

# Processi di polimerizzazione

## 6.4.1 Reazioni di polimerizzazione

I polimeri sono macromolecole di origine naturale o sintetica che presentano diverse caratteristiche chimico-fisiche tali da consentirne l'applicazione in svariati settori delle attività umane. La produzione mondiale di polimeri è dell'ordine del miliardo di tonnellate l'anno e coinvolge ormai tutti i settori industriali: dai trasporti ai prodotti alimentari, dall'edilizia ai materiali per l'elettronica, dal tessile al farmaceutico.

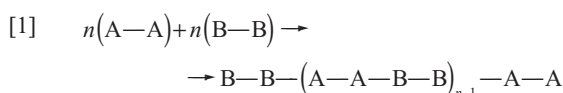
I polimeri sono ottenuti a partire da molecole relativamente semplici, dette monomeri, che si assemblano tra loro con diversi meccanismi e geometrie, costituendo macromolecole che possono inglobare da alcune decine (in questo caso si parla di oligomeri) fino a diverse migliaia di unità monomeriche. In generale questo processo di assemblaggio si svolge attraverso due possibili meccanismi chimici: quello di crescita a stadi e quello di crescita a catena.

Alla luce delle reazioni chimiche che caratterizzano il processo di polimerizzazione è possibile procedere a una semplice classificazione dei polimeri sintetici. I più diffusi sono i polimeri termoplastici, costituiti da macromolecole lineari o ramificate, che presentano una temperatura di fusione al di sopra della quale liquefanno in modo reversibile. In presenza di elevati gradi di reticolazione, e dunque di pesi molecolari molto più elevati, si ottengono i termoset che all'aumentare della temperatura si decompongono senza fondere. Infine gli elastomeri sono ancora macromolecole lineari o ramificate ma contengono al loro interno dei doppi legami che vengono fatti reagire in un secondo tempo con l'aggiunta di un opportuno agente reticolante ad alta temperatura, per ottenere un materiale reticolato con caratteristiche tipiche delle gomme.

### Meccanismo di crescita a stadi

Questo meccanismo di polimerizzazione è caratterizzato dal fatto che tutte le molecole presenti nell'ambiente di reazione (monomeri, oligomeri e polimeri) conservano la medesima probabilità di reagire durante l'intero processo. Questo è il caso dei poliesteri, che vengono sintetizzati attraverso la reazione di esterificazione a partire da monomeri che presentano due gruppi acidi (A) o due alcolici (B). Per esempio partendo da acido tereftalico e dietanolo si ottiene il polietilentereftalato. In generale indicando con  $A-A$  e  $B-B$  i due monomeri,

dove A e B rappresentano i gruppi acidi e alcolici, si ottiene la seguente stechiometria di reazione:

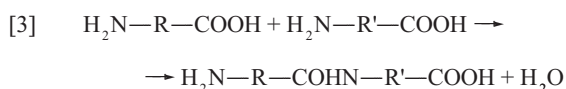


In modo analogo si possono rappresentare altre reazioni che portano alla sintesi di altri tipi di macromolecole, come nel caso delle poliammidi in cui i gruppi reagenti sono un'ammina e un acido carbossilico, o i poliuretani, ottenuti per esempio a partire da un diolo e da un diisocianato.

Lo stesso meccanismo di polimerizzazione si applica a monomeri che contengono entrambi i gruppi funzionali, come schematizzato dalla seguente stechiometria di reazione:



Questo è per esempio il caso della reazione tra amminoacidi in cui il legame peptidico, tipico della struttura delle proteine, viene formato a partire da un gruppo amminico e uno carbossilico:



Alcune di queste reazioni sono riportate in **tab. 1**, dove è possibile osservare che spesso l'aggiunta di un'unità monomerica coinvolge l'eliminazione di una molecola di basso peso molecolare, come per esempio acqua o metanolo. Questa è una caratteristica importante di tale tipo di polimerizzazioni, che per essere portate a completamento richiedono l'allontanamento dal luogo di reazione di queste specie a basso peso molecolare.

Come appare chiaramente dalla stechiometria di reazione [1], le unità di monomero si alternano lungo la catena. Pertanto per ottenere conversione completa e dunque macromolecole a elevato peso molecolare è necessario operare con esatta equivalenza dei gruppi funzionali.

Dal punto di vista cinetico la caratteristica principale del meccanismo di crescita a stadi è che le catene polimeriche rimangono attive, e dunque continuano a crescere, durante l'intero processo di polimerizzazione, cioè per tutto il tempo necessario a consumare completamente le specie monomeriche. In realtà poiché i gruppi reattivi rimangono inalterati nelle catene

tab. 1. Polimeri prodotti attraverso la polimerizzazione a stadi

POLIESTERE	$n \text{ HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + n \text{ HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH} \longrightarrow \text{HO} \left[ \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -(\text{CH}_2)_2-\text{O} \right]_n \text{H} + (2n-1)\text{H}_2\text{O}$
POLIAMMIDE	$n \text{ HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} + n \text{ H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 \longrightarrow \text{HO} \left[ \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -(\text{CH}_2)_4-\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{H} \end{array} -(\text{CH}_2)_6-\text{N} \right]_n \text{H} + (2n-1)\text{H}_2\text{O}$
POLIURETANO	$(n+1) \text{ HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH} + n \text{ OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO} \longrightarrow \text{HO} \left[ (\text{CH}_2)_4-\text{O} \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -(\text{CH}_2)_6-\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]_n (\text{CH}_2)_4-\text{OH}$
POLIESTERE	$n \text{ HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} \longrightarrow n \text{ HO} \left[ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right]_n \text{H} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$

polimeriche finali, queste possono riprendere a crescere in qualunque momento se poste in contatto con i monomeri. Per questo motivo tali polimeri sono detti viventi, e questa caratteristica viene sfruttata in numerose loro applicazioni.

Nel caso di monomeri contenenti due gruppi reattivi si ottengono catene lineari, come evidenziato dalla relazione [1]. Nel caso invece di monomeri contenenti tre o più gruppi reattivi, si ottengono catene non lineari, che possono esibire strutture anche molto diverse. Una situazione tipica è la formazione di strutture a elevatissimo peso molecolare, in cui le catene sono fortemente interconnesse e formano una fase macroscopica che ha caratteristiche chimico-fisiche completamente diverse da quelle della miscela dei monomeri di partenza o dei corrispondenti polimeri lineari. Tali macromolecole sono spesso chiamate geli e possono essere separate dal resto della miscela reagente in quanto risultano insolubili in qualunque solvente. Un'altra struttura peculiare è quella di copolimeri sintetizzati a partire da monomeri che contengono due o più funzionalità di tipo A e monomeri che contengono due o più funzionalità di tipo B, che reagiscono tra loro ma non con se stesse e dove almeno uno dei due monomeri possiede come minimo tre di tali funzionalità. In questo caso si ottengono polimeri iperreticolati che hanno strutture relativamente compatte ma con elevatissimi pesi molecolari.

Un esempio di questo tipo è il policarbosilano ottenuto per sintesi di specie monomeriche, in cui i gruppi A e B di cui sopra rappresentano un gruppo  $\text{CH}=\text{CH}_2$  e un gruppo  $\text{Si}-\text{H}$ . Queste strutture risultano particolarmente efficaci per vari tipi di applicazioni nel settore dei prodotti per rivestimenti superficiali, in quanto rispetto a polimeri lineari di analoga composizione chimica presentano, a parità di peso molecolare, una viscosità assai inferiore.

#### Meccanismo di crescita a catena

Questo meccanismo di formazione dei polimeri è caratterizzato da tre processi in sequenza: il primo è l'*iniziazione* in cui viene prodotto un centro attivo, che può essere un radicale, un catione o un anione; su tale centro avviene la reazione

di *addizione* della specie monomeriche che comporta anche la formazione di un analogo centro attivo sull'unità addizionata (ciò consente l'addizione successiva di varie unità monomeriche e dunque la formazione della catena polimerica); infine si hanno le reazioni che portano all'interruzione della propagazione della catena, e quindi alla produzione della catena polimerica definitiva o morta, cioè non più in grado di addizionare unità monomeriche. Queste reazioni vengono dette *terminazioni* se comportano la scomparsa del centro attivo o *trasferimenti di catena* se lo stesso viene semplicemente trasferito a un'altra molecola, consentendo così la propagazione di una nuova catena.

Dal punto di vista cinetico la caratteristica fondamentale del meccanismo di crescita a catena è che il tempo di vita della catena in crescita, cioè il tempo che intercorre tra l'attivazione di una catena e la sua terminazione, è molto breve rispetto alla durata del processo di polimerizzazione. Pertanto, a differenza del meccanismo di crescita a stadi, nuovi centri attivi devono essere continuamente prodotti durante il processo, in modo da rimpiazzare quelli soppressi dalle reazioni di terminazione e consentire al processo stesso di completarsi.

Come accennato, a seconda della natura del centro attivo che consente la propagazione della catena polimerica, si possono avere polimerizzazioni radicaliche, cationiche o anioniche. Anche alcune polimerizzazioni catalitiche, come quelle delle olefine su catalizzatori Ziegler-Natta, seguono un meccanismo di reazione analogo, detto anche per coordinazione. In **tab. 2** sono elencati alcuni polimeri che vengono prodotti secondo questi diversi meccanismi a catena. Nel seguito verrà approfondita la trattazione cinetica della polimerizzazione radicalica, che è certamente la più diffusa.

#### 6.4.2 Cinetica della polimerizzazione a stadi

Nella polimerizzazione a stadi il tempo di vita delle catene polimeriche è confrontabile con il tempo caratteristico del processo,

**tab. 2.** Polimeri prodotti attraverso diversi tipi di polimerizzazioni a catena

RADICALICA	CATIONICA	ANIONICA	COORDINAZIONE
Polietilene	Poliisobutilene	Polibutadiene	Polietilene
Polivinilcloruro	Polivinilietere	Polimetilcianoacrilato	Polipropilene
Polistirene		Polioossimetilene	
Poliacrilonitrile		Poliammide	
Polimetilmetacrilato		Polidimetilsilossano	
Politetrafluoretilene			
Polivinilidene fluoruro			

cioè il tempo necessario a consumare completamente le specie monomeriche. Pertanto, a differenza della polimerizzazione radicalica, in questo caso il peso molecolare di tutte le catene cresce in modo mediamente uniforme durante l'intera durata del processo. Ciò implica che elevati pesi molecolari vengono raggiunti solo per conversioni molto elevate, e pertanto per la maggior parte del processo la viscosità rimane moderata e conseguentemente i processi di scambio termico risultano relativamente agevoli.

Considerando due monomeri bifunzionali, come per esempio un diolo e un diacido, la reazione avviene secondo la stechiometria di reazione [1]. Nella trattazione cinetica di questi processi viene usualmente assunto che la reattività dei gruppi funzionali sia indipendente dalla lunghezza della catena a cui sono legati. Quando si verifica il caso, assai frequente nelle applicazioni, in cui la concentrazione molare iniziale dei due monomeri è uguale, la conversione dei gruppi funzionali  $X_A = (N_{A0} - N_A)/N_{A0}$ , dove  $N_A$  e  $N_{A0}$  rappresentano il numero di moli del diacido, al generico tempo  $t$  e al tempo iniziale  $t=0$  rispettivamente, è data da

$$[4] \quad X_A = 1 - \frac{1}{1 + A_0 kt}$$

dove  $k$  è la costante cinetica del secondo ordine della reazione di esterificazione [1] e  $A_0$  è la concentrazione iniziale del diacido.

In questi sistemi la lunghezza di catena media numerale, cioè il numero di unità mediamente presenti in una catena,  $n_N$ , è data semplicemente dal rapporto tra il numero di moli di A all'inizio e al generico tempo  $t$  del processo, che in termini di conversione porta a

$$[5] \quad n_N = \frac{N_{A0}}{N_A} = \frac{1}{1 - X_A}$$

da cui emerge come valori elevati del peso molecolare siano ottenibili solo per conversioni molto elevate. Inoltre, nel caso in cui sia presente una deviazione anche piccola dalla composizione stechiometrica dei due monomeri, il peso molecolare massimo ammissibile diminuisce significativamente. Conseguentemente per ottenere polimeri a elevato peso molecolare vengono normalmente preferite le tecniche di polimerizzazione a catena.

Per stimare la distribuzione delle lunghezze delle catene polimeriche, è necessario valutare la probabilità che una catena sia costituita da  $r$  unità monomeriche. Questa può essere ottenuta considerando che tale catena deve essere costituita da  $(r-1)$  gruppi funzionali che hanno reagito e da uno che non ha reagito. Poiché la probabilità che un gruppo

funzionale selezionato a caso nella miscela reagente abbia reagito è data dalla conversione,  $X_A$ , è possibile valutare la frazione di catene  $N(r)$  che hanno una lunghezza assegnata  $r$  come segue:

$$[6] \quad N(r) = X_A^{(r-1)}(1 - X_A)$$

Da questa è possibile valutare la frazione di unità monomeriche contenute in catene di lunghezza  $r$

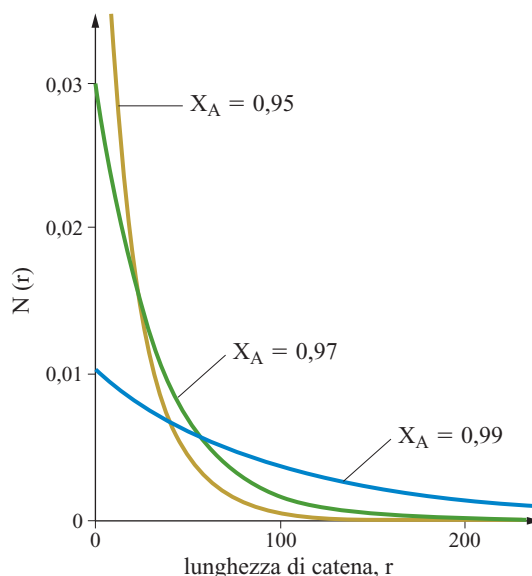
$$[7] \quad W(r) = r X_A^{(r-1)}(1 - X_A)^2$$

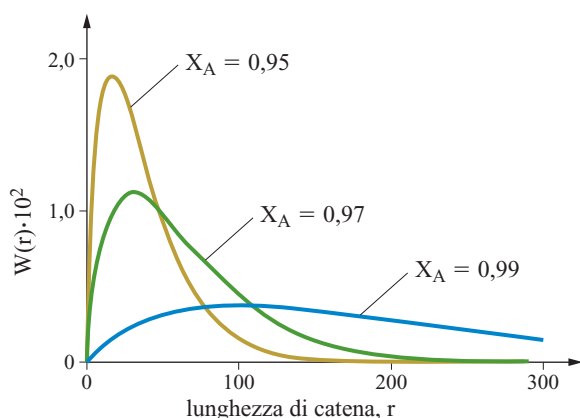
il cui valore medio è dato da:

$$[8] \quad n_w = \frac{1 + X_A}{1 - X_A}$$

Nelle **figg. 1 e 2** sono illustrate tali distribuzioni per alcuni valori caratteristici della conversione  $X_A$ .

Appare evidente come a conversioni pari a circa il 99% i valori medi della lunghezza delle catene siano ancora dell'ordine di qualche centinaio. Inoltre il valore medio ponderale è sempre maggiore di quello numerale. Il rapporto tra i due,  $\sigma$ , usualmente definito polidispersità:

**fig. 1.** Distribuzione numerale della lunghezza di catena,  $N(r)$ , per un polimero prodotto mediante polimerizzazione a stadi.



**fig. 2.** Distribuzione ponderale della lunghezza di catena,  $W(r)$ , per un polimero prodotto mediante polimerizzazione a stadi.

$$[9] \quad \sigma = \frac{n_w}{n_n} = 1 + X_A$$

fornisce una stima dell'ampiezza della distribuzione. All'inizio del processo,  $X_A = 0$  e  $\sigma = 1$ , essendo tutte le catene (monomeri) di lunghezza uguale. All'aumentare della conversione la polidispersità aumenta, mantenendo però valori assai contenuti. A conversione completa ( $X_A = 1$ ) si ottiene infatti  $\sigma = 2$  che, confrontato per esempio con i valori tipici dei processi di polimerizzazione a catena, risulta assai contenuto.

È possibile concludere che i processi di polimerizzazione a stadi, come tutti i processi viventi, sono caratterizzati da grande uniformità delle catene polimeriche. Ciò vale in particolare per la distribuzione della lunghezza delle catene polimeriche che risulta in generale stretta, anche se caratterizzata da valori medi relativamente bassi. Questi diminuiscono ulteriormente in presenza di scostamenti dalla composizione stechiometrica dei due monomeri o di impurezze.

### 6.4.3 Polimerizzazione radicalica a catena

#### Iniziazione

La reazione di generazione di radicali più frequentemente adottata è quella di decomposizione termica di una specie chimica relativamente instabile, quale per esempio un perossido. La scelta dell'iniziatore viene generalmente effettuata sulla base della temperatura e della durata del processo, in modo da garantire la necessaria produzione di radicali fino al completo consumo delle specie monomeriche.

La stechiometria di decomposizione tipica di un perossido è la seguente:



Tuttavia, dei radicali prodotti da questa o da simili reazioni di decomposizione, solo una frazione dà luogo a una catena in grado di propagare. Ciò viene indicato da una grandezza detta efficienza dell'iniziatore ( $f$ ) che assume valori compresi tra 0,2 e 1. Il maggiore responsabile di questo fenomeno è la reazione di ricombinazione dei due radicali appena formati. Questa reazione è favorita dal cosiddetto 'effetto gabbia',

dovuto alla gabbia formata dalle molecole di solvente e monomero che circondano le molecole di iniziatore al momento della loro decomposizione. I due radicali formati devono infatti riuscire a diffondere fuori da tale gabbia prima che si verifichi la reazione di ricombinazione. Si avranno dunque in generale valori di efficienza più bassi all'aumentare della viscosità del sistema reagente, e dunque al procedere della polimerizzazione. È da notare che la reazione di ricombinazione non porta sempre alla ricostituzione della molecola originaria di iniziatore, che sarebbe dunque nuovamente in grado di produrre radicali. Questo è per esempio il caso dell'azoisobutirronitrile (AIBN), la cui decomposizione avviene attraverso l'eliminazione di una molecola di azoto.

Una situazione particolare si presenta nel caso delle polimerizzazioni che devono essere condotte a basse temperature, per le quali è difficile trovare iniziatori in grado di produrre i radicali sufficienti per sostenere lo svolgimento della reazione di polimerizzazione. In questo caso è possibile accelerare la reazione di decomposizione dell'iniziatore per via fotochimica, utilizzando radiazioni visibili o ultraviolette. Alternativamente è possibile catalizzare la reazione con un agente riducente, per esempio un sale di  $\text{Fe}^{2+}$ , dando luogo a una reazione di ossidoriduzione che porta alla formazione di una specie radicalica e che diventa dominante rispetto alla decomposizione non catalizzata [10]



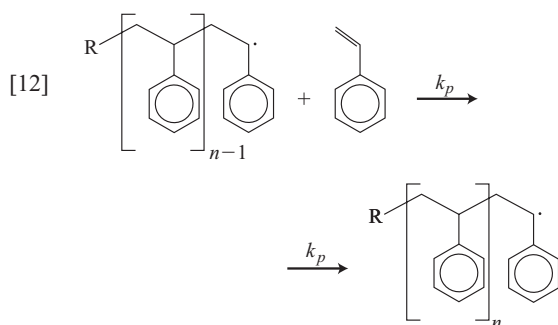
Radiazioni i cui fotoni sono sufficientemente energetici, come UV o raggi gamma, possono essere utilizzate per iniziare le reazioni di polimerizzazione radicalica, anche in assenza di iniziatori. Questo metodo, che ha il vantaggio di essere del tutto indipendente dalla temperatura, viene utilizzato in particolare nei processi di post-trattamento per reticolazione dei polimeri.

A temperature sufficientemente elevate può verificarsi che le stesse molecole di monomero diano luogo a reazioni di decomposizione con formazione di radicali. Un esempio tipico è lo stirene che, attraverso un meccanismo sufficientemente complesso, è in grado di dare luogo a una reazione di produzione di radicali che segue una cinetica del terzo ordine rispetto alla concentrazione di monomero. Questa reazione viene utilizzata nei processi di polimerizzazione in massa ad alta temperatura dello stirene, impiegati per la produzione di specie oligomeriche.

In generale la decomposizione del monomero con formazione di radicali è in realtà una reazione indesiderata. Essa può infatti verificarsi durante le fasi di stoccaggio o di trasporto dei monomeri portando, in tempi generalmente lunghi, alla loro polimerizzazione. Per evitare ciò vengono introdotti alcuni inibitori di polimerizzazione. Questi sono specie chimiche, come per esempio gli idrochinoni, in grado di reagire rapidamente con i radicali eventualmente formati producendo specie ancora radicaliche ma stabili e dunque non in grado di iniziare una catena di reazioni radicaliche.

#### Propagazione

Le specie chimiche più utilizzate nei processi di polimerizzazione sono i monomeri vinilici, costituiti da una molecola di etilene in cui uno solo dei due atomi di carbonio ha uno o due sostituenti ( $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  o  $\text{CH}_2 = \text{CRR}'$ ) così da non inibire stericamente in modo eccessivo la reazione di apertura del doppio legame. Nella reazione di propagazione il radicale sulla catena in crescita apre il doppio legame del monomero, aggiungendolo alla catena e trasferendogli l'attività radicalica:



La reazione di propagazione segue in generale una cinetica di tipo Arrhenius. Essendo infatti la specie monomerica in grado di diffondere assai più rapidamente delle grandi macromolecole radicaliche, i processi diffusivi non risultano limitare la cinetica di queste reazioni. Ciò viene tuttavia meno quando la temperatura di reazione scende sotto la temperatura di transizione vetrosa, e il sistema reagente passa dallo stato di liquido viscoso a quello di solido. In queste condizioni la diffusione del monomero è fortemente inibita e la reazione di propagazione, e con essa l'intero processo di polimerizzazione, si blocca. Questo fenomeno è responsabile dei numerosi casi riscontrati nelle applicazioni di queste reazioni, nei quali non è possibile raggiungere la conversione completa.

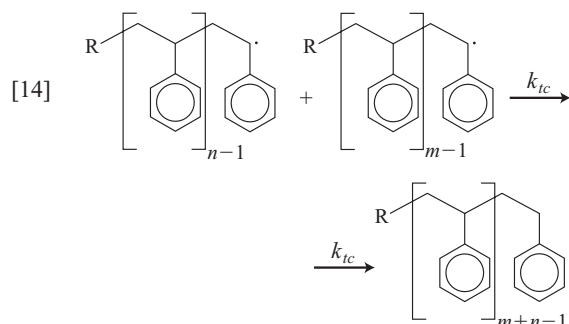
Un altro aspetto potenzialmente rilevante in questo contesto è la reazione di depropagazione. Il valore di temperatura a cui la velocità di questa reazione risulta uguale a quella della reazione di propagazione, e dunque si raggiungono condizioni di equilibrio, è detto *ceiling temperature*. Utilizzando l'usuale condizione di equilibrio termodinamico e indicando con  $\Delta G(T)$  la variazione di energia libera di Gibbs legata alla reazione di propagazione, si ottiene:

$$[13] \quad \Delta G(T) = RT \ln M$$

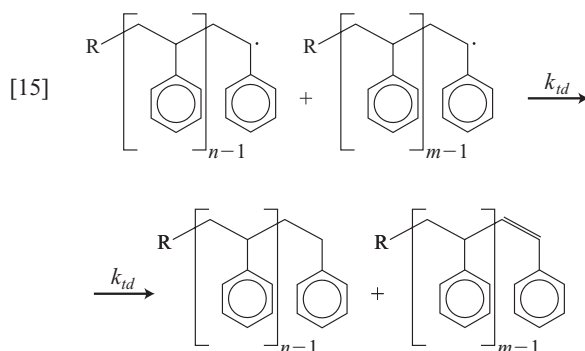
dove  $M$  è la concentrazione del monomero. Dalla [13] appare evidente che tale temperatura di equilibrio dipende dalla concentrazione di monomero presente nel sistema reagente. È opportuno notare che la maggior parte dei processi di polimerizzazione è condotta a temperature tali che la reazione di depropagazione risulta trascurabile fino a conversione praticamente completa del monomero.

### Terminazioni

Le reazioni responsabili della soppressione di un radicale, trascurando la possibile presenza di inibitori o impurezze, sono le terminazioni bimolecolari tra due catene radicaliche in crescita. La reazione di questo tipo più frequente è la combinazione dei due radicali con formazione di un'unica catena morta:



Una reazione alternativa è la terminazione per disproporzionamento attraverso la quale una delle due catene radicaliche strappa un atomo di idrogeno dall'altra, inducendo su di essa la formazione di un doppio legame terminale:



Si noti che in questo caso le due catene terminano mantenendo inalterata la loro individualità, e in particolare la loro lunghezza, a differenza di quanto accade nel caso della terminazione per combinazione.

Dal punto di vista cinetico la terminazione per combinazione presenta la peculiarità di essere controllata dai fenomeni diffusivi, fatto usualmente indicato come effetto Trommsdorff. Si tratta di una reazione caratterizzata da un atto reattivo, la combinazione dei due radicali, estremamente veloce. Questo deve essere però preceduto da un processo diffusivo assai complesso che deve portare alla sovrapposizione di due specifici punti (i radicali) di due macromolecole aventi una conformazione di tipo a gomito. I movimenti relativi di queste due molecole sono fortemente rallentati dalle numerose interazioni tra gli atomi delle due molecole reagenti e con quelli delle altre macromolecole che le circondano. Il risultato dell'effetto Trommsdorff è una costante cinetica che, al contrario di quella classica di Arrhenius, presenta una forte dipendenza dalla viscosità del sistema reagente e una assai più modesta dipendenza dalla temperatura, tipica dei processi di diffusione materiale. Inoltre tale costante cinetica risulta essere poco sensibile alla natura chimica delle specie radicaliche in gioco ma assai di più alle loro dimensioni.

Anche la terminazione per disproporzionamento risulta in alcuni casi controllata dall'effetto Trommsdorff, anche se più raramente rispetto a quella per combinazione. Ciò a causa dell'atto reattivo che, coinvolgendo la rottura di un legame C—H, risulta significativamente rallentato.

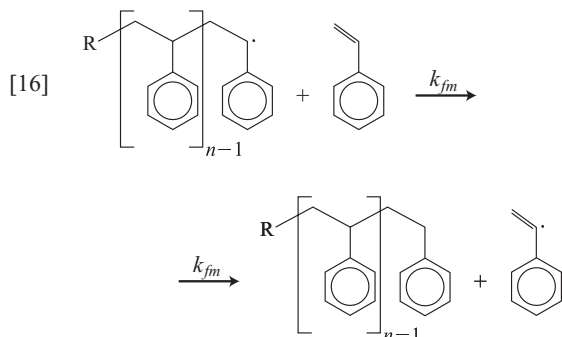
### Trasferimento di catena

Si tratta di reazioni che arrestano la crescita della catena radicalica, ma non sopprimono l'attività radicalica, trasferendola a un'altra specie chimica da cui comincia a propagare una nuova catena. Nel caso in cui il radicale non muti la propria attività nel trasferimento, la velocità di consumo del monomero, e dunque la durata del processo di polimerizzazione, non sono alterate da questa reazione, che incide viceversa sulla lunghezza delle catene polimeriche prodotte. In considerazione degli effetti che le reazioni di trasferimento possono avere sulla struttura delle molecole prodotte è bene distinguere diversi casi.

Si parla di reazioni di trasferimento a piccole molecole quando il radicale viene trasferito a una molecola di solvente, di monomero o di trasferitore di catena, che rappresenta una specie appositamente aggiunta nell'ambiente di reazione per limitare la lunghezza delle macromolecole prodotte. Si noti che a

ognuna di tali reazioni corrisponde spesso un diverso gruppo terminale sulla catena polimerica finale. La misura della distribuzione di tali unità terminali è spesso un ottimo strumento per identificare e quantificare la cinetica di queste reazioni.

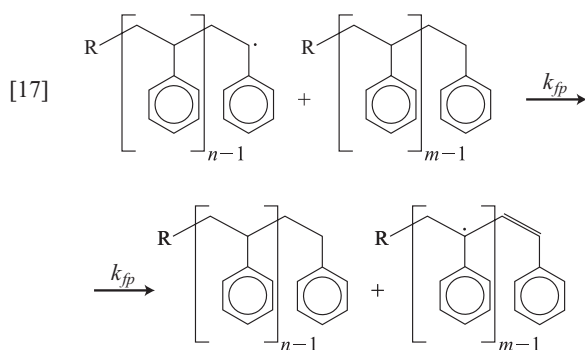
La reazione di trasferimento di catena a monomero può seguire la seguente stechiometria:



La specie radicalica formata porta, dopo l'aggiunta di un numero opportuno di unità monomeriche, a una catena polimerica morta caratterizzata da un doppio legame terminale, del tutto analoga a quella prodotta dalla reazione di terminazione per disproporzionamento.

È opportuno osservare che le reazioni di propagazione e di trasferimento a monomero coinvolgono gli stessi reagenti e non sono pertanto separabili, ma avvengono sempre contemporaneamente e proporzionalmente alle rispettive costanti cinetiche. Per ogni data specie monomerica la reazione di trasferimento a monomero stabilisce dunque il peso molecolare massimo raggiungibile, nel caso in cui fosse possibile sopprimere ogni altra terminazione. Poiché la rottura del legame C—H richiesto dalla reazione di trasferimento [16] è certamente molto più difficile dell'apertura del doppio legame coinvolta nella reazione di propagazione [12], tra le due reazioni esiste per i monomeri normalmente utilizzati una differenza di almeno tre ordini di grandezza.

Le reazioni di trasferimento possono coinvolgere anche le macromolecole, come nel caso della reazione di trasferimento a polimero:



In questo caso il radicale in crescita strappa un idrogeno da un punto qualsiasi lungo una catena morta, lasciandovi un radicale che può propagare creando una nuova catena. Poiché però la nuova catena è unita alla precedente in un punto che nella reazione [17] è rappresentato da un carbonio terziario, si forma un ramo laterale.

