

425

479

G. NATTA, I. PASQUON, M. DENTE

# Calcolo della distribuzione dei pesi molecolari nelle polimerizzazioni lente

Nota I - Gradi di polimerizzazione medi di polimeri ottenuti in processi caratterizzati da terminazione per trasferimento di catena con il monomero

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 44 - GENNAIO 1962 - pag. 1

G. NATTA, I. PASQUON, M. DENTE

## Calcolo della distribuzione dei pesi molecolari nelle polimerizzazioni lente

Nota I - Gradi di polimerizzazione medi di polimeri ottenuti in processi caratterizzati da terminazione per trasferimento di catena con il monomero

*Sono stati calcolati i rapporti  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$ , al variare della durata della polimerizzazione, per polimeri ottenuti in processi nei quali la concentrazione delle macromolecole in accrescimento è costante e la terminazione delle macromolecole è dovuta solo a trasferimento di catena con il monomero.*

*Per valori sufficientemente piccoli del rapporto: monomero polimerizzato/macromolecole in accrescimento, in prove condotte a concentrazione decrescente di monomero,  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  può risultare alquanto inferiore a 2 anche per tempi di polimerizzazione molto lunghi.*

*Polimeri aventi una distribuzione ristretta e cioè per i quali  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  è uguale ad esempio a 1,1-1,3, si possono facilmente ottenere in processi omogenei nei quali la concentrazione del catalizzatore è dell'ordine  $1 \times 10^{-3}$ - $1 \times 10^{-5}$  moli/l. In queste condizioni si può facilmente verificare un aumento del peso molecolare del polimero con la durata della polimerizzazione. Queste diverse condizioni si riscontrano in alcuni processi di polimerizzazione stereospecifica. Per valori sufficientemente bassi della concentrazione delle macromolecole in accrescimento ( $1 \times 10^{-7}$ - $1 \times 10^{-8}$  moli/l), fermo restando il valore del rapporto tra velocità di terminazione e velocità di propagazione delle catene polimeriche,  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  è praticamente uguale a 2 sin dall'inizio della polimerizzazione. Queste condizioni si verificano per esempio nei processi di polimerizzazione radicalici.*

### 1) Introduzione.

La diffusione dei processi di polimerizzazione stereospecifica e la loro importanza, anche dal punto di vista pratico, per le loro applicazioni nel mondo (come risulta da numerosi articoli di questa Scuola apparsi su questa rivista per oltre 4-5 anni) ha creato nuovi problemi nel campo della chimica macromolecolare. Il particolare meccanismo dei nuovi processi di poliaddizione e le loro particolari caratteristiche cinetiche, portano a delle distribuzioni di pesi molecolari che in molti casi differiscono da quelle che sono abituali per la maggior parte dei processi più studiati di polimerizzazione radicalica.

Per rendersi meglio conto di tali apparenti divergenze e per meglio comprendere i dati sperimentali e precisare le condizioni operative per poter ottenere particolari distribuzioni di pesi molecolari, abbiamo iniziato uno studio teorico delle distribuzioni dei pesi molecolari nelle polimerizzazioni lente quali sono per lo più quelle ioniche coordinate, per dei meccanismi cinetici che corrispondono o si avvicinano a quelli sperimentalmente riscontrati.

Riferiamo in questa prima nota alcuni risultati di carattere generale riguardanti il grado di polimerizzazione delle macromolecole in accrescimento e quello delle macromolecole terminate, mentre nella nota successiva verrà riferito più dettagliatamente sulla distribuzione dei pesi molecolari stessi

## 2) Caratterizzazione e differenziazione dei processi di polimerizzazione « lenti ».

Nei processi di polimerizzazione più comuni, ad esempio di tipo radicalico, il peso molecolare del polimero che si forma operando in condizioni stazionarie — e spesso anche in condizioni non stazionarie — risulta per lo più indipendente dalla durata della polimerizzazione.

In molti di questi casi la funzione di distribuzione delle catene polimeriche è data dalla nota relazione:

$$[1] \quad \beta_j = p^{j-1} (1-p)$$

ove  $p$  è la probabilità che un'unità monomerica si addiziona ad una catena polimerica in accrescimento e  $j$  è il grado di polimerizzazione.

Relazioni del tipo della [1] sono applicabili a polimeri ottenuti in polimerizzazioni interessate da uno stadio di terminazione solo se sono verificate talune condizioni.

Anzitutto la probabilità [ $p = v_p / (v_p + v_t)$ , dove  $v_p$  e  $v_t$  sono rispettivamente la velocità di propagazione e di terminazione delle catene polimeriche] deve essere praticamente costante per l'intera durata della formazione di una catena polimerica qualsivoglia. Nei casi in cui la velocità di terminazione delle catene polimeriche non dipende solamente dalla concentrazione del monomero, la condizione  $p \approx$  costante è verificata solo se durante la formazione di una singola macromolecola le condizioni del sistema in cui avviene la polimerizzazione sono variate solo per infinitesimi. Affinchè ciò sia verificato è necessario che il rapporto  $[M]/[C^*]$ , (ove  $[M]$  = concentrazione del monomero e  $[C^*]$  = concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento) sia molto alto.

Si dimostra inoltre (4) che affinché la [1] sia applicabile per tutti i valori di  $j$ , relativi al polimero considerato, è necessario che il rapporto:  $Q/[C^*]$ , ove  $Q$  = monomero polimerizzato espresso in mol/l, sia sufficientemente elevato. Ciò risulta evidente dalle seguenti osservazioni:

- 1) Per un polimero qualsiasi deve essere  $\sum_j \beta_j = 1$
- 2)  $\sum_j p^j (1-p)$  è uguale ad 1 solo se  $j$  varia tra 1 e infinito
- 3) La [1] consente di calcolare  $\beta_j$  in modo univoco per qualsiasi valore di  $j$ .

Affinchè in un dato polimero la frequenza delle catene di lunghezza  $j$  ( $j$  essendo grande a piacere) sia uguale a  $p^j (1-p)$  è necessario che la polimerizzazione abbia potuto evolvere sufficientemente ossia che il rapporto  $Q/[C^*]$  abbia potuto raggiungere valori sufficientemente elevati.

Si può osservare che solo se sono verificate dette condizioni, la distribuzione delle catene polimeriche risulta indipendente dalla cinetica e dal comportamento statistico dello stadio di iniziazione del processo di polimerizzazione.

Affinchè il rapporto  $Q/[C^*]$  sia sufficientemente elevato anche per piccole quantità di monomero prodotto è necessario che  $[C^*]$  sia sufficientemente piccolo. Per una polimerizzazione condotta a concentrazione di monomero decrescente sarà evidentemente necessario che il rapporto iniziale  $[M_0]/[C^*]$

sia sufficientemente elevato. Per una polimerizzazione condotta a  $[M]$  = costante le condizioni per le quali sarà verificata la [1] potranno essere sempre raggiunte, indipendentemente dal valore del rapporto  $[M]/[C^*]$ , operando sulla variabile tempo.

I valori limiti dei rapporti sopracitati dipendono dal valore numerico di  $1-p$ . Per valori di tale parametro uguali a circa  $1 \times 10^{-4}$ , simili cioè a quelli che si riscontrano ad esempio in numerosi processi di polimerizzazione radicalici, si può dimostrare (4) che l'equazione [1] è applicabile solo per valori di  $Q/[C^*]$  superiori a circa  $2 \times 10^5$ . Affinchè la [1] sia valida anche per  $Q$  sufficientemente piccolo, ad esempio per  $Q = 0,02$  moli di monomero polimerizzate/l, deve essere  $[C^*] < 1 \times 10^{-7}$ . Tali valori delle concentrazioni delle catene polimeriche in accrescimento sono quelli che per lo più si riscontrano effettivamente nei processi di polimerizzazione radicalici (vedi tabella 1).

