

626

Calcolo della distribuzione dei pesi molecolari nelle polimerizzazioni lente

Nota II - Curve di distribuzione 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. 10

Calcolo della distribuzione dei pesi molecolari nelle polimerizzazioni lente

Nota II - Curve di distribuzione di polimeri ottenuti in processi caratterizzati da terminazione per trasferimento di catena con il monomero

Sono state calcolate le curve di distribuzione delle catene polimeriche in accrescimento in un dato istante e delle catene polimeriche terminate, per alcuni valori della durata della polimerizzazione.

Le curve di distribuzione in numero delle catene polimeriche in accrescimento in un dato istante presentano un picco molto netto e ristretto in corrispondenza dei gradi di polimerizzazione più elevati. Le curve relative alle macromolecole terminate presentano invece il consueto andamento decrescente all'aumentare del grado di polimerizzazione. Nel loro primo tratto entrambe le curve sono rappresentabili con la consueta equazione corrispondente alla distribuzione «più probabile». Per valori sufficientemente piccoli del rapporto monomero polimerizzato/macromolecole in accrescimento, la quantità di macromolecole terminate può risultare molto piccola rispetto alla quantità di macromolecole ancora in accrescimento e la curva di distribuzione in peso del polimero complessivo può risultare alquanto ristretta. All'aumentare del rapporto monomero polimerizzato/macromolecole in accrescimento, le curve di distribuzione tendono verso quelle dette «più probabili».

I calcoli sono stati effettuati per vie diverse.

Si dimostra che l'applicazione di equazioni alle derivate parziali — per la risoluzione del problema considerato — simili a quelle utilizzate da altri autori in altri casi, può dare luogo ad errori rilevanti.

1) Introduzione.

Nella nota precedente ⁽¹⁾ è stato preso in considerazione il calcolo dei gradi di polimerizzazione medi dei polimeri ottenuti in polimerizzazioni lente, con un particolare meccanismo cinetico, per alcuni valori dei parametri cinetici; nella presente nota viene riferito sul calcolo delle curve di distribuzione dei pesi molecolari dei polimeri ottenuti con il meccanismo sopra considerato.

Il calcolo della distribuzione dei pesi molecolari di polimeri ottenuti in processi di polimerizzazione dei quali è noto il meccanismo cinetico globale, può essere affrontato in diversi modi.

Nei casi più semplici l'applicazione di alcune leggi della statistica consente di calcolare le funzioni di distribuzione dei pesi molecolari, note la probabilità p che una catena polimerica in accrescimento addizioni una unità monomericale ⁽²⁾.

Questo modo di procedere trova però applicazione solo in casi particolari ⁽¹⁾.

Validità del tutto generale hanno invece i procedimenti basati sulla risoluzione delle equazioni differenziali alle derivate ordinarie relative a ciascun stadio elementare del processo complessivo di polimerizzazione. Per questa via, supposto che il sistema di equazioni sia integrabile, si ottengono soluzioni esatte che tengono conto delle leggi statistiche che governano la cinetica dei processi chimici.

Talvolta il sistema di equazioni differenziali alle derivate ordinarie viene ridotto, considerando il grado di polimerizzazione alla stregua di una variabile continua anziché discreta. Si ottengono così equazioni differenziali alle derivate parziali che danno generalmente luogo a soluzioni meno complesse di quelle deducibili dal sistema di equazioni alle derivate ordinarie. Soluzioni ottenute per questa via, che sono però solo approssimate, poiché non coincidono analiticamente con quelle ottenute con il metodo precedente, sono state in particolare utilizzate da BAMFORD e TOMPA per calcolare la distribuzione dei pesi molecolari di polimeri ottenuti in polimerizzazioni radicaliche, per diversi tipi di meccanismi cinetici ⁽³⁾.

Nella presente nota il calcolo della distribuzione dei pesi molecolari è stato affrontato seguendo i due metodi sopra citati. Il meccanismo cinetico considerato è quello illustrato nella nota precedente: il solo processo di terminazione delle catene polimeriche essendo un processo di trasferimento di catena con il monomero ⁽¹⁾.

Si è constatato che il metodo alle derivate parziali fornisce risultati soddisfacenti solo se applicato in modo corretto. Seguendo invece i criteri comunemente usati tale metodo può dar luogo, in taluni casi, a risultati alquanto errati, anche qualitativamente.

I calcoli da noi effettuati per alcuni valori dei parametri cinetici hanno consentito di dimostrare

che, nelle polimerizzazioni che abbiamo definite lente (1), le curve di distribuzione (in numero) delle catene polimeriche in accrescimento in un istante generico e delle catene terminate, considerate separatamente, sono nettamente diverse l'una dall'altra; quelle relative alle catene in accrescimento presentano un picco ristretto in corrispondenza dei gradi di polimerizzazione più elevati; quelle relative alle catene terminate decrescono invece in modo monotono all'aumentare del grado di polimerizzazione.

Si è inoltre constatato che le note funzioni di distribuzione, ottenibili con considerazioni di natura statistica e applicate a numerosi processi di polimerizzazione di natura radicalica, si ottengono come soluzioni approssimate dalle equazioni da noi dedotte attribuendo valori sufficientemente elevati al rapporto: monomero polimerizzato/concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento in un istante generico.

2) Funzioni di distribuzione.

a) SOLUZIONE ESATTA.

Le funzioni di distribuzione delle catene polimeriche in accrescimento e di quelle terminate, che si formano nei processi di polimerizzazione caratterizzati dal meccanismo qui considerato, si ottengono risolvendo il seguente sistema di equazioni differenziali, già riportato nella nota precedente (1) (*):

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

$$[2] \quad \frac{dM_0}{d\tau} = \rho C - M_0$$

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

$$[4] \quad \frac{dM_J}{d\tau} = (1 - \sigma)M_{(J-1)}$$

$$[5] \quad \frac{dM}{d\tau} = (1 - \rho)C - C_0$$

$$[6] \quad \frac{dP_j}{d\tau} = \sigma M_j; \quad 2 \leq j \leq J - 1$$

Le equazioni [1] e [5] si integrano direttamente e forniscono:

$$[7] \quad C = \frac{C_0}{\sigma + \rho} [\sigma + \rho e^{-(\sigma + \rho)\tau}]$$

$$[8] \quad M = M_0 - \frac{\rho(\sigma + 1)}{\sigma + \rho} C_0 + \frac{(1 - \rho)C_0}{(\sigma + \rho)^2} [1 - e^{-(\sigma + \rho)\tau}]$$

L'equazione [3] può essere integrata con metodi reiterativi dopo aver integrato la [2], oppure applicando le trasformate di LAPLACE.

In ogni caso, si ottiene la seguente funzione di distribuzione delle catene polimeriche in accrescimento in un istante generico:

$$[9] \quad M_j = \frac{\rho(1 - \sigma)^{(j-2)}}{(\rho + \sigma)} C_0 \left\{ \frac{\sigma f_j(\tau)}{(j-2)} + \frac{\rho e^{-(\sigma + \rho)\tau}}{(1 - \sigma - \rho)^{(j-1)}} f_{(j-2)}[(1 - \sigma - \rho)\tau] \right\}; \quad 2 \leq j \leq J - 1$$

ove con $f_j(\tau)$ si indica la funzione di PEARSON (fattoriale incompleto):

$$[10] \quad f_j(\tau) = \frac{\int_0^\tau e^{-x} x^j dx}{j!} = 1 - e^{-\tau} \sum_{n=0}^j \frac{\tau^n}{n!} = e^{-\tau} \sum_{n=j+1}^{\infty} \frac{\tau^n}{n!}$$

Si osserva che la [9] è valida anche per $j = 2$. Integrando la [6], tenuto conto della [9], si trova la seguente funzione di distribuzione delle catene polimeriche terminate:

$$[11] \quad P_j = \frac{\rho(1 - \sigma)^{(j-2)}}{\sigma + \rho} C_0 \left\{ \sigma^2(\tau - j + 1) f_{(j-2)}(\tau) + \frac{\sigma^2 \tau^{(j-1)} e^{-\tau}}{(j-2)!} + \frac{\sigma \rho}{\sigma + \rho} \frac{f_j(\tau)}{(j-2)} - \frac{\sigma \rho e^{-(\sigma + \rho)\tau}}{(\rho + \sigma)(1 - \sigma - \rho)^{(j-1)}} f_{(j-2)}[(1 - \sigma - \rho)\tau] \right\}; \quad 2 \leq j \leq J - 1.$$

La quantità di catene polimeriche totali (in accrescimento e terminate) aventi grado di polimerizzazione j , si ottiene sommando la [9] e la [11]:

$$[12] \quad X_j = M_j + P_j = \frac{\rho C_0 (1 - \sigma)^{(j-2)}}{\sigma + \rho} \left\{ \sigma^2(\tau - j + 1) f_{(j-2)}(\tau) + \frac{\sigma^2 \tau^{(j-1)} e^{-\tau}}{(j-2)!} + \frac{\sigma(2\rho + \sigma)}{\sigma + \rho} \frac{f_j(\tau)}{(j-2)} - \frac{\rho^2 e^{-(\sigma + \rho)\tau}}{(\sigma + \rho)(1 - \sigma - \rho)^{(j-1)}} f_{(j-2)}[(1 - \sigma - \rho)\tau] \right\}; \quad 2 \leq j \leq J - 1$$

Per brevità omettiamo di trascrivere l'espressione di M_J , il cui valore è peraltro trascurabile a tutti gli effetti.

L'utilità delle equazioni [9] [11] e [12] è notevolmente limitata dalla difficoltà di valutare le funzioni di PEARSON.

E' pertanto utile la ricerca di altre equazioni, anche approssimate, ma di più facile applicabilità delle precedenti.

b) SOLUZIONI APPROSSIMATE.

Si sostituisca alla variabile discreta j , la variabile continua z , scelta in modo che per i valori interi di z sussista la relazione:

$$[13] \quad z = j - 2$$

Poichè $j \geq 2$, sarà: $z \geq 0$

La variabile discontinua $M_j(\tau)$ diventa una funzione continua, che indicheremo con $N(z, \tau)$ delle variabili z, τ . Per valori interi di z dovrebbe essere verifica-

(*) Il significato dei simboli è indicato nella nomenclatura.

ta, con sufficiente approssimazione la seguente relazione:

$$[14] \quad N(z, \tau) \approx M_j(\tau)$$

Supponiamo che la funzione $M_j(\tau) = M(j, \tau)$, sia sviluppabile in serie di TAYLOR della variabile j , intorno al punto (j, τ) :

$$[15] \quad M_{j-1}(\tau) = M(j-1, \tau) \approx M(j, \tau) + \Delta j \left(\frac{\partial M_j}{\partial j} \right)_{\tau} + \frac{(\Delta j)^2}{2} \left(\frac{\partial^2 M_j}{\partial j^2} \right)_{\tau} + \dots$$

Essendo $\Delta j = -1$, e tenute presenti la [13] e la [14] risulta:

$$[16] \quad M_{j-1}(\tau) \approx M_j(\tau) - \left(\frac{\partial N}{\partial z} \right)_{\tau} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 N}{\partial z^2} \right)_{\tau}$$

ossia:

$$[17] \quad M_j - M_{j-1} \approx \frac{\partial N}{\partial z} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 N}{\partial z^2}$$

Sostituendo la [17] nella [3] si ottiene:

$$[18] \quad \frac{\partial N}{\partial \tau} + (1-\sigma) \frac{\partial N}{\partial z} + \sigma N - \frac{1-\sigma}{2} \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} = 0.$$

Limitando lo sviluppo in serie di TAYLOR alla derivata prima, come viene comunemente usato da altri autori (3,4), si sarebbe invece ottenuto:

$$[19] \quad \frac{\partial N}{\partial \tau} + (1-\sigma) \frac{\partial N}{\partial z} + \sigma N = 0$$

L'equazione [18] fornisce risultati soddisfacenti sia per il calcolo di M_j , che per il calcolo di P_j (vedi appendice 2). L'equazione [19] opportunamente integrata, consente invece di calcolare con buona approssimazione solo P_j (e non M_j - vedi appendice 1). Un'equazione formalmente uguale alla [19] era stata ottenuta da KYNER e coll. (4); riteniamo però che l'integrazione effettuata da questi autori non sia del tutto corretta (vedi appendice 1).

La soluzione da noi trovata per l'equazione [18] è la seguente (vedi appendice 2):

$$[20] \quad N(\tau, z) = \frac{\rho C_0}{\sigma + \rho} e^{-\sigma z} \left[\sigma \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(\tau-z)/\sqrt{2\tau}} e^{-u^2} du \right) + \rho e^{-(\sigma+\rho)(\tau-z)} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{[(1-\sigma-\rho)\tau-z]/\sqrt{2\tau}} e^{-u^2} du \right) \right]$$

La funzione di distribuzione delle catene polimeriche terminate, ottenuta integrando l'equazione [19] è fornita a sua volta dalla seguente equazione (vedi appendice 1) (*):

(*) Il calcolo di P_j poteva evidentemente essere effettuato sfruttando l'equazione [20], ma l'equazione risultante sarebbe alquanto più complessa della [21].

$$[21] \quad \left\{ \begin{array}{l} P(\tau, z) = 0; \text{ per } z \geq (1-\sigma) \\ \frac{P(\tau, z)}{C_0} = \frac{\sigma^2 \rho e^{-\frac{\sigma z}{1-\sigma}}}{\sigma + \rho} \left(\tau - \frac{z}{1-\sigma} \right) - \\ - \frac{\sigma \rho (1-\sigma) e^{-\frac{\sigma z}{1-\sigma}}}{1-\sigma-\rho} \left[1 - e^{-\left(\tau - \frac{z}{1-\sigma} \right)} \right] + \\ + \frac{\sigma \rho^2 e^{-\frac{\sigma z}{1-\sigma}}}{(\sigma + \rho)^2 (1-\sigma-\rho)} \left[1 - e^{-(\sigma+\rho)\left(\tau - \frac{z}{1-\sigma} \right)} \right]; \\ \text{ per } z < \tau (1-\sigma) \end{array} \right.$$

3) Curve di distribuzione.