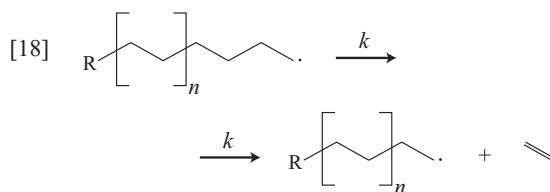
Questa reazione presenta due importanti peculiarità rispetto a tutte le reazioni finora considerate: la capacità di riattivare una catena morta e la formazione di catene non lineari o

ramificate. Ciò complica notevolmente la descrizione della cinetica del processo e amplia enormemente la varietà di strutture realizzabili, rendendone anzi irrealistica una descrizione dettagliata in termini matematici.

Poiché la reazione di trasferimento può avvenire su una qualsiasi delle unità monomeriche presenti lungo la catena polimerica morta, la corrispondente velocità di reazione risulta proporzionale alla concentrazione di massa e non a quella molare. Ciò spiega anche come mai la reazione di trasferimento a polimero, pur coinvolgendo due macromolecole, non sia controllata dall'effetto Trommsdorff. Pur essendo infatti l'atto reattivo molto simile a quello della reazione di disproporzionamento, il processo diffusivo risulta assai facilitato dal fatto che la catena morta può reagire in qualsiasi suo punto.

La reazione di trasferimento a polimero può anche essere intramolecolare, cioè il radicale posto all'estremità di una catena può strappare un atomo di idrogeno all'interno della stessa catena. Nel caso più frequente ciò avviene attraverso una reazione di *backbiting* nella quale la catena, ripiegandosi su se stessa, consente l'estrazione di un atomo di idrogeno da un'unità monomerica distante poche unità dall'estremità radicalica. Il numero di tali unità e il fatto stesso che tale reazione possa o meno avvenire dipendono dalla specifica struttura chimica della catena che ne determina la mobilità intramolecolare. In ogni caso questa reazione produce rami corti che si contraddistinguono dai lunghi rami tipici della reazione di trasferimento intermolecolare descritta precedentemente. Un tipico polimero in cui i rami corti prevalgono su quelli lunghi è il polietilene a bassa densità (Low Density PolyEthylene, LDPE). In questo caso i rami corti sono costituiti da non più di quattro o cinque unità monomeriche e hanno una concentrazione superiore a quella dei rami lunghi di almeno un ordine di grandezza.

*Reazione di  $\beta$ -scissione.* La reazione di  $\beta$ -scissione si verifica a partire da un radicale localizzato in un qualche punto lungo la catena polimerica. Essa implica la scissione del legame C—C in posizione  $\beta$  rispetto al radicale, e porta alla formazione di una catena polimerica morta con doppio legame terminale e una catena radicalica attiva di dimensioni inferiori a quelle della catena originaria:



Considerando che la  $\beta$ -scissione avviene sempre dopo la formazione di un radicale interno alla catena, e dunque dopo una reazione di trasferimento a polimero o di *backbiting*, l'intero processo può essere visto come una reazione di trasferimento di catena, con la peculiarità di comportare la rottura della macromolecola trasferita.

Questa reazione presenta ovviamente un'elevata energia di attivazione e risulta determinante solo a temperature molto elevate. Tipico è il caso della polimerizzazione in massa ad alta temperatura dello stirene, in cui la distribuzione dei pesi molecolari degli oligomeri prodotti risulta controllata dalla reazione di *backbiting* seguita da  $\beta$ -scissione.

#### Polimerizzazione radicalica controllata o pseudovivente

Come visto precedentemente, la caratteristica fondamentale della cinetica della polimerizzazione a catena rispetto a quella a

stadi è che nella prima il tempo di vita delle catene radicaliche è assai minore della durata del processo di polimerizzazione. Ciò implica che alcune catene polimeriche vengono prodotte all'inizio e altre alla fine del processo, dove molte delle condizioni operative, quali la concentrazione delle diverse specie reagenti, la viscosità e la temperatura, possono essere molto diverse. Ciò può causare delle differenze tra le varie catene polimeriche in termini di lunghezza o di composizione, che comportano disuniformità indesiderate nel prodotto finale. Questa situazione non si verifica nelle polimerizzazioni a stadi viste in precedenza nelle quali le catene, cosiddette viventi, crescono tutte insieme durante l'intero processo e risultano pertanto più uniformi. Il fatto che le catene siano viventi, e dunque rimangano reattive anche dopo il processo di sintesi, può comportare importanti vantaggi nelle loro successive applicazioni, per esempio attraverso la realizzazione *in situ* di reticolazioni tra macromolecole e soprattutto la produzione di copolimeri a blocchi. Per tutti questi motivi risulta interessante poter condurre anche le reazioni radicaliche a catena in queste condizioni.

Poiché le reazioni di terminazione tra radicali sopra illustrate sono irreversibili e certamente non eliminabili, l'obiettivo è in realtà raggiungere condizioni controllate o pseudoviventi, in cui cioè le reazioni di terminazione siano fortemente ridotte anche se non del tutto eliminate. Ciò viene ottenuto introducendo nel sistema reazioni di terminazione reversibili con una specie *capping*, indicata con X, attraverso le quali le catene radicaliche in crescita formano delle catene cosiddette dormienti, cioè non più in grado di propagare ma neppure di terminare. In questo caso ciascuna catena radicalica R può seguire tre diverse reazioni: propagare con una molecola di monomero, terminare in modo irreversibile con un altro radicale R o reagire in modo reversibile con la specie X per formare una catena dormiente. Poiché la terminazione bimolecolare è l'unica di ordine due rispetto alla concentrazione dei radicali, è possibile ridurre la velocità rispetto alle altre due abbassando la concentrazione totale di radicali nel sistema. Ciò comporta una concentrazione di catene dormienti, e dunque viventi, superiore a quella delle catene morte e consente di approssimare le condizioni di polimerizzazione vivente.

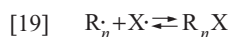
Tali condizioni vengono raggiunte scegliendo la concentrazione e la reattività della specie X in modo da portare la maggior parte dei radicali nel sistema sotto forma di specie dormienti. In questo caso il processo è molto lento, essendo bassa la concentrazione di catene radicaliche che consumano monomero, ma in compenso la formazione di catene morte risulta molto ridotta. Ciascuna catena cresce dunque durante numerosissimi intervalli di tempo distribuiti all'interno del processo di polimerizzazione. Durante ciascuno di essi questa aggiunge poche unità monomeriche per poi tornare nello stato dormiente dove la terminazione non può avvenire.

È opportuno osservare che questo meccanismo funziona solo per ridurre l'effetto delle terminazioni bimolecolari, mentre risulta inefficace nel ridurre le catene morte prodotte dalla reazione di trasferimento a monomero.

La polimerizzazione vivente viene normalmente iniziata introducendo nel sistema un iniziatore che contiene anche la specie X, indicato con RX. Attraverso varie attivazioni e disattivazioni questa specie inserisce diverse (*n*) unità monomeriche M dando luogo alle specie dormienti che hanno forma  $R-(M_n)-X$ .

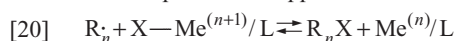
Diversi sistemi chimici possono essere selezionati per realizzare le condizioni sopra descritte, dando luogo a vari meccanismi di polimerizzazione vivente.

*Polimerizzazione mediata da nitrossido (Nitroxide Mediated Polymerization, NMP)*. Questo meccanismo di polimerizzazione vivente consiste nella combinazione reversibile della catena vivente in crescita,  $R_n\cdot$ , e della cosiddetta specie radicalica persistente,  $X\cdot$  (per esempio il gruppo radicalico nitrossido), per formare la catena polimerica dormiente,  $R_nX$ :



Varie possibilità per realizzare questo processo sono oggi disponibili, basate su diversi tipi di radicali persistenti. Tra questi il più usato è certamente il 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-ossi (TEMPO), che soffre peraltro della limitazione di essere difficilmente applicabile a monomeri diversi dallo stirene e di richiedere temperature di polimerizzazione relativamente elevate (120-140 °C).

*Polimerizzazione radicalica per trasferimento atomico (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)*. Questo meccanismo è basato sulla reazione di addizione radicalica per trasferimento atomico ed è catalizzato da un metallo (tipicamente il rame): la rottura omolitica del legame in un alogenuro organico avviene attraverso il trasferimento dell'alogeno al complesso metallico accompagnato dall'ossidazione del metallo. Il ciclo catalitico viene chiuso dalla restituzione dell'alogeno al prodotto finale da parte del metallo di transizione. È chiaro che, se il radicale prodotto può effettuare alcune reazioni di propagazione prima di dare luogo alla reazione inversa di trasferimento e se questo prodotto è ancora in grado di dare luogo a un ciclo di trasferimento, questa reazione può essere usata per produrre lo stesso scambio tra specie attive e dormienti visto nel meccanismo precedente. La reazione reversibile risultante può essere rappresentata come segue:



dove X indica l'alogeno,  $Me^{(n)}$  il metallo con stato di ossidazione *n* e L il legante.

Il meccanismo ATRP deve il suo successo al fatto di essere applicabile a un'ampia gamma di monomeri, quali per esempio lo stirene, gli acrilati, i metacrilati, le acrilammidi e l'acrilonitrile, che consentono a questa tecnica di produrre vari tipi di polimeri a blocchi di notevole interesse applicativo. La presenza nel sistema di un metallo e di un legante relativamente complesso necessario a portare lo stesso in soluzione, nonché la forte colorazione normalmente impartita da questo complesso al polimero, rappresentano i maggiori svantaggi di questo processo.

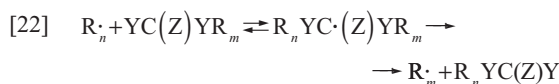
*Trasferimento degenerativo (Degenerative Transfer, DT)*. In entrambi i meccanismi visti precedentemente lo scambio tra lo stato attivo e quello dormiente è basato su una reazione (peraltro diversa) di terminazione reversibile. Conseguentemente la reazione di scambio influisce sulla concentrazione totale di radicali. Nelle polimerizzazioni radicaliche viventi per trasferimento degenerativo, la reazione di scambio avviene invece per trasferimento diretto del gruppo terminale tra la catena attiva e quella dormiente. Nel caso in cui venga utilizzato lo iodio come terminale di catena la reazione di scambio può essere schematizzata come segue:



Poiché questa reazione non cambia la concentrazione totale di radicali attivi, la concentrazione totale di catene terminate per terminazione bimolecolare è uguale alla metà della concentrazione iniziale di iniziatore. Pertanto la concentrazione iniziale delle specie che contengono iodio (nel seguito chiamate

semplicemente trasferitori di catena) determina il grado finale di polimerizzazione, nell'ipotesi in cui la concentrazione iniziale di iniziatore sia piccola rispetto alla concentrazione iniziale di trasferitore di catena.

*Polimerizzazione per trasferimento reversibile di addizione-frammentazione (Reversible Addition-Fragmentation Transfer, RAFT).* Il processo RAFT può essere visto come un caso particolare di trasferimento degenerativo. Il cosiddetto trasferitore RAFT ha la struttura generale  $Q-Y-C(Z)=Y$ , dove  $Y$  è lo zolfo,  $C$  il carbonio,  $Z$  è normalmente un gruppo fenilico e  $Q$  è il gruppo vivente. La reazione procede attraverso l'interazione tra una catena radicalica e una dormiente con la formazione di un intermedio di reazione dal quale la reazione può tornare indietro al radicale iniziale o procedere attraverso il trasferimento del gruppo  $Y=C(Z)-Y$  dalla specie dormiente alla catena attiva:



La scelta corretta del gruppo  $Q$  è di fondamentale importanza non solo perché questo risulta poi essere un gruppo terminale di catena (essendo l'altro terminale occupato dal gruppo RAFT), ma soprattutto perché esso determina la reattività iniziale dell'agente RAFT, influenzando in modo significativo la stabilità del radicale intermedio rispetto alla catena radicalica attiva.

Sebbene i risultati più significativi siano stati ottenuti nel caso della polimerizzazione RAFT dello stirene, il processo risulta assai efficiente per diverse altre specie monomeriche, come gli acrilati e i metacrilati. Inoltre questo processo risulta efficace a temperature moderate e può essere applicato con successo a sistemi di polimerizzazione in emulsione, nei quali è possibile sfruttare la segregazione dei radicali in particella per migliorare la produttività del processo. Un notevole svantaggio di questo processo è la necessità di eliminare lo zolfo dal prodotto di reazione, in quanto questo conferisce spesso al prodotto finale colorazioni non desiderate.

### Catene non lineari

Il meccanismo principale per la realizzazione di catene polimeriche non lineari è basato sulla formazione di un radicale lungo una catena polimerica morta, dalla cui propagazione si forma una cosiddetta ramificazione lunga. Ciò si verifica attraverso la reazione di trasferimento a polimero (la reazione di backbiting produce solo rami corti, non considerati in questo caso), la cui importanza aumenta al procedere della conversione e dunque della concentrazione di catene morte. Un meccanismo alternativo è legato alla propagazione del doppio legame terminale che sfrutta la reattività residua lasciata all'interno della

catena morta da alcune reazioni di terminazione, e in particolare la terminazione per disproporzionamento, il trasferimento a monomero e la  $\beta$ -scissione. Anche in questo caso si realizza lungo la catena un punto da cui si dipartono tre rami di lunghezza confrontabile, illustrati nella **fig. 3 A**.

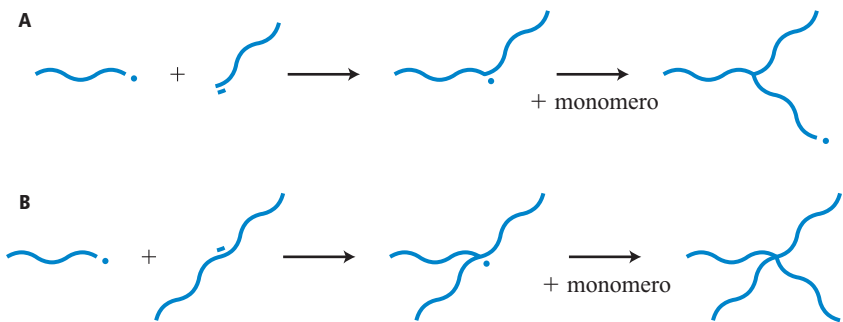
Come già nel caso della polimerizzazione a stadi, la procedura più efficace per produrre catene fortemente non lineari è basata sull'utilizzazione di monomeri che abbiano più di una funzionalità reattiva, come nel caso dei dieni o dei monomeri divilinnici. In questo modo si ottengono catene polimeriche morte che contengono però al loro interno svariati doppi legami, che possono propagare con altre catene radicaliche in crescita attraverso reazioni di reticolazione. Come illustrato in **fig. 3 B**, ciascuna di tali reazioni crea un punto di reticolazione, cioè un centro da cui si dipartono quattro rami di dimensioni paragonabili.

La reazione di reticolazione è molto efficace nel far crescere il peso molecolare delle macromolecole e porta dunque facilmente alla formazione di gel. Questo sistema si comporta in modo assai simile ai sistemi di polimerizzazione a stadi, in quanto le catene polimeriche rimangono reattive anche dopo la reazione di terminazione a seguito della presenza dei doppi legami interni. Tuttavia la reticolazione in **fig. 3B** non è l'unica reazione che possa portare alla formazione di gel nell'ambito della polimerizzazione radicalica. Per ottenere un gel è infatti necessario che le macromolecole crescano in modo esponenziale e dunque assai più rapido che non semplicemente aggiungendo unità monomeriche, come nella propagazione. Questa condizione viene realizzata dalla reazione di reticolazione, ma può essere raggiunta anche accoppiando due reazioni: una che riattivi le catene morte, come la reazione di trasferimento a polimero, e l'altra che le accoppi, come la terminazione bimolecolare per combinazione. Se la seconda viene sostituita dalla terminazione per disproporzionamento si possono ottenere polimeri anche con elevatissimi gradi di ramificazione ma non geli, in quanto viene a mancare il contributo alla crescita dato dalla reazione di terminazione per combinazione.

### 6.4.4 Cinetica della polimerizzazione radicalica

Nel seguito viene considerato un processo di polimerizzazione radicalica con lo scopo di derivare opportune espressioni cinetiche che ne descrivano l'evoluzione temporale in termini di composizione e caratteristiche del polimero prodotto. Consideriamo un generico sistema in cui siano presenti tutte le reazioni elencate di seguito (insieme alle rispettive espressioni della velocità di reazione):

**fig. 3.** Schematizzazione delle reazioni di propagazione del doppio legame terminale (A) e di reticolazione (B).







Si noti che con la lettera maiuscola si indicano sia il simbolo che (in corsivo) la concentrazione molare delle specie coinvolte. In particolare,  $R_n$  e  $P_n$  rappresentano macromolecole contenenti  $n$  unità monomeriche radicaliche e morte, rispettivamente,  $M$  è il monomero,  $I$  l'iniziatore e  $S$  un trasferitore di catena. Le reazioni riportate sono state discusse in precedenza; si sono qui omesse le reazioni che portano alla formazione di ramificazioni, in modo da mantenere la trattazione limitata al solo caso di catene lineari.

Le cinetiche di tutte le reazioni considerate sono del secondo ordine, con l'unica eccezione della decomposizione dell'iniziatore che è del prim'ordine. Per ciascuna di tali reazioni è possibile valutare un tempo caratteristico, significativo dell'ordine di grandezza del tempo necessario alla reazione per svilupparsi completamente nelle condizioni tipiche dei processi in esame. La valutazione di tali tempi consente di inquadrare in modo semplice e intuitivo le caratteristiche peculiari della cinetica dei processi di polimerizzazione radicalica. Risulta infatti che tali processi si svolgono attraverso reazioni caratterizzate da tre diversi livelli di tempi caratteristici, i cui valori relativi determinano non solo la cinetica dell'evoluzione del processo ma anche le caratteristiche del polimero prodotto, come per esempio lunghezza e composizione delle catene.

Il tempo caratteristico del processo indica il tempo necessario al suo completamento, che nel caso in esame corrisponde al consumo completo della specie monomerica. La velocità di consumo del monomero è data da:

$$[24] \quad \frac{dM}{dt} = -k_p R M$$

dove  $R$  è la somma delle concentrazioni di tutti i radicali presenti nel sistema,  $R = \sum_{n=1}^{\infty} R_n$ . È così possibile definire come tempo caratteristico di questo processo del secondo ordine la grandezza:

$$[25] \quad \tau_M = \frac{1}{k_p R}$$

dove  $k_p R$  rappresenta la costante cinetica di pseudoprim'ordine per la reazione di consumo del monomero. Nelle condizioni tipiche di questi processi il tempo caratteristico  $\tau_M$  è dell'ordine di  $10^3$ - $10^4$  s.

Il tempo caratteristico  $\tau_I$  della decomposizione dell'iniziatore, che è un processo del prim'ordine, è semplicemente dato dall'inverso della costante cinetica del primo ordine,  $k_d$ :

$$[26] \quad \tau_I = \frac{1}{k_d}$$

Poiché, come indicato precedentemente, il processo di polimerizzazione per potersi sviluppare ha bisogno di una continua produzione di radicali, questo tempo caratteristico deve

essere superiore, anche se non di molto, a quello del processo, cioè  $\tau_I > \tau_M$ .

Di un ordine di grandezza assai inferiore sono invece i tempi caratteristici di tutte le reazioni che portano all'interruzione della crescita della macromolecola per terminazione o per trasferimento. Questi sono i tempi caratteristici della reazione di terminazione per combinazione,  $\tau_{ic}$ , e per disproporzionamento,  $\tau_{td}$ , e delle reazioni di trasferimento di catena a monomero,  $\tau_{fm}$ , e al trasferitore di catena,  $\tau_{fs}$ , che sono tutti definiti come i reciproci delle costanti cinetiche di pseudo-prim'ordine delle corrispondenti reazioni:

$$[27] \quad \tau_{ic} = \frac{1}{k_{ic} R} \quad \tau_{td} = \frac{1}{k_{td} R} \quad \tau_{fm} = \frac{1}{k_{fm} M} \quad \tau_{fs} = \frac{1}{k_{fs} S}$$

Per ogni specifico sistema di polimerizzazione solo alcune di queste reazioni possono avvenire e con frequenze diverse a seconda della chimica del sistema. In generale la reazione che domina il processo di terminazione è quella che ha il tempo caratteristico più basso, che nei sistemi di più comune interesse è dell'ordine di 1 s. Questo determina il tempo che mediamente ciascun radicale ha a sua disposizione per propagare e aggiungere monomeri prima che si verifichi la terminazione della catena. Ciò corrisponde dunque al tempo di vita della catena che risulta, come precedentemente indicato, assai inferiore al tempo caratteristico del processo,  $\tau_M$ .

Il terzo livello di tempi caratteristici corrisponde ai processi più veloci, cioè quelli di addizione da parte del radicale della singola unità monomerica. Come nel caso del tempo caratteristico del processo, si fa riferimento alla reazione di propagazione, ma in questo caso si considera il processo di scomparsa della specie radicalica. Il corrispondente tempo caratteristico è dunque definito da

$$[28] \quad \tau_p = \frac{1}{k_p M}$$

che è dell'ordine di grandezza di  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  s.

L'evoluzione cinetica di un processo di polimerizzazione radicalica è basata sull'interazione di questi tre processi e in particolare sui rapporti dei loro tempi caratteristici. Ciò determina anche le caratteristiche delle catene polimeriche prodotte. Per esempio, il numero di unità monomeriche mediamente contenuto in una catena polimerica è dato dal rapporto tra il tempo caratteristico del processo di terminazione dominante, che come sopra menzionato è dell'ordine del secondo, e il tempo caratteristico del processo di propagazione. Affinché si possa parlare di polimeri è necessario che tale rapporto sia almeno dell'ordine di 100 o 1.000.

Tuttavia per una descrizione quantitativa più precisa della cinetica del processo è necessario ricorrere ai bilanci materiali delle specie reagenti, considerando per ciascuna specie tutte le reazioni in cui essa è coinvolta. La forma che tali bilanci assumono dipende però dal tipo di reattore che viene considerato e ciò dilaterrebbe notevolmente la trattazione. Nel seguito si farà dunque riferimento ai più comuni reattori discontinui (*batch*) in cui i reagenti vengono introdotti tutti all'inizio del processo, senza ulteriori aggiunte o prelievi durante la reazione.

### Consumo del monomero

Il monomero viene principalmente consumato dalle catene radicaliche in crescita presenti nel reattore. Il primo passo è dunque la valutazione della concentrazione globale  $R$  di tali catene, indipendentemente dalla loro lunghezza. Tale concentrazione può essere valutata dal bilancio materiale globale delle catene attive:

$$[29] \quad \frac{dR}{dt} = R_i - k_t R^2$$

dove  $k_t = k_{tc} + k_{td}$  è la costante cinetica complessiva delle reazioni di terminazione bimolecolare e  $R_i$  rappresenta la velocità di produzione di radicali. Nel caso in cui questi siano prodotti dalla decomposizione di un iniziatore I come indicato dalla prima delle reazioni [23], si ha:

$$[30] \quad R_i = 2fk_d I$$

La concentrazione dell'iniziatore,  $I$ , viene a sua volta ottenuta da un bilancio materiale che nel caso più semplice di reattore isoterma porta all'espressione analitica

$$[31] \quad I = I_0 \exp(-k_d t)$$

dove  $I_0$  rappresenta la concentrazione iniziale di iniziatore.

Come già evidenziato, l'aspetto fondamentale dei processi di polimerizzazione radicalica a catena è che il tempo caratteristico di terminazione delle catene è molto breve rispetto a quello della loro produzione, che è confrontabile con quello di decomposizione dell'iniziatore,  $\tau_i$ . Ciò consente di applicare al loro bilancio [29] l'approssimazione di pseudostazionarietà secondo la quale il termine di accumulo, corrispondente alla derivata temporale, può essere trascurato rispetto ai termini di generazione e consumo. Ciò riduce la [29] a una relazione algebrica che consente di valutare la concentrazione di radicali come

$$[32] \quad R = \sqrt{\frac{R_i}{k_t}}$$

dove  $k_t = k_{tc} + k_{td}$ . A questo punto è possibile considerare il bilancio materiale per la specie monomerica che, facendo sempre riferimento a un reattore batch isoterma, si riduce a

$$[33] \quad \frac{dM}{dt} = -k_p MR$$

Considerando che la velocità di produzione di radicali  $R_i$  si mantenga costante durante il processo e che pure le costanti cinetiche  $k_{tc}$  e  $k_p$  non varino, la relazione precedente può essere integrata analiticamente portando alla tipica espressione esponenziale per la concentrazione del monomero:

$$[34] \quad M = M_0 \exp\left(-k_p \sqrt{\frac{R_i}{k_t}} t\right)$$

dove  $M_0$  rappresenta la concentrazione iniziale di monomero.

Da questa relazione risulta che, per un assegnato sistema di iniziazione (e dunque del valore di  $R_i$ ), la cinetica di consumo del monomero è determinata unicamente dal rapporto  $k_p/\sqrt{k_t}$ . Ciò implica altresì che dalla misura della velocità di consumo di monomero è possibile stimare al più il valore di tale rapporto, ma non il valore assoluto delle singole costanti cinetiche. Conseguentemente è frequente trovare in letteratura i valori del rapporto  $k_p/\sqrt{k_t}$  per varie specie monomeriche. I valori assoluti delle costanti cinetiche possono essere stimati con tecniche più complesse, come per esempio la polimerizzazione a laser pulsato, che richiede la caratterizzazione della lunghezza delle catene polimeriche prodotte.

L'espressione [34] rappresenta nella pratica solo un'approssimazione, in quanto i termini del bilancio [33] variano nel tempo. Particolarmente sensibile è l'effetto della variazione della viscosità del sistema che, attraverso l'effetto Trommsdorff, produce una diminuzione della costante di terminazione per

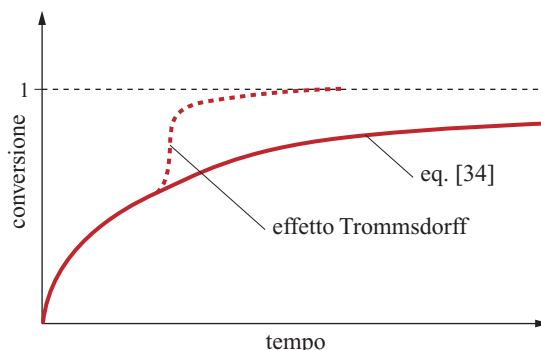
combinazione e dunque un rapido aumento della concentrazione di radicali e quindi della velocità di consumo del monomero. A questo effetto può sommarsi quello dovuto alla diminuzione del coefficiente di scambio termico del reattore, causata dall'aumentare della viscosità del sistema reagente, che porta a una diminuzione della velocità di smaltimento del calore prodotto e dunque a un aumento della temperatura, che accelera ulteriormente il processo di consumo del monomero. In conclusione i profili di concentrazione di monomero all'interno del reattore deviano dalla forma esponenziale ideale, come illustrato nella **fig. 4**.

#### Distribuzione della lunghezza delle catene

Le caratteristiche applicative di un polimero sono determinate dalla composizione e dalla struttura delle macromolecole che lo compongono. Come si vedrà di seguito, le macromolecole non sono tutte identiche ma costituiscono in generale una popolazione di individui con caratteristiche diverse; è la distribuzione di tali caratteristiche, e non solo i relativi valori medi, che definisce le caratteristiche applicative di un materiale polimerico. Risulta pertanto particolarmente interessante descrivere la cinetica attraverso cui tali distribuzioni evolvono in funzione delle particolari condizioni operative del processo di polimerizzazione. A questo scopo si utilizzano particolari bilanci materiali, detti bilanci di popolazione, che sono riferiti a specifici individui di queste popolazioni e in particolare a quelli caratterizzati da un particolare valore dell'elemento caratteristico considerato. Nel caso in cui quest'ultimo sia la lunghezza della catena polimerica (detto anche grado di polimerizzazione, che rappresenta il numero di unità monomeriche contenute nella catena), i corrispondenti bilanci di popolazione consentono di valutare la distribuzione della lunghezza della catena (Chain Length Distribution, CLD).

La CLD delle catene polimeriche morte presenti in un reattore discontinuo a fine processo può essere valutata attraverso i seguenti passi: valutazione della CLD istantanea, cioè la CLD delle catene prodotte a un certo istante durante il corso del processo di polimerizzazione, e cumulazione di tutte le CLD istantanee, pesate sulle corrispondenti quantità di polimero prodotto, per valutare la CLD cumulata, cioè quella relativa al prodotto finale (v. anche cap. 8.1).

È opportuno ricordare che tale procedura è possibile grazie alla caratteristica peculiare di questi processi per cui le catene vengono prodotte in intervalli di tempo brevissimi rispetto alla durata del processo.



**fig. 4.** Ruolo dell'effetto Trommsdorff sull'andamento della conversione in funzione del tempo in un reattore batch.

La distribuzione istantanea numerale delle lunghezze di catena,  $f_N(n)$ , tale per cui  $f_N(n)dn$  rappresenta la frazione numerica di catene polimeriche di lunghezza  $n$  prodotte a un certo istante, è data dalla relazione

$$[35] \quad f_N(n) = \frac{\alpha}{(1+\alpha)^n} \left[ \frac{\gamma + \frac{1}{2}(n-1)\alpha\beta}{\gamma + \frac{1}{2}\beta} \right]$$

dove sono stati introdotti due nuovi parametri cinetici adimensionali, definiti come rapporti tra tempi caratteristici:

$$[36] \quad \beta = \frac{k_{tc}R}{k_p M} = \frac{\tau_p}{\tau_{tc}}$$

$$[37] \quad \gamma = \frac{k_{td}R}{k_p M} + \frac{k_{fm}}{k_p} + \frac{k_{fs}S}{k_p M} = \frac{\tau_p}{\tau_{td}} + \frac{\tau_p}{\tau_{fm}} + \frac{\tau_p}{\tau_{fs}}$$

con  $\alpha = \beta + \gamma$ . Dalle relazioni sopra riportate è possibile osservare che i parametri cinetici  $\beta$  e  $\gamma$  influenzano in modo diverso la CLD istantanea, pur essendo verificato che all'aumentare di entrambi si ottengono catene mediamente più corte. Ciò è ragionevole in quanto valori più elevati di tali parametri corrispondono a valori più elevati delle terminazioni rispetto alla propagazione. È interessante osservare che i parametri  $\beta$  e  $\gamma$  raggruppano i tempi caratteristici di processi di terminazione che sono qualitativamente diversi tra loro. Nel primo si trova la terminazione per combinazione in cui le catene che terminano perdono la propria identità attraverso il processo di terminazione, formando un'unica catena che ha per lunghezza la somma di quelle delle due originarie. In  $\gamma$  invece sono compresi tre processi di terminazione che sono simili tra loro in quanto mantengono inalterata l'identità della catena attraverso la terminazione. Tale differenza strutturale delle terminazioni fa sì che queste agiscano in modo differente sulla CLD e che dunque i rispettivi parametri cinetici compaiano in diversi parametri adimensionali.

Nelle applicazioni pratiche si utilizza anche un altro tipo di CLD, la cosiddetta distribuzione ponderale delle lunghezze di catena, indicata con  $f_w(n)$ . Questa rappresenta la frazione di unità monomeriche presenti in catene di assegnata lunghezza e può essere ricavata direttamente dalla corrispondente distribuzione numerale attraverso la relazione:

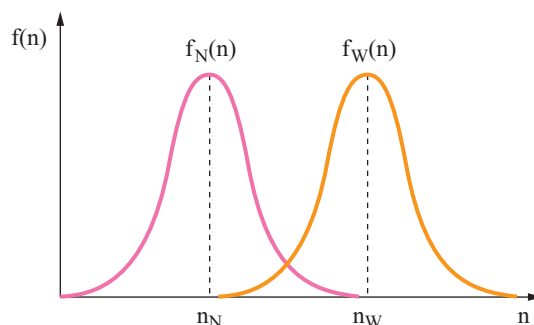
$$[38] \quad f_w(n) = \frac{nf_N(n)}{\sum_{n=1}^{\infty} nf_N(n)}$$

A titolo esemplificativo le due distribuzioni sono illustrate in **fig. 5** per uno stesso polimero. Si osserva che la distribuzione ponderale tende a far pesare maggiormente le catene più lunghe e conseguentemente è caratterizzata da un valore medio più elevato. Utilizzando le espressioni [35] e [38] è possibile ricavare le seguenti espressioni analitiche per il peso molecolare medio numerale  $n_N$  e medio ponderale  $n_w$ :

$$[39] \quad n_N = \frac{1}{\gamma + \frac{1}{2}\beta}$$

$$[40] \quad n_w = \frac{2(\gamma + \frac{3}{2}\beta)}{(\gamma + \beta)^2}$$

Da tali relazioni, attraverso una semplice moltiplicazione per il peso molecolare del monomero, è possibile ottenere il peso molecolare medio numerale e medio ponderale, che rappresentano le medie delle distribuzioni dei pesi molecolari (Molecular Weight Distribution, MWD) rispettivamente numerale e ponderale.



**fig. 5.** Confronto tra distribuzione istantanea numerale,  $f_N(n)$ , e ponderale,  $f_w(n)$ , delle lunghezze di catena.

Nel caso ideale di una popolazione di catene polimeriche tutte di uguale lunghezza, le CLD numerale e ponderale coincidono e sono entrambe date da una distribuzione del tipo delta di Dirac. Se si aumenta ora l'ampiezza di tale distribuzione le due CLD si differenziano sempre di più. È quindi naturale introdurre un particolare parametro, detto polidispersità della distribuzione, definito come rapporto tra i pesi molecolari medio ponderale e numerale:

$$[41] \quad \sigma = \frac{n_w}{n_N} = \frac{2(\gamma + \frac{3}{2}\beta)(\gamma + \frac{1}{2}\beta)}{(\gamma + \beta)^2}$$

che assume valore unitario per distribuzioni tipo delta di Dirac e aumenta all'aumentare dell'ampiezza della distribuzione. Questo parametro viene ampiamente utilizzato nella pratica come misura della larghezza della distribuzione.

Attraverso le relazioni [35-41] è possibile ottenere una buona descrizione della CLD istantanea, cioè delle caratteristiche della quantità infinitesima di polimero prodotta in un assegnato istante di tempo durante il processo di polimerizzazione. In generale però, come sopra menzionato, si è interessati a valutare le caratteristiche del prodotto finale, cioè dell'intera popolazione di catene polimeriche che si trovano all'interno del reattore al termine del processo. Nel caso di un reattore discontinuo ciò corrisponde a valutare la cosiddetta CLD cumulata,  $f_N^c(n,t)$ , che corrisponde alla media di tutte le CLD istantanee pesate sulle corrispondenti quantità di polimero prodotte dall'inizio del processo fino a un particolare tempo,  $t$ :

$$[42] \quad f_N^c(n,t) = \frac{1}{P(t)} \int_0^t \underbrace{f_N(n,t) \left( \frac{dP}{dt} \right)}_{\text{numero di catene lunghe } n \text{ prodotte fino al tempo } t} dt$$

dove il termine  $dP/dt$  rappresenta la velocità di produzione globale di catene polimeriche di qualsiasi lunghezza. Questa viene ottenuta sommando la corrispondente quantità relativa a una specifica lunghezza di catena data dalla relazione [35] su tutti i possibili valori di tale lunghezza, ed è data dall'espressione:

$$[43] \quad \frac{dP}{dt} = R_p \left( \gamma + \frac{1}{2}\beta \right)$$

Il procedimento sopra riportato per valutare la CLD del prodotto finale è anche un utile strumento concettuale per definire le condizioni operative ottimali per realizzare un polimero con determinate caratteristiche. Per esempio nel caso assai

frequente in cui si voglia realizzare in un reattore discontinuo un polimero con una distribuzione dei pesi molecolari molto stretta, cioè con la minima polidispersità possibile, si può scomporre questo problema in due fasi successive. In primo luogo si identificano le condizioni necessarie a realizzare una CLD istantanea con polidispersità minima, e successivamente ci si assicura che durante il processo venga prodotta sempre la stessa CLD istantanea. È infatti chiaro che, cumulando porzioni di polimero con CLD tra loro diverse, benché a bassa polidispersità, si ottiene un prodotto finale fortemente disuniforme, come schematicamente illustrato dalla **fig. 6**. Nel seguito sono riportati due esempi di questo approccio.

Si consideri il caso della polimerizzazione in sospensione del cloruro di vinile, in cui il processo di terminazione dominante è il trasferimento di catena al monomero. Dalle relazioni [36] e [37] si osserva che in questo caso è  $\gamma \gg \beta$  e pertanto i valori medi della CLD istantanea [39-41] si semplificano come segue:

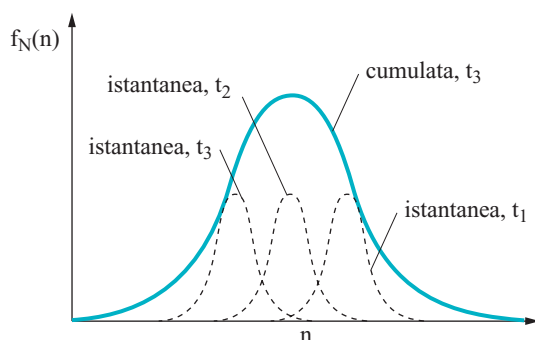
$$[44] \quad n_N = \frac{1}{\gamma} \quad n_w = \frac{2}{\gamma} \quad \sigma = 2$$

Considerando inoltre che in questo caso  $\gamma = k_{fm}/k_p$ , ne deriva che tale parametro è sostanzialmente una funzione della sola temperatura. Poiché la polidispersità istantanea è un valore fisso, volendo minimizzare la polidispersità della CLD cumulata ci si dovrà dunque semplicemente assicurare che durante l'intero processo venga prodotta la stessa CLD istantanea. Ciò può essere ottenuto, con buona approssimazione, mantenendo costante il valore medio della CLD istantanea che, come indicato dalle relazioni precedenti, in questo caso è funzione solo della temperatura. Sulla base di questa analisi semplificata è dunque possibile concludere che mantenendo il reattore discontinuo isotermo durante il processo è possibile ottenere la più stretta CLD cumulata possibile, a cui corrisponde in particolare un valore di polidispersità pari a due.

Un altro caso di interesse è quello che si riferisce ad alcuni processi di polimerizzazione dello stirene, in cui il meccanismo di terminazione dominante è la terminazione per combinazione. In questo caso è  $\gamma \ll \beta$  e pertanto i valori medi della CLD istantanea [39-41] si semplificano come segue:

$$[45] \quad n_N = \frac{2}{\beta} \quad n_w = \frac{3}{\beta} \quad \sigma = \frac{3}{2}$$

dove il parametro cinetico  $\beta$  è definito dalla relazione [36], che utilizzando la [32] porta a:  $\beta = \sqrt{k_{tc}R_i/k_pM}$ . Si noti che anche in questo caso la polidispersità istantanea è minore di



**fig. 6.** Rappresentazione schematica delle CLD istantanee a tre diversi tempi,  $t_1 > t_2 > t_3$  (curve tratteggiate) e la corrispondente CLD cumulata (non normalizzata) al tempo  $t_3$  (curva continua).

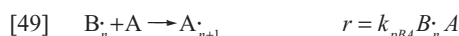
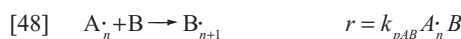
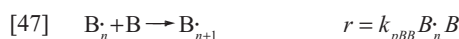
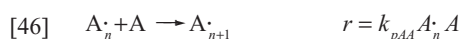
quella corrispondente al caso in cui dominino i processi di terminazione che compaiono nel parametro  $\gamma$ . Ciò è conseguenza del fatto che il processo di combinazione comporta un'operazione di media sulla lunghezza delle catene morte, la quale provoca una maggiore uniformità nella distribuzione delle stesse. Tale operazione non avviene nel caso in cui dominino gli altri processi di terminazione.

In questo caso è dunque possibile realizzare una CLD cumulata con polidispersità pari a 1,5, a patto di realizzare condizioni di polimerizzazione tali da mantenere costante la CLD istantanea, e cioè il valore del parametro  $\beta$ . Ciò non è certamente banale in quanto, come appare dall'espressione sopra riportata di tale parametro, esso risulta dipendere da variabili come la concentrazione di monomero e come la velocità di produzione dei radicali. Risultati soddisfacenti almeno dal punto di vista pratico sono ottenibili utilizzando diverse tecniche di polimerizzazione, come quelle basate su reattori semi-discontinui con aggiunta nel tempo di iniziatore e di monomeri o su processi in emulsione.

## 6.4.5 Processi di copolimerizzazione radicalica

La necessità di realizzare materiali polimerici con caratteristiche sempre più mirate ad applicazioni specifiche comporta spesso l'introduzione lungo la catena di specie monomeriche diverse, che contribuiscono a impartirle specifiche proprietà chimico-fisiche. Ciò fa nascere una nuova dimensione nella caratterizzazione della popolazione delle catene polimeriche, che si riferisce alla composizione delle stesse. Vengono in particolare introdotti due tipi di distribuzione. La distribuzione della composizione delle catene (Chain Composition Distribution, CCD), che descrive la frazione di catene che hanno una certa composizione monomerica globale, indipendentemente da come i monomeri si susseguono lungo la catena stessa, e la distribuzione delle sequenze lungo le catene (Chain Sequence Distribution, CSD), che descrive la probabilità di trovare lungo la catena una determinata sequenza di unità monomeriche. La possibilità di controllare tali distribuzioni è un elemento fondamentale per un buon processo di copolimerizzazione, poiché queste determinano le caratteristiche applicative dei copolimeri prodotti.

La distribuzione delle unità monomeriche lungo una catena polimerica è controllata dalle reazioni di propagazione, il cui numero dipende dalle specie monomeriche coinvolte. Adottando il modello cinetico terminale, si ipotizza che la reattività di una catena radicalica sia determinata unicamente dall'ultima unità addizionata, quella cioè su cui si trova l'attività radicalica. In questo quadro, nel caso di una copolimerizzazione tra due monomeri, A e B, si possono avere due tipi di catene radicaliche. Indicando in particolare con  $A_n^{\cdot}$  e  $B_n^{\cdot}$  due catene contenenti globalmente  $n$  unità monomeriche ma che hanno l'attività radicalica su un'unità di tipo A e B, rispettivamente, poiché ciascuna di tali catene può reagire con un'unità monomerica di tipo A o B, si avranno in totale quattro reazioni di propagazione, due delle quali sono dette dirette e due incrociate:



A fianco di ciascuna delle reazioni di propagazione è indicata la corrispondente espressione della velocità di reazione. In accordo al modello cinetico terminale le velocità sono descritte da cinetiche del secondo ordine, le cui costanti cinetiche sono identificate esclusivamente dal tipo di unità in cui si trova l'attività radicalica sulla catena reagente e dal tipo di specie monomerica coinvolta.

Oltre alle reazioni di propagazione in questi processi sono presenti anche le reazioni di iniziazione, terminazione e trasferimento di catena, che sono analoghe a quelle presenti nella omopolimerizzazione ma in numero superiore in ragione del più elevato numero di tipi di radicali presenti.

Un modello cinetico più accurato, il cosiddetto modello cinetico penultimo, consente di tenere conto dell'effetto della penultima unità monomerica sulla reattività del radicale. Ciò comporta naturalmente un aumento del numero di reazioni di propagazione possibili, in quanto ciascuna delle reazioni [46-49] avviene con velocità diversa a seconda che l'unità monomerica che precede quella su cui si trova l'attività radicalica sia di tipo A o B. Questo modello viene scarsamente utilizzato in pratica, anche in considerazione dei buoni risultati generalmente forniti dal modello cinetico terminale.

### Distribuzione della lunghezza delle catene

La prima informazione necessaria per descrivere la cinetica di crescita delle catene di copolimero riguarda la composizione della miscela reagente in termini di catene radicaliche attive. In particolare è necessario conoscere la frazione di catene che terminano con ciascuna delle unità monomeriche presenti in quanto, secondo il modello cinetico terminale adottato, questa ne definisce la reattività.

A questo scopo è necessario considerare i bilanci materiali delle specie radicaliche, differenziandole solo sulla base del tipo di unità radicalica. In questi bilanci dovranno essere prese in considerazione tutte le reazioni che comportano la scomparsa o la produzione di un radicale di un certo tipo. Oltre alle reazioni di iniziazione e terminazione, che causano la formazione o l'eliminazione di una specie radicalica, dovranno dunque essere considerate anche le reazioni di propagazione incrociata, in quanto queste modificano il tipo di unità radicalica. Considerando anzi che tali reazioni sono generalmente assai più veloci di quelle di terminazione e iniziazione, queste ultime vengono generalmente trascurate nell'ambito della cosiddetta approssimazione di catena lunga. Si consideri a titolo esemplificativo il caso di una polimerizzazione con tre monomeri, A, B e C. Indicando con  $A\cdot$ ,  $B\cdot$  e  $C\cdot$  la concentrazione globale di catene radicaliche che terminano con ciascuna delle tre unità monomeriche, i bilanci di cui sopra assumono la forma

$$[50] \quad \frac{dA\cdot}{dt} = k_{pBA}B\cdot A + k_{pCA}C\cdot A - (k_{pAB}B + k_{pAC}C)A\cdot$$

$$[51] \quad \frac{dB\cdot}{dt} = k_{pAB}A\cdot B + k_{pCB}C\cdot B - (k_{pBA}A + k_{pBC}C)B\cdot$$

$$[52] \quad \frac{dC\cdot}{dt} = k_{pAC}A\cdot C + k_{pBC}B\cdot C - (k_{pCA}A + k_{pCB}B)C\cdot$$

Sommando le equazioni precedenti membro a membro si ottiene che la variazione temporale della concentrazione totale di radicali,  $R = A\cdot + B\cdot + C\cdot$ , è uguale a zero. Ciò non è ovviamente corretto e riflette il fatto che questi bilanci sono stati scritti nell'ambito della approssimazione di catena lunga. Essi consentono infatti di valutare solo la composizione della miscela di

radicali e non i valori assoluti delle loro concentrazioni. Introducendo le frazioni molari  $p_i$  di catene radicaliche di ogni tipo:

$$[53] \quad p_A = \frac{A\cdot}{R} \quad p_B = \frac{B\cdot}{R} \quad p_C = \frac{C\cdot}{R}$$

e sostituendo nelle equazioni [50] e [51], in cui i termini di accumulazione vengono trascurati secondo la approssimazione di pseudostazionarietà, si ottiene

$$[54] \quad k_{pBA}Ap_B + k_{pCA}Ap_C - (k_{pAB}B + k_{pAC}C)p_A = 0$$

$$[55] \quad k_{pAB}Bp_A + k_{pCB}Bp_C - (k_{pBA}A + k_{pBC}C)p_B = 0$$

$$[56] \quad p_A + p_B + p_C = 1$$

Si noti che l'ultima relazione di consistenza viene aggiunta per chiudere il sistema, la cui soluzione fornisce la desiderata composizione del sistema reagente in termini di catene con diversa attività radicalica. Tale sistema può essere facilmente generalizzato a un numero qualsiasi di specie monomeriche e in particolare nel caso binario produce la seguente soluzione:

$$[57] \quad p_A = \frac{k_{pBA}A}{k_{pBA}A + k_{pAB}B} \quad p_B = \frac{k_{pAB}B}{k_{pBA}A + k_{pAB}B}$$

Queste relazioni sono valide nell'ambito dell'approssimazione di catena lunga che può essere applicata con ottima accuratezza a tutti i copolimeri con esclusione dei copolimeri a blocchi. Questi sono costituiti da poche lunghissime sequenze omopolimeriche, che corrispondono al fatto che le propagazioni incrociate sono molto più lente di quelle dirette, tanto da essere confrontabili a terminazioni e iniziazioni. In questo caso non è evidentemente possibile trascurare queste ultime nei bilanci [50-52].

La descrizione del comportamento cinetico di un sistema che coinvolga molte specie monomeriche appare certamente assai complicata per l'elevato numero di specie reagenti coinvolte. Tuttavia, nell'ambito delle approssimazioni sopra descritte, è possibile derivare una soluzione analitica molto semplice che viene indicata come approccio pseudocinetico. Esso consiste nell'utilizzare le stesse relazioni derivate precedentemente per descrivere la cinetica del processo di omopolimerizzazione, sostituendo le costanti cinetiche delle reazioni coinvolte con opportune costanti pseudocinetiche. Quest'ultime sono ottenute a partire dalle costanti cinetiche reali del processo di copolimerizzazione attraverso opportune medie pesate sulle frazioni molari delle diverse specie radicaliche nel sistema.

Tali medie sono diverse a seconda dell'ordine della reazione rispetto alle specie radicaliche. In particolare, con riferimento a un sistema ternario, si ha per la reazione di propagazione dei monomeri A, B e C:

$$[58] \quad k_{pA}^* = k_{pAA}p_A + k_{pBA}p_B + k_{pCA}p_C$$

$$[59] \quad k_{pB}^* = k_{pAB}p_A + k_{pBB}p_B + k_{pCB}p_C$$

$$[60] \quad k_{pC}^* = k_{pAC}p_A + k_{pBC}p_B + k_{pCC}p_C$$

da cui si ricava la costante pseudocinetica globale di propagazione,  $k_p^*$ , attraverso una media pesata sulle frazioni molari dei monomeri,  $x_A$ ,  $x_B$  e  $x_C$ :

$$[61] \quad k_p^* = k_{pA}^*x_A + k_{pB}^*x_B + k_{pC}^*x_C$$

Per le reazioni di trasferimento di catena si hanno le seguenti espressioni delle costanti pseudocinetiche:

$$[62] \quad k_{fm}^* = k_{fmA}P_A + k_{fmB}P_B + k_{fmC}P_C$$

$$[63] \quad k_{fs}^* = k_{fsA}P_A + k_{fsB}P_B + k_{fsC}P_C$$

che sono diverse per le reazioni di terminazione in quanto queste sono di secondo ordine rispetto alle specie radicaliche:

$$[64] \quad k_{ic}^* = k_{icAA}P_A^2 + k_{icBB}P_B^2 + k_{icCC}P_C^2 + 2k_{icAB}P_AP_B + 2k_{icAC}P_AP_C + 2k_{icBC}P_BP_C$$

$$[65] \quad k_{id}^* = k_{idAA}P_A^2 + k_{idBB}P_B^2 + k_{idCC}P_C^2 + 2k_{idAB}P_AP_B + 2k_{idAC}P_AP_C + 2k_{idBC}P_BP_C$$

Nell'ambito del modello pseudocinetico è possibile dunque valutare la concentrazione totale  $R$  di radicali utilizzando la stessa equazione [32] ma sostituendo le costanti cinetiche di omopolimerizzazione con quelle pseudocinetiche corrispondenti:

$$[66] \quad R = \sqrt{\frac{R_i}{k_{ic}^* + k_{id}^*}}$$

Da questa è poi possibile valutare la velocità di consumo della singola specie monomerica, come per esempio quella relativa al monomero A:

$$[67] \quad R_{pA} = k_{pA}^*AR$$

Anche la CLD di un copolimero può essere valutata mediante le stesse relazioni [35-41] valide per l'omopolimero, utilizzando per la valutazione dei parametri  $\beta$  e  $\gamma$  le corrispondenti costanti pseudocinetiche. In questo caso la variabile  $M$  rappresenta la concentrazione totale di tutte le specie monomeriche nel sistema.

### Distribuzione della composizione delle catene

La distribuzione delle diverse specie monomeriche lungo la catena polimerica è determinata dalla probabilità che il singolo radicale ha di aggiungere l'una o l'altra delle specie monomeriche presenti. A sua volta questa probabilità è definita dalla reattività intrinseca del singolo monomero e dalla sua concentrazione. In generale i diversi monomeri hanno reattività diversa e dunque si consumano in modo diverso durante il processo di polimerizzazione, con la conseguenza che la composizione monomerica varia nel tempo. Poiché il tempo di vita delle catene è molto più breve di quello del processo, si avranno catene prodotte a istanti diversi lungo il processo, e quindi presumibilmente con composizione diversa in quanto prodotte a partire da differenti composizioni della miscela monomerica. Questo processo, che viene chiamato usualmente deriva (o *drift*) compositiva, rappresenta spesso un problema importante dal punto di vista applicativo, in quanto dà luogo a prodotti finali molto disuniformi, nel senso di catene aventi composizione molto diversa tra loro.

Per studiare quantitativamente questo processo è necessario valutare la composizione media di una catena polimerica. Poiché durante la vita di una catena polimerica il consumo di monomero e quindi gli eventuali cambiamenti di composizione sono trascurabili, possiamo valutare la composizione della catena a partire dalla velocità istantanea di consumo delle singole specie monomeriche. Così, per esempio nel caso di due specie monomeriche A e B, la frazione molare  $F_A$  di monomero A, presente all'interno di una catena copolimerica prodotta a un certo istante, è data dal rapporto:

$$[68] \quad F_A = \frac{R_{pA}}{R_{pA} + R_{pB}}$$

dove  $R_{pA}$  e  $R_{pB}$  rappresentano le velocità di consumo delle diverse specie monomeriche valutate mediante la [67] a quello stesso istante. Attraverso opportune rielaborazioni è possibile riscrivere la [68] nella forma

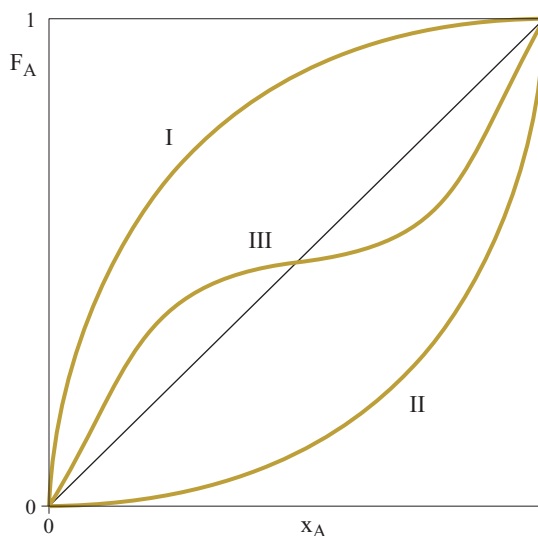
$$[69] \quad F_A = \frac{(r_A x_A + x_B)x_A}{(r_A x_A + x_B)x_A + (r_B x_B + x_A)x_B}$$

Tale relazione indica che la composizione istantanea della catena polimerica è determinata dalla frazione molare delle specie monomeriche,  $x_A$  e  $x_B$ , e da due parametri cinetici adimensionali:

$$[70] \quad r_A = \frac{k_{pAA}}{k_{pAB}} \quad r_B = \frac{k_{pBB}}{k_{pBA}}$$

che vengono detti rapporti di reattività e rappresentano per ciascuno tipo di radicale il rapporto tra la costante cinetica di propagazione diretta e incrociata.

Della relazione [69] viene normalmente data una rappresentazione grafica in termini del diagramma di Mayo e Lewis. Come illustrato in **fig. 7** questo diagramma rappresenta la composizione istantanea delle catene polimeriche  $F_A$  in funzione della composizione monomerica  $x_A$  della miscela da cui queste vengono generate. La diagonale corrisponde al caso in cui i monomeri hanno uguale reattività, cioè  $r_A = 1$  e  $r_B = 1$  nella [69], e dunque le catene polimeriche hanno la stessa composizione della miscela monomerica da cui provengono, cioè  $F_A = x_A$ . In generale però i monomeri hanno reattività diversa e il corrispondente diagramma può assumere vari andamenti, come quelli illustrati dalle diverse curve in **fig. 7**. Per esempio nel caso in cui il monomero A sia più reattivo nei confronti di entrambe le specie radicaliche, si ha  $r_A > 1$  e  $r_B < 1$  e dunque le catene polimeriche sono più ricche nel monomero A della miscela monomerica da cui derivano. Al contrario, nel caso sia



**fig. 7.** Diagramma di Mayo e Lewis che rappresenta la frazione molare istantanea  $F_A$  del monomero A nel polimero in funzione della frazione molare  $x_A$  dello stesso nella miscela reagente di monomeri per tre diverse coppie di valori dei rapporti di reattività:  $r_A > 1$  e  $r_B < 1$  (curva I),  $r_A < 1$  e  $r_B > 1$  (curva II) e  $r_A < 1$  e  $r_B < 1$  (curva III).

$r_A < 1$  e  $r_B > 1$ , si ha un arricchimento delle catene polimeriche in termini del monomero B. Queste due situazioni sono illustrate in fig. 7 dalle curve I e II, rispettivamente.

Nel caso invece in cui siano  $r_A < 1$  e  $r_B < 1$ , le reazioni di propagazione incrociata prevalgono su quelle di propagazione diretta. In questo caso, a seconda della composizione monomerica può essere più reattivo il monomero A o il monomero B. Si ottiene dunque la curva III in fig. 7, caratterizzata da un punto caratteristico, detto azeotropo, in cui le catene polimeriche e la miscela monomerica da cui queste derivano hanno la stessa composizione. Analogo è il caso in cui le propagazioni dirette prevalgono su quelle incrociate, cioè  $r_A > 1$  e  $r_B > 1$ .

Utilizzando il diagramma di Mayo e Lewis è possibile seguire anche in modo quantitativo il processo di deriva compositiva precedentemente descritto. Si consideri un sistema di copolimerizzazione il cui diagramma di Mayo e Lewis sia quello illustrato in fig. 8 e si supponga di introdurre inizialmente nel reattore una miscela monomerica avente composizione  $x_{A0}$ . La prima quantità infinitesima di polimero prodotto ha la composizione  $F_{A0}$  indicata in figura; essendo  $F_{A0} > x_{A0}$ , ciò implica che alla miscela monomerica viene sottratta una porzione più concentrata nel monomero A della miscela originaria. La conseguenza è che la frazione molare di A,  $x_A$ , nel reattore diminuisce, e con essa diminuisce la frazione molare dello stesso monomero nel polimero. Poiché però la frazione molare di A nel polimero rimane superiore a quella nel monomero, entrambe continuano a diminuire dando luogo al processo di deriva compositiva. L'ampiezza di tale variazione può essere apprezzata in modo qualitativo osservando che al termine del processo, quando i monomeri hanno reagito completamente, la frazione molare media di A globalmente presente in tutte le catene polimeriche non può che essere uguale a quella inizialmente presente nella fase monomerica, cioè  $x_{A0}$ . Dall'osservazione del diagramma di fig. 8 è facile dedurre che affinché il valore medio di  $F_A$  sia uguale a  $x_{A0}$ , avendo le prime catene composizione  $F_{A0}$ , è necessario che le ultime catene prodotte abbiano una composizione in A assai bassa.

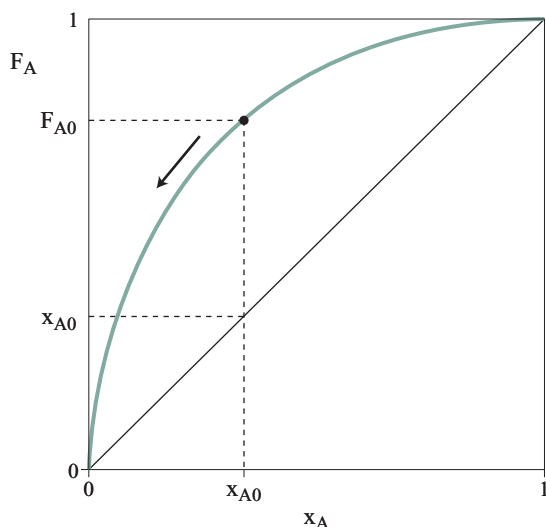


fig. 8. Rappresentazione schematica del processo di deriva compositiva in un reattore di copolimerizzazione chiuso, con composizione iniziale della miscela monomerica pari a  $x_{A0}$ .

### Controllo della composizione del copolimero

Nella maggior parte dei casi le caratteristiche applicative di un copolimero richiedono un'elevata uniformità delle catene polimeriche, particolarmente in termini della loro composizione. Come visto precedentemente, tale risultato non è realizzabile utilizzando un reattore discontinuo a causa del processo di deriva compositiva. Risulta pertanto necessario ricorrere a reattori semidiscontinui nei quali vengono introdotte durante il processo opportune quantità di monomeri, in modo da mantenere costante nel tempo la composizione della miscela monomerica reagente e conseguentemente delle catene prodotte durante il processo. Esistono due diverse strategie che consentono di realizzare questo obiettivo.

*Processo controllato dall'alimentazione.* Questa modalità operativa si basa sul rallentamento del processo fino al punto da consentire allo stesso di porsi, per la maggior parte del tempo, in condizioni di pseudostazionarietà, cosicché le velocità di consumo dei singoli monomeri siano uguali a quelle di alimentazione degli stessi, e dunque facilmente controllabili. Questa situazione viene raggiunta adottando un tempo di alimentazione  $\tau_f$  molto elevato rispetto al tempo caratteristico di consumo del monomero:

$$[71] \quad \tau_f \gg \frac{1}{k_p^* R}$$

In questo modo il tempo caratteristico del processo coincide col tempo di alimentazione e il processo di consumo del monomero, il cui tempo caratteristico risulta a questo punto assai inferiore, è rispetto a esso in condizioni di pseudostazionarietà.

Il processo controllato dall'alimentazione si realizza dunque semplicemente alimentando una miscela monomerica che abbia la stessa composizione di quella del polimero desiderato, ma in modo sufficientemente lento da rispettare la condizione [71], senza necessariamente conoscere né la cinetica del processo né il relativo diagramma di Mayo e Lewis. Si ottiene così che per la maggior parte del processo vengono prodotte catene con la composizione desiderata, ma con lo svantaggio di una diminuzione della produttività, in quanto il processo viene rallentato attraverso un'alimentazione molto lenta rispetto alla velocità con cui i monomeri sarebbero in grado di reagire; da qui la denominazione di processo *starved* (letteralmente, affamato) usualmente utilizzata per questa modalità operativa.

In questi processi la concentrazione di monomero nel reattore si mantiene sostanzialmente costante per l'intero processo. Ciò può risultare particolarmente positivo in diverse situazioni, come per esempio quella discussa nel contesto dell'equazione [45], in cui si intende produrre una distribuzione di pesi molecolari molto stretta (per un omo- o un copolimero) nel caso in cui dominino la terminazione bimolecolare per combinazione.

Altre caratteristiche rilevanti di questi processi sono la facilità del controllo termico, che deriva dalla bassa velocità di consumo dei monomeri, e il fatto che la conversione all'interno del reattore è sempre molto elevata. Ciò significa che la concentrazione di polimero prevale decisamente su quella di monomero e dunque tendono a prevalere le reazioni di trasferimento a polimero e le cinetiche controllate dall'effetto Trommsdorff.

*Processo ad alimentazione forzata.* Questa seconda modalità operativa, usualmente denominata *power feed*, è più ambiziosa della precedente in quanto si propone non solo di

mantenere uniforme nel tempo la composizione delle catene prodotte, ma anche di mantenere elevata la produttività del processo. La sua realizzazione richiede però maggiori conoscenze sulla cinetica della polimerizzazione, e in particolare sulla relazione di Mayo e Lewis che determina la composizione monomerica necessaria per realizzare una desiderata composizione istantanea della catena polimerica. La procedura richiede quindi di porre nel reattore una certa quantità iniziale di monomeri avente tale composizione e alimentare poi una corrente degli stessi in modo da mantenerla costante durante l'intero processo. In definitiva tale portata viene valutata in modo da alimentare la quantità necessaria a riequilibrare lo sbilanciamento di composizione dovuto alla diversa reattività dei monomeri. Attraverso opportuni bilanci materiali si ottiene la seguente relazione:

$$[72] \quad N_B (Q_A - k_{pA}^* RN_A) = N_A (Q_B - k_{pB}^* RN_B)$$

dove  $Q_A$  e  $Q_B$  sono le portate molari dei due monomeri che devono essere alimentate,  $N_A$  e  $N_B$  sono le moli dei due monomeri presenti all'interno del reattore a un certo istante e i termini coinvolgenti le costanti pseudocinetiche di propagazione  $k_{pA}^*$  e  $k_{pB}^*$  rappresentano le moli dei due monomeri consumate dalle reazioni di propagazione per unità di tempo.

Poiché l'equazione [72] rappresenta un legame tra le due portate di alimentazione dei monomeri, rimane a questo punto disponibile ancora un grado di libertà per l'ottimizzazione del processo. Questo può essere saturato per esempio richiedendo che il processo abbia la massima produttività, cioè la massima quantità di polimero prodotto nell'unità di tempo. È possibile dimostrare che questo obiettivo viene raggiunto semplicemente introducendo il monomero meno reattivo interamente all'inizio della reazione e alimentando quindi durante il processo solo il monomero più reattivo in modo da soddisfare la condizione [72], dove la portata del monomero meno reattivo viene posta uguale a zero.

In questo caso insieme alla produttività aumenta la velocità di produzione del calore, e pertanto il reattore deve essere equipaggiato in modo opportuno per consentirne lo smaltimento ed evitare pericolosi fenomeni di aumento incontrollato o *runaway* della temperatura.

Un'ultima osservazione riguarda l'applicazione pratica della relazione [72]. Questa richiede infatti che a ogni istante durante il processo siano noti tutti i termini che in essa compaiono. Ciò comporta, essendo coinvolti parametri cinetici, una buona conoscenza della cinetica della reazione di polimerizzazione, ma anche di variabili di processo, quali per esempio le quantità dei due monomeri presenti nel reattore. È pertanto richiesta l'utilizzazione in linea e *in situ* di opportuni sensori che consentano un monitoraggio affidabile di tali variabili. I sensori più spesso adottati a questo scopo sono basati sul bilancio termico del reattore o su misure di altre grandezze indirettamente collegate alla conversione, come la densità o la velocità di propagazione di ultrasuoni. È evidente che l'applicazione di questa metodica operativa richiede uno sforzo maggiore del processo controllato dall'alimentazione, che deve dunque essere ricompensato dalla aumentata produttività del reattore.

#### 6.4.6 Caratteristiche operative

Le reazioni di polimerizzazione radicalica possono essere condotte utilizzando processi con diverse caratteristiche operative. Uno dei problemi più rilevanti si riferisce alla rimozione

del calore generato dalle reazioni di polimerizzazione. Queste sono infatti reazioni fortemente esotermiche, paragonabili in questo senso alle reazioni di combustione, e al crescere della conversione la miscela di reazione tende ad aumentare di viscosità, con conseguente rallentamento dei processi di trasporto termico. Questa situazione rende difficile il controllo della temperatura del reattore causando indesiderate disuniformità nel prodotto finale o addirittura processi di aumento incontrollato della temperatura con conseguenze che possono essere rilevanti anche sotto il profilo della sicurezza. In questi casi infatti la temperatura aumenta in modo autoaccelerato in conseguenza del fatto che un aumento di temperatura produce, attraverso una maggiore velocità di polimerizzazione, un aumento della velocità di produzione del calore, che a sua volta causa un ulteriore aumento di temperatura e così via. A ciò si aggiunga che al procedere della reazione la rimozione del calore può essere rallentata dall'aumento di viscosità della miscela reagente, rendendo la temperatura del reattore ancora meno controllabile.

I processi di polimerizzazione si classificano in generale come omogenei o eterogenei con riferimento alla miscela reagente. Questa si mantiene omogenea nei processi di polimerizzazione in massa e in soluzione. Nel primo caso vengono introdotti nel reattore esclusivamente il monomero e l'iniziatore. Si ottiene dunque un prodotto a elevata purezza, particolarmente apprezzabile in varie applicazioni. Il problema sta nello smaltimento del calore di reazione, particolarmente difficile quando, con l'aumentare della conversione, la viscosità del sistema aumenta. Questi processi vengono comunque adottati per esempio nella produzione in continuo di vari tipi di gomme, evitando di raggiungere nel reattore condizioni di conversione completa e procedendo alla devolatilizzazione del monomero che non ha reagito in opportune unità di separazione. Un altro esempio è la produzione di cere, basate su oligomeri dello stirene, che viene condotta a temperature molto elevate con viscosità simili a quelle dei liquidi.

Per evitare l'aumento di viscosità della miscela reagente è possibile utilizzare la polimerizzazione in soluzione. Questa richiede l'impiego di un solvente che disciolga sia il monomero sia il polimero, in modo da mantenere omogenea la polimerizzazione per l'intero processo. Oltre alla difficoltà di identificare un tale solvente, che sia soddisfacente in termini economici e normativi, questi processi richiedono elevati volumi per far circolare importanti quantità di solvente, il che non contribuisce alla loro produttività.

I processi eterogenei, in sospensione e in emulsione, si basano sull'idea di fare avvenire la polimerizzazione in piccole particelle disperse in una matrice acquosa. Le particelle sono caratterizzate da un elevatissimo rapporto superficie/volume che consente un rapidissimo trasporto del calore di reazione dal loro interno alla massa acquosa, da cui il calore viene poi facilmente rimosso mediante elementi di raffreddamento tradizionali, poiché la viscosità della fase continua si mantiene ovviamente assai modesta. Il risultato è una dispersione di particelle di polimero in acqua che richiede opportuni processi di coagulazione ed essiccamento da condursi a valle del reattore. Questi processi vengono realizzati partendo da una dispersione di gocce di monomero in acqua, stabilizzate con meccanismi di tipo ionico o sterico da opportuni emulsionanti. All'interno di tali dispersioni viene quindi introdotto l'iniziatore, che può essere solubile nella fase monomerica dispersa o in quella acquosa, dando luogo rispettivamente al processo di polimerizzazione in sospensione o in emulsione.



Nel primo caso le gocce di monomero e di iniziatore si comportano come dei piccoli reattori segregati, ben controllati termicamente, all'interno dei quali avviene una normale reazione di polimerizzazione in massa. In questo caso si ottiene una dispersione di particelle di polimero finale che è molto simile a quella iniziale di gocce di monomero, con dimensioni medie dell'ordine dei 100–1.000  $\mu\text{m}$ . Il comportamento cinetico è pertanto analogo a quello dei processi di polimerizzazione omogenea, per i quali valgono le relazioni e le considerazioni svolte precedentemente. Diversa è la situazione della polimerizzazione in emulsione. In questo caso i radicali prodotti in fase acquosa devono nucleare le particelle di polimero che poi crescono durante il processo. Conseguentemente la dispersione finale di particelle di polimero è assai diversa da quella iniziale di gocce di monomero, con dimensioni medie che sono inferiori di tre o quattro ordini di grandezza, cioè sono dell'ordine di 100 nm. In particelle così piccole le reazioni di terminazione bimolecolare diventano rapidissime, tanto da consentire al limite la presenza di non più di una catena radicalica per particella. Ciò dà luogo al fenomeno della segregazione dei radicali, che rende la cinetica della polimerizzazione in emulsione e le caratteristiche del polimero finale completamente diverse da quelle dei precedenti processi, come discusso di seguito.

#### 6.4.7 Cinetica della polimerizzazione in emulsione

Il meccanismo cinetico alla base della polimerizzazione in emulsione è stato identificato da W.V. Smith e R.H. Ewart e successivamente approfondito e descritto in termini matematici da diversi ricercatori. Il processo viene diviso in tre fasi fondamentali. Nella prima, detta di nucleazione, vengono formate le particelle di polimero. Esistono due tipi di nucleazione possibili. La nucleazione micellare avviene quando l'emulsionante è inizialmente presente nella miscela reagente in concentrazione superiore alla sua concentrazione critica micellare. In questo caso nel sistema sono presenti delle micelle di emulsionante di dimensioni assai ridotte, tipicamente dell'ordine di alcuni nanometri. Rispetto alle gocce di monomero, dell'ordine di almeno 100  $\mu\text{m}$ , queste hanno dunque un rapporto superficie/volume superiore di almeno quattro ordini di grandezza. Conseguentemente, nonostante il monomero sia presente in quantità assai superiore rispetto all'emulsionante nella miscela di reazione, la superficie totale delle micelle è di almeno due ordini di grandezza superiore a quella delle gocce di monomero. Ciò giustifica il fatto che la maggior parte dei radicali prodotti nella soluzione acquosa diffonde nelle micelle, dove inizia la polimerizzazione utilizzando le molecole di monomero solubilizzate all'interno delle micelle, che da questo momento costituiscono particelle di polimero. Un meccanismo alternativo, che è dominante per esempio nelle polimerizzazioni condotte in assenza di emulsionante, è il meccanismo di nucleazione omogenea. In questo caso sono le stesse molecole di polimero prodotte in acqua che si aggregano a formare micelle eventualmente stabilizzate dall'emulsionante presente. È da notare che, avendo spesso i prodotti di decomposizione dell'iniziatore natura ionica o comunque idrofila, le stesse catene polimeriche possono comportarsi come molecole di emulsionante.

In questo processo, il numero di particelle  $N_p$  cresce nel tempo secondo una legge che deriva dal sovrapporsi di diversi processi chimico-fisici. Per esempio, nel caso di nucleazione

micellare a mano a mano che nuove particelle vengono nucleate, queste cominciano a crescere e per mantenersi stabili adsorbono sulla loro superficie le molecole di emulsionante presenti in acqua. Ciò causa la dissoluzione delle micelle presenti per mantenere la concentrazione di emulsionante in soluzione uguale alla concentrazione critica micellare e conseguentemente il rallentamento della velocità di nucleazione. Quest'ultima termina quando tutte le micelle vengono consumate o per dissoluzione o perché trasformate in particelle polimeriche. Un'analisi matematica semplificata di questi processi porta a una dipendenza del numero di particelle finale dalle concentrazioni iniziali di emulsionante e iniziatore che non è lineare, caratterizzata da un esponente pari a 0,6 per il primo e 0,5 per il secondo.

Al termine della nucleazione, la concentrazione di emulsionante in acqua  $E_w$  scende al di sotto della concentrazione critica micellare (c.m.c.) e da questo momento le particelle in crescita non possono più adsorbire quantità significative di emulsionante dalla fase acquosa. Ciò può rendere le stesse meno stabili dal punto di vista colloidale e portare a fenomeni di coagulazione parziale. Attraverso la formazione di aggregati più grossi la superficie da stabilizzare infatti si riduce e dunque i problemi di stabilità si riducono. Per evitare coagulazioni e mantenere la dispersione stabile, è opportuno aggiungere emulsionante durante la reazione. Una buona regola in questo senso è l'introduzione di emulsionante in modo proporzionale alla crescita della superficie totale delle particelle. È opportuno notare che aggiunte eccessive potrebbero portare alla formazione di nuove micelle e quindi alla produzione di una nuova generazione di particelle; si potrebbe così avere una dispersione finale con distribuzione bimodale, o comunque molto ampia, delle dimensioni delle particelle polimeriche.

In questo contesto è opportuno notare che in alcune applicazioni è desiderabile produrre dispersioni con distribuzioni monomodali e molto strette delle dimensioni delle particelle. Ciò può essere ottenuto rendendo la fase di nucleazione molto breve rispetto alla durata del processo, in modo che tutte le particelle abbiano sostanzialmente lo stesso tempo a disposizione per crescere. Secondo la trattazione di Smith ed Ewart, in presenza di nucleazione micellare la durata del periodo di nucleazione è proporzionale alla potenza 0,6 della concentrazione iniziale di emulsionante e inversamente proporzionale alla stessa potenza della concentrazione iniziale di iniziatore.

Prima di procedere alla descrizione delle successive due fasi del processo di polimerizzazione in emulsione è opportuno considerare il fenomeno della segregazione dei radicali in particella che, come indicato precedentemente, ne rappresenta l'elemento distintivo. Nel seguito è riportata una descrizione semplificata di questo processo (per una discussione più dettagliata, v. cap. 8.1).

Si consideri una particella di polimero che non contenga inizialmente alcun radicale e all'interno della quale dunque non avviene alcuna reazione. Si indichi con  $\tau_e$  l'intervallo di tempo medio necessario affinché un radicale proveniente dalla soluzione acquosa entri in una particella. Come illustrato in **fig. 9**, dopo un tempo  $\tau_e$  la particella riceve un radicale, che essendo solo può dare luogo unicamente a reazioni di propagazione (si trascurano al momento le reazioni di trasferimento), fino a che, dopo un nuovo intervallo  $\tau_e$ , entra nella particella un secondo radicale. A questo punto i due radicali oltre che alla propagazione possono dare luogo a una terminazione bimolecolare, il cui tempo caratteristico sia  $\tau_t$ . Ne segue che i due radicali

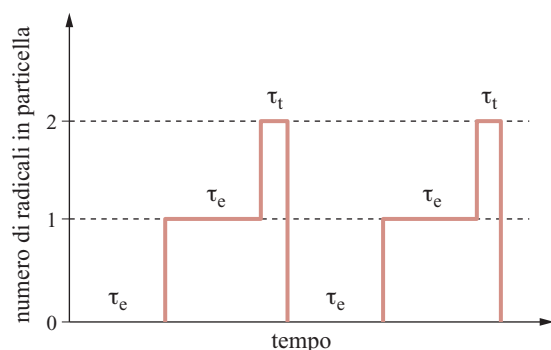


fig. 9. Numero di radicali in una particella in funzione del tempo.

propagano insieme per un tempo  $\tau_p$ , dopo di che ha luogo la terminazione e, come indicato in fig. 9, la particella torna nella situazione iniziale di assenza di radicali. Trattandosi evidentemente di un processo periodico, si può valutare il valore medio del numero di radicali per particella,  $\bar{n}$ , che, facendo riferimento a un periodo del grafico in figura, è dato da

$$[73] \quad \bar{n} = \frac{\tau_e + 2\tau_t}{2\tau_e + \tau_t}$$

A causa della dimensione molto ridotta delle particelle di polimero, la cinetica di incontro dei due radicali è estremamente elevata; ciò si riflette in un valore del corrispondente tempo caratteristico molto ridotto, cosicché  $\tau_t \ll \tau_e$ , e la relazione precedente porta a

$$[74] \quad \bar{n} \approx 0,5$$

cioè mediamente in questo processo a ogni istante metà delle particelle ha un radicale e cresce, mentre l'altra metà rimane inerte.

La seconda fase del processo, detta di crescita, è caratterizzata da una velocità globale di consumo del monomero,  $R_p$ , che rimane sostanzialmente costante nel tempo. Tale andamento può essere giustificato analizzando il comportamento del monomero. Questo si trova inizialmente disperso in forma di grosse gocce all'interno della fase acquosa che, come visto precedentemente, rimangono sostanzialmente inerti e in minima parte solubilizzate in fase acquosa, che risulta infatti satura di monomero. Le particelle di polimero che si formano durante il processo contengono anch'esse monomero ed è in particolare questo monomero che partecipa alla reazione di polimerizzazione, essendo questo il luogo dove è preponderante la concentrazione di radicali. Poiché le specie monomeriche sono in generale scarsamente solubili in acqua, in questo stadio del processo la maggior parte del monomero è presente nelle gocce di monomero e nelle particelle di polimero, che viene rigonfiato in proporzioni dell'ordine del 50% in volume. Il monomero viene consumato solo in queste ultime e si rende dunque necessario un continuo trasporto del monomero dalle gocce (che dunque agiscono come un serbatoio) alle particelle, dove viene consumato, attraverso la fase acquosa. Poiché entrambe le fasi disperse hanno rapporti superficie/volume estremamente elevati, il fattore controllante del processo è la reazione di polimerizzazione e dunque la concentrazione di monomero si mantiene costante sia in soluzione acquosa che in particella e uguale ai corrispondenti valori di saturazione. La velocità con cui il monomero viene trasportato all'interno di una particella può dunque

essere valutata attraverso la velocità di consumo del monomero all'interno della singola particella,  $R_{pp}$ , che è data da

$$[75] \quad R_{pp} = k_p M_p \frac{\bar{n}}{V_p N_A} V_p$$

dove  $M_p$  è la concentrazione di monomero in particella,  $V_p$  il volume di particella e il termine  $\bar{n}/(V_p N_A)$  rappresenta la concentrazione di radicali in particella, dove  $N$  è il numero di Avogadro. È facile notare che, poiché il volume di particella si elimina nell'equazione [75], il termine  $R_{pp}$  tende a mantenersi costante in questo stadio del processo, implicando che le particelle crescono con velocità sostanzialmente costante. Considerando che il numero di particelle,  $N_p$ , in questo stadio è costante, se ne conclude che la velocità globale di polimerizzazione  $R_p = N_p R_{pp}$  è anch'essa costante.

Lo stadio di crescita del processo si estende fino al momento in cui tutto il monomero contenuto nelle gocce iniziali viene consumato e le gocce spariscono dunque dal sistema. A questo punto inizia il terzo e ultimo stadio, detto di consumo, durante il quale il monomero in particella continua a essere consumato dalla reazione di polimerizzazione e, poiché non può più essere rimpiazzato, la sua concentrazione  $M_p$  diminuisce nel tempo, al di sotto del valore di saturazione,  $M_p^{sat}$ , fino a esaurimento della reazione.

Dall'esame della cinetica del processo di polimerizzazione in emulsione emergono alcune caratteristiche che lo rendono particolarmente interessante ai fini applicativi, al di là degli aspetti di controllo della temperatura precedentemente menzionati.

In un processo classico di polimerizzazione radicalica omogenea (inclusa la polimerizzazione in sospensione) in cui dominano le terminazioni bimolecolari, si è visto in precedenza che la velocità complessiva  $R_p$  di consumo del monomero è data da

$$[76] \quad R_p = k_p M R$$

mentre la lunghezza media delle catene è data, secondo la [45], da

$$[77] \quad n_N = \frac{2k_p M}{k_t R}$$

Confrontando tali relazioni si osserva che la velocità di polimerizzazione e la lunghezza delle catene polimeriche sono legate attraverso la concentrazione dei radicali. In particolare aumentando quest'ultima migliora la produttività del processo ma si producono catene più corte. Risulta pertanto impossibile produrre catene ad alto peso molecolare e avere contemporaneamente un'elevata produttività.

Questo legame non è presente nella polimerizzazione in emulsione a causa della presenza del fenomeno della segregazione dei radicali. Come appare infatti dalla discussione fatta nel contesto della fig. 9, nel caso di terminazioni bimolecolari molto veloci, la catena polimerica ha un tempo di vita medio sostanzialmente uguale a  $\tau_e$ , cioè il tempo che mediamente trascorre tra l'entrata di due radicali in una particella. La lunghezza media delle catene così prodotte può dunque essere valutata dividendo tale termine per il tempo caratteristico di addizione di un'unità monomerica, dato da  $\tau_p = 1/k_p M_p$ , ottenendo così

$$[78] \quad n_N = k_p M_p \tau_e$$

dove il tempo caratteristico  $\tau_e$  è proporzionale alla concentrazione dei radicali in fase acquosa e alla superficie della particella polimerica. D'altro canto, utilizzando la relazione [75] si

osserva che la velocità globale di consumo del monomero,  $R_p = N_p R_{pp}$ , è data da

$$[79] \quad R_p = k_p M_p \frac{\bar{n}}{N_A} N_p$$

Confrontando le relazioni [78] e [79] appare chiaro che le due grandezze sono ora disaccoppiate: la polimerizzazione in emulsione consente infatti di ottenere pesi molecolari più alti dei processi di polimerizzazione omogenei (inclusa la polimerizzazione in sospensione) a parità di produttività.

Un'altra peculiarità della reazione in emulsione è che per la maggior parte del processo (esclusa la terza fase) la concentrazione di monomero in particella si mantiene costante; dunque la reazione si svolge a concentrazione costante di monomero rendendo più facile il controllo dell'architettura delle catene prodotte e quindi più uniforme il prodotto finale. Ciò appare evidente per esempio dalla relazione [78], che indica come il peso molecolare istantaneo delle catene prodotte sia proporzionale alla concentrazione di monomero in particella.

## Bibliografia generale

- BIESENBERGER J.A., SEBASTIAN D.H. (1983) *Principles of polymerization engineering*, New York, John Wiley.
- COOPER W. (1976) *Kinetics of polymerization initiated by Ziegler-Natta catalysts*, in: Bamford C.H., Tipper C.F.H. (edited by) *Comprehensive chemical kinetics*, Amsterdam, Elsevier, 1968-1976, 18v.; v.XV.
- FITCH R.M. (edited by) (1971) *Polymer colloids. Proceedings of an American chemical society symposium on polymer colloid held in Chicago, 13-18 September 1970*, New York, Plenum Press.
- FLORY P.J. (1953) *Principles of polymer chemistry*, Ithaca (NY), Cornell University Press.
- GILBERT R.G. (1995) *Emulsion polymerization. A mechanistic approach*, London, Academic Press.
- GUPTA S.K., KUMAR A. (1987) *Reaction engineering of step growth polymerization*, New York, Plenum Press.
- HAMIELEC A.E., TOBITA H. (1992) *Polymerization processes*, in: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Weinheim, VCH, 1985-1993, 37v.; v.A21, 317-336.
- LOVELL P.A., EL-AASSER M.S. (edited by) (1997) *Emulsion polymerization and emulsion polymers*, New York, John Wiley.
- MAYO F.R., LEWIS F.M. (1944) *Copolymerization. I: A basis for comparing the behaviour of monomers in copolymerization. The copolymerization of styrene and methyl methacrylate*, «Journal of the American Chemical Society», 66, 1594-1601.
- MIN K.W., RAY W.H. (1974) *On the mathematical modeling of emulsion polymerization*, «Journal of Macromolecular Science. Part C. Review in Macromolecular Chemistry», 11, 177.
- RAY W.H. (1977) *Polymerization reaction engineering*, in: Lapidus L., Amudson N.R. (editors) *Chemical reactor theory*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice-Hall.
- RAY W.H. (1983) *Current problems in polymerization reaction engineering*, «American Chemical Society Symposium Series», 226, 101.
- REICHERT K.H., MORITZ H.U. (1989) *Polymer reaction engineering*, in: *Comprehensive polymer science: the synthesis, characterization, reactions & applications of polymers*, New York, Pergamon Press, 7v.; v.III, 327.
- SEYMOUR R.B., CARRAHER C.E. (1988) *Polymer chemistry*, New York, Marcel Dekker.
- SMITH W.V., EWART R.H. (1948) *Kinetics of emulsion polymerization*, «Journal of Chemical Physics», 16, 592-599.
- TIRREL M. et al. (1987) *Polymerization reactors*, in: Carberry J.J., Varma A. (editors) *Chemical reaction and reactor engineering*, New York, Marcel Dekker.
- TROMMSDORFF E. (1954) *Pearl polymerization*, «Makromolekulare Chemie», 13, 76-89.

## Elenco dei simboli

$A$	concentrazione del monomero A
$A \cdot$	concentrazione totale di radicali di tipo A
$A_n$	concentrazione di catene contenenti globalmente $n$ unità monomeriche con l'attività radicalica su un'unità di tipo A
$B$	concentrazione del monomero B
$B \cdot$	concentrazione totale di radicali di tipo B
$B_n$	concentrazione di catene contenenti globalmente $n$ unità monomeriche con l'attività radicalica su un'unità di tipo B
$C$	concentrazione del monomero C
$C \cdot$	concentrazione totale di radicali di tipo C
$E_w$	concentrazione di emulsionante in fase acquosa
$f$	efficienza dell'iniziatore
$f_N(n)$	distribuzione istantanea numerale delle lunghezze di catena
$f_W(n)$	distribuzione istantanea ponderale delle lunghezze di catena
$f_N^c(n,t)$	distribuzione cumulata numerale delle lunghezze di catena
$F_i$	frazione molare del monomero $i$ nel polimero
$I$	concentrazione di iniziatore
$k_d$	costante cinetica di decomposizione dell'iniziatore
$k_{fm}$	costante cinetica di trasferimento al monomero
$k_{fp}$	costante cinetica di trasferimento al polimero
$k_{fs}$	costante cinetica di trasferimento al trasferitore di catena
$k_p$	costante cinetica di propagazione
$k_{pij}$	costante cinetica di propagazione del radicale $i$ col monomero $j$
$k_t$	$k_{tc} + k_{td}$
$k_{tc}$	costante cinetica di terminazione bimolecolare per combinazione
$k_{td}$	costante cinetica di terminazione bimolecolare per disproportionamento
$k_{tci}, k_{tdij}$	costante cinetica di terminazione del radicale $i$ col radicale $j$
$M$	concentrazione di monomero
$M_p$	concentrazione di monomero in particella
$\bar{n}$	numero medio di radicali in particella
$n_N$	media numerale del numero di unità monomeriche in catena
$n_W$	media ponderale del numero di unità monomeriche in catena
$N$	numero di Avogadro
$N(r)$	distribuzione numerale delle catene di lunghezza $r$
$N_i$	moli di monomero $i$
$N_p$	numero di particelle per unità di volume
$p_i$	frazione molare dei radicali di tipo $i$
$P$	concentrazione totale di catene morte
$P_n$	concentrazione di catene morte contenenti $n$ unità monomeriche
$Q_i$	portata molare del monomero $i$
$r_i$	rapporto di reattività relativo al radicale di tipo $i$

$R$	concentrazione totale di radicali
$R$	costante dei gas ideali
$R_n$	concentrazione di radicali contenenti $n$ unità monomeriche
$R_p$	velocità globale di polimerizzazione
$R_{pi}$	velocità globale di consumo del monomero $i$
$R_{pp}$	velocità globale di consumo del monomero in una particella
$R_I$	velocità di produzione di radicali
$S$	concentrazione del trasferitore di catena
$t$	tempo
$T$	temperatura
$V_p$	volume della particella
$W(r)$	distribuzione ponderale delle catene di lunghezza $r$
$X_i$	frazione molare del monomero $i$ nella miscela reagente
$X_A$	conversione del monomero A

LETTERE GRECHE

$\alpha$	$\beta + \gamma$
$\beta$	parametro cinetico adimensionale $\frac{\tau_p}{\tau_{ic}}$
$\gamma$	parametro cinetico adimensionale $\frac{\tau_p}{\tau_{id}} + \frac{\tau_p}{\tau_{fm}} + \frac{\tau_p}{\tau_{fs}}$
$\sigma$	polidispersità $n_w/n_N$
$\tau_e$	tempo caratteristico di entrata di un radicale in particella
$\tau_f$	tempo caratteristico dell'alimentazione

$\tau_{fm}$	tempo caratteristico della reazione di trasferimento a monomero
$\tau_{fs}$	tempo caratteristico della reazione di trasferimento al trasferitore di catena
$\tau_p$	tempo caratteristico della reazione di propagazione
$\tau_I$	tempo caratteristico della reazione di decomposizione dell'iniziatore
$\tau_t$	$\tau_{ic} + \tau_{id}$
$\tau_{ic}$	tempo caratteristico della reazione di terminazione per combinazione
$\tau_{id}$	tempo caratteristico della reazione di terminazione per disproporzionamento
$\tau_M$	tempo caratteristico del processo di polimerizzazione

APICI

$sat$	condizioni di saturazione
*	costante pseudocinetica

PEDICI

$A$	monomero A
$B$	monomero B
$C$	monomero C
$0$	valore iniziale

MASSIMO MORBIDELLI

Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften  
Eidgenössische Technische Hochschule-Zürich  
Zurigo, Svizzera