Osserveremo ora che una reazione di polimerizzazione può essere condotta in tali condizioni solo se la velocità del processo di propagazione delle catene polimeriche, riferita ad una data catena in accrescimento è sufficientemente elevata (per es.

TABELLA 1

Ordini di grandezza caratteristici della concentrazione  $[C^*]$  delle catene polimeriche in accrescimento e della costante ( $k_p$ ) dello stadio di propagazione nei diversi processi di polimerizzazione nelle condizioni operative industriali.

	Tipo di polimerizzazione			
	radicalica	cationica	anionica	anionica coordinata
$[C^*]$ (moli/l)	$10^{-8}$	$10^{-3} \div 10^{-4}$	$10^{-3} \div 10^{-4}$	$10^{-3} \div 10^{-5}$
$k_p$ (l moli <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> )	centinaia-migliaia	centinaia	centinaia	unità-decine

se la costante di velocità del processo di propagazione è dell'ordine delle centinaia di l moli<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>); in altri termini la vita media delle catene polimeriche in accrescimento, anche se di lunghezza molto grande, deve essere breve: tutt'al più dell'ordine di secondi.

Definiremo « rapidi » i processi di polimerizzazione per i quali sono sempre applicabili relazioni del tipo della [1]. Osserveremo che per questi processi la quantità di catene in accrescimento è trascurabile a tutti gli effetti rispetto alla quantità di catene terminate.

Definiremo « lenti » i processi per i quali la costante di velocità dello stadio di propagazione delle catene polimeriche è sufficientemente piccola (dell'ordine delle unità o decimi di unità di l moli<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>). In questi casi la vita media delle catene polimeriche può essere relativamente elevata (dell'ordine dei minuti o delle ore) e la concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento in un dato istante può essere dell'ordine di  $10^{-3} \div 10^{-5}$  mol/l.

Dimostreremo che per tali valori dei parametri cinetici il grado di polimerizzazione delle catene polimeriche (sia quelle in accrescimento in un dato istante, sia quelle terminate) non è indipendente dalla durata della polimerizzazione, anche se si opera a concentrazione di monomero costante ed anche se il parametro  $p$  sopra introdotto è costante per l'intera durata della polimerizzazione; la quantità di catene polimeriche in accrescimento in un dato istante non è generalmente trascurabile rispetto alla quantità di catene polimeriche terminate. Infine il rapporto  $Q/[C^*]$  può facilmente essere mantenuto a valori alquanto inferiori a quelli corrispondenti che si hanno nelle polimerizzazioni rapide (ad es.  $Q/[C^*] < 1 \times 10^{-4}$ ).

I calcoli da noi effettuati, per alcuni meccanismi cinetici di polimerizzazione, hanno mostrato che la distribuzione dei pesi molecolari nelle polimerizzazioni lente, può essere notevolmente più ristretta di quanto non lo sia nelle polimerizzazioni rapide.

### 3) Polimerizzazioni ioniche coordinate.

Tra i casi più interessanti, appartenenti ai processi lenti, citeremo la polimerizzazione anionica coordinata del propilene a polimero isotattico con sistemi catalitici eterogenei <sup>(2)</sup> e la polimerizzazione anionica coordinata del butadiene a polimero 1,4 *cis* con sistemi catalitici omogenei <sup>(3)</sup>. Alcuni parametri cinetici relativi a queste polimerizzazioni sono paragonati nella tabella 1, con quelli relativi ad altri processi di polimerizzazione.

E' stato osservato che, nei casi sopra citati di polimerizzazioni anioniche coordinate, la vita media delle catene polimeriche può essere dell'ordine dei minuti primi o delle ore, a seconda delle condizioni operative <sup>(2,3)</sup>; operando a concentrazione costante di monomero il peso molecolare medio del polimero aumenta durante la polimerizzazione fino a raggiungere dopo un certo tempo un valore asintotico che si mantiene poi costante.

Un primo studio teorico della distribuzione dei pesi molecolari di polimeri ottenuti in processi di poliaddizione lenti (senza stadio di terminazione) era già stato effettuato da uno di noi ed è stato applicato, in particolare, alla poliaddizione dell'ossido di etilene <sup>(4)</sup> ed alla poliaddizione dell'etilene su alluminio trietile <sup>(5)</sup>. Nel primo di questi studi era stato supposto che le costanti di velocità dei diversi processi elementari di addizione delle unità monomeriche, fossero diverse l'una dall'altra. Nel caso della poliaddizione dell'ossido di etilene era stato dimostrato ad esempio, che la costante di velocità del primo stadio elementare di addizione è sempre inferiore a quella degli stadi successivi anche se la natura chimica della reazione è praticamente la stessa per gli stadi considerati. Una trattazione praticamente simile alla precedente è stata effettuata in un'epoca più recente da GOLD <sup>(6)</sup>. Quest'autore suppone però che solo il primo stadio della reazione abbia una costante di velocità diversa da quella di tutti gli stadi successivi.

Le relazioni ottenute in questi lavori non sono tuttavia applicabili ai processi di polimerizzazione lenti interessati da uno stadio di terminazione. Questo caso è stato sviluppato, in parte, da altri AA. <sup>(7)</sup>

i quali, facendo riferimento a studi effettuati in questo Istituto, hanno preso in considerazione un meccanismo di polimerizzazione interessato da un processo di terminazione delle catene polimeriche equiparabile ad un processo di trasferimento di catena con il monomero.

Nella presente serie di lavori, lo studio teorico della distribuzione e della dispersione dei pesi molecolari dei polimeri ottenuti in processi di polimerizzazione lenti, condotti in fase omogenea, è stato effettuato per alcuni meccanismi di reazione.

In questa prima nota viene preso in considerazione un meccanismo in parte simile a quello considerato da KYNER e coll. <sup>(7)</sup>; i calcoli sono stati da noi sviluppati tenendo presenti le seguenti ipotesi nelle quali bisogna distinguere la terminazione delle singole catene polimeriche (individui chimici) da quella delle catene cinetiche (catene di reazione).

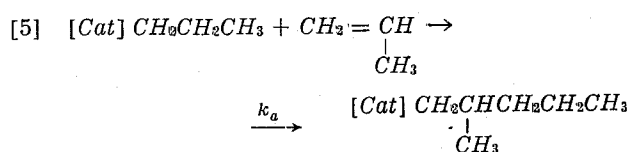
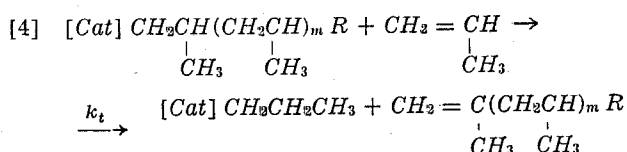
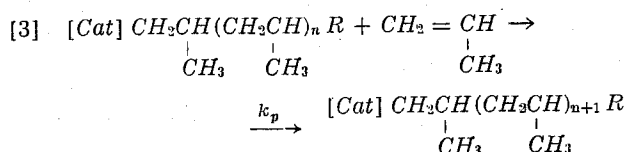
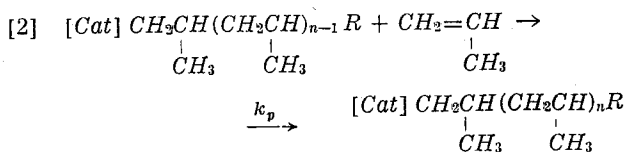
- 1) Nell'atto di terminazione di ciascuna macromolecola si rigenera un centro di polimerizzazione che può iniziare una nuova macromolecola.
- 2) Il processo di polimerizzazione non è interessato da stadi di terminazione delle catene cinetiche di reazione.
- 3) I centri di polimerizzazione si formano tutti, e soltanto, all'inizio del processo di polimerizzazione.
- 4) A differenza di quanto supposto da KYNER e coll. si è ammesso che la costante di velocità di addizione della prima unità monomerica sul centro di polimerizzazione, sia all'inizio del processo, sia dopo un trasferimento di catena, fosse sempre inferiore a quella relativa al processo di addizione dell'unità monomerica successiva.

Dalle ipotesi 1, 2 e 3 si deduce che la quantità di centri di polimerizzazione rimane costante per tutto il decorso della reazione; ciò è in accordo con il comportamento cinetico dei processi stereospecifici sopracitati di polimerizzazione del propilene e del butadiene da noi considerati, per i quali nelle condizioni sperimentate la velocità di polimerizzazione — riferita ad una data concentrazione di monomero — si mantiene praticamente inalterata per lunghi tempi di polimerizzazione.

Il punto 3 trova riscontro nel comportamento di diversi sistemi catalitici per polimerizzazioni ioniche coordinate. In questi processi la formazione delle macromolecole avviene mediante addizione delle unità monomeriche su un legame reattivo. Ad esempio, in molti casi, il legame reattivo è un legame metallo-carbonio ed il complesso catalitico sul quale si formerà la catena polimerica può essere così rappresentato:  $[Cat]R$ , ove  $R$  è un gruppo alichilico e  $[Cat]$  è il complesso — o sua parte — a cui  $R$  è legato; generalmente questi complessi si formano in modo pressochè istantaneo quando vengono portati a contatto i reagenti utilizzati per preparare il sistema catalitico, per esempio un composto di un metallo di transizione ed un composto metallorganico.

L'ipotesi relativa al punto 4 è in accordo con quanto è stato riscontrato nello studio della reazione pure fortemente esotermica di poliaddizione del-

l'ossido di etilene (4). Consideriamo ad esempio la polimerizzazione del propilene:



ove:  $[Cat]$  = complesso catalitico al quale è legata e su cui cresce la catena polimerica.

Le prime due reazioni rappresentano stadi elementari di propagazione; la terza uno stadio di terminazione dell'accrescimento della molecola polimerica e la quarta uno stadio di addizione sul complesso formatosi nello stadio 4. Poiché gli stadi 2, 3 e 5 sono tra loro chimicamente simili ci si dovrebbe aspettare l'uguaglianza tra  $k_p$  e  $k_a$ , come ammettono KYNER e coll. (7); si deve tuttavia osservare che il complesso catalitico sul quale cresce la catena polimerica, che reagisce negli stadi 2 e 3, proviene da un processo esotermico, mentre il complesso  $[Cat]CH_3CH_2CH_3$ , che reagisce nello stadio 5, proviene da un processo praticamente atermico. Si può ritenere che, per questa ragione, i due complessi in questione siano, per un breve intervallo di tempo, in stati di attivazione tra loro diversi e tali da giustificare una maggiore reattività dei complessi che intervengono negli stadi 2 e 3.

Dopo aver postulato il meccanismo cinetico del processo complessivo di polimerizzazione sono state ricavate le relazioni per il calcolo della distribuzione delle catene polimeriche al variare della durata della polimerizzazione; sono stati inoltre calcolati i gradi di polimerizzazione medi numerici ( $\bar{x}_n$ ) e medi ponderali ( $\bar{x}_w$ ) del polimero totale ottenuto operando a concentrazione di monomero sia costante che decrescente.

Sono stati svolti calcoli numerici per alcuni gruppi di valori dei parametri cinetici.

Dai dati ottenuti si è constatato che il valore del rapporto  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  dipende sostanzialmente dal rapporto monomero polimerizzato/concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento in un dato istante. Per valori di quest'ultimo rapporto inferiori a  $1 \times 10^4$  e per un valore del rapporto tra velocità di propagazione e velocità di terminazione delle catene polimeriche uguale a  $1 \times 10^4$ , il rapporto  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  può facilmente risultare inferiore a 1,5 per

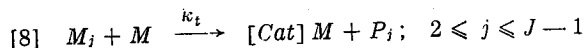
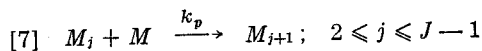
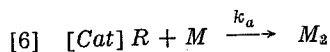
qualsiasi durata di una polimerizzazione condotta a concentrazione di monomero decrescente. Questi risultati possono ad esempio essere ottenuti operando con concentrazioni delle catene polimeriche in accrescimento dell'ordine di  $1 \times 10^{-4}$  moli/l e concentrazioni iniziali di monomero dell'ordine di 1 mole/l. Aumentando la concentrazione delle catene polimeriche, ferme restando le altre condizioni, il rapporto  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  diminuisce rapidamente.

Operando a concentrazione costante di monomero questo rapporto tende a 2 per valori sufficientemente elevati della durata della polimerizzazione.

E' opportuno precisare che le relazioni ricavate ed i risultati ottenuti sono applicabili solo nei casi di polimerizzazioni condotte in sistemi del tutto omogenei. In effetti solo in tali casi ciascuna specie reattiva (catena polimerica in accrescimento, iniziatore) presenta lo stesso grado di reattività. Nei processi eterogenei non si può ritenere a priori che tutti i centri attivi si comportino cinematicamente allo stesso modo (8); inoltre in questi casi i fenomeni di diffusione delle catene polimeriche dalla superficie del catalizzatore, possono risultare determinanti anche per quanto riguarda la distribuzione dei pesi molecolari (9).

#### 4) Impostazione del problema.

Il meccanismo considerato può essere così schematizzato:



ove:

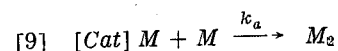
$M$  = monomero

$M_j$  = catena polimerica in accrescimento di grado  $j$

$P_j$  = catena polimerica terminata di grado  $j$

$J$  = grado di polimerizzazione della più lunga catena polimerica in accrescimento presente nel sistema al tempo  $t$ .

Il complesso  $[Cat]M$  può iniziare una nuova catena polimerica; tenuto presente quanto riportato nel paragrafo precedente, riterremo la sua reattività uguale a quella del complesso  $[Cat]R$  nella reazione iniziale di poliaddizione:



Tenuto conto di quest'ultima ipotesi e per non differenziare  $[Cat]M$  da  $[Cat]R$ , si è riportato il termine  $M_2$  anche nella [6], assimilando in tal modo (agli effetti del grado di polimerizzazione)  $R$  ad una unità monomericamente.

In quanto segue, le specie  $[Cat]R$  e  $[Cat]M$  vengono indicate indifferentemente con  $C$ .

Per lo schema considerato si possono scrivere le seguenti equazioni differenziali; per comodità, le concentrazioni non sono rappresentate tra parentesi quadre:

$$[10] \quad \frac{dC}{dt} = -k_aMC + \sum_j^{j-1} k_tMM_j$$

$$[11] \quad \frac{dM_2}{dt} = k_a MC - k_p MM_2 - k_t MM_2$$

$$[12] \quad \frac{dM_j}{dt} = k_p M_{j-1} M - k_p M_j M - k_t M_j M; \\ 3 \leq j \leq J-1$$

$$[13] \quad \frac{dM_J}{dt} = k_p M_{J-1} M$$

$$[14] \quad \frac{dM}{dt} = -k_a MC - \sum_2^{J-1} k_p MM_j - \sum_2^{J-1} k_t MM_j$$

$$[15] \quad \frac{dP_j}{dt} = k_t MM_j; \quad 2 \leq j \leq J-1$$

Sommando le [10]-[13] e integrando si trova:

$$[16] \quad C + \sum_2^J M_j = \text{Cost.} = C_0,$$

in accordo con le ipotesi introdotte, secondo cui la concentrazione dei centri di polimerizzazione è costante.