Le curve di distribuzione delle catene polimeriche in accrescimento in un dato istante sono calcolate applicando l'equazione [9] opportunamente modificata e l'equazione [20], per i seguenti valori dei parametri: $\rho = 1 \times 10^{-2}$; $\sigma = 1 \times 10^{-4}$ (e $\sigma = 0$); $[M] = 1$ mole/l. Per $[C_0] = 1 \times 10^{-4}$ mole/l, il valore di τ corrispondente (τ è il valore massimo che τ può raggiungere in una prova effettuata in condizioni discontinue (1)) è circa uguale a 10.200.

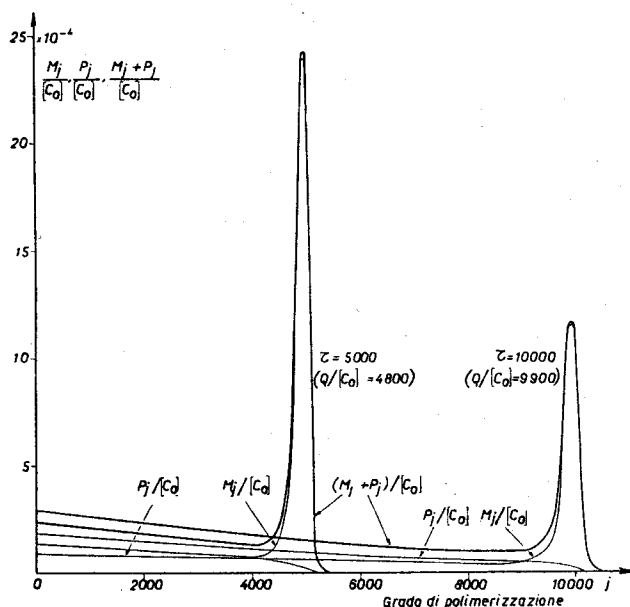


Fig. 1 - Concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento in un dato istante (M_j), terminate (P_j) e totali ($M_j + P_j$), riferite alla concentrazione totale $[C_0]$ di complessi catalitici, in funzione del grado di polimerizzazione j , per due valori di τ (σ di $Q/[C_0]$).

Si dimostra che per valori di j sufficientemente inferiori al valore di τ considerato (ad esempio $j < 9.000$ se $\tau = 10.000$), le funzioni $f(\tau)$ e $f[(1-\sigma-\rho)\tau]$ sono entrambe uguali ad uno. Inoltre

il termine $\frac{\rho e^{-(\sigma+\rho)\tau}}{(1-\sigma-\rho)^{j-1}}$ è trascurabile rispetto a σ .

Pertanto in tali condizioni l'equazione [9] diventa:

$$[22] \quad M_j = \frac{\sigma \rho (1-\sigma)^{j-2} C_0}{(\sigma + \rho)}$$

Poichè (4):

$$[23] \quad \sum_j M_j \approx \frac{\rho}{\sigma + \rho} C_0$$

TABELLA 1

Valori di alcuni fattori per $\tau = 5000$ e $\tau = 10000$.
 Calcolati per $\sigma = k_t/(k_t + k_p) = 1 \times 10^{-3}$, $\rho = k_d/(k_t + k_p) = 1 \times 10^{-2}$.
 $[C_0] = 1 \times 10^{-4}$ mol/l, $[M_0] = 1$ mol/l.

	$\tau = 5000$	$\tau = 10000$
$C = S_0 = \sum_2^j M_j$	$0,99 C_0 = 0,99 \times 10^{-4}$	$0,99 C_0 = 99 \times 10^{-4}$
$T_0 = \sum_2^{j-1} P_j$	$0,485 C_0 = 0,485 \times 10^{-4}$	$0,485 C_0 = 0,485 \times 10^{-4}$
$Q_0 = S_1 = \sum_2^j j M_j$	$\approx 3800 C_0 = 0,38$	$\approx 6300 C_0 = 0,63$
$Q_m = T_1 = \sum_2^{j-1} j P_j$	$\approx 1000 C_0 = 0,10$	$\approx 3600 C_0 = 0,36$
$Q = Q_m + Q_0 = M_0 - M$	$\approx 4800 C_0 = 0,48$	$\approx 9900 C_0 = 0,99$
$\left(\frac{x_w}{x_n}\right)_v = \frac{S_1}{S_0}$	1,15	1,32
$\left(\frac{x_w}{x_n}\right)_m = \frac{T_1}{T_0}$	1,44	1,53
$\left(\frac{x_w}{x_n}\right) = \frac{S_1 + T_1}{S_0 + T_0}$	1,27	1,46
t' (sec) (*)	3460	∞
t'' (sec) (*)	2500	5000

(*) Durata della polimerizzazione t' : per prove a concentrazione di monomero variabile e t'' : per prove a concentrazione di monomero costante, calcolate per $k_p = 2, 1 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ (1).

si ottiene:

$$[24] \quad \frac{M_j}{\sum_2^j M_j} \approx \sigma (1 - \sigma)^{(j-2)}$$

Tenuto presente il significato di $\sigma [= k_t/(k_t + k_p)]$, questa equazione è del tutto identica a quella corrispondente alla distribuzione cosiddetta più probabile dei polimeri ottenuti nelle polimerizzazioni radicaliche. Quindi per valori di j sufficientemente inferiori a τ la curva di distribuzione (in numero) delle catene polimeriche in accrescimento in un dato istante, presenta il consueto andamento decrescente all'aumentare del grado di polimerizzazione (vedi fig. 1). Risulta così dimostrata l'affermazione avanzata nella nota precedente relativa all'applicabilità dell'equazione [24].

Per valori di j vicini a τ , l'equazione [9] può essere modificata tenuto presente che la funzione di PEARSON assume il seguente valore asintotico (2)

$$[25] \quad f_j(\tau) = \frac{\int_0^\tau e^{-x} x^j dx}{j!} = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-u^2} du + 0 \left(\frac{1}{j^{1/2}} \right)$$

ove:

$$[26] \quad y = \frac{\tau - j}{(2j)^{1/2}}$$

Per valori di j sufficientemente elevati (dell'ordine delle migliaia) l'equazione [25] fornisce valori di $f_j(\tau)$ soddisfacenti.

Sostituendo la [25] nella [9] si ottiene:

$$[27] \quad \frac{M_j}{C_0} = \frac{\rho(1-\sigma)^{(j-2)}}{(\sigma+\rho)} \left\{ \sigma \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(\tau-j)/\sqrt{2j}} e^{-u^2} du \right) + \frac{\rho e^{-(\sigma+\rho)\tau}}{(1-\sigma-\rho)^{(j-1)}} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{[\tau(1-\sigma-\rho)-j]/\sqrt{2j}} e^{-u^2} du \right) \right\}$$

Tenuto presente che, dati i valori di σ e di ρ risulta:

$$(1-\sigma)^{(j-2)} \approx e^{-\sigma(j-2)} = e^{-\sigma j}$$

e, approssimativamente:

$$e^{-(\sigma+\rho)\tau}/(1-\sigma-\rho)^{(j-1)} \approx e^{-(\sigma+\rho)(\tau-j)}$$

si osserva che, per valori di j vicini al valore di τ l'equazione [27] (ottenuta dal sistema di equazione alle derivate ordinarie) e l'equazione [20] (ottenuta dall'equazione alle derivate parziali) danno valori numerici praticamente coincidenti.

Le curve che si ottengono per $\tau = 5000$ e per $\tau = 10.000$ sono riportate nella fig. 1.

La quantità di polimero prodotto ed i valori di altre grandezze che si hanno in corrispondenza di $\tau = 5.000$ e $\tau = 10.000$, per un gruppo di valori dei parametri che interessano la polimerizzazione, sono riportati nella tabella 1.

Nella fig. 2 le curve di distribuzione ottenute per $\sigma = 1 \times 10^{-4}$ sono paragonate, in corrispondenza delle zone del massimo, con quelle ottenute ponendo $\sigma = 0$ nell'equazione [9]; la condizione $\sigma = 0$ corrisponde ad un processo di polimerizzazione in cui non vi è terminazione delle catene polimeriche.

Si osserva che la curva di distribuzione delle

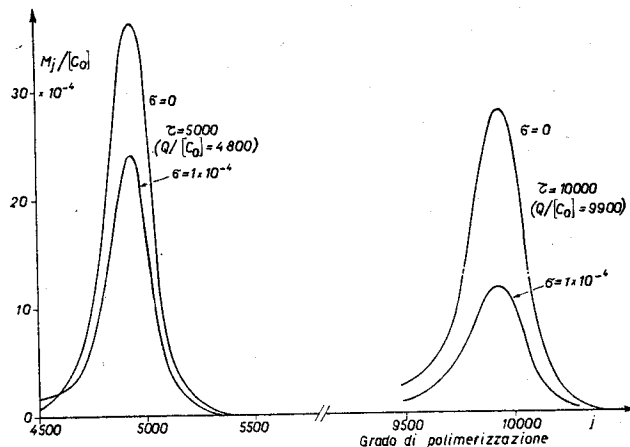


Fig. 2 - Confronto tra le zone corrispondenti ai massimi delle funzioni $M_j/[C_0]$ per due valori di τ o di $Q/[C_0]$ e due valori di σ (per i valori dei parametri vedi tab. 1).

catene in accrescimento presenta un picco molto ristretto in prossimità del valore di τ considerato. Le ascisse dei massimi delle curve calcolate per $\sigma = 0$ e per $\sigma = 1 \times 10^{-4}$ sono praticamente coincidenti. L'ordinata dei massimi (sia per $\sigma > 0$ che per $\sigma = 0$ diminuisce all'aumentare di τ).

E' opportuno tener presente che i diversi calcoli sono stati effettuati indipendentemente dal valore di $[C_0]$. Nei risultati finali non compare inoltre direttamente il tempo di polimerizzazione. Si ricorda che la variabile maggiormente significativa è il rapporto $Q/[C_0]$ che può assumere lo stesso valore per tempi diversi, a seconda delle condizioni (1).

Come è già stato osservato nella nota precedente, il valore di $[C_0]$ ha però notevole importanza, nel senso che per bassi valori di $[C_0]$ si hanno valori elevati di τ anche per piccole quantità di polimero prodotto. In altri termini per $[C_0]$ piccolo (ad es. $< 1 \times 10^{-7}$ moli/l) e k_p sufficientemente elevato (per es. > 100 l sec⁻¹ mole⁻¹), le curve di distribuzione rappresentate nella figura 1, si hanno solo per polimeri ottenuti in prove di polimerizzazione di durata estremamente breve.

Il calcolo di P_j è stato effettuato con la relazione [21], dedotta dall'equazione alle derivate parziali; questa relazione, più semplice dell'equazione esatta [11], dà risultati sufficientemente approssimati per tutti i valori di j (vedi appendice 2). E' interessante osservare che, in accordo con quanto precisato nella nota precedente, per valori di j inferiori di qualche centinaia al valore di τ (per i quali $f_j(\tau) \approx 1$) e per valori di τ sufficientemente elevati (ad esempio alcune migliaia) risulta (*):

$$[28] \quad \frac{P_j}{\sum_2^{j-1} P_j} \approx \sigma(1-\sigma)^{j-2}$$

Si ritrova cioè la distribuzione cosiddetta più probabile.

Le curve di distribuzione relative alle catene polimeriche terminate sono riportate nella figura 1; si osserva che queste curve, a differenza delle curve corrispondenti alle catene polimeriche in accrescimento in un dato istante, non presentano massimo.

Nella figura 1 sono anche rappresentate le curve $(M_j + P_j)/C_0$. Le curve di distribuzione in peso relative ai casi sopra trattati sono riportate nella figura 3.

Nella figura 4 vengono infine indicate le percentuali in numero ed in peso di catene polimeriche in accrescimento in un dato istante e rispettivamente terminate, calcolate per un gruppo di valori dei parametri cinetici.

Dall'andamento delle curve di distribuzione relative alle catene polimeriche in accrescimento, si comprende come il polimero globale ottenuto in polimerizzazioni effettuate in condizioni tali che la quantità di catene polimeriche in accrescimento in un dato istante prevalga rispetto alla quantità di catene polimeriche terminate, abbia una distribuzione dei pesi molecolari alquanto ristretta.

(*) Per il calcolo di $\sum_2^{j-1} P_j$ vedi (1).

Osserveremo infine che per τ molto grande — alcune decine di migliaia — le equazioni [9] e [11] danno luogo alla distribuzione detta più probabile:

$$[29] \quad \frac{M_j}{\sum_2^{\infty} M_j} = \frac{P_j}{\sum_2^{\infty} P_j} = \sigma(1-\sigma)^{(j-2)}$$

Inoltre per τ molto grande, la quantità di catene polimeriche in accrescimento in un dato istante svanisce rispetto alla quantità di catene polimeriche terminate. Si ritrova cioè una situazione del tutto analoga a quella che si riscontra in numerosi processi radicalici di polimerizzazione.

E' opportuno ricordare (1) che τ dipende essenzialmente dal rapporto $Q/[C_0]$; τ può quindi raggiungere valori molto elevati anche in processi discontinui purchè $[C_0]$ sia molto piccolo (ad esem-

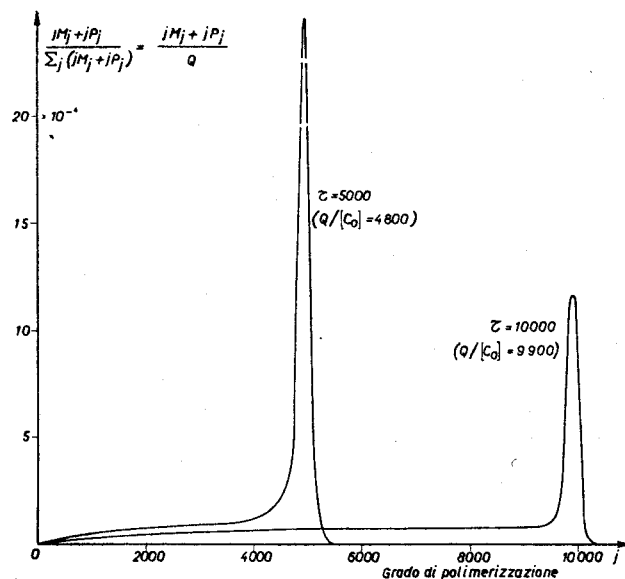


Fig. 3 - Curve di distribuzione in peso del polimero totale, per due valori di τ (o di $Q/[C_0]$) (per i valori degli altri parametri vedi tab. 1).

pio dell'ordine di 1×10^{-8} moli/l). Ciò spiega il fatto che nelle polimerizzazioni radicaliche (per le quali $[C]$ è dell'ordine di 1×10^{-8} moli/l) la distribuzione delle catene polimeriche è spesso rappresentata dall'equazione [29]. Queste osservazioni mettono ulteriormente in evidenza, come era stato osservato nella nota precedente (1), l'importanza del valore della concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento sul tipo di distribuzione delle catene polimeriche.

Appendice 1.

L'equazione lineare ed omogenea di prim'ordine:

$$[1,1] \quad \frac{\partial N}{\partial \tau} + (1-\sigma) \frac{\partial N}{\partial z} + \sigma N = 0, \text{ ove } z > 0,$$

può essere integrata ad esempio effettuando una opportuna trasformazione di variabile.

Si ponga:

$$[2,1] \quad N = \eta e^{-\sigma z/(1-\sigma)}$$

Sostituendo nella [1] si ottiene:

$$[3,1] \quad \frac{\partial \eta}{\partial \tau} + (1-\sigma) \frac{\partial \eta}{\partial z} = 0$$

Quest'equazione è soddisfatta da una generica funzione $F(y)$ dell'argomento $y = \tau - z/(1-\sigma)$.

Per $\tau = 0$ deve essere $F(y) = N(z) \equiv 0$; ma per $\tau = 0$, $y = -z/(1-\sigma) \leq 0$ ossia per $y \leq 0$ la funzione $F(y)$ deve essere identicamente nulla; poichè $y = \tau - z/(1-\sigma)$ si conclude che per $\tau \leq z/(1-\sigma)$, $F(y) = N(\tau, z)$ deve essere identicamente nulla. Per $z = 0$, vale inoltre la seguente condizione:

$$[4,1] \quad N = \eta = F(\tau) = M_2(\tau),$$

per qualsiasi valore di τ .

In generale si dovrà quindi avere (per $y > 0$)

$$[5,1] \quad F(y) = M_2(y) = M_2[\tau - z/(1-\sigma)]$$

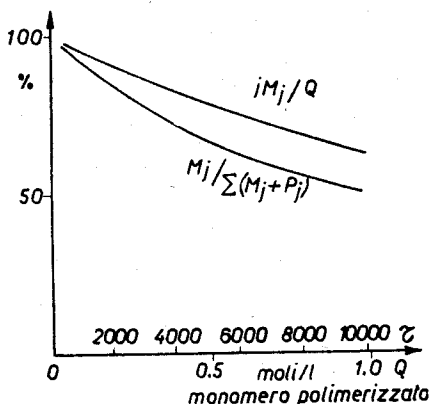


Fig. 4 - Percentuale in numero e in peso delle catene polimeriche in accrescimento in un dato istante, rispetto al polimero totale, in funzione della quantità di polimero prodotto e della variabile τ (per i valori dei parametri vedi tab. 1).

La soluzione completa dell'equazione [1,1] è quindi:

$$[6,1] \quad \left\{ \begin{array}{l} N(\tau, z) \equiv 0; \text{ per } z \geq \tau(1-\sigma) \\ N(\tau, z) = M_2[\tau - z/(1-\sigma)] e^{-\sigma z/(1-\sigma)}; \\ \text{ per } z < \tau(1-\sigma) \end{array} \right.$$

Tenuta presente l'espressione di $M_2(\tau)$, l'espressione per esteso di N è pertanto:

$$[7,1] \quad \left\{ \begin{array}{l} N(\tau, z) = \frac{\rho C_0 e^{-\frac{\sigma z}{1-\sigma}}}{\sigma + \rho} \left\{ \sigma \left[1 - e^{-\left(\tau - \frac{z}{1-\sigma}\right)} \right] + \right. \\ \left. + \frac{\rho}{1-\sigma-\rho} \left[e^{-(\sigma+\rho)\left(\tau - \frac{z}{1-\sigma}\right)} - e^{-\left(\tau - \frac{z}{1-\sigma}\right)} \right] \right\}; \\ \text{ per } z < \tau(1-\sigma) \end{array} \right.$$

La $N(\tau, z)$ intesa come superficie, è stata determinata assumendo che nel piano $z = 0$ essa abbia

come intersezione la curva $M_2(\tau)$; si poteva evidentemente scegliere qualsiasi altra intersezione $M_k(\tau)$ in un piano $z = k - 2$.

La funzione di distribuzione $P(z, \tau)$ relativa alle catene polimeriche terminate, si ottiene integrando l'equazione:

$$[8,1] \quad \frac{\partial P}{\partial \tau} = \sigma N$$

Si trova:

$$[9,1] \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{P(z, \tau)}{C_0} = \frac{\sigma^2 \rho}{\sigma + \rho} e^{-\sigma z/(1-\sigma)} \left(\tau - \frac{z}{1-\sigma} \right) - \\ - \frac{\sigma \rho (1-\sigma)}{(1-\sigma-\rho)} e^{-\frac{\sigma z}{1-\sigma}} \left[1 - e^{-\left(\tau - \frac{z}{1-\sigma}\right)} \right] + \\ + \frac{\sigma \rho^2 e^{-\sigma z/(1-\sigma)}}{(\sigma + \rho)^2 (1-\sigma-\rho)} \left[1 - e^{-(\sigma+\rho)\left(\tau - \frac{z}{1-\sigma}\right)} \right] \\ \text{ per } z < (1-\sigma) \\ P(z, \tau) \equiv 0; \text{ per } z \geq (1-\sigma) \end{array} \right.$$

Nella loro impostazione KYNER e coll. (4) trovano $P(\tau, z)$, $N(\tau, z) \equiv 0$, per $z > \tau(1-\sigma)\sigma$. Questo risultato è evidentemente in netto contrasto con la realtà fisica del fenomeno. In effetti, si consideri ad esempio il caso trattato nella nota precedente, per il quale era $\sigma = 1 \times 10^{-4}$ e $[M_0]/[C_0] = 1 \times 10^4$. Per una polimerizzazione condotta a concentrazione di monomero variabile risultava, per $t \rightarrow \infty$, $\bar{\tau} \rightarrow \sim 10^4$. Applicando questi valori, alle equazioni di KYNER si trova $N(z, \tau) \equiv 0$ per tutte le catene polimeriche in accrescimento in un dato istante aventi grado di polimerizzazione j superiore a 3.

Osserveremo tuttavia che neppure la condizione da noi riportata:

$$[10,1] \quad N(\tau, z), P(\tau, z) \equiv 0, \text{ per } z \geq \tau(1-\sigma)$$

che deriva direttamente dalla condizione $N(\tau, z) \equiv 0$, per $\tau = 0$ è da ritenersi del tutto soddisfacente. In effetti la limitazione rappresentata dalla [10,1] equivale ad ammettere che una data specie molecolare di lunghezza j può apparire soltanto dopo un tempo t^* corrispondente ad un valore di τ^* dato dalla seguente relazione:

$$[11,1] \quad \tau^* = \frac{z}{1-\sigma} = \int_0^{t^*} (k_p + k_t) M dt$$

Invero ciò corrisponderebbe a realtà in particolare se la costante di velocità di addizione delle catene polimeriche in accrescimento di ciascuna molecola di monomero fosse uguale a k_p ; in realtà tale valore è la media dei singoli valori effettivi i quali, come è noto, sono distribuiti secondo una gaussiana attorno al valore medio.

Pertanto in un qualsiasi sistema reale sarà $N(\tau, z)$, $P(\tau, z) > 0$ anche per $z \geq \tau(1-\sigma)$. A conferma di quanto esposto sopra abbiamo constatato che per valori di j prossimi a τ i risultati forniti dalle equazioni [9] e [7,1] differiscono notevolmente tra di loro. Tale discrepanza è dovuta al fatto che in base all'equazione [19] o [7,1] per $z \geq \tau(1-\sigma)$ deve essere $N(\tau, z) \equiv 0$. Dai dati riportati nella figura 1, calco-

lati con l'equazione [9], si osserva invece che l'area delimitata dalla curva M_j , la retta $z = j - 2 = \tau(1 - \sigma)$ e l'asse delle j non è affatto trascurabile. Poichè d'altra parte deve essere verificata la relazione:

$$[12,1] \quad \int_0^{\tau(1-\sigma)} N dz = \sum_j M_j,$$

risulta che il massimo della funzione $N(\tau, z)$ calcolata con la [7,1] deve essere alquanto superiore al massimo della funzione M_j .

Riteniamo che la non idoneità dell'equazione [19] o [7,1] a fornire i valori di M_j , sia dovuta al fatto che questa funzione presenta un massimo. In effetti in corrispondenza di tale massimo $\left(\frac{\partial M}{\partial j}\right)_\tau = 0$, e nello sviluppo in serie rappresentato dalla [15] la derivata seconda di M_j rispetto a j , non è più trascurabile rispetto alla derivata prima.

Si deve d'altra parte osservare che un eventuale errore nella valutazione di M_j per valori di j vicini a τ , dà luogo ad errori molto più piccoli nella valutazione di P_j . In effetti per un dato valore di τ la funzione P_j decresce all'aumentare di j e tende rapidamente a zero per valori di j di poco superiori a τ (vedi fig. 1).

Appendice 2.

L'equazione:

$$[1,2] \quad \frac{\partial N}{\partial \tau} + (1 - \sigma) \frac{\partial N}{\partial z} + \sigma N - \frac{1 - \sigma}{2} \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} = 0,$$

è stata integrata, utilizzando le trasformate di LAPLACE, fermi restando i seguenti vincoli introdotti nell'appendice 1:

$$[2,2] \quad \begin{cases} N(\tau = 0, z) = 0 \\ N(\tau, z = 0) = X(\tau) \equiv M_2(\tau) \\ N(\tau, z = \infty) \equiv 0 \end{cases}$$

Si ponga:

$$[3,2] \quad \bar{N}(s, z) = \int_0^\infty e^{-s\tau} N(\tau, z) d\tau$$

$$[4,2] \quad \bar{N}(s, 0) = \int_0^\infty e^{-s\tau} M_2(\tau) d\tau = \bar{X}(s)$$

Applicando le trasformate di LAPLACE alla [1,2] si ottiene:

$$[5,2] \quad \frac{d^2 \bar{N}}{dz^2} - 2 \frac{d\bar{N}}{dz} - \frac{2}{1 - \sigma} (s + \sigma) \bar{N} = 0$$

L'integrazione di questa equazione fornisce:

$$[6,2] \quad \bar{N} = C(s) e^{\left\{ 1 - \left[1 + \frac{2(s+\sigma)}{1-\sigma} \right]^{1/2} \right\} z}.$$

Poichè per $z = 0$, $\bar{N} = C(s) = \bar{X}(s)$, risulta:

$$[7,2] \quad \bar{N} = \bar{X}(s) e^{-z \sqrt{\left(\frac{2}{1-\sigma}\right) \left(s + \frac{1+\sigma}{2}\right)}}$$

Tenuto conto dell'espressione di $M_2(\tau)$, si calcola, con l'ausilio della [4,2]:

$$[8,2] \quad \bar{X}(s) = \frac{\rho C_0}{\sigma + \rho} \left[\frac{\sigma}{s(1+s)} + \frac{\rho}{(\sigma + s + \rho)(1+s)} \right]$$

Poichè interessano soluzioni per valori elevati di τ , è sufficiente considerare le trasformate per valori di s tendenti a zero. In tali condizioni si ha

$$[9,2] \quad \bar{X}(s) \approx \frac{\rho C_0}{\sigma + \rho} \left(\frac{\sigma}{s} + \frac{\rho}{s + \sigma + \rho} \right);$$

e, sostituendo nella [7,2]:

$$[10,2] \quad \bar{N} = \frac{\rho C_0}{\sigma + \rho} \left(\frac{\sigma}{s} + \frac{\rho}{s + \sigma + \rho} \right) e^{-z \left(\frac{2}{1-\sigma}\right)^{1/2} \left(s + \frac{1+\sigma}{2}\right)^{1/2}}$$

Per calcolare la funzione inversa della trasformata di LAPLACE, rappresentata dalla [10,2], si tenga presente la seguente relazione (9):

$$[11,2] \quad \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{e^{-a\sqrt{s}}}{s-w} \right) = \frac{1}{2} e^{w\tau} \left[e^{-a\sqrt{w}} \operatorname{erfc} \left(\frac{a}{2\sqrt{\tau}} - \sqrt{w\tau} \right) + e^{a\sqrt{w}} \operatorname{erfc} \left(\frac{a}{2\sqrt{\tau}} + \sqrt{w\tau} \right) \right];$$

ove:

$$[12,2] \quad \operatorname{erfc}(Y) = 1 - \operatorname{erf}(Y) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Y e^{-u^2} du;$$

inoltre se:

$$[13,2] \quad \mathcal{L}^{-1}(F(s)) = F(t)$$

risulta:

$$[14,2] \quad \mathcal{L}^{-1}(F(s+b)) = e^{-bt} F(t)$$

Si ottiene, con alcuni passaggi, e tenuto presente che per $\sigma \ll 1$ risulta:

$$[15,2] \quad \left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma}\right)^{1/2} \approx 1 + \sigma, \quad e^{-\sigma^2} \approx 1 - \sigma^2 \approx 1;$$

$$[16,2] \quad \mathcal{L}^{-1} \left(e^{-\frac{z}{s} \left(\frac{2}{1-\sigma}\right)^{1/2} \left(s + \frac{1+\sigma}{2}\right)^{1/2}} \right) \approx \frac{1}{2} \left[e^{-z(1+\sigma)} \operatorname{erfc} \left(\frac{z-\tau}{\sqrt{2\tau}} \right) + e^{z(1+\sigma)} \operatorname{erfc} \left(\frac{z+\tau}{\sqrt{2\tau}} \right) \right].$$

Allo stesso modo, tenuto presente che per $\sigma \ll 1$ risulta:

$$[17,2] \quad \left[\frac{1 + \sigma - 2(\sigma + \rho)}{1 - \sigma} \right]^{1/2} \approx 1 - \sigma - \rho;$$

Si ottiene con alcuni passaggi:

$$[18,2] \quad \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{e^{-\left(\frac{2}{1-\sigma}\right)^{1/2} z \left(s + \frac{1+\sigma}{2}\right)^{1/2}}}{s + \sigma + \rho} \right) \approx \frac{1}{2} e^{-(\sigma+\rho)\tau} \left\{ e^{-z(1-\sigma-\rho)} \operatorname{erfc} \left[\frac{z - (1-\sigma-\rho)\tau}{\sqrt{2\tau}} \right] + e^{z(1-\sigma-\rho)} \operatorname{erfc} \left[\frac{z + (1-\sigma-\rho)\tau}{\sqrt{2\tau}} \right] \right\}.$$

E' possibile dimostrare che i prodotti:

$$e^{z(1+\sigma)} \operatorname{erfc} \left[\frac{z+\tau}{\sqrt{2\tau}} \right]; e^{z(1-\sigma-\rho)} \operatorname{erfc} \left[\frac{z+(1-\sigma-\rho)\tau}{\sqrt{2\tau}} \right]$$

tendono a zero per valori di z e di τ superiori a circa 1000 e sono sempre molto più piccoli del primo addendo che compare nelle parentesi graffe nelle [16,2] e [18,2].

Questi prodotti possono quindi essere trascurati. La soluzione cercata è pertanto:

$$[19,2] \quad N(\tau, z) = \frac{\rho C_0 e^z}{\sigma + \rho} \left\{ \frac{\sigma}{2} e^{-z(1+\sigma)} \operatorname{erfc} \left(\frac{\tau-z}{\sqrt{2\tau}} \right) + \frac{\rho}{2} e^{-(\sigma+\rho)\tau} \left[e^{-z(1-\sigma-\rho)} \operatorname{erfc} \left(\frac{z-(1-\sigma-\rho)\tau}{\sqrt{2\tau}} \right) \right] \right\}$$

Questa equazione può infine essere trasformata nella seguente:

$$[20,2] \quad N(\tau, z) = \frac{\rho C_0}{\sigma + \rho} e^{-\sigma z} \left[\sigma \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(\tau-z)/\sqrt{2\tau}} e^{-u^2} du \right) + \rho e^{-(\sigma+\rho)(\tau-z)} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{[(1-\sigma-\rho)\tau-z]/\sqrt{2\tau}} e^{-u^2} du \right) \right]$$

Nomenclatura.

- C_0 = complessi catalitici (o loro concentrazione)
- $C_0 - C$ = $\sum_j M_j$ = concentrazione delle catene polimeriche in accrescimento in un dato istante
- $C(s)$ = funzione di s
- $\operatorname{erfc}(Y)$ = $1 - \operatorname{erf}(Y) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Y e^{-u^2} du$
- $f_j(\tau)$ = $1 - e^{-\tau} \sum_{n=0}^j \frac{\tau^n}{n!}$ = funzione di PEARSON
- j = grado di polimerizzazione
- J = grado di polimerizzazione della catena polimerica più lunga presente nel sistema
- k_a = costante di velocità di addizione del monomero su C_0 nel primo stadio della reazione di addizione
- k_p = costante di velocità di addizione del monomero su una generica catena polimerica in accrescimento
- k_t = costante di velocità di terminazione delle catene polimeriche
- \mathcal{L} = operatore di LAPLACE
- M = monomero (o sua concentrazione)
- M_0 = concentrazione iniziale del monomero
- M_j = catene polimeriche in accrescimento in un dato istante aventi grado di polimerizzazione uguale a j (o loro concentrazione)

$M_j, M_j(\tau), (M_j)$ = macromolecole in accrescimento in un dato istante il cui grado di polimerizzazione è j (o J) (o loro concentrazione)

$N(z, \tau)$ = funzione di distribuzione approssimata delle catene polimeriche in accrescimento in un dato istante di grado $j = z + 2$

$0 \left(\frac{1}{j^{1/2}} \right)$ = funzione il cui ordine di grandezza è uguale a $1/j^{1/2}$

P_j = catene polimeriche terminate il cui grado di polimerizzazione è j (o loro concentrazione)

$P(z, \tau)$ = funzione di distribuzione approssimata delle catene polimeriche terminate, di grado $j = z + 2$

$Q = M_0 - M$ = quantità di polimero prodotto (moli di monomero polimerizzato/l)

$Q_v = S_1, Q_m = T_1$ = rispettivamente quantità di polimero contenuta nelle catene polimeriche in accrescimento in un dato istante e nelle catene polimeriche terminate

t = tempo

\bar{x}_n, \bar{x}_w = gradi di polimerizzazione medi in numero e in peso

y = $\tau - z/(1-\sigma)$

z = $j - 2$

b, u, s, t, y, w = variabili o funzioni generiche

σ = $k_t/(k_t + k_p)$

ρ = $k_a/(k_t + k_p)$

τ = $(k_t + k_p) \int_0^t M dt$ = variabile tempo modificata

$\bar{\tau}$ = valore massimo che può raggiungere τ in una prova condotta a concentrazione di monomero decrescente

\bar{N}, \bar{X} = trasformate di LAPLACE delle funzioni N e X

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

G. NATTA, I. PASQUON, M. DENTE

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, I. PASQUON, M. DENTE, *Chimica e Industria* 44, 1 (1962).
- (2) Vedi per es. C. H. BAMFORD, W. G. BARK, A. D. JENKINS, P. F. ONYON: «The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms». Butterworth, Londra, 1958.
- (3) C. H. BAMFORD, H. TOMPA, LAVORO presentato al 13^o Congresso IUPAC (1953).
- (4) W. T. KYNER, J. P. M. RADOK, M. WALE, *J. Chem. Physics* 30, 363 (1959).
- (5) A. ERDELYI, W. MAGNUS, F. OBERHETTINGER, F. G. TRICOMI: «Higher Transcendental Functions». Vol. II, McGraw-Hill, New York, 1953.
- (6) U. S. CARLSLAW, J. C. JAEGER: «Operational Methods in Applied Mathematics». Ed. II, Oxford University Press, 1953.

Ricevuto il 30 novembre 1961.

Calcolo della distribuzione dei pesi molecolari nelle polimerizzazioni lente

II - Curve di distribuzione di polimeri ottenuti in processi caratterizzati da terminazione per trasferimento di catena con il monomero

Le curve di distribuzione in numero della catene polimeriche in accrescimento in un dato istante presentano un picco molto netto e ristretto in corrispondenza dei gradi di polimerizzazione più elevati. Le curve relative alle macromolecole terminate presentano invece il consueto andamento decrescente all'aumentare del grado di polimerizzazione. Nel loro primo tratto entrambe le curve sono rappresentabili con la consueta equazione corrispondente alla distribuzione « più probabile ».

Per valori sufficientemente piccoli del rapporto monomero polimerizzato/macromolecole in accrescimento, la quantità di macromolecole terminate può risultare molto piccola rispetto alla quantità di macromolecole ancora in accrescimento e la curva di distribuzione in peso del polimero complessivo può risultare alquanto ristretta. All'aumentare del rapporto monomero polimerizzato/macromolecole in accrescimento, le curve di distribuzione tendono verso quelle dette « più probabili ».

G. NATTA, I. PASQUON, M. DENTE

Calcul de la distribution des poids moléculaires dans les polymérisation lentes

II - Courbes de distribution de polymères obtenus dans des processus caractérisés par une terminaison par transfert de chaîne avec le monomère

Les courbes de distribution en nombre des macromolécules en croissance dans un instant donné, présentent un pic très net et étroit en correspondance des degrés de polymérisation les plus élevés. Les courbes relatives aux macromolécules terminées montrent au contraire une allure décroissante en fonction du degré de polymérisation. Vers leur première partie, les deux courbes peuvent être représentées par l'équation correspondant à la distribution « plus probable ».

Pour des valeurs suffisamment petites du rapport: monomère polymérisé/macromolécules en croissance, la quantité de macromolécules terminées est petite par rapport à la quantité de macromolécules encore en croissance et la courbe de distribution en poids du polymère total devient très étroite. Lorsque le rapport: monomère polymérisé/macromolécules en croissance augmente, les courbes de distribution tendent vers celles dites « plus probables ».

G. NATTA, I. PASQUON, M. DENTE

Calculation of the Molecular Weight Distributions in Slow Polymerizations

II - Distribution Curves of Polymers Obtained in Processes Characterized by Chain-Transfer with the Monomer

The distribution curves of the growing polymeric chains at a given moment, exhibit a very sharp and narrow maximum, in correspondence with the highest degree of polymerization. On the contrary, the curves relative to the dead macromolecules exhibit the usual decreasing behaviour with respect to the increase of the degree of polymerization. The first section of both curves could be represented by the usual equation corresponding to the most probable distribution.

For sufficiently small values of the ratio polymerized monomer per growing macromolecules, the amount of the dead macromolecules might result very small with respect to the amount of growing macromolecules; therefore the distribution curve, relative to the weight of the overall polymer, might result very narrow. When the ratio polymerized monomer per growing macromolecules increases, the distribution curves tend toward the so called « most probable ».

G. NATTA, I. PASQUON, M. DENTE

Berechnung der Molekulargewichtsverteilung bei langsam ablaufenden Polymerisationen

II - Verteilungskurven von Polymeren, die bei Prozessen erhalten wurden, die durch Abbruch mittels Kettenübertragung mit dem Monomeren gekennzeichnet sind

Die als Zahl der in einem gegebenen Augenblick wachsenden Polymeren-ketten ausgedruckten Verteilungskurven zeigen ein scharfes Maximum im Gebiet der höheren Polymerisationsgrade. Die Verteilungskurven der zu Ende polymerisierten zeigen dagegen den üblichen abklingenden Verlauf bei zunehmenden Polymerisationsgrad. In ihrem ersten Abschnitt können beide Kurven durch die übliche, der wahrscheinlichsten Verteilung entsprechenden Gleichung wiedergegeben werden.

Für genügend kleine Werte des Verhältnisses: polymerisiertes Monomeres/wachsende Makromolekeln kann die Menge an zu Ende polymerisierten Makromolekeln sehr klein sein im Vergleich zu der Menge an im Wachsen befindlichen Makromolekeln, und die Gewichts-Verteilungskurve des Gesamtpolymeren kann ziemlich eng sein. Bei Zunahme des Verhältnisses: polymerisiertes Monomeres/wachsende Makromolekeln werden die Verteilungskurven immer ähnlicher den « wahrscheinlichsten ».

G. NATTA, I. PASQUON, M. DENTE