che le sequenze di gruppi metilenici (superiori a 1), provengano da almeno una molecola di etilene posta tra due molecole di propilene polimerizzate testa-coda l'una rispetto all'altra:



Per $n = 1$ si ha una sola molecola di etilene, interposta tra due unità di propilene, che dà origine ad una sequenza di 3 metileni e per $n = 2$ (o superiore) si hanno sequenze di 5 metileni (o più).

E' quindi possibile confrontare i dati dedotti dall'esame dello spettro I.R. con quelli calcolati secondo la teoria probabilistica da noi formulata, confrontando le sequenze di una sola molecola di etilene (dedotte teoricamente) con quelle di 3 metileni (dedotte dalla misura sperimentale I.R.) e le sequenze di 2 molecole di etilene o più con quelle di 5 o più gruppi metilenici.

Nella fig. 5 abbiamo riportato i valori delle funzioni di distribuzione delle sequenze di una sola molecola di etilene e quelli relativi a sequenze di più di una molecola di etilene per copolimeri di diversa composizione. Nella fig. 5 sono anche indicati gli intervalli di composizione nei quali, secondo l'esame I.R., predominano le sequenze di 3 e rispettivamente di almeno 5 gruppi metilenici.

Il confronto (fig. 5) dei valori calcolati con quelli dedotti dalla misura mediante la spettrografia infrarossa rivela un ottimo accordo.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.

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

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO, *Chimica e Industria* 39, 733 (1957).
- (2) G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO, *Chimica e Industria* 39, 743 (1957).
- (3) G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO, *Chimica e Industria* 39, 525 (1957).
- (4) G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI, *Chimica e Industria* 40, 717 (1958).
- (5) G. NATTA, A. VALVASSORI, G. MAZZANTI, G. SARTORI, *Chimica e Industria* 40, 896 (1958).
- (6) T. ALREY, G. GOLDFINGER, *J. Chem. Phys.* 12, 205 (1944).
- (7) F. R. MAYO, C. WALLING, *Chem. Rev.* 46, 231 (1950).
- (8) P. J. FLORY: «Principles of Polymer Chemistry», Cornell University Press 1953, p. 183 e 195.
- (9) F. T. WALL, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 2050 (1944).
- (10) M. FINEMAN e S. D. ROSS, *J. Polymer Science* 5, 269 (1950).
- (11) F. R. MAYO e F. M. LEWIS, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1594 (1944).
- (12) H. L. McMURRY e V. THORNTON, *Anal. Chem.* 24, 318 (1952).
- (13) G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI M. PERALDO, *Chimica e Industria* 38, 124 (1956).

Ricevuto il 19 dicembre 1959.

Copolymérisation de l'éthylène avec les α -oléfinés aliphatiques

Note VII. Distribution des unités monomériques dans les copolymères éthylène-propylène

On examine la distribution des séquences des unités monomériques dans les copolymères éthylène-propylène obtenus en présence de catalyseurs préparés à partir d'aluminium trialkyle et de tétrachlorure de vanadium.

Les valeurs des fonctions de distribution des séquences pour ces copolymères sont comparées avec les valeurs prévues pour le cas dans lequel le produit des rapports de réactivité est égal respectivement à un (cas idéal) à 10 et à 0,1.

D'après cette comparaison il résulte que, pour une composition donnée, lorsque le produit $r_1 r_2$ diminue, la formation de copolymères amorphes est favorisée; cette caractéristique est importante dans le cas où les copolymères doivent être employés pour la production d'élastomères.

Les prévisions théoriques sur la distribution des séquences de longueur différente sont résultées en accord avec les valeurs de la longueur des séquences des groupes méthylniques déterminée par l'analyse I.R. entre les limites de sensibilité de cette méthode.

L'absence de cristallinité dans les copolymères contenant plus de 20% de propylène est en accord avec ces résultats.

C. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI, D. MORERO

Copolymerization of Ethylene with Aliphatic α -Olefins

VII - Distribution of Monomer Units in Ethylene-Propylene Copolymers

The distribution of the sequences of monomer units in ethylene-propylene copolymers obtained in presence of catalysts prepared from aluminum trialkyls and vanadium tetrachloride was examined.

The values of the distribution functions for sequence lengths of these copolymers are compared with the values which can be foreseen in the ideal case in which the product of the reactivity ratios is equal to 1, and furthermore they are compared with the values which can be foreseen in the case in which the products are equal to 10 and to 0,1 respectively.

From this comparison it appears that, being the compositions equal, with the lowering of the $r_1 r_2$ product, the formation of amorphous copolymers is favoured; this is an important characteristic should these copolymers be used for elastomers production.

The theoretical expectations for the distribution of different length sequences appear to be in accordance with the length values of the $-CH_2-$ group sequences which were determined by I.R. analysis, within the accuracy of this method.

A further qualitative confirmation consists in the absence of crystallinity in copolymers containing more than 20% propylene

C. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI, D. MORERO

Copolymerisierung von Äthylen mit aliphatischen α -Olefinen

VII Mitteilung: Verteilung der monomeren Einheiten in den Äthylen-Propylen-Copolymeren

Die Verteilung der Sequenzen der Monomer-Einheiten in Äthylen-Propylen-Copolymeren, die in Gegenwart von aus Aluminiumtrialkylen und Vanadiumtetrachlorid hergestellten Katalysatoren gewonnen wurden, wird untersucht.

Man vergleicht die Werte der Verteilungsfunktionen der Sequenzen dieser Copolymeren mit denen, die man für den Idealfall eines Produktes der Reaktivitätsverhältnisse gleich eins sowie für Werte dieser Produkte gleich 10 bzw. 0,1 voraussehen kann.

Aus diesem Vergleich ergibt sich, dass bei Gleichheit der Zusammensetzung, eine Abnahme des Produktes $r_1 r_2$ die Bildung amorpher Copolymerer begünstigt.

Dieser Verlauf ist dann von Bedeutung, wenn man diese Copolymeren für die Herstellung von Elastomeren verwenden will.

Die auf Grund theoretischer Annahmen vorauszuhende Verteilung der Sequenzen verschiedener Länge stimmt mit den Werten der mittels Infrarot-Analyse innerhalb der Empfindlichkeitsgrenze dieser Methode ermittelten Länge der Methylengruppen - Sequenzen überein. Eine weitere, qualitative Bestätigung ist durch das Fehlen von Kristallinität in den mehr als 20% Propylen enthaltenden Copolymeren gegeben.

C. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI, D. MORERO