I secondi membri delle equazioni differenziali sopra riportate sono tutti lineari rispetto ad  $[M]$ ; come è già stato osservato da KYNER e coll., si possono integrare, anche se  $[M]$  è variabile, effettuando la seguente trasformazione di variabile indipendente:

$$[17] \quad d\tau = (k_p + k_t) M dt$$

Ponendo:

$$[18] \quad \sigma = k_t / (k_p + k_t)$$

$$[19] \quad \rho = k_a / (k_p + k_t)$$

Sostituendo le [17]-[19] nella [10] si ottiene:

$$[20] \quad \frac{dC}{d\tau} = -\rho C + \sigma \sum_2^{J-1} M_j$$

Tenuto conto della [16] e trascurando  $M_J$  rispetto alla somma di tutte le catene polimeriche in accrescimento (\*), si ottiene:

$$[21] \quad \frac{dC}{d\tau} = -(\sigma + \rho) C + \sigma C_0$$

Per le altre equazioni si ottiene:

$$[22] \quad \frac{dM_2}{d\tau} = \rho C - M_2$$

$$[23] \quad \frac{dM_j}{d\tau} = (1 - \sigma) M_{j-1} - M_j; \quad 3 \leq j \leq J-1$$

$$[24] \quad \frac{dM_J}{d\tau} = (1 - \sigma) M_{J-1}$$

$$[25] \quad \frac{dM}{d\tau} = (1 - \rho) C - C_0$$

$$[26] \quad \frac{dP_j}{d\tau} = \sigma M_j; \quad 2 \leq j \leq J-1$$

E' opportuno osservare che questo sistema di equazioni differenziali, dal quale è stata eliminata la variabile  $[M]$ , è applicabile nel caso di polimerizzazioni condotte sia in sistema chiuso a con-

(\*) Si dimostra che nel caso da noi considerato quest'ipotesi è lecita.

centrazione di monomero decrescente, sia a concentrazione  $[M] = [M_0] = \text{costante}$ .

Integrando la [21] e la [25] si ottiene:

$$[27] \quad C = \frac{C_0}{\sigma + \rho} (\sigma + \rho e^{-(\sigma+\rho)\tau});$$

$$[28] \quad Q = M_0 - M = \frac{\rho(1 + \sigma)}{\sigma + \rho} C_0 \tau - \frac{(1 - \rho)\rho C_0}{(\sigma + \rho)^2} [1 - e^{-(\sigma+\rho)\tau}]$$

Per prove di polimerizzazione condotte a concentrazione di monomero costante (ed uguale a  $[M_0]$ ) l'espressione a destra della [28] rappresenta la quantità  $Q$  di polimero prodotta nell'intervallo di tempo  $(0, t)$  corrispondente all'intervallo  $(0, \tau)$ ,  $Q$  essendo ad esempio espresso in moli di monomero polimerizzato per unità di volume del sistema in cui si conduce la polimerizzazione.

### 5) Gradi di polimerizzazione medi numerici e medi ponderali.

Per calcolare i gradi di polimerizzazione medi è necessario calcolare i seguenti « momenti » della distribuzione degli  $M_j$ :

$$[29] \quad S_0 = \sum_2^J M_j = C_0 - C$$

$$[30] \quad S_1 = \sum_2^J j M_j$$

$$[31] \quad S_2 = \sum_2^J j^2 M_j$$

Con un procedimento di calcolo simile a quello applicato da altri AA. (7,10) moltiplicando la [11] per 2, la [12] per  $j$ , la [13] per  $J$  e sommando, si trova, tenuta presente la [16] e aggiungendo i termini  $k_t MM_J$  e  $k_p MM_J$  - che sono entrambi molto piccoli rispetto ai rispettivi valori di  $\sum_2^{J-1} k_t MM_j$  e  $\sum_2^{J-1} k_p MM_j$ :

$$[32] \quad \frac{dS_1}{d\tau} + k_t MS_1 = 2 k_a MC + k_p M(C_0 - C)$$

Analogamente si trova:

$$[33] \quad \frac{dS_2}{d\tau} + k_t MS_2 = 4 k_a MC + 2 k_p MS_1 + k_p M(C_0 - C)$$

Sostituendo la [17] nella [32] e nella [33] si ottiene rispettivamente:

$$[34] \quad \frac{dS_1}{d\tau} + \sigma S_1 = 2 \rho C + (1 - \sigma) (C_0 - C)$$

$$[35] \quad \frac{dS_2}{d\tau} + \sigma S_2 = 4 \rho C + 2(1 - \sigma) S_1 + (1 - \sigma) (C_0 - C)$$

Tenute presenti la [27] e la [29] e integrando la [34] e la [35], si trova:

$$[36] \quad S_0 = \frac{\rho C_0}{\sigma + \rho} [1 - e^{-(\sigma+\rho)\tau}]$$

$$[37] \quad S_1 = A_1 + B_1 e^{-(\sigma+\rho)\tau} - D_1 e^{-\sigma\tau}$$

$$[38] S_2 = A_2 + B_2 e^{-(\sigma+\rho)\tau} - D_2 e^{-\sigma\tau} + E_2 \tau e^{-\sigma\tau}$$

ove:

$$[39] A_1 = C_0 \frac{(1+\sigma)\rho}{(\sigma+\rho)\sigma}$$

$$[40] B_1 = C_0 \frac{(1-\sigma-2\rho)}{\sigma+\rho}$$

$$[41] D_1 = C_0 \frac{1-\sigma}{\sigma}$$

$$[42] A_2 = C_0 \frac{\rho(2+\sigma+\sigma^2)}{\sigma^2(\sigma+\rho)}$$

$$[43] B_2 = C_0 \frac{(1-\sigma)(2-2\sigma-5\rho)+4\rho^2}{\rho(\sigma+\rho)}$$

$$[44] D_2 = A_2 + B_2$$

$$[45] E_2 = -2C_0(1-\sigma)^2/\sigma$$

I «momenti» relativi alla distribuzione delle catene polimeriche terminate si ottengono integrando le seguenti equazioni:

$$[46] \frac{dT_0}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} \sum_2^{j-1} P_j = \sum_2^{j-1} M_j \approx \sigma S_0$$

$$[47] \frac{dT_1}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} \sum_2^{j-1} jP_j = \sum_2^{j-1} jM_j \approx \sigma S_1$$

$$[48] \frac{dT_2}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} \sum_2^{j-1} j^2 P_j \approx \sigma S_2$$

Si trova:

$$[49] T_0 = \sum_2^{j-1} P_j = \frac{\sigma\rho C_0}{\sigma+\rho} \left\{ \tau - \frac{1}{(\sigma+\rho)} [1 - e^{-(\sigma+\rho)\tau}] \right\}$$

$$[50] T_1 = \sum_2^{j-1} jP_j = \frac{B_1\sigma}{\sigma+\rho} [1 - e^{-(\sigma+\rho)\tau}] - D_1(1 - e^{-\sigma\tau}) + A_1\sigma\tau$$

$$[51] T_2 = \sum_2^{j-1} j^2 P_j = \frac{B_2\sigma}{\sigma+\rho} [1 - e^{-(\sigma+\rho)\tau}] - \left( D_2 - \frac{E_2}{\sigma} \right) (1 - e^{-\sigma\tau}) + A_2\sigma\tau - E_2\tau e^{-\sigma\tau}$$

I gradi di polimerizzazione medi numerici e medi ponderali si ottengono sostituendo i valori dei «momenti» sopra calcolati, nelle seguenti equazioni:

$$[52] \bar{x}_n = \frac{\sum_2^j jM_j + \sum_2^{j-1} jP_j}{\sum_2^j M_j + \sum_2^{j-1} P_j} = \frac{S_1 + T_1}{S_0 + T_0}$$

$$[53] \bar{x}_w = \frac{\sum_2^j j^2 M_j + \sum_2^{j-1} j^2 P_j}{\sum_2^j jM_j + \sum_2^{j-1} jP_j} = \frac{S_2 + T_2}{S_1 + T_1}$$

Si trova:

$$[54] \bar{x}_n = \frac{(1+\sigma)\tau - \frac{1-\sigma-2\rho}{\sigma+\rho} [1 - e^{-(\sigma+\rho)\tau}]}{\sigma\tau + \frac{\rho}{\sigma+\rho} [1 - e^{-(\sigma+\rho)\tau}]}$$

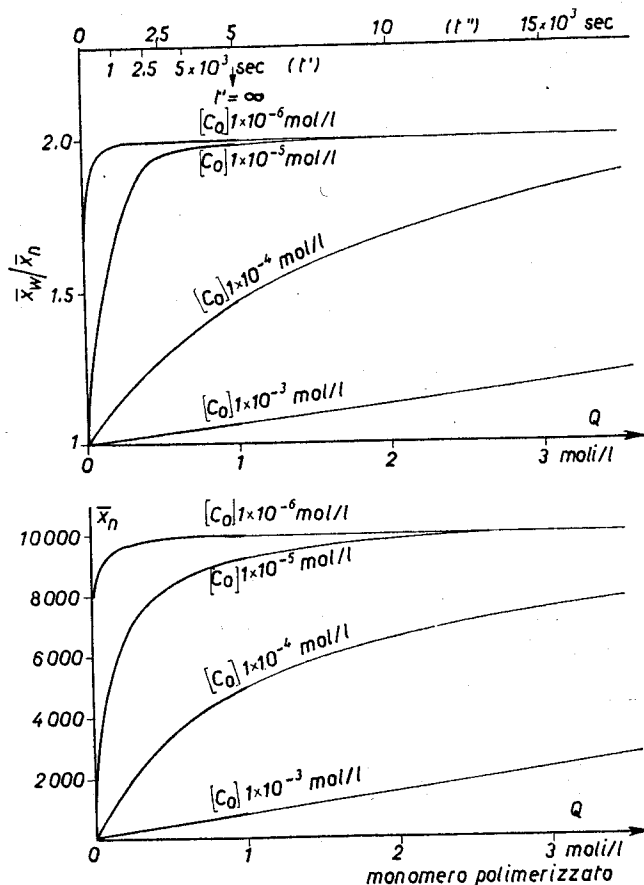


Fig. 1 - Grado medio numerico di polimerizzazione ( $\bar{x}_n$ ) e rapporto  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  in funzione della quantità di polimero prodotto ( $Q$ ), per alcuni valori della concentrazione  $[C_0]$  delle catene polimeriche in accrescimento. I calcoli sono stati effettuati per:

$$\sigma = k_t/(k_p + k_t) = 1 \times 10^{-4};$$

$$\rho = k_a/(k_p + k_t) = 0,01 \text{ (e } \rho = 0,1 \text{ per } [C_0] = 1 \times 10^{-4} \text{ e } 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l).}$$

I valori  $t'$  e  $t''$  sono stati calcolati per  $k_p[C_0] = 2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  e  $[M_0] = 1 \text{ mol/l}$ . Per  $[C_0] \leq 1 \times 10^{-4}$  questi valori sono praticamente indipendenti dai valori assunti per  $\sigma$ ,  $\rho$  e  $[C_0]$ . Le curve relative alle prove condotte a  $[M]$  decrescente sono contenute nell'intervallo  $t'$  (0,  $\infty$ ) in grassetto.

$$[55] \bar{x}_w =$$

$$A_2\sigma\tau - \frac{\rho B_2}{\sigma+\rho} [1 - e^{-(\sigma+\rho)\tau}] - \frac{2(1-\sigma)^2}{\sigma^2} C_0(1 - e^{-\sigma\tau})$$

$$\frac{\rho C_0}{\sigma+\rho} \left\{ (1+\sigma)\tau - \frac{1-\sigma-2\rho}{\sigma+\rho} [1 - e^{-(\sigma+\rho)\tau}] \right\}$$

## 6) Parametri cinetici significativi.

Si osserva che le relazioni che forniscono i diversi gradi medi di polimerizzazione dipendono solo da  $\tau$ ,  $\sigma$  e  $\rho$ . La variabile  $\tau$ , dipendente dal tempo, può essere eliminata — analogamente a quanto fu fatto da uno di noi in un precedente lavoro (4) — se si esprimono le grandezze sopracitate in funzione della quantità di polimero prodotto (vedi equaz. 28). Si ottengono in tale modo delle relazioni in cui non compaiono nè  $\tau$ , nè il tempo di polimerizzazione, nè le costanti di velocità degli stadi elementari del processo complessivo; i soli parametri che compaiono essendo  $\sigma$ ,  $\rho$  ed il rapporto  $Q/[C_0]$ . Il valore numerico del primo di questi parametri  $[\sigma = k_t/(k_t + k_p)]$  condizio-

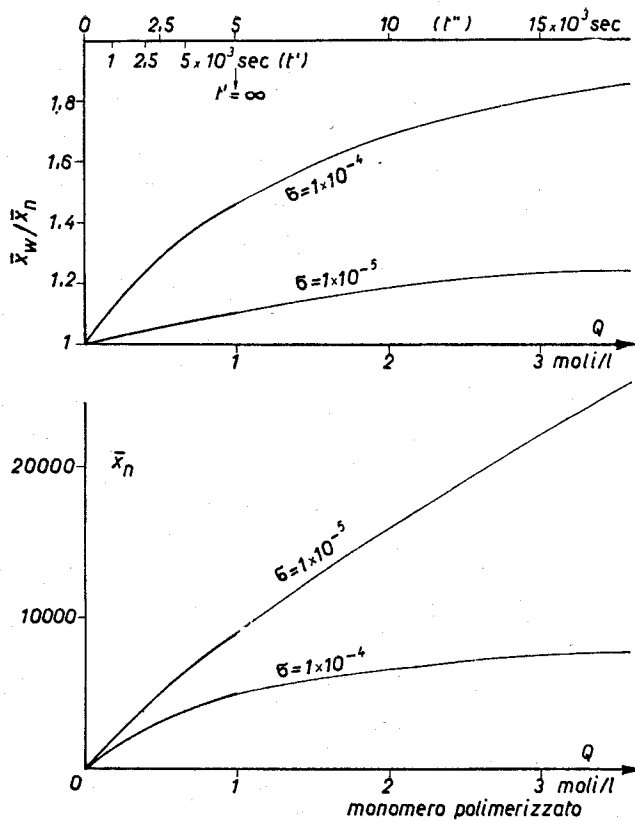


Fig. 2 - Grado medio numerico di polimerizzazione ( $\bar{x}_n$ ) e rapporto  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$ , in funzione della quantità di polimero prodotto ( $Q$ ), per due valori di  $\sigma = k_t/(k_t + k_p)$ . I calcoli sono stati effettuati per  $[C_0] = 1 \times 10^{-4}$  mol/l;  $\rho = k_a/(k_p + k_t) = 0,01$  e  $0,1$ . Per le scale dei tempi vedi didascalia della fig. 1.

na nei processi di polimerizzazione rapidi il peso molecolare del polimero;  $\sigma$  può assumere valori tra loro paragonabili per i diversi processi di polimerizzazione (radicalici, ionici o ionici coordinati).

Ciò che in generale differenzia maggiormente un processo dall'altro (oltre evidentemente il tipo di meccanismo) è il valore della concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento e di conseguenza, per una data produzione  $Q$  di polimero, (nelle condizioni esaminate e in assenza di impurezze) il valore del rapporto  $Q/[C_0]$ . È però interessante osservare che la distribuzione delle catene polimeriche ed il valore di altre grandezze a questa legate, sarebbero del tutto uguali, per polimerizzazioni rapide o lente (valori di  $k_p$  rispettivamente elevati o bassi) aventi lo stesso meccanismo e lo stesso valore di  $\sigma$ , purchè fosse possibile condurre polimerizzazioni in modo da produrre la stessa quantità di polimero per una data concentrazione di catene polimeriche in accrescimento e ciò indipendentemente anche dal valore del rapporto  $[M_0]/[C_0]$ . In effetti la costante  $k_p$  compare soltanto nella relazione [17] che lega  $\tau$  a  $t$ , e  $\tau$  è funzione solo del rapporto  $Q/[C_0]$  (vedi equaz. 28). Tra un caso e l'altro, operando ad esempio con gli stessi valori di  $[M_0]$  e  $[C_0]$ , varierebbe soltanto il tempo necessario per raggiungere una data conversione, ma per ciascuna conversione la distribuzione dei pesi molecolari sarebbe la stessa.

Abbiamo già osservato che le relazioni riportate nel paragrafo precedente sono applicabili in-

differentemente a polimerizzazioni condotte a concentrazione di monomero sia decrescente sia costante. Pertanto, per un dato valore di  $\tau$ , si ottengono situazioni del tutto identiche (riguardanti gradi di polimerizzazione, distribuzione dei polimeri e quantità di polimero prodotto) indipendentemente dal fatto che si operi a  $[M]$  decrescente o a  $[M]$  costante; è però evidente che il tempo corrispondente ad un dato valore di  $\tau$  è più elevato per  $[M]$  decrescente che per  $[M]$  costante.

In ultima analisi ciò che differenzia i due casi è la relazione tra  $t$  e  $\tau$ . Operando a concentrazione di monomero decrescente tale relazione si ottiene integrando (per es. numericamente) la seguente equazione differenziale dedotta dalla [17] e dalla [28]:

$$[56] \quad dt = d\tau / (k_p + k_t) \left\{ M_0 - \frac{\rho(1+\sigma)}{\sigma+\rho} C_0 \tau + \frac{(1-\rho)C_0}{(\sigma+\rho)^2} [1 - e^{-(\sigma+\rho)\tau}] \right\}$$

Quest'equazione può essere integrata direttamente se è lecito trascurare  $e^{-(\sigma+\rho)\tau}$  rispetto all'unità.

Per  $[M] = [M_0] =$  costante, la relazione tra  $t$  e  $\tau$  è fornita ovviamente dalla seguente equazione:

$$[57] \quad t = \tau / M_0 (k_p + k_t)$$

È opportuno osservare che, nelle prove condotte a  $[M]$  decrescente, per  $t \rightarrow \infty$ ,  $\tau$  tende ad un valore finito, che indicheremo con  $\bar{\tau}$ ; il valore di  $\bar{\tau}$  si può dedurre dalla [28], tenuto presente che per  $t \rightarrow \infty$ ,  $[M] \rightarrow 0$ . Si ottiene, trascurando  $e^{-(\sigma+\rho)\tau}$  rispetto all'unità:

$$[58] \quad \bar{\tau} = \frac{M_0/C_0 + (1-\rho)\rho/(\sigma+\rho)^2}{\rho(1+\sigma)/(\sigma+\rho)}$$

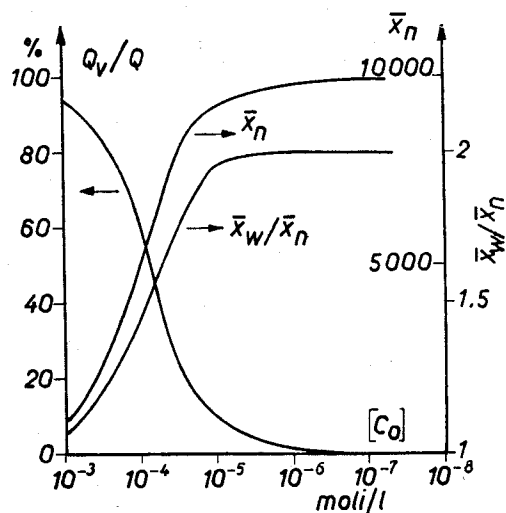


Fig. 3 - Grado medio numerico di polimerizzazione ( $\bar{x}_n$ ), rapporto  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  e percentuale di polimero contenuto nelle catene polimeriche in accrescimento ( $Q_v$ ), rispetto al polimero totale ( $Q$ ), ottenuti a fine polimerizzazione ( $t' = \infty$ ;  $\tau = \bar{\tau}$ ) in prove condotte a  $[M]$  decrescente, in funzione di  $[C_0]$ . I calcoli sono stati effettuati per  $\sigma = k_t/(k_p + k_t) = 1 \times 10^{-4}$ ;  $\rho = k_a/(k_p + k_t) = 1 \times 10^{-2}$ ;  $[M_0] = 1$  mol/l.



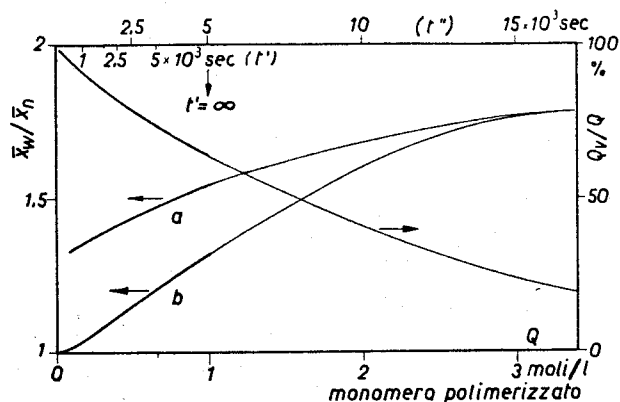


Fig. 4 - Rapporto  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  per il polimero relativo alle macromolecole in accrescimento in un dato istante (curva b) e per il polimero relativo alle macromolecole terminate (curva a) e percentuale del primo ( $Q_p$ ) rispetto al polimero totale  $Q$ , in funzione di  $Q$ .

I calcoli sono stati effettuati per  $\sigma = k_t/(k_p + k_t) = 1 \times 10^{-4}$ ;  $\rho = k_a/(k_p + k_t) = 0,01$ ;  $[C_0] = 1 \times 10^{-4}$  mol/l. Per le scale dei tempi vedi didascalia della fig. 1.

Tenuta presente l'equazione [17] e trascurando  $k_t$  rispetto a  $k_p$  risulta:

$$[59] \quad \bar{\tau} = k_p \int_0^{\infty} M dt$$

Quest'integrale rappresenta la lunghezza massima che potrebbe aver raggiunto a fine polimerizzazione una catena polimerica viva se la costante di addizione di ogni singola unità monomerica fosse uguale a  $k_p$ .

## 7) Risultati ottenuti.

I risultati ottenuti per alcuni gruppi di valori dei parametri cinetici sono riportati nelle figure 1-4. Nelle figure 1 e 2  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  sono stati espressi in funzione della quantità  $Q$  di polimero prodotto, per alcuni valori di  $[C_0]$  e di  $\sigma$ . Come è già stato osservato in precedenza le curve che si ottengono con tale rappresentazione sono indipendenti da  $k_p$  e da  $[M_0]$ .

La corrispondenza tra tempi di polimerizzazione, riportati nelle figure stesse per polimerizza-

zioni condotte sia a concentrazione di monomero decrescente ( $t'$ ), sia a concentrazione costante ( $t''$ ), dipende invece anche dai valori numerici di  $k_p$  e di  $[M_0]$ . I dati riportati nelle figure sono stati calcolati per  $[M_0] = 1$  mole/l e per  $k_p[C_0] = 2 \times 10^{-4}$  sec $^{-1}$ . Per  $[C_0] \leq 1 \times 10^{-4}$  mol/l i valori di  $t'$  in funzione di  $Q$  sono praticamente indipendenti dai valori da noi assunti per  $\sigma$ ,  $\rho$  e  $[C_0]$ ; a rigore la scala dei tempi  $t'$  riportata nelle figure è solo approssimata e dovrebbe essere diversa per i diversi gruppi di valori  $\sigma$ ,  $\rho$  e  $[C_0]$ .

Per quanto concerne la corrispondenza tra  $\tau$  e  $Q$  essa si calcola immediatamente dall'equazione [28]. Si può osservare che per  $[C_0] \leq 1 \times 10^{-4}$  mol/l, il prodotto  $[C_0]\tau$  è poco diverso da  $Q$  (espresso in moli di monomero polimerizzato/l). Alcuni gruppi di valori di  $[C_0]$ ,  $\tau$ ,  $Q$ ,  $t'$  e  $t''$  tra loro in corretta corrispondenza sono riportati nella tabella 2.

Dai diversi dati ottenuti si possono trarre le seguenti conclusioni:

I gradi medi di polimerizzazione ( $\bar{x}_n$  e  $\bar{x}_w$ ) ed il rapporto  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  aumentano in generale all'aumentare della durata della polimerizzazione (vedi figure 1 e 2).

Per valori sufficientemente piccoli di  $[C_0]$  queste grandezze raggiungono un valore costante ( $\bar{x}_n \approx 1/\sigma$  e  $\bar{x}_w/\bar{x}_n \approx 2$ ) anche per quantità  $Q$  molto piccole di monomero polimerizzato. Per esempio per  $\sigma = 1 \times 10^{-4}$  e per  $[C_0] < 1 \times 10^{-6}$  mol/l,  $\bar{x}_w/\bar{x}_n \approx 2$  per  $Q/[C_0] > 0,2/10^{-6}$ . Pertanto operando in queste condizioni e con concentrazioni iniziali di monomero sufficientemente elevate (ad es.  $[M_0] > 0,5$  mol/l),  $\bar{x}_w$  e  $\bar{x}_n$  e  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  si possono ritenere indipendenti dalla conversione (vedi figura 1).

Per valori di  $[C_0] > 1 \times 10^{-5}$  mol/l e per  $\sigma = 1 \times 10^{-4} - 10^{-5}$ , il valore del rapporto  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  relativo al polimero prodotto in prove di polimerizzazione condotte a  $[M]$  decrescente può facilmente risultare inferiore a 1,5 (fig. 1 e 2).

La distribuzione dei pesi molecolari è praticamente indipendente dal valore di  $\rho$  (per i valori 0,1 e 0,01 da noi considerati (fig. 1 e 2).

TABELLA 2

Correlazione tra alcuni parametri cinetici.

I calcoli sono stati effettuati per:  $\sigma = 1 \times 10^{-4}$ ;  $\rho = 1 \times 10^{-2}$ ;  $[M_0] = 1$  mol/l;  $k_p[C_0] = 2 \times 10^{-4}$  sec $^{-1}$ .

$[C_0] \tau$	$1 \times 10^{-3}$		$1 \times 10^{-4}$		$1 \times 10^{-5}$		$1 \times 10^{-6}$		$t''$ (*) sec
	$t'$ sec	$Q$ moli/l	$t'$ sec	$Q$ moli/l	$t'$ sec	$Q$ moli/l	$t'$ sec	$Q$ moli/l	
0,1	465	0,038	523	0,089	523	0,098	523	0,099	500
0,3	1.605	0,200	1.780	0,287	1.780	0,296	1.780	0,297	1.500
0,5	3.050	0,394	3.400	0,485	3.440	0,494	3.450	0,495	2.500
0,7	5.050	0,596	5.840	0,683	5.940	0,692	5.940	0,693	3.500
1,0	11.700	0,900	19.800	0,980	22.600	0,990	23.200	0,990	5.000
—	$\infty$	1	$\infty$	1	$\infty$	1	$\infty$	1	
2		1,88		1,97		1,98		1,98	10.000
3		2,87		2,96		2,97		2,97	30.000
4		3,86		3,95		3,97		3,97	40.000

(\*)  $t'' = \tau/k_p[M_0]$  è indipendente da  $[C_0]$ .

Il rapporto  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$ , per un dato valore della conversione, diminuisce al diminuire di  $\sigma$  (vedi fig. 2). Si ricorda che, fermo restando il valore di  $k_p$ , una diminuzione di  $\sigma$  corrisponde ad una diminuzione della velocità del processo di terminazione delle catene polimeriche.

Il valore del rapporto:  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  per  $t'$  tendente all'infinito, relativo a polimeri ottenuti in prove condotte a concentrazione decrescente di monomero, aumenta sensibilmente al diminuire di  $[C_0]$ ; per  $[C_0]$  inferiore a circa  $1 \times 10^{-5}$  moli/l e per  $[M_0] = 1$  mole/l tale rapporto è uguale a circa 2 (vedi fig. 3).

Operando a  $[M]$  decrescente con valori di  $[C_0]$  superiori a  $1 \times 10^{-5}$  moli/l la quantità di polimero contenuto nelle catene polimeriche in accrescimento in un dato istante rappresenta una frazione rilevante del polimero totale (fig. 3).

Per valori di  $[C_0]$  superiori a  $1 \times 10^{-5}$  moli/l e per  $[M_0] = 1$  mole/l e  $\sigma = 1 \times 10^{-4}$ , il grado medio di polimerizzazione del polimero ottenuto a fine polimerizzazione, in prove condotte a  $[M]$  decrescente, diminuisce sensibilmente all'aumentare di  $[C_0]$  (fig. 3).

La distribuzione dei pesi molecolari del polimero ottenuto dopo un certo tempo, è più ristretta nelle prove condotte a  $[M]$  decrescente di quanto non lo sia nelle prove condotte a  $[M]$  costante (vedi fig. 4).

La distribuzione dei pesi molecolari delle catene polimeriche in accrescimento in un dato istante è più ristretta di quella relativa alle catene polimeriche terminate (vedi fig. 4).

Nelle prove condotte a  $[M]$  costante il rapporto  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  tende a 2 all'aumentare della durata della polimerizzazione, indipendentemente dal valore dei parametri cinetici (vedi figure 1 e 2). In effetti per  $t$  e quindi per  $\tau$  sufficientemente elevato si ottiene:

$$[60] \quad \bar{x}_w/\bar{x}_n = \frac{A_2 \sigma (\sigma + \rho) / C_0 \rho (1 + \sigma)}{(1 + \sigma) / \sigma}$$

Sostituendo  $A_2$ , tenuta presente la [42], questa equazione diventa:

$$[61] \quad \bar{x}_w/\bar{x}_n = (2 + \sigma + \sigma^2) / (1 + \sigma)^2$$

Per  $\sigma$  sufficientemente piccolo questo rapporto è praticamente uguale a 2.

Per tempi di polimerizzazione sufficientemente lunghi, operando a  $[M]$  costante, la distribuzione dei pesi molecolari del polimero ottenuto in polimerizzazioni lente è quindi identica a quella cosiddetta più probabile, che si ottiene nelle polimerizzazioni rapide.

## 8) Discussione dei risultati.

I calcoli effettuati hanno messo in evidenza che, per processi di polimerizzazione interessati dal meccanismo cinetico considerato in questa nota, la quantità di monomero polimerizzato per un dato valore della concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento è il fattore che condiziona maggiormente la distribuzione dei pesi molecolari e ciò indipendentemente dal valore della costante di velocità del processo di propagazione.

Ad esempio operando con concentrazioni inizia-

li di monomero uguali a 1 mole/l e variando la concentrazione delle catene in accrescimento da  $1 \times 10^{-3}$  a  $1 \times 10^{-5}$  moli/l, fermi restando i valori degli altri parametri, il rapporto  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$ , relativo al polimero ottenuto a fine polimerizzazione in prove condotte a concentrazione di monomero decrescente, può variare da 1,07 a circa 2; parallelamente la percentuale di polimero contenuto nelle catene polimeriche terminate rispetto al polimero totale, può variare dal 5 al 90%.

Ciò significa che, per un dato processo caratterizzato da alcuni valori definiti dei parametri cinetici (costanti di velocità degli stadi elementari), il trasferimento di catene con il monomero può essere rilevato solo se la concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento è sufficientemente bassa. Operando con concentrazioni elevate (ad es.  $[C_0] = 10^{-3}$  moli/l) e con concentrazioni iniziali di monomero uguali ad esempio a 1 mole/l la quasi totalità delle catene polimeriche ottenute a fine polimerizzazione sarebbe costituita da macromolecole ancora in accrescimento. La mancanza di un'indagine sperimentale per valori inferiori di  $[C_0]$  potrebbe fare apparire il processo di polimerizzazione come non interessato da processi di terminazione delle catene polimeriche.

I risultati ottenuti suggeriscono inoltre due vie per giungere alla valutazione della concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento nei processi il cui meccanismo cinetico è quello considerato in questa nota; in effetti, noti i rapporti tra le costanti di velocità dei diversi stadi elementari del processo complessivo, è possibile determinare  $[C_0]$  (purchè questo sia superiore a  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  moli/l) misurando il grado di polimerizzazione, o la distribuzione dei pesi molecolari, del polimero ottenuto ad esempio a fine polimerizzazione, in un processo condotto a concentrazione di monomero decrescente. L'altro metodo si potrebbe impostare sul fatto che, operando con concentrazioni sufficientemente elevate di catalizzatore, la quasi totalità delle catene polimeriche presenti a fine polimerizzazione è costituita da catene polimeriche ancora in accrescimento.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico -  
Centro Nazionale di Chimica delle macromolecole  
del C.N.R. - Sez. 1<sup>a</sup>, Milano.

G. NATTA, I. PASQUON, M. DENTE

## BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, I. PASQUON, M. DENTE, *Chimica e Industria*, 44, 10 (1962).
- (2) Vedi per esempio G. NATTA, I. PASQUON: « Advances in Catalysis » 11, 1 (1959). Academic Press, New York.
- (3) C. LONGIAVE, R. CASTELLI, G. F. CROCE, *Chimica e Industria* 43, 625 (1961).  
Dati non pubblicati ottenuti in questo Istituto.
- (4) G. NATTA, M. SIMONETTA, *Rend. Ist. Lomb. Sci. e Lettere* 78, 336 (1945).
- (5) G. NATTA, P. PINO, M. FARINA, *Suppl. Ricerca Sci.* 120 (1955).
- (6) L. GOLD, *J. Chem. Physics* 28, 91 (1958).
- (7) W. T. KYNER, J. R. RADOK, M. WALES, *J. Chem. Physics* 30, 383 (1959).
- (8) M. PEGORARO, *Rend. Ist. Lomb. Sci. e Lettere* 93, 695 (1959); 93, 707 (1959).
- (9) M. GORDON, RYONG-JOON ROE, *Polymer* 2 [1], 41 (1961).
- (10) C. H. BAMFORD, H. TOMPA, *Trans. Faraday Soc.* 50, 1097 (1954).

Ricevuto il 30 novembre 1961.

## Calcolo della distribuzione dei pesi molecolari nelle polimerizzazioni lente

### I - Gradi di polimerizzazione medi di polimeri ottenuti in processi caratterizzati da terminazione per trasferimento di catene con il monomero

Per valori sufficientemente piccoli del rapporto: monomero polimerizzato/macromolecole in accrescimento, il rapporto  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  può facilmente risultare alquanto inferiore a 2 anche per tempi di polimerizzazione molto lunghi in prove condotte a concentrazione decrescente di monomero.

Polimeri aventi una distribuzione ristretta e cioè per i quali il rapporto  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  è uguale ad esempio a 1,1-1,3, si possono facilmente ottenere in processi omogenei, nei quali la concentrazione del catalizzatore è dell'ordine  $1 \times 10^{-3}$  -  $1 \times 10^{-5}$  mol/l.

Operando in queste condizioni si può facilmente verificare un aumento del peso molecolare del polimero con la durata della polimerizzazione. Queste diverse condizioni si riscontrano in alcuni processi di polimerizzazione stereospecifica. Per valori sufficientemente bassi della concentrazione delle macromolecole in accrescimento ( $1 \times 10^{-7}$  -  $1 \times 10^{-8}$  mol/l) il rapporto  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  è praticamente uguale a 2 sin dall'inizio della polimerizzazione. Queste condizioni sono ad esempio verificate nei processi di polimerizzazione radicalici.

G. NATTA, I. PASQUON, M. DENTE

## Calcul de la distribution des poids moléculaires dans les polymérisation lentes

### I - Degrés moyens de polymérisation de polymères obtenus dans des processus caractérisés par une terminaison par transfert de chaîne avec le monomère

Pour des valeurs suffisamment petites du rapport: monomère polymérisé/macromolécules en croissance, le rapport  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  peut facilement être sensiblement inférieur à 2 même pour des temps de polymérisation très longs dans des essais effectués à concentration décroissante de monomère.

Des polymères ayant une distribution étroite, c'est-à-dire pour lesquels le rapport  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  est égal par exemple à 1,1-1,3, peuvent facilement être préparés par des processus qui agissent en phase homogène, pourvu que la concentration du catalyseur soit  $1 \times 10^{-3}$  -  $1 \times 10^{-5}$  mol/l.

Dans ces conditions on peut observer une augmentation du poids moléculaire du polymère pendant la polymérisation. Ces diverses conditions on été rencontrées dans certains processus anioniques coordonnés homogènes de polymérisations stéréospécifiques. Pour des valeurs suffisamment basses des concentrations des macromolécules en croissance ( $1 \times 10^{-7}$  -  $1 \times 10^{-8}$  mol/l) le rapport  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  est pratiquement égal à 2 dès le début de la polymérisation. Ces conditions sont vérifiées dans les processus de polymérisation radicalaires.

G. NATTA, I. PASQUON, M. DENTE

## Calculation of the Molecular Weight Distributions in Slow Polymerizations

### I - Average Degree of Polymerization of Polymers Obtained by Processes Characterized by Chain-Transfer with the Monomer

For sufficiently small values of the ratio: polymerized monomer per growing macromolecules, the  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  ratio may easily result much lower than 2, even for long polymerization times, in runs carried out with decreasing monomer concentration.

Polymers with a limited distribution, that is, those polymers in which the  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  ratio is for instance equal to 1.1-1.3, could be easily obtained by homogeneous processes, in which the concentration of the catalyst is of the order  $1 \times 10^{-3}$  to  $1 \times 10^{-5}$  mole/l.

By operating under these conditions an increase of the molecular weight of the polymer with respect to the polymerization time, can be observed. These different conditions could be observed in some anionic coordinated stereospecific homogeneous polymerization process. For sufficiently low concentration values of the growing macromolecules ( $1 \times 10^{-7}$  to  $1 \times 10^{-8}$  mole/l), the  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  ratio remains actually equal to 2 from the very beginning of the polymerization. These conditions, for instance, occur in the radical polymerization processes.

G. NATTA, I. PASQUON, M. DENTE

## Berechnung der Molekulargewichtsverteilung bei langsam ablaufenden Polymerisationen

### I - Mittlere Polymerisationsgrade von Polymeren, die bei Prozessen erhalten wurden, die durch Abbruch mittels Kettenübertragung mit dem Monomeren gekennzeichnet sind

Für genügend kleine Werte des Verhältnisses: polymerisiertes Monomeres/wachsende Makromolekeln kann das  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$ -Verhältnis leicht erheblich geringer als 2 sein, und dies auch bei unendlich langen Polymerisationszeiten bei Proben die mit abnehmender Monomerenkonzentration durchgeführt werden.

Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung, d.h. solche mit einem  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$ -Verhältnis z.B. gleich 1,1-1,3 kann man bei homogenen Prozessen, bei denen die Katalysatorkonzentration in der Grossenordnung von  $1 \times 10^{-3}$  -  $1 \times 10^{-5}$  Mol/l liegt, leicht erhalten.

Wenn man unter diesen Bedingungen arbeitet, tritt leicht eine Zunahme des Molekulargewichtes des Polymeren mit der Reaktionsdauer ein. Diese verschiedenartigen Bedingungen findet man bei einigen stereospezifischen Polymerisationsprozessen. Bei genügend niedrigen Werten der Konzentration der wachsenden Makromolekeln ( $1 \times 10^{-7}$  -  $1 \times 10^{-8}$  Mol/l) ist das  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$ -Verhältnis vom Anfang der Polymerisation an praktisch gleich 2. Diese Bedingungen sind z.B. bei radikalischen Polymerisationsprozessen verwirklicht.

G. NATTA, I. PASQUON, M. DENTE