

682

476

1964/3

Rassegna **C I B A**



Le poliolefine

**Nuova marca di bleu puro,
di buona resa, per la tintura
di fibre poliestere e loro miste
con fibre cellulosiche e lana**

Bleu brillante **® Terasil 3RL**

microdisperso granuli

Ottima solidità alla luce

**Buona riserva della lana
e della fibra cellulosica**

Buona resa

Le poliolefine

Le poliolefine e la loro produzione	2
Polimeri da olefine simmetriche	11

*Prof. Dott. Giulio Natta,
Direttore dell'Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico di Milano, Premio Nobel
per la chimica 1963.*

La tintura delle fibre poli- propileniche	29
--	----

Christian Schork, CIBA Basilea

La CIBA nel mondo

Cilchrome-Print – la prima fotografia a colori su carta, solida alla luce	35
---	----

Attualità CIBA

Albegal CL nella tintura delle rocche incrociate	37
I prodotti ugualizzanti della CIBA	38
Uvitex OB – candeggiante ottico per poliolefine	42

Corriere Cibacron

Novità sulla fissazione con calore secco di coloranti Cibacron con l'impiego del Catalizzatore Cibacron CCI	43
---	----

Il prossimo numero

1964/4 verrà pubblicato sotto il titolo
«Fisiologia dell'abbigliamento»

Vignetta del frontespizio

Fra i vari prodotti che si ottengono dalle poliolefine stereoordinate, la fibra poli-propilenica sembra avere le maggiori probabilità di affermarsi, tanto nel campo tecnico quanto in quello tessile. Una delle più promettenti possibilità d'applicazione delle fibre polipropileniche consiste nel rivestimento dell'imbottitura dei sedili per automobili ed altri mezzi di trasporto. Per gentile concessione della General Motors Suisse S.A., Biel/Bienne.

Edita dalla CIBA Basilea, Svizzera, distribuita in Italia dalla CIBA, Industria Chimica, Milano. Responsabile dell'edizione italiana: Dott. F. Spiess. Vogliate segnalare ogni cambiamento d'indirizzo alla più vicina succursale della CIBA.

La riproduzione o la traduzione degli articoli contenuti in questa Rivista è permessa solo dietro autorizzazione della Redazione Rassegna CIBA.
Stampata a Basilea, Svizzera.

Le poliolefine e la loro produzione

Introduzione

Vengono esaminati nella presente nota soltanto i polimeri ad alto o altissimo peso molecolare, aventi interesse nel campo macromolecolare. Non verrà perciò considerato il campo delle poliolefine a basso peso molecolare impiegate come carburanti o come lubrificanti, nè quello delle poliolefine pure a basso peso molecolare usate come intermedi nella fabbricazione dei detersivi sintetici.

L'interesse per le macromolecole poliolefiniche è dovuto al fatto che i nuovi processi di polimerizzazione stericamente controllati consentono di polimerizzare anche le olefine superiori all'etilene e di copolimerizzarle con quest'ultimo, con la produzione di prodotti ad alto peso molecolare che, a seconda della loro struttura e della loro composizione, interessano i principali campi applicativi della chimica macromolecolare ossia la produzione sia di materiali termoplastici cristallini ad alta temperatura di fusione, sia di fibre tessili, di films, e di elastomeri sintetici (gomme elastiche). L'interesse per questi prodotti è dovuto non soltanto alle loro pregevoli proprietà

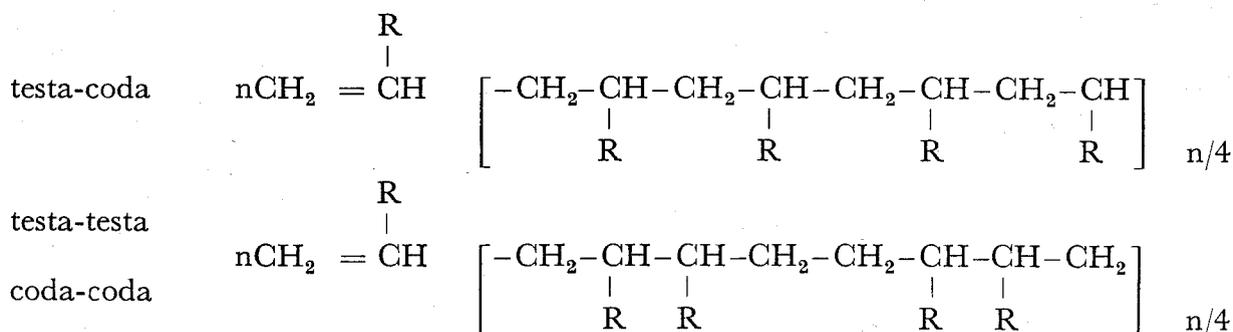
fisiche e tecnologiche, ma anche al fatto che come materie prime si usano le olefine a basso peso molecolare che possono essere ottenute come sottoprodotti dall'industria del cracking del petrolio grezzo o anche, espressamente, per piroschissione di frazioni petrolifere o da certi gas naturali, ad un basso prezzo di costo ed in quantità praticamente illimitata.

Generalità sui polimeri olefinici e sui processi di polimerizzazione

Come alti polimeri di monomeri vinilici (contenenti un gruppo $-\text{CH}=\text{CH}_2$) si intendono i prodotti di poliaddizione che si formano per apertura del doppio legame e conseguente concatenamento delle unità monomeriche così formate per saturazione delle valenze libere del monomero, in macromolecole contenenti lunghe catene di atomi di carbonio. Secondo le definizioni di Staudinger che è stato il primo a riconoscere la struttura lineare in molti polimeri naturali e sintetici e l'influenza della lunghezza delle catene sulle proprietà, si intendono come alti polimeri quelli prodotti dal concatenamento di migliaia o decine di migliaia di unità monomeriche.

Dal punto di vista chimico, monomeri simmetrici (ad esempio etilene) forniscono in generale unità monomeriche simmetriche che, quando si succedono in modo regolare, portano alla formazione di strutture polimeriche regolari che risultano cristalline a temperature inferiori a quella di fusione.

La simmetria della molecola dell'etilene semplifica i problemi relativi alle proprietà dei polimeri, mentre nel caso di monomeri asimmetrici, si ottengono polimeri aventi struttura chimica regolare solo se il concatenamento delle molecole del monomero ha luogo con un determinato orientamento (concatenamento testa-coda oppure testa-testa-coda-coda).



In generale il concatenamento testa-coda è quello che risulta più probabile, ma con certi processi di polimerizzazione esso può risultare accompagnato da qualche irregolarità dovuta ad un casuale concatenamento testa-testa o coda-coda. Le irregolarità che ne conseguono possono portare ad una diminuzione di cristallinità od addirittura alla sua scomparsa se superano una certa percentuale del totale.

Su altri tipi di regolarità dovute a ragioni steriche riferiremo in seguito.

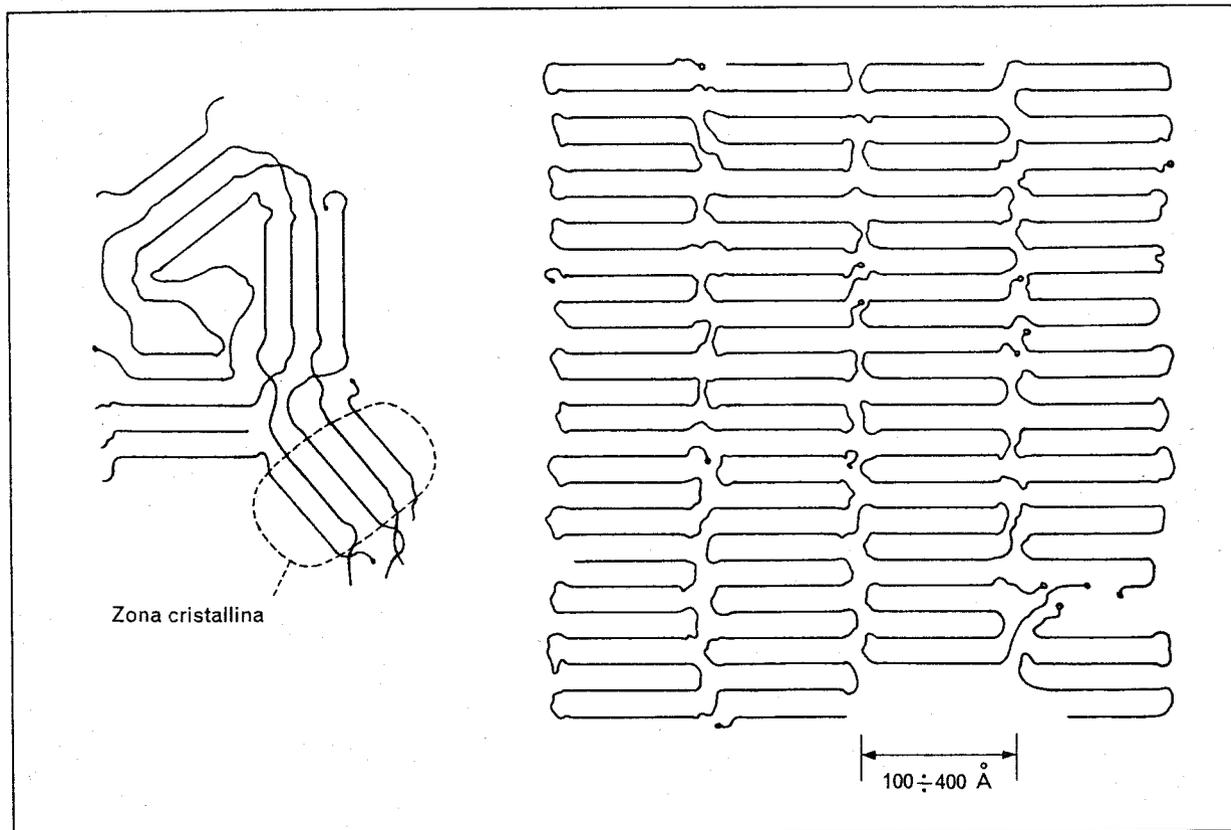
Le proprietà delle poliolefine aventi struttura regolare variano col variare del peso molecolare e della temperatura in modo analogo a quanto si verifica per tutti i polimeri lineari aventi struttura cristallina. Per un alto polimero cristallino si ha in generale una diminuzione di cristallinità

*Giulio Natta (*1903), autore dei contributi fondamentali di questo numero, è direttore dell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano. A lui dobbiamo la scoperta che con l'impiego di determinati catalizzatori di tipo Ziegler è possibile ottenere dalle α -olefine e dallo stirolo polimeri cristallini ad altissimo peso molecolare. Natta è membro onorario delle più importanti società scientifiche, è stato recentemente insignito con la medaglia Perkin della Society of Dyers and Colourists ed ottenne, nel 1963, assieme a Karl Ziegler, il premio Nobel per la chimica in riconoscimento dei suoi meriti nel campo della chimica dei polimeri.*



con l'aumentare del peso molecolare, a parità di struttura. Ciò è dovuto al fatto che il concetto di cristallo in un polimero lineare ad alto peso molecolare è ben diverso da quello noto per le sostanze a basso peso molecolare. Infatti la cella elementare di questi ultimi cristalli (che rappresenta la più piccola unità cristallina, ripetentesi lungo certi assi cristallografici nell'intero cristallo) contiene un numero finito di molecole. Nei cristalli degli alti polimeri si ha pure una cella elementare che corrisponde alle caratteristiche di simmetria dei cristalli, ma essa è molto più corta di ogni singola macromolecola che può avere lunghezze maggiori non solo di quelle della cella elementare ma anche di quelle dell'intero cristallo. Come conseguenza una singola catena può occupare zone diverse dello stesso cristallo dovute all'impacchettamento di tratti di catena successivi della stessa macromolecola ripiegantesi su se stessa in corrispondenza dell'estremità del cristallo stesso con formazione di zone di transizione amorfe (v. l'illustrazione a pag. 4). La cristallinità viene inoltre ridotta dalla presenza di irregolarità quali le ramificazioni di catena e la presenza di gruppi terminali di composizione diversa (che sono in proporzione tanto maggiori in peso quanto minore è il peso molecolare medio). Molte di tali irregolarità causano un abbassamento della temperatura di fusione rispetto a quella del polimero ideale. Come conseguenza di ciò si ha una temperatura di fusione meno netta di quella che si osserva per le sostanze pure a basso peso molecolare, ma piuttosto un intervallo di fusione che inizia con la fusione dei cristalli più piccoli e meno regolari e termina talvolta in modo più netto per i polimeri strutturalmente più puri con la fusione dei cristalli più grossi.

Prima della scoperta dei procedimenti di polimerizzazione stereospecifica di cui riferiremo a pag. 14, la produzione di poliolefine lineari ad alto peso molecolare era limitata alle olefine aventi struttura simmetrica (etilene, isobutilene). Per l'isobutilene il cui doppio legame risulta più reattivo a causa della coniugazione dei due gruppi metilici, la polimerizzazione è possibile con l'impiego dei metodi classici di polimerizzazione cationica (usando catalizzatori a base di $AlCl_3$ o meglio BF_3 , BF_3 -eterato) anche a basse temperature. Analogamente a quanto si verifica in molti processi cationici, il peso molecolare del polimero risulta tanto più alto quanto più



bassa è la temperatura di polimerizzazione.

L'etilene e le α -olefine, molto meno reattivi dell'isobutilene, non polimerizzano coi processi ionici classici a temperature inferiori a 0°C e non forniscono con tali processi polimeri ad alto peso molecolare. Si comprende perciò la grande risonanza che ha avuto poco prima della II guerra mondiale la notizia che l'ICI era riuscita ad ottenere alti polimeri termoplastici per polimerizzazione dell'etilene con processi agenti con meccanismo radicalico operando a pressioni altissime (a quell'epoca insolite) di 1000–2000 atm. Come iniziatori venivano usate minime quantità di ossigeno la cui presenza provoca, alla temperatura di $150\text{--}200^\circ\text{C}$, la formazione di radicali liberi. Nelle stesse condizioni le α -olefine superiori più reattive dell'etilene, forniscono omopolimeri o copolimeri con l'etilene aventi un peso molecolare troppo basso e quindi di nessun interesse pratico.

L'impiego pratico di un processo operante ad oltre 1000 atm ha incontrato notevoli difficoltà iniziali; sebbene la ICI ed altre società avessero perfezionato la polimerizzazione ad altissima pressione in modo da ridurre notevolmente il costo del polietilene ad alta pressione, ciò nondimeno enorme fu

in tutto il mondo nel 1954 la ripercussione della notizia che il prof. Ziegler era riuscito a polimerizzare l'etilene ad alti polimeri lineari altamente cristallini operando a pressione ordinaria con l'impiego di iniziatori metallorganici.

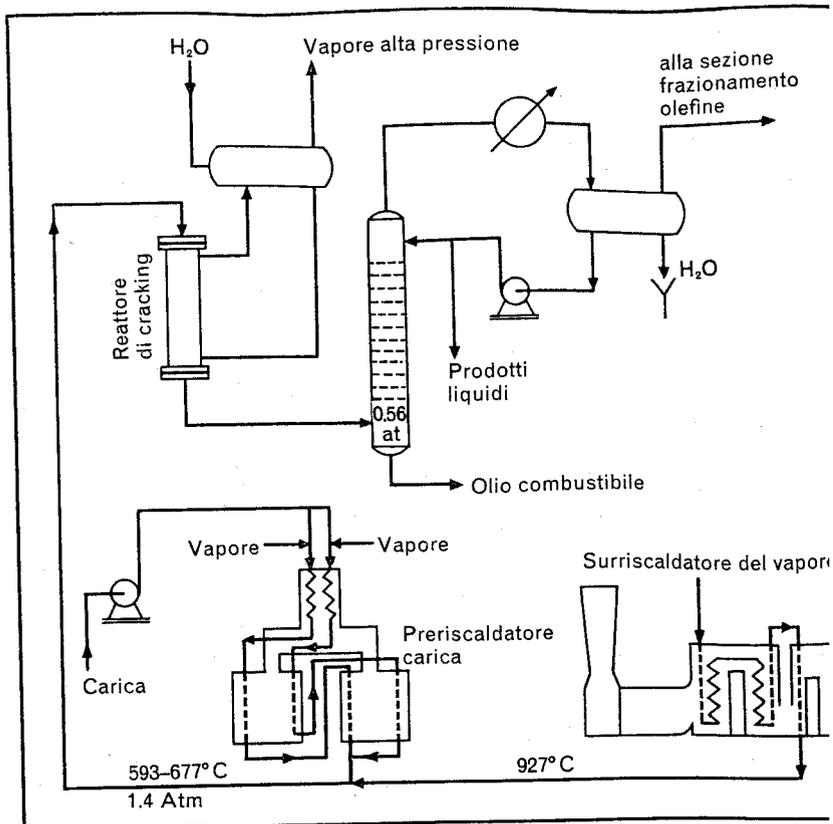
Era già noto che tra composti metallorganici semplici quali i metalloalchili, quelli derivati dagli elementi molto elettropositivi (litio, sodio, alluminio, ecc.) polimerizzano le diolefine ed anche l'etilene sebbene in quest'ultimo caso la polimerizzazione fornisca solo prodotti di peso molecolare non superiore a qualche migliaio. L'aggiunta di piccole quantità di composti di metalli di transizione (ad es. TiCl_4) ha consentito a Ziegler alla fine del 1953 di ottenere altissimi polimeri dell'etilene aventi peso molecolare compreso tra le decine di migliaia ed il milione. Mentre numerosi catalizzatori sia omogenei che eterogenei del tipo Ziegler polimerizzano l'etilene a polimeri cristallini, non tutti consentono di polimerizzare gli omologhi superiori dell'etilene (propilene, butene, ecc.) con formazione di polimeri aventi interesse pratico; anzi, in generale, la massima parte dei catalizzatori omogenei che polimerizzano l'etilene non polimerizzano il propilene o lo dimerizzano soltanto.

Pagina 4:

Raffigurazione schematica della morfologia dei polimeri cristallini. A sinistra: Fra le zone cristalline si formano zone di transizione amorfe. A destra: Una singola catena può occupare zone diverse dello stesso cristallo a cagione dell'impacchettamento di tratti di catena successivi della stessa macromolecola ripiegantesi su sè stessa.

Pagina 5:

Raffigurazione schematica del cracking di frazioni pesanti in presenza di vapore. Quest'ultimo funge da diluente per abbassare la pressione parziale degli idrocarburi ed in taluni casi anche da trasportatore di calore.



Si deve agli studi effettuati all'inizio del 1954 presso il Politecnico di Milano da G. Natta e collaboratori, la scoperta che con l'impiego di certi catalizzatori eterogenei di tipo Ziegler è possibile polimerizzare le α -olefine e lo stirolo con formazione di polimeri ad alto ed altissimo peso molecolare, che risultano cristallini od amorfi a seconda della natura chimica e dello stato fisico dei catalizzatori impiegati ed inoltre, come vedremo in seguito, le relazioni tra struttura e proprietà dei polimeri stessi.

Materie prime per la produzione di olefine

Negli impianti di cracking, per ricavare benzina dai prodotti pesanti, si ottengono quantità notevoli di prodotti a basso peso molecolare, nei quali sono contenute le olefine. Nella tabella I a pag. 10 riportiamo alcune composizioni tipiche di questi gas ottenute mediante il cracking termico e quello catalitico. Come si vede le olefine (etilene, propilene, buteni) sono contenute in quantità piuttosto limitate ed il loro ricupero non è agevole. La grande diffusione dei processi catalitici di cracking a letto fluido, che forniscono dei gas meno ricchi in olefine rendono di maggior interesse soprattutto per l'Europa la produzione diret-

ta di olefine per piroschissione del petrolio grezzo o meglio di frazioni leggere o medie di cui si può disporre a prezzi di costo relativamente bassi.

La piroschissione può essere eseguita su una benzina (intervallo di ebollizione 40-180°C), su un distillato medio (intervallo di ebollizione 100-200°C) su un gasolio preferibilmente di natura paraffinica; la scelta è basata spesso su considerazioni economiche, scegliendo il distillato che è disponibile presso la raffineria secondo il ciclo produttivo o che è reperibile sul mercato ai prezzi più vantaggiosi.

Il cracking di frazioni pesanti viene condotto spesso in presenza di vapore, che ha la funzione di diluente (per abbassare la pressione parziale degli idrocarburi) ed in taluni casi anche di trasportatore di calore (v. illustrazione a pag. 5). Diamo come esempio la composizione media dei gas di piroschissione, quali vengono ottenuti allo scopo di produrre olefine per usi chimici in un cracking termico in presenza di vapore (v. tabella II a pag. 10). Tali processi presentano il vantaggio d'una notevole elasticità nella marcia dell'impianto, che consente di variare il rapporto tra i diversi componenti nei gas (ad es. quello etilene/propilene). Anche alcuni gas naturali



*Karl Ziegler (*1898), direttore del Max-Planck-Institut für Kohlenforschung a Mülheim a. d. Ruhr. Nel 1954 riuscì per primo a polimerizzare l'etilene ad alti polimeri lineari altamente cristallini, operando a pressione ordinaria con l'impiego di iniziatori metallorganici. In riconoscimento dei suoi meriti scientifici egli è stato insignito di numerose onorificenze. A lui ed a Giulio Natta fu attribuito il premio Nobel per la chimica 1963.*

contenenti percentuali discrete di idrocarburi superiori al metano (in particolare quelli più ricchi in propano e butano) possono rappresentare delle materie prime interessanti per la produzione di olefine. In tabella III a pag. 10 riportiamo le composizioni di alcuni di questi gas. Dal punto di vista pratico la separazione di idrocarburi C_2-C_4 diventa economicamente interessante solo quando i tenori degli idrocarburi superiori al metano superano il 6% del totale (v. illustrazione a pag. 7, in alto).

Anche dai gas di scarico delle raffinerie si possono ricavare miscele di etano, propano e butano che possono servire per la produzione di olefine; in alcuni casi si usano etano o propano da soli, in altri la miscela totale. Riportiamo nella tabella IV a pag. 10 alcune composizioni tipiche della miscela di partenza e del prodotto finale ottenuto mediante il processo «Pebbles Heater»

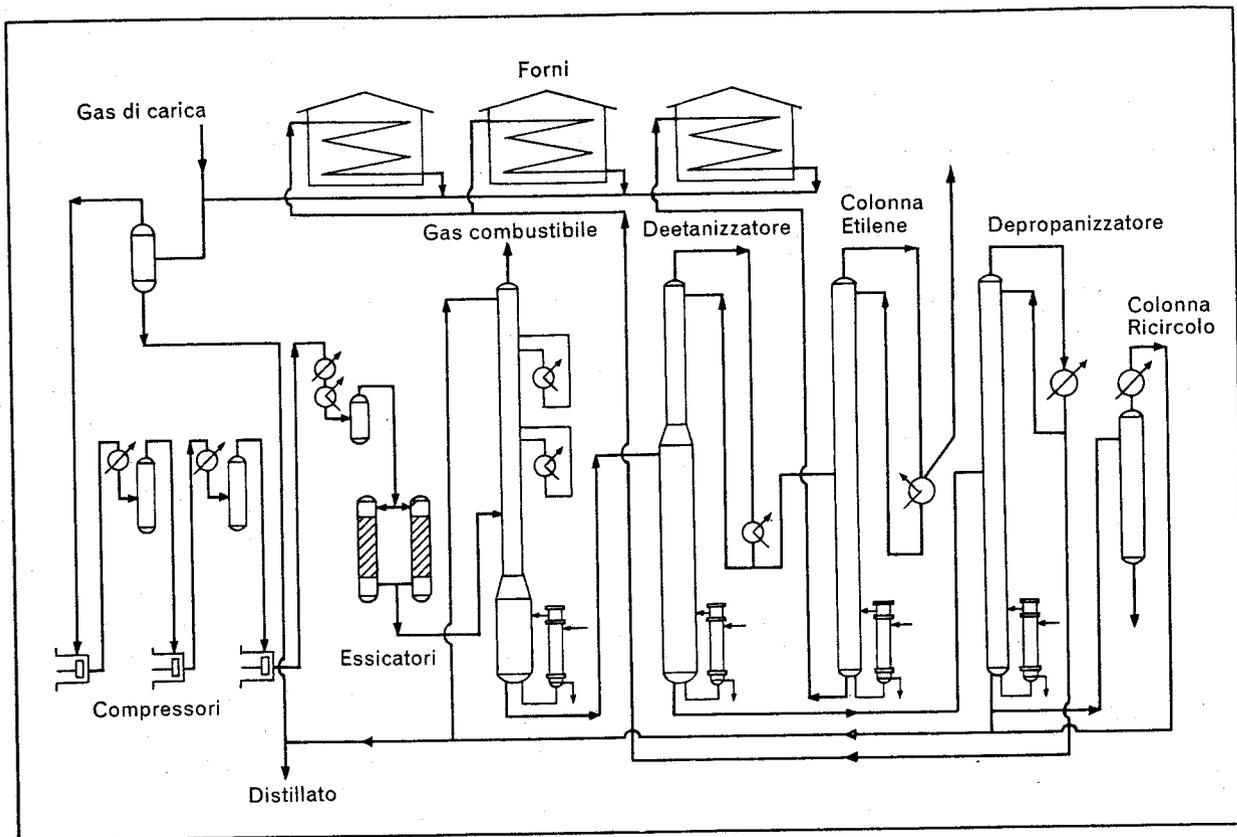
della Phillips Petroleum Co. (v. ill. a pag. 7, in basso). In tutti i cracking è necessario trasmettere calore a temperatura alta; ciò è piuttosto difficoltoso specialmente nel cracking di frazioni gassose e richiede sempre materiali speciali per realizzare gli scambiatori di calore. Per questa ragione hanno avuto un certo interesse i processi autotermici, che effettuano una combustione parziale della carica. La combustione parziale può essere effettuata con aria ed in questo caso si ha una diluizione con azoto dei gas di cracking, con abbassamento del tenore delle singole olefine. L'impiego di ossigeno porta invece ad un effetto opposto, in quanto si ha un consumo di idrogeno con produzione di acqua facilmente separabile, per cui il tenore di olefine nei gas secchi risulta più elevato. Nella tabella V a pag. 10 sono riportate le percentuali in volume dei gas ottenuti da cracking autotermico dell'etano con ossigeno.

Produzione e purificazione delle olefine

I gas provenienti dai vari tipi di cracking sono costituiti da una miscela di diversi componenti gassosi e liquidi, contenente olefine, diolefine, idrocarburi saturi ed altri composti. La separazione dei diversi costituenti può essere effettuata con diversi metodi che si possono riassumere in questi tipi:

1. frazionamento a bassa temperatura
2. estrazione con solventi selettivi
3. processo «Hypersorption», cioè assorbimento su un letto mobile di carbone attivo in particolari condizioni di temperatura e di pressione.

Il metodo impiegato più diffusamente è senz'altro il primo, mentre gli altri due vengono impiegati solo in casi particolari. Nella tabella VI a pag. 10 sono indicate le temperature di ebollizione di diversi costituenti la miscela di cracking. Con il primo sistema il gas proveniente dal cracking subisce un primo frazionamento con il quale si eliminano gli idrocarburi pesanti fino alla frazione C_4 compresa, e viene quindi inviato attraverso un sistema di raffreddamento per la liquefazione della miscela rimanente (temperature di circa $-100^\circ C$ con pressioni da 2 a 5 atm). Il ciclo frigorifero dell'impianto viene solitamente attuato impiegando, come liquidi di refrigerazione, gli idrocarburi del processo stesso;



per arrivare fino a temperature di circa -100°C , si usa un ciclo frigorifero concatenato a propilene, etilene e metano. L'impiego del processo di rettifica a bassa temperatura rende però indispensabile la completa anidrifazione dei gas di cracking onde evitare la formazione di ghiaccio che può occludere le tubazioni o i piatti delle colonne di rettifica. In particolare il gas di cracking prima di passare alla sezione di raffreddamento viene essiccato su allumina o su altri materiali disidratanti, fino ad avere un punto di rugiada di almeno -70°C .

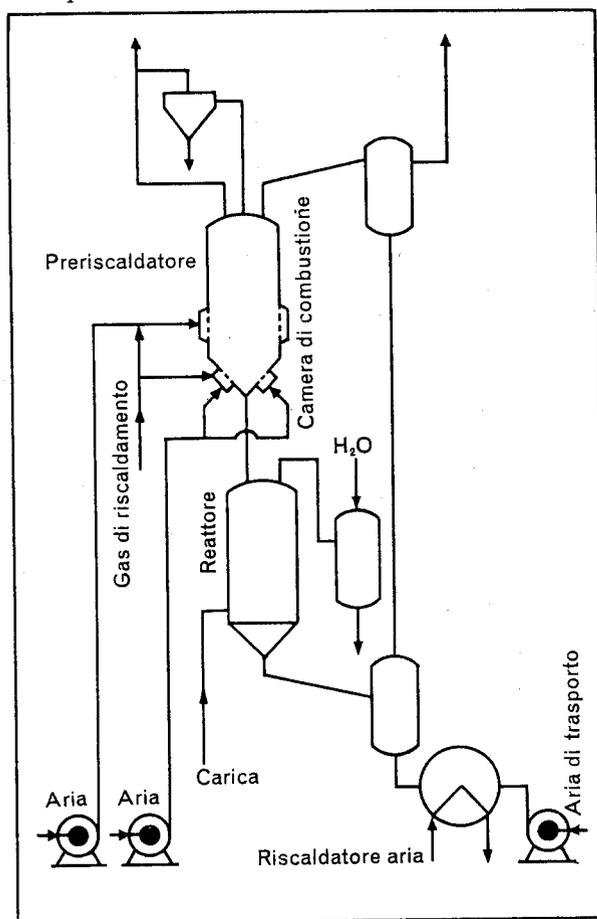
Riportiamo come esempio lo schema di separazione a bassa temperatura ed a bassa pressione della Kellog, usato per la separazione dell'etilene e del propilene dai gas di cracking ottenuti con il procedimento di cracking in presenza di vapore (v. illustrazione a pag. 9).

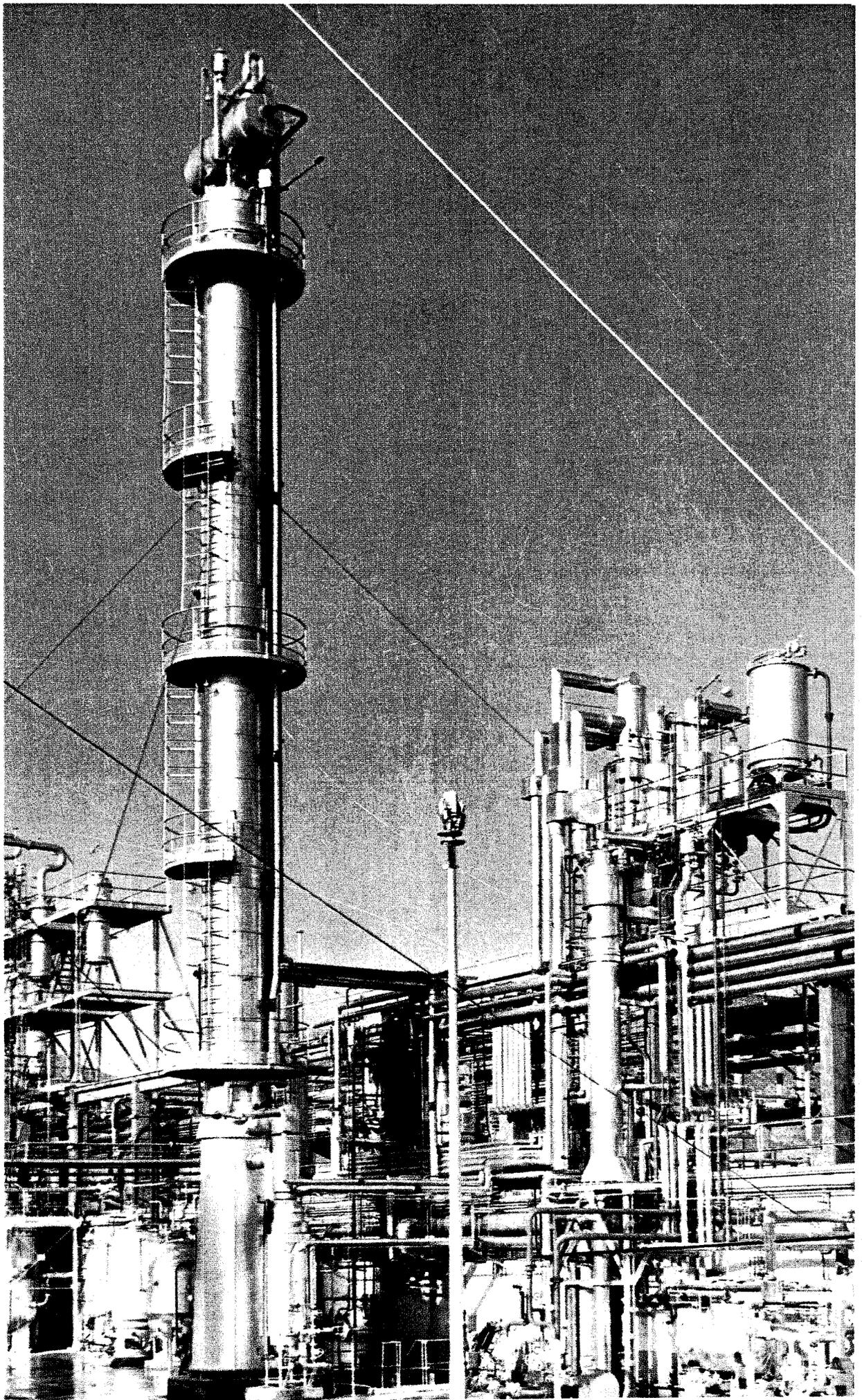
Per produrre etilene adatto per polimerizzazione, cioè a purezza non inferiore al 99,8%, è necessaria un'ulteriore distillazione in due colonne. Nella prima si eliminano le piccole quantità di gas inerti (idrogeno e metano) ancora presenti, mentre nella seconda si eliminano in coda gli eventuali idrocarburi più pesanti e l'etano; dalla testa di quest'ultima colonna si ottiene etilene ad alta purezza (v. tabella VII a pag. 11).

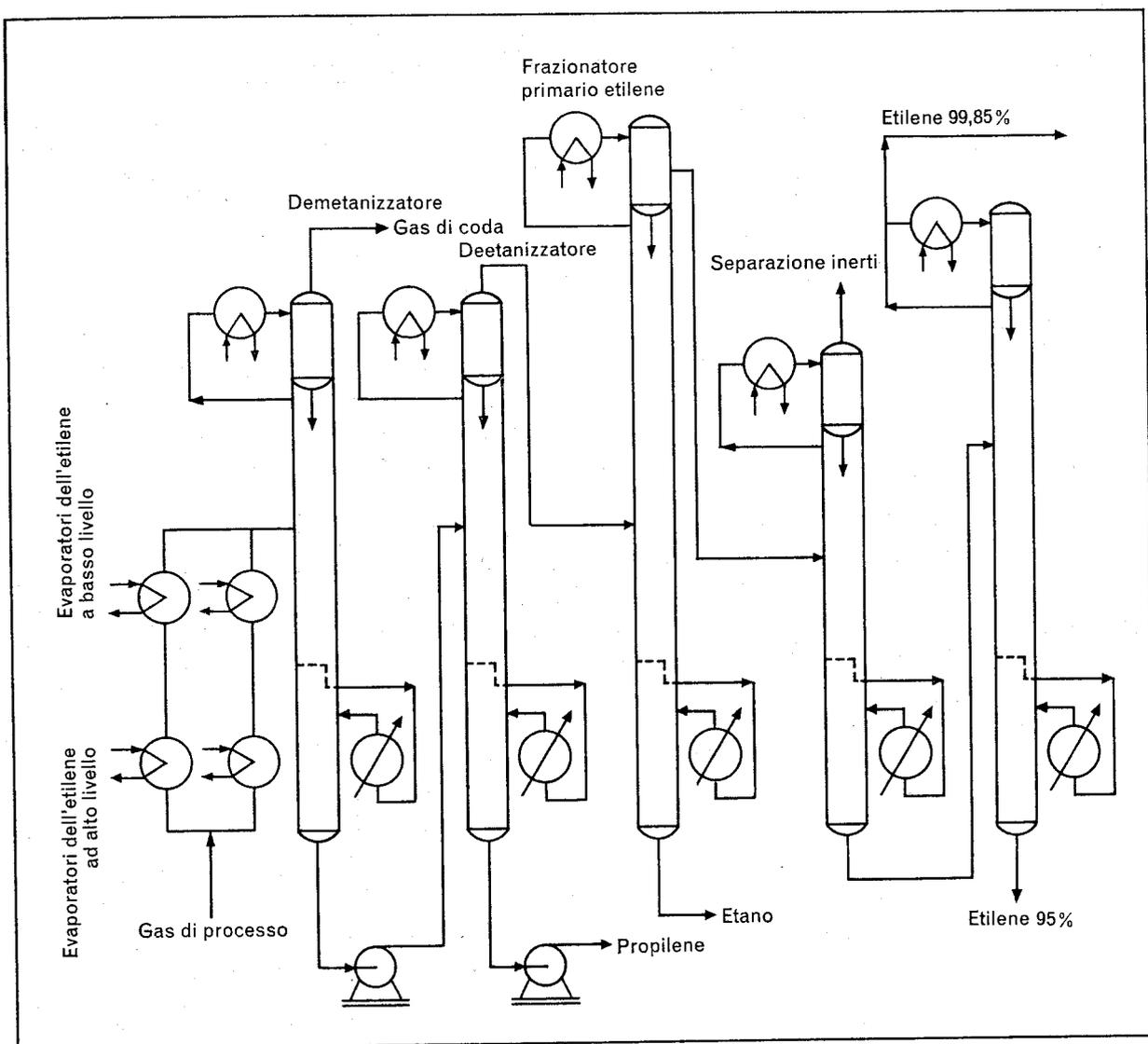
La purificazione del propilene avviene in modo sostanzialmente analogo attraverso

In alto: Schema del cracking di etano. La separazione di idrocarburi $\text{C}_2\text{-C}_4$ diventa economicamente interessante solo quando i tenori degli idrocarburi superiori al metano superano il 6% del totale.

In basso: Schema del processo «Pebbles Heater» della Phillips Petroleum Co.







Pagina 9:

Nel procedimento a bassa temperatura ed a bassa pressione della Kellog, l'etilene ed il propilene vengono separati dai gas di cracking, ottenuti con il procedimento in presenza di vapore. Per produrre etilene di purezza sufficiente per la polimerizzazione è necessaria un'ulteriore distillazione in due colonne (a destra). Nella prima si eliminano i residui degli inerti, dalla testa della seconda si ottiene l'etilene a purezza non inferiore al 99,8%.

Pagina 8:

Impianto di rettifica per il propilene. Per gentile concessione della Società Montecatini.

colonne di distillazione che separano il propilene dal propano; la separazione dal metilacetilene e dall'allene che possono essere presenti nella miscela proveniente dal cracking non è possibile per semplice rettifica e perciò la frazione C_3 viene prima sottoposta ad un'idrogenazione selettiva, in presenza di adatti catalizzatori, in modo da trasformare i due composti in propilene. Alla fine di questi processi si ottiene propilene adatto per la polimerizzazione stereospecifica (v. tabella VIII a pag. 11).

Tabella I

Composizione media di alcuni gas da cracking

Componente	Cracking termico % volume	Cracking catalitico % volume
Idrogeno	3	7
Metano	35	18
Etilene	8	5
Etano	15	9
Propilene	7	16
Propano	15	14
Isobutano	2	16
n-butano	8	5
Buteni	7	10

Tabella II

Cracking termico in presenza di vapore

Carica	Benzina pesante	Gasolio
Gasificazione (fino a C ₄ compresi) % sul peso della carica	70%	70%
Prodotti ottenuti % in peso		
Idrogeno	1,3	0,6
Metano	21,6	16,3
Etilene	33,3	29,8
Etano	6,0	14,3
Propilene	21,6	24,4
Propano	0,6	1,2
Butadiene	5,0	4,5
Butilene	9,3	8,6
Butani	1,3	0,3

Tabella III

Composizione percentuale di alcuni gas petroliferi

CH ₄	41,9	37,0	30,8
C ₂ H ₆	20,0	20,0	7,5
C ₃ H ₈	17,3	18,5	21,5
C ₄ H ₁₀	5,7	6,2	10,5
i-C ₄ H ₁₀	2,2	2,0	9,9
C ₅ H ₁₂	2,2	4,7	—
i-C ₅ H ₁₂	1,1	4,7	—
N ₂	9,4	11,5	—

Tabella IV

Cracking di idrocarburi gassosi

	Cracking di etano		Cracking di butano	
	Carica molli%	Gas ottenuti molli%	Carica molli%	Gas ottenuti molli%
Idrogeno		45		16,6
Metano		7,6		30,5
Acetilene		3,8		1,2
Etilene		33,3		37,3
Etano	91	7		2,0
Propilene				6,7
Propano	9		0,3	0,1
Butadiene				0,6
Buteni				0,5
Isobutano			4,7	0,3
n-butano			94,6	3,5
C ₅ e superiori		3,3	0,4	0,7

Tabella V

Cracking autotermico dell'etano con ossigeno

Componenti	% Volume
Idrogeno	26,5
Metano	7,5
Etilene	30,6
Etano	16,0
Ossido di carbonio	11,3
Azoto	4,5
Anidride carbonica	1,2
Propilene	0,5
Propano	1,0
Acetilene	0,5
Ossigeno	0,5
Butani	0,3

Tabella VI

Temperature di ebollizione dei costituenti la miscela di cracking

	Temperatura di ebollizione
Idrogeno	-252,7
Metano	-161,4
Etilene	-103,9
Etano	-88,3
Acetilene	-83,6
Propilene	-47,0
Propano	-42,3
Butene-1	-6,1
Butene-2	cis 1-2,5 trans
Isobutene	-0,0
Butadiene	-4,7
Butano	-0,5
Isobutano	-10,2

Polimeri da olefine simmetriche

Tabella VI

Analisi dell'etilene per polimerizzazione

Etilene	min	99,8%
Ossigeno	max	20 ppm
Idrogeno	max	100 ppm
Ossido di carbonio	max	20 ppm
Acetilene	max	50 ppm
Propilene	max	500 ppm
Alcane	max	10,1%

Tabella VII

Analisi del propilene adatto per polimerizzazione

Propilene	min	99,8%
Ossigeno	max	20 ppm
Idrogeno	max	100 ppm
Ossido di carbonio	max	20 ppm
Ossido di carbonio	max	20 ppm
Zolfo totale	max	10 ppm
Anidride carbonica	max	10 ppm
Alcane	max	2 ppm
Metilacetilene	max	2 ppm
Boleno	max	50 ppm
Alcane	max	10 ppm

Poliisobutilene

Le prime poliolefine note ormai da lungo tempo sono i poliisobutileni ottenuti con processi di polimerizzazione cationica e già prodotti industrialmente prima della II guerra mondiale con il nome di Oppanolo in Germania, dalla I.G. Farbenindustrie A.G.

I poliisobutileni presentano un peso molecolare tanto più alto quanto più bassa è la temperatura di polimerizzazione, cosicchè i prodotti di maggior interesse nel campo macromolecolare sono quelli ottenuti a temperature inferiori ai -80°C ; tali prodotti aventi un peso molecolare dell'ordine di grandezza delle centinaia di migliaia, presentano proprietà elastomeriche, sono amorfi nello stato di riposo, ma possono cristallizzare se le macromolecole vengono orientate per stiro.

Il poliisobutilene è un materiale incolore, di aspetto gommoso, avente un peso specifico di 0,92. Presenta ottime caratteristiche elettriche ed ha una buona resistenza agli acidi ed alle basi anche forti.

Interesse maggiore del poliisobutilene puro presentano i copolimeri dell'isobutilene con diolefine (gomma butile).

Rispetto alla gomma naturale queste gomme contengono però solo il 2-3% di insaturazioni; questo basso livello di insaturazioni è la causa della loro elevata inerzia chimica, e quindi della loro resistenza all'invecchiamento ed alla temperatura.

Polietilene

Importanza ancora maggiore dei poliisobutileni rivestono nel campo macromole-

colare i polietileni. Variando le condizioni di polimerizzazione (temperatura, pressione, quantità di ossigeno come iniziatore della polimerizzazione radicalica) è possibile ottenere dei prodotti aventi peso molecolare e cristallinità regolabili a piacere entro larghi limiti, ciò che ne consente la migliore utilizzazione per i diversi scopi (oggetti stampati, estrusi o films, contenitori, ecc.).

Certi polietileni ottenuti a temperature più alte presentano il 3% di gruppi metilici, il che significa che ogni 100 atomi di carbonio della catena principale si hanno più di 3 catene laterali corte. Tali polimeri

ramificati presentano una più bassa temperatura di fusione, inferiore a 120°C, a differenza del polietilene rigorosamente lineare, che per pesi molecolari dell'ordine di grandezza delle centinaia di migliaia fonde a 138°C.

Le ramificazioni rappresentano un impedimento alla cristallizzazione, cosicché i polietileni ottenuti a temperatura elevata ed aventi in genere peso molecolare più basso, presentano una cristallinità inferiore al 50-60%, mentre i polietileni preparati a pressione più elevata e temperatura più bassa possono raggiungere una cristallinità del 70-80%.

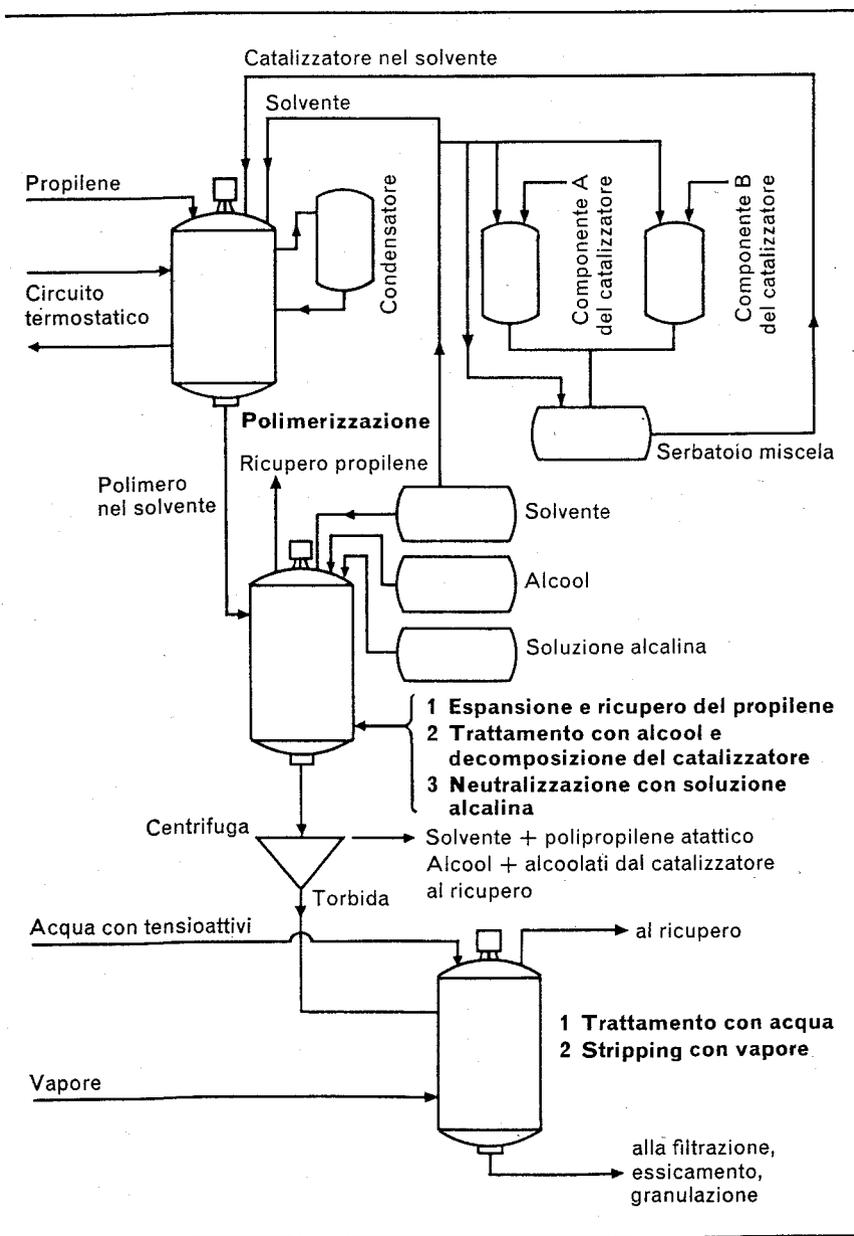
I polietileni ottenuti con il processo Ziegler presentano invece in genere una struttura più regolare, e contengono un minor numero di ramificazioni dei polimeri convenzionali ottenuti ad alta pressione. Anch'essi però, per lo meno quelli preparati con i primi catalizzatori fatti da Ziegler contengono un certo, sia pur minore, numero di ramificazioni dovuto al fatto che i polimeri bassi dell'etilene che sono delle α -olefine possono copolimerizzare con l'etilene stesso dando origine a copolimeri ramificati.

L'impiego di catalizzatori omogenei che non polimerizzano le α -olefine consente di ottenere dei polimeri lineari non ramificati aventi però in generale pesi molecolari piuttosto bassi. Invece, i catalizzatori eterogenei del tipo di quelli che presentano altissime stereospecificità nella polimerizzazione del propilene, forniscono polimeri lineari ad alto peso molecolare, praticamente esenti da ramificazioni, aventi temperatura di fusione di 138°C che è la massima sinora ottenuta per i polietileni (determinata con i metodi normalmente usati). Questi polimeri altamente cristallini presentano maggior durezza, maggior carico di rottura e possono essere usati anche per la produzione di monofilamenti nel caso che non occorra una notevole stabilità termica.

A seconda delle condizioni di sintesi si possono oggi avere a disposizione diversi tipi di polietilene per soddisfare numerosi tipi d'applicazioni. I parametri principali in base ai quali si sceglie il tipo di polietilene adatto ad una certa applicazione, sono la densità ed il grado (melt index).

La densità del polimero risulta essenzialmente un indice della sua cristallinità e quindi della sua regolarità di struttura; in base a questo parametro i polietileni vengono distinti in tre grandi classi e precisa-

Raffigurazione schematica della produzione del polipropilene. Per gentile concessione della Società Montecatini.



mente in polietilene a bassa densità (inferiore a 0,925), a media densità (0,926–0,940), ad alta densità (0,941–0,965). In genere, mentre i polietilene a bassa densità vengono ottenuti con il processo convenzionale ad alta pressione, quelli ad alta densità sono prodotti con i procedimenti a bassa pressione.

L'altro parametro in base al quale si può avere un indice della lavorabilità è il grado (melt index); con esso si misura una viscosità allo stato fuso in condizioni standard.

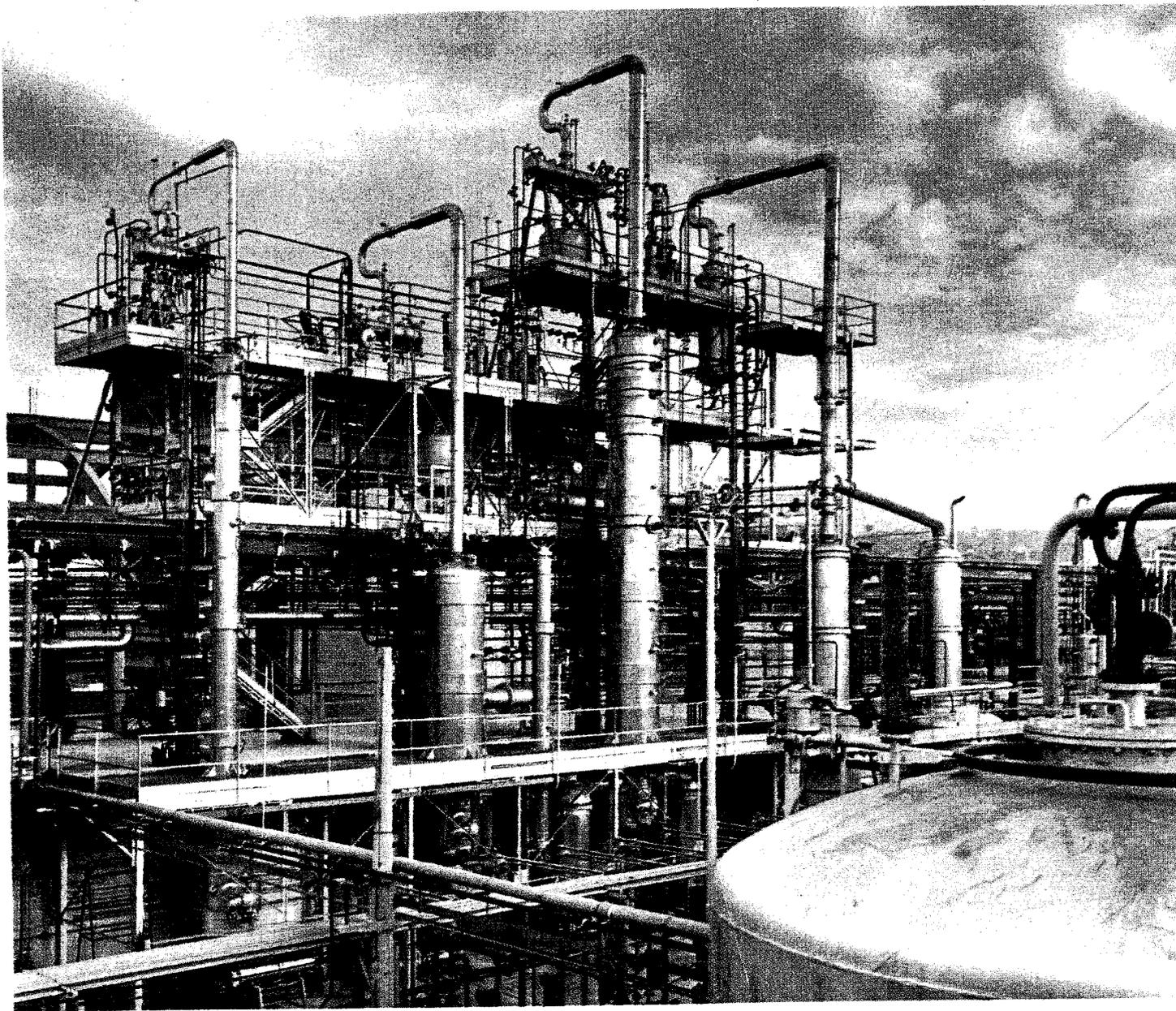
Nello scegliere il polietilene per una data lavorazione e per un dato tipo di applicazione bisogna tener conto di questi fattori;

le proprietà del materiale infatti variano al variare di questi parametri e precisamente:

1. *Densità* – all'aumentare della densità si hanno le seguenti variazioni: aumento della rigidità, del carico di snervamento, della resistenza alla lacerazione, della temperatura di rammollimento, dell'impermeabilità ai gas ed ai vapori; diminuzione della flessibilità dei films e della resistenza alle flessioni ripetute.

2. *Grado* – all'aumentare del grado si hanno le seguenti variazioni: aumento della fluidità allo stato fuso (decrece la viscosità),

Impianto per il ricupero dei solventi impiegati nella polimerizzazione. Per gentile concessione della Società Montecatini.



del coefficiente d'attrito dei films; diminuzione del carico di rottura, della resistenza alla lacerazione, della resistenza agli sforzi pluriassiali in presenza di liquidi polari (environmental stress cracking).

Tutti i polietileni a bassa, media ed alta densità, possono essere stampati o estrusi in una grande varietà di manufatti.

Nel campo dello stampaggio ad iniezione il polietilene si è espanso rapidamente a causa della sua resistenza all'urto, della flessibilità, della facilità di lavorazione e di colorabilità, della resistenza chimica e del suo basso costo.

Una notevole quantità di polietilene viene consumata nella produzione di films che si impiegano specialmente nel campo dell'imballaggio.

L'elevata resistività elettrica e le buone caratteristiche dielettriche, specialmente ad alta frequenza, rendono molto interessante l'applicazione del polietilene per l'isolamento elettrico.

Altri campi interessanti di applicazione riguardano i tubi, i monofilamenti, i rivestimenti.

In tutti questi campi d'applicazione, il consumo di polietilene è in rapido aumento; la produzione di questa poliolefina è aumentata considerevolmente negli ultimi anni ed attualmente si può stimare all'incirca di 1.500.000 tonnellate all'anno nel mondo.

Polimeri stereoordinati

Si è già accennato al fatto che per polimerizzazione delle α -olefine coi processi noti prima della scoperta dei processi di polimerizzazione stereospecifica non era possibile ottenere polimeri ad alto peso molecolare; solo coi processi cationici descritti da Fontana erano stati ottenuti a bassa temperatura polimeri che, pur avendo un basso peso molecolare medio, contenevano una piccola frazione (2-3% in peso) di polimeri aventi peso molecolare dell'ordine di grandezza di 100.000. Tali frazioni sono amorfe e quindi i polimeri Fontana non hanno avuto applicazioni pratiche.

Soltanto nel 1954, Natta e collaboratori riuscirono ad ottenere dei polimeri cristallini del propilene e di altre α -olefine con l'impiego di catalizzatori metallorganici, come verrà descritto in seguito. Tali polimeri cristallini sono stati separati da quelli

amorfi eventualmente presenti, per estrazione con solventi. Infatti era stato trovato che i polimeri completamente amorfi sono solubili in etere etilico mentre i polimeri altamente cristallini sono insolubili in *n*-eptano bollente. Questi ultimi presentano temperature di fusione che possono raggiungere o superare i 170-175°C e sono dotati di proprietà meccaniche naturalmente diverse. Nell'ill. a pag. 15, a sinistra, sono rappresentati su scale diverse i diagrammi sforzo-allungamento per polimeri amorfi e cristallini del propilene. Tale diversità di proprietà non dipende dal peso molecolare ed infatti già all'inizio delle ricerche erano stati preparati dei polimeri lineari del propilene aventi circa lo stesso peso molecolare, gli uni amorfi, gli altri cristallini. La causa delle diverse proprietà è dovuta, come è stato dimostrato dall'esame ai raggi X ed in seguito anche dall'esame infrarosso, a differenze di struttura sterica. Nei polimeri lineari testa-coda delle α -olefine è presente in ogni unità monomerica un atomo di carbonio terziario legato a tratti di catena aventi diversa lunghezza ed in generale diversa struttura sterica. Tali atomi di carbonio terziario possono essere considerati perciò come atomi di carbonio asimmetrici. È noto che un atomo di carbonio asimmetrico può presentare configurazioni enantiomorfe diverse, l'una immagine speculare dell'altra che, come è noto nei composti a basso peso molecolare, vengono rappresentate con i simboli *d* e *l*. Nel caso dei polimeri vinilici $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ la diversità di configurazione può essere facilmente rilevata ammettendo una conformazione planare zig-zag della catena principale rappresentandola distesa su un piano. Con tale rappresentazione le due strutture enantiomorfe sono differenziate dalla posizione (sopra o sotto) del gruppo R rispetto al piano contenente la catena principale zig-zag planare (v. illustrazione a pag. 15, a destra).

Per ottenere polimeri cristallini di monomeri vinilici di questo tipo è necessaria una regolarità nella successione delle unità monomeriche aventi struttura sterica determinata. Tale regolarità si osserva nel caso di successione regolare di unità monomeriche aventi la stessa configurazione almeno per lunghi tratti della catena principale e nel caso della regolare alternanza di unità monomeriche aventi configurazione opposta (v. illustrazione a pag. 15, a destra).

Per distinguere le diverse strutture sono

Effetti di candeggio brillanti,
solidi alla luce ed al lavaggio
su fibre poliacrilnitriliche
con

Uvitex ALN conc.

effetti di candeggio da neutri a leggermente rossastri

Prodotto originale della CIBA

Impiegabile nei bagni
di candeggio con clorito

Possibilità di impiego nel
procedimento in continuo

Effetti di massima resa

Ammorbidente non ionogeno,
solido al lavaggio, per fibre
sintetiche e cellulosiche

[®]Sapamina NP

Prodotto originale della CISA

Particolarmente adatto per
l'applicazione in bagno unico
con resine sintetiche
termoindurenti
e con candeggianti ottici

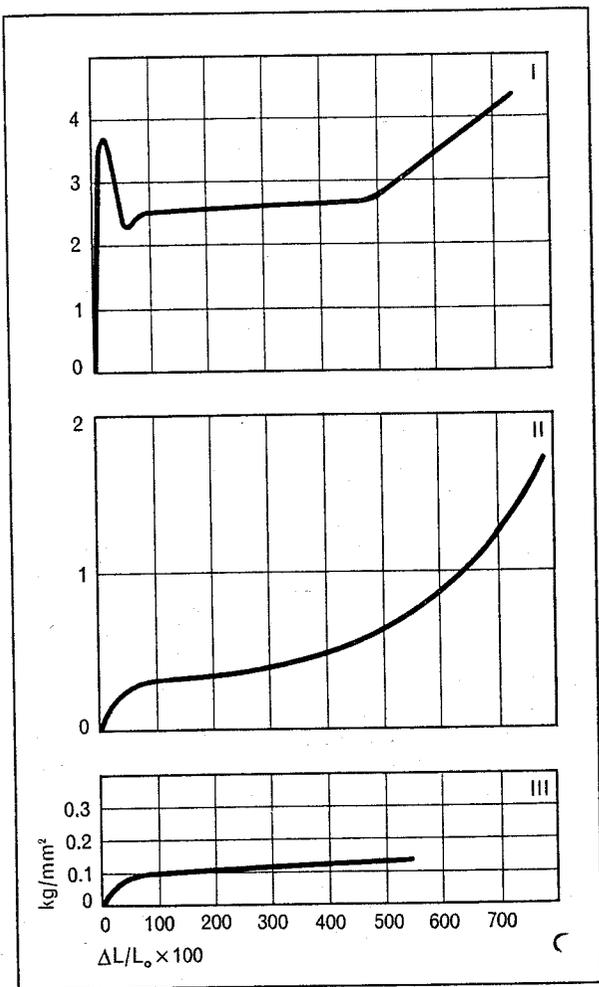
Dà una mano morbida e piena

Non ingiallisce i materiali
tessili

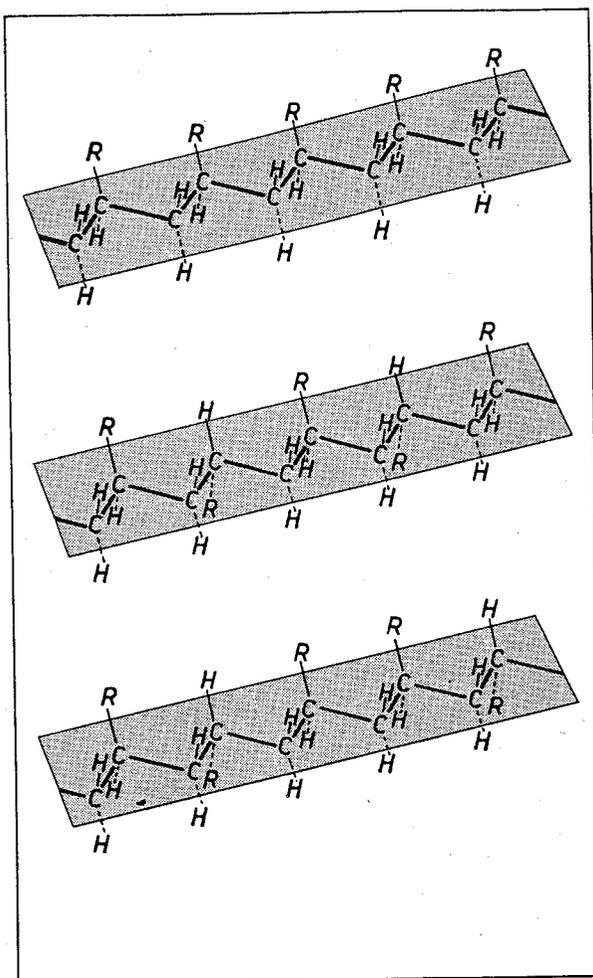
Migliora la resistenza
allo strappo ed all'abrasione
di tessuti sottoposti
ad un finissaggio
a base di resine sintetiche

Migliora la cucibilità di tessuti
sottoposti a finissaggi
a base di resine sintetiche

Stabile agli acidi, alle basi
ed ai sali



Diagrammi sforzo-allungamento di polipropilene isotattico (I), a stereoblocchi (II) ed atattico (III). La diversità delle tre curve non dipende dal peso molecolare dei tre tipi di polipropilene, bensì dalle differenze fra le loro strutture steriche.



Se si rappresenta la catena principale dei polimeri vinnici $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ distesa su un piano, i gruppi R nel caso dei polimeri isotattici (in alto) si trovano tutti al di sopra del piano, nel caso di quelli sindiotattici (in centro) un gruppo R al di sopra è seguito alternativamente da uno al di sotto del piano, mentre nel caso di polimeri atattici (in basso) il gruppo R può essere in successione irregolare tanto sopra quanto sotto il piano.

generalmente adottate le definizioni date da Natta nel 1954 e 1955 di struttura *isotattica* (ripetizione regolare di unità con la stessa configurazione), *sindiotattica* (ripetizione regolare alternata di unità aventi configurazione opposta), *atattica* (distribuzione irregolare delle configurazioni o per lo meno così poco regolare da non consentire la cristallizzazione anche parziale del polimero). È stato anche trovato che esistono dei casi intermedi tra quelli limite sopra indicati per cui la presenza di sequenze isotattiche o sindiotattiche troppo corte crea la coesistenza nella stessa macromolecola di tratti cristallizzabili alternantesi con altri non cristallizzabili. Tali poli-

meri che sono stati definiti a stereoblocchi presentano cristallinità più bassa dei polimeri ideali isotattici e sindiotattici ed anche proprietà meccaniche intermedie tra quelle dei polimeri tattici ed atattici. Da ciò deriva il minor carico di rottura ed i maggiori allungamenti elastici dei polimeri a stereoblocchi rispetto a quelli isotattici (v. illustrazione a pag. 16).

La scoperta dei polimeri stereoregolari ha avuto un'enorme risonanza nel campo macromolecolare ed ha stimolato una grande mole di lavoro nei laboratori di ricerca dell'industria e delle università. Tobolsky ha definito rivoluzionari gli effetti di tali scoperte nel campo della chimica

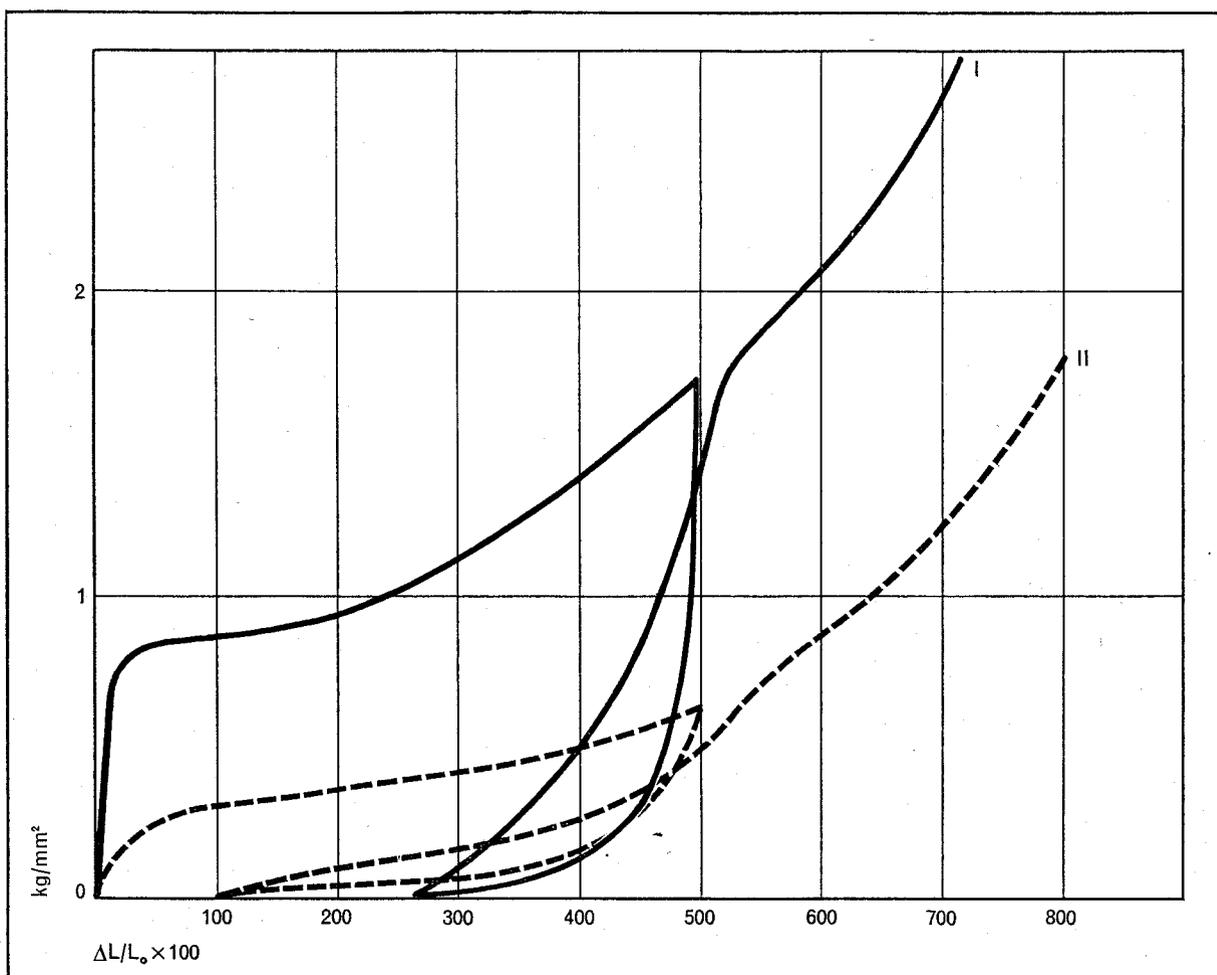


Diagramma sforzo-allungamento di polimeri a stereoblocchi. I si riferisce ad un polimero di peso molecolare superiore a quello di II.

macromolecolare; infatti sono state ottenute nuove classi di composti macromolecolari prima sconosciute, caratterizzate da interessanti proprietà fisiche e tecnologiche.

Processi di polimerizzazione stereospecifica

Il fatto che i processi di polimerizzazione stereospecifica siano stati scoperti solo pochi anni or sono (nel 1954 per le α -olefine) è dovuto al fatto che tale polimerizzazione richiede catalizzatori molto speciali, in quanto la stereospecificità impone condizioni particolari corrispondenti a meccanismi ben definiti. Infatti il concatenamento isotattico richiede oltre ad un regolare concatenamento dal punto di vista chimico (concatenamento testa-coda) anche una costanza del tipo di apertura del doppio legame (sempre cis o sempre trans) ed una

costanza di presentazione del monomero (con un lato o con un altro della molecola rispetto al piano contenente il doppio legame). Infatti in condizioni normali per le α -olefine, non vi è nulla che induca una presentazione determinata dell'unità monomericca rispetto alla catena in accrescimento. La regolarità di presentazione richiede un'orientata coordinazione del monomero al catalizzatore nello stadio immediatamente precedente allo stadio di addizione alla catena polimerica crescente. I primi catalizzatori che permisero la polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine per la produzione di polimeri isotattici sono stati i catalizzatori metallorganici del tipo di quelli impiegati da Ziegler per la polimerizzazione a bassa pressione dell'etilene ad alti polimeri lineari. Nel caso dell'etilene non vi sono problemi di stereospecificità

poichè la catena polimerica polietilenica lineare non contiene atomi di carbonio asimmetrico ed inoltre l'etilene risulta molto più reattivo delle α -olefine omologhe anche per ragioni steriche. Conseguentemente non tutti i catalizzatori del tipo Ziegler che polimerizzano l'etilene, polimerizzano anche il propilene e meno ancora polimerizzano quest'ultimo a polimero stereoregolare con alte rese.

Polimerizzazione non stereospecifica delle α -olefine

La polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine richiede la presenza di un composto insolubile del metallo di transizione, presente come fase solida microcristallina complessata superficialmente con un composto metallorganico di un metallo molto elettropositivo avente un piccolo diametro (alluminio, berillio, litio). In presenza di tali composti metallorganici e di certi composti dei metalli di transizione, solubili in idrocarburi (titanio, vanadio, ecc.) è possibile polimerizzare ancora le α -olefine a polimeri lineari testa-coda, aventi alto peso molecolare; però in questi casi non si ottiene una polimerizzazione stereoregolare come nella polimerizzazione con i catalizzatori eterogenei sopra descritti, ma un polimero amorfo non stereoregolare (polimero atattico).

Tali polimeri amorfi delle α -olefine sono polimeri gommosi aventi proprietà elastiche, per quanto presentino proprietà dinamiche mediocri.

Catalizzatori metallorganici

La scoperta da parte di Ziegler dei catalizzatori che polimerizzano l'etilene a bassa pressione, ad alti polimeri lineari è derivata da studi sistematici a cui Ziegler si era dedicato da molti anni sui composti metallorganici. Alcuni di essi come gli alluminio-trialchili polimerizzano l'etilene a polimeri lineari, cristallini, ma la polimerizzazione si arresta quando si è raggiunto un peso molecolare dell'ordine di grandezza del migliaio.

A temperature più alte, a causa di processi di trasferimento di catena col monomero, le catene polimeriche formatesi si staccano dal catalizzatore e perciò la polimerizzazione si limita alla produzione di polietilene di peso molecolare relativamente basso.

Nel caso delle α -olefine queste ultime

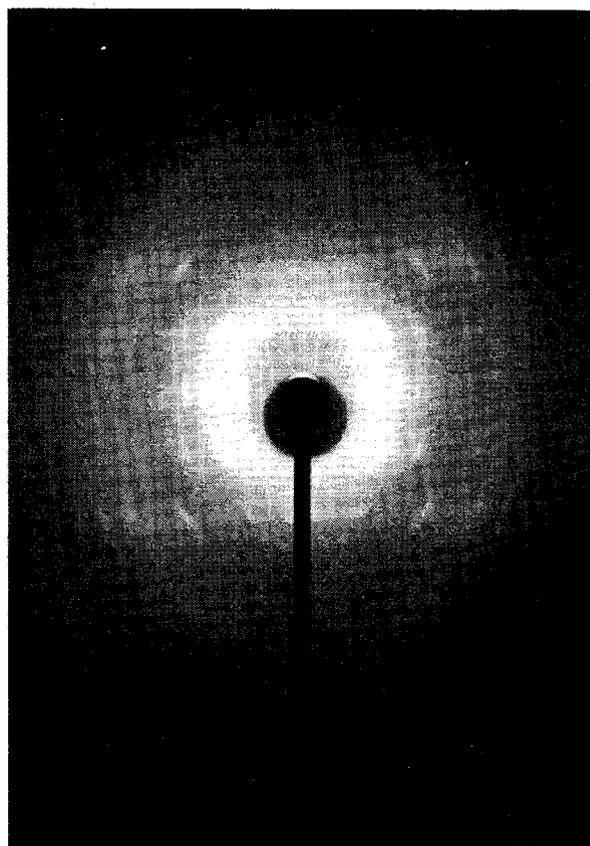
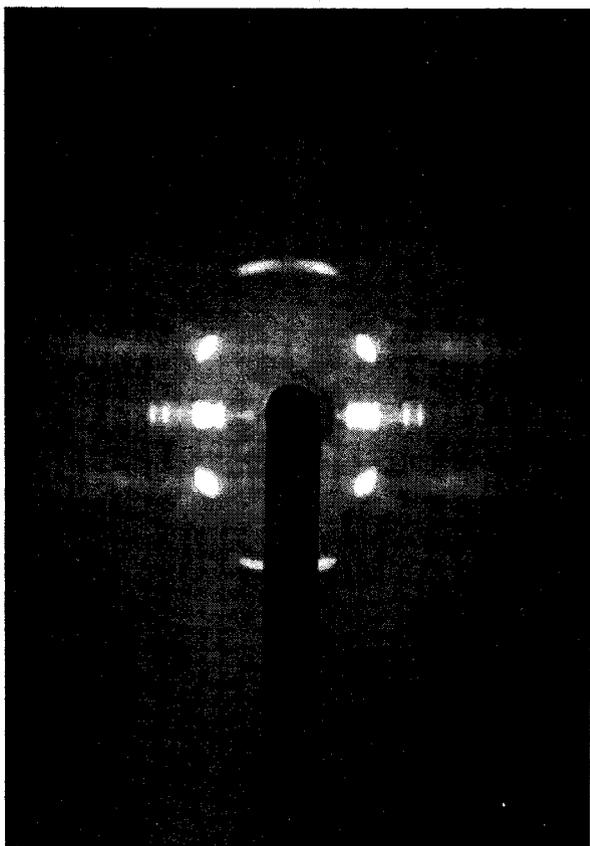
reazioni sono favorite rispetto a quella di poliaddizione, ed inoltre quest'ultima è più lenta rispetto a quella dell'etilene; conseguentemente la polimerizzazione catalitica delle α -olefine con alluminio-alchili si limita alla formazione del dimero accompagnato solo in qualche caso da piccolissime quantità di trimero.

Per ottenere alti polimeri occorre aumentare la velocità di poliaddizione e ridurre quella di trasferimento di catena, cosa possibile soltanto abbassando la temperatura di reazione. In generale tali effetti (aumento di velocità ed abbassamento della temperatura di reazione) sono ottenuti nelle sintesi chimiche con l'impiego di catalizzatori. Ziegler nella polimerizzazione dell'etilene a bassa pressione ha risolto questo problema con l'impiego come catalizzatori (da Ziegler chiamati cocatalizzatori) di composti di metalli di transizione. Questi ultimi formano con i metallo-alchili di Al, Be e Li dei complessi contenenti legami metallorganici nei quali la presenza dei metalli di transizione favorisce la coordinazione del monomero; inoltre le maggiori dimensioni del complesso catalitico impediscono la sua occlusione nei cristalli del polimero.

Il catalizzatore usato principalmente da Ziegler per la produzione di polietilene è quello ottenuto per reazione del TiCl_4 sciolto in idrocarburo saturo, con alluminio trietile.

Non tutti i catalizzatori del tipo Ziegler che polimerizzano l'etilene polimerizzano anche le α -olefine. In generale i catalizzatori solubili che polimerizzano l'etilene non polimerizzano il propilene. È necessario usare dei catalizzatori eterogenei. Quelli a base di TiCl_4 e Al-alchili polimerizzano le α -olefine con formazione d'una miscela di prodotti che sono separabili per frazionamento con solventi e che differiscono notevolmente nelle loro proprietà fisiche. Infatti le frazioni solubili in solventi organici a bassa temperatura sono amorse (liquidi viscosi o prodotti di consistenza simile alla gomma a seconda del peso molecolare) mentre le frazioni insolubili in eptano bollente sono cristalline, presentano proprietà di resine termoplastiche e possono essere stampate a temperature superiori a quella di fusione (circa 180°C).

Per merito della scuola milanese sono state trovate le ragioni delle marcate differenze fra le proprietà delle diverse frazioni. Quelle cristalline rivelano una strut-



Diagrammi ai raggi X di polipropilene isotattico (a sinistra) e sindiotattico (a destra). Si riconosce facilmente la struttura stereordinata dei due polimeri. Foto: Politecnico di Milano, Istituto di Chimica Industriale.

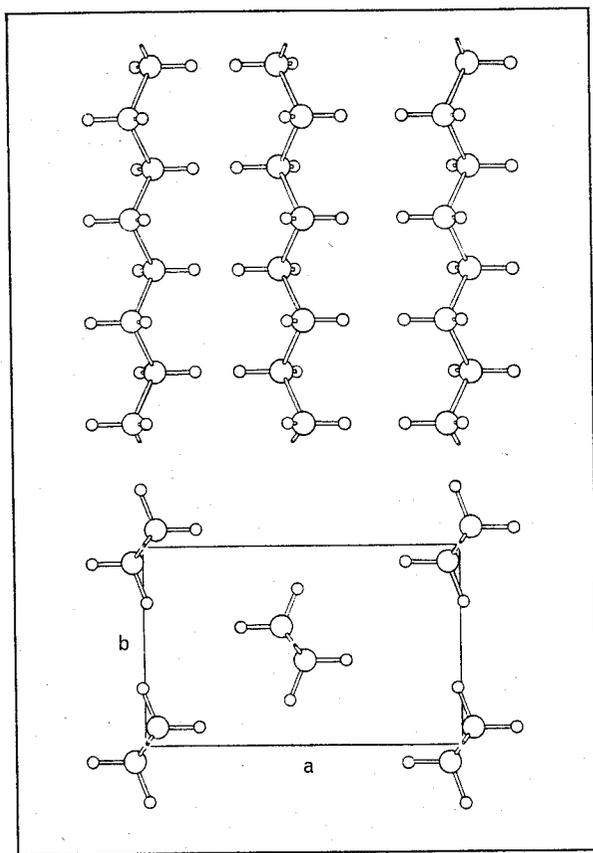
tura regolare sterica oltre che chimica, dovuta a successioni regolari, per almeno lunghi tratti delle catene polimeriche, di unità monomeriche collegate testa-coda ed aventi atomi di carbonio terziario con la stessa configurazione sterica relativa. La scuola milanese ha anche trovato che modificando i catalizzatori tipo Ziegler è possibile preparare dei sistemi catalitici contenenti modificazioni cristalline degli alogenuri di metalli di transizione (ad esempio una delle diverse modificazioni violette del $TiCl_3$) ed alluminio trialchile o alogenuri di alluminio alchile che forniscono altissime rese in polimeri cristallini stereoregolari (polimeri isotattici).

Usando invece catalizzatori eterogenei non contenenti però un composto cristallino di un metallo di transizione, si ottengono polimeri amorfi non stereoregolari (polimeri atattici).

Successivamente la scuola milanese ha realizzato, con l'impiego di particolari ca-

talizzatori omogenei, la sintesi di un alto polimero cristallino del propilene (polimero sindiotattico) che è caratterizzato da una successione regolare alternata delle unità monomeriche aventi configurazione sterica opposta. A causa delle maggiori difficoltà che si sono riscontrate nell'ottenimento di polimeri sindiotattici del propilene, stericamente puri, aventi alta temperatura di fusione, il polipropilene sindiotattico cristallino è rimasto sinora una curiosità di laboratorio a differenza del polimero isotattico che viene già prodotto commercialmente in impianti di notevole potenzialità.

L'impiego di catalizzatori omogenei contenenti metalli di transizione e composti metallorganici ha trovato però importanti applicazioni in un altro campo, quello della produzione di elastomeri. Molto importante è ad esempio la produzione di copolimeri random dell'etilene con il propilene ed anche di terpolimeri contenenti oltre alle due



Modello della struttura cristallografica del polietilene lineare esente da ramificazioni. In alto è rappresentato il modo in cui si proiettano le unità monomeriche nelle catene lineari, in basso sono raffigurate le singole celle elementari, cioè le più piccole quantità di sostanza che riproducono tutte le caratteristiche di simmetria dei cristalli.

olefine sopraindicate, piccole quantità di una diolefina.

Prima di chiudere questo capitolo desideriamo mettere in evidenza il comportamento, che può apparire quasi miracoloso, dei diversi catalizzatori che forniscono, a seconda della loro natura, dalle stesse materie prime (olefine semplici) prodotti aventi proprietà fisiche e tecnologiche completamente diverse; gli uni cristallini interessanti le applicazioni come materie plastiche, fibre tessili, films; gli altri amorfi interessanti il campo delle gomme sintetiche.

Struttura cristallina delle poliolefine

Le strutture cristalline delle poliolefine contenenti unità monomeriche simmetriche (ad es. polietilene e poliisobutilene) sono state determinate già da lungo tempo.

I polietilene lineari esenti da ramificazioni analogamente ai polimetilene lineari (ad es. quelli ottenuti per decomposizione

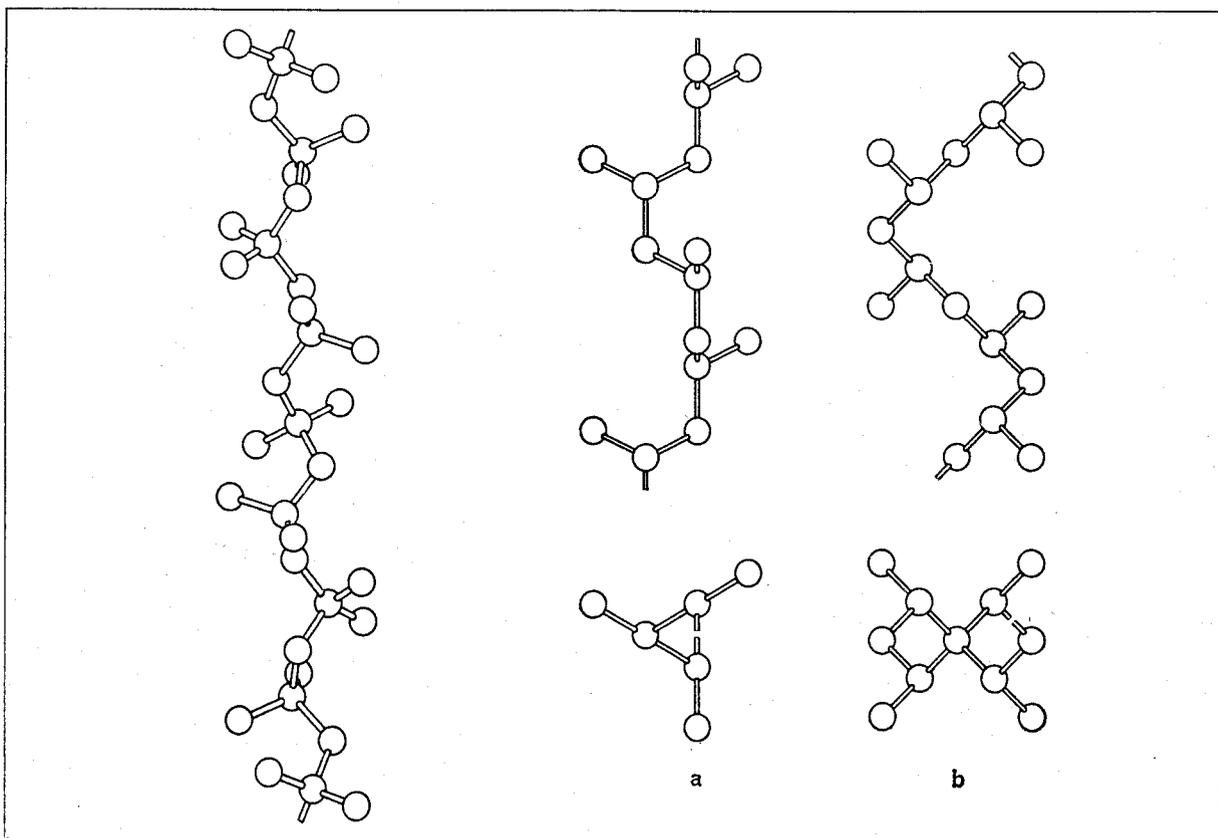
del diazometano) presentano la stessa struttura cristallina delle paraffine solide aventi minor peso molecolare. Nell'ill. su questa pagina, a sinistra, è rappresentato come si proiettano le unità monomeriche nelle catene lineari della cella elementare, che come è noto, rappresenta la più piccola quantità di sostanza che riproduce tutte le caratteristiche di simmetria dei cristalli e dalla cui ripetizione si genera l'intero cristallo.

La struttura cristallina, rappresentata nell'ill. a pag. 20, a sinistra, del poliisobutilene è stata pure studiata da lungo tempo, sui prodotti orientati e mantenuti tesi per stiro. È il caso di tenere presente che i poliisobutileni anche quelli aventi peso molecolare superiore a 100.000 sono amorfi allo stato di riposo e possiedono proprietà elastomeriche.

I polimeri dei monomeri vinilici differiscono dalle poliolefine sopra indicate per la presenza di unità monomeriche asimmetriche capaci di esistere in due opposte configurazioni. Perciò la cristallinità viene determinata da una regolarità di struttura sterica a differenza dei polimeri atattici che sono amorfi e non cristallizzano neanche sotto stiro; risultano cristallini i polimeri isotattici e sindiotattici (vedi le illustrazioni a pag. 20, a destra).

L'asimmetria dell'unità monomerică $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ delle poli- α -olefine isotattiche non consente la formazione di cristalli aventi caratteristiche di simmetria che nel caso in cui la catena assuma una conformazione ad elica. Solo in questo caso tutte le unità monomeriche di una poli- α -olefina possono risultare strutturalmente equivalenti. Tutte le catene principali di polimeri isotattici presentano perciò allo stato cristallino una struttura ad elica. Il fatto che il primo polimero isotattico studiato sia stato il polipropilene che presenta un'elica ternaria, ha permesso già nel 1954 ed immediatamente dopo la scoperta del polipropilene cristallino l'assegnazione della struttura isotattica. Infatti, come si è visto, due sole strutture semplici possono determinare la cristallinità dei polimeri vinilici e precisamente la struttura isotattica e quella sindiotattica.

Nell'ill. a pag. 21 sono raffigurati i diversi tipi di elica che sono stati riscontrati nei polimeri isotattici di cui è nota la struttura. Per ottenere dei cristalli tridimensionali sono necessari non soltanto una regolarità di struttura nella singola catena ma



Modello della struttura cristallina del poliisobutilene. I poliisobutileni, anche a peso molecolare superiore a 100.000, sono amorfi allo stato di riposo e possiedono proprietà elastomeriche.

Nei polimeri dei monomeri vinilici la cristallinità viene determinata dalla regolarità della struttura sterica. Risultano quindi cristallini i polimeri isotattici (a sinistra) e sindiotattici (a destra).

anche un impacchettamento regolare delle catene in direzione normale a quella dell'asse della catena. Nel caso che si verifichi la prima condizione ma non la seconda, come avviene ad esempio per i materiali orientati e temprati, si ottiene la formazione di strutture smettiche imperfettamente cristalline, caratterizzate da una più bassa densità ed anche da una maggiore trasparenza.

La maggior opacità della modificazione monoclinica del polipropilene rispetto a quella smettica è dovuta alla presenza di zone amorphe e di zone cristalline di diversa densità e di maggiori dimensioni rispetto a quelle delle lunghezze d'onda della luce visibile.

Materie plastiche

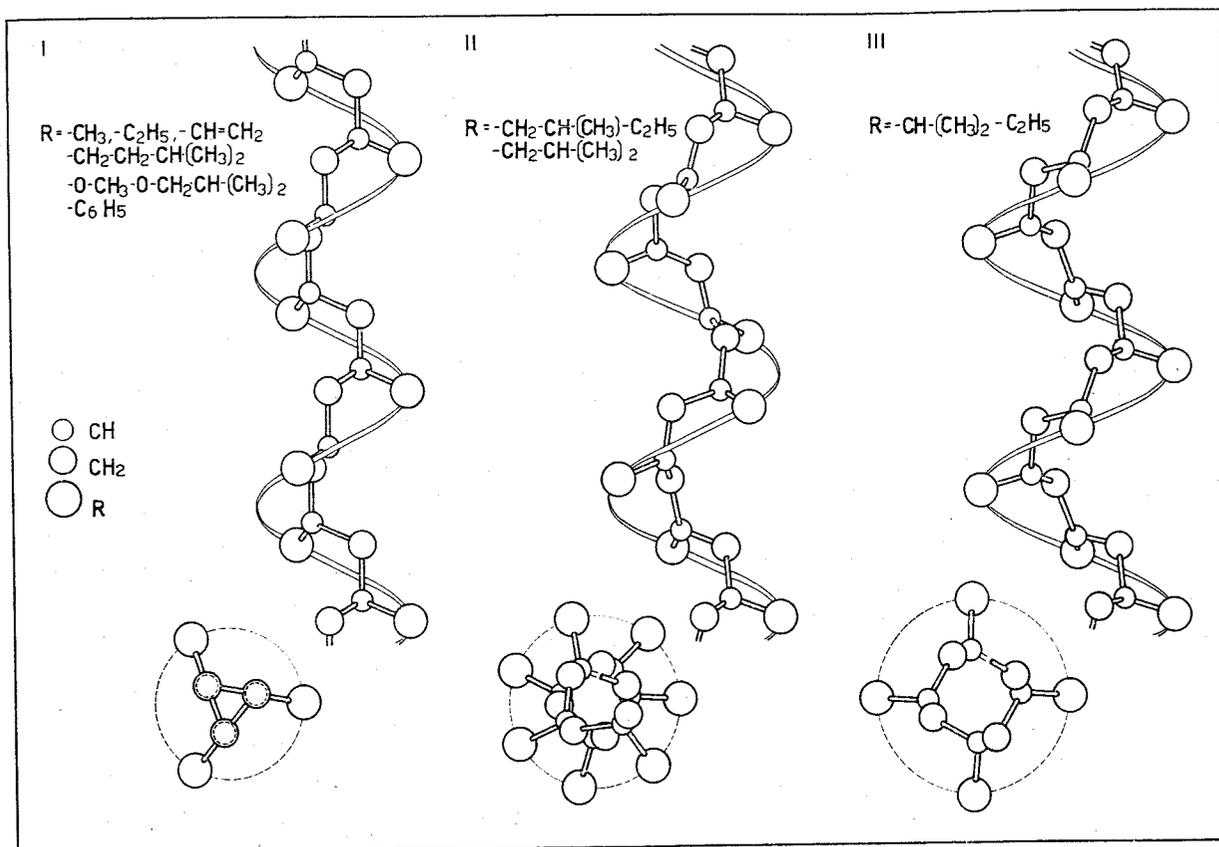
Nel campo delle materie plastiche le poliolefine hanno assunto oggi un ruolo molto importante sia come potenzialità di produzione e di consumo che come tipo e varietà di applicazioni. L'interesse per le

poliolefine è dovuto essenzialmente alle loro buone caratteristiche fisiche e chimiche ed al loro basso costo. Già precedentemente abbiamo riassunto le principali caratteristiche dei diversi tipi di polietilene oggi disponibili sul mercato ed i loro principali campi d'applicazione.

Sebbene il polipropilene venga prodotto solo da pochi anni su scala industriale, esso sta rapidamente estendendo i suoi campi di applicazione; infatti presenta dei notevoli vantaggi rispetto al polietilene sia a bassa che ad alta densità.

Le proprietà del polipropilene sono influenzate principalmente dalla sua cristallinità e dal suo peso molecolare medio.

La cristallinità del polipropilene dipende principalmente dal contenuto in polimero isotattico; il contenuto in polimero isotattico (indice di isotatticità), viene determinato come il residuo all'estrazione con n-eptano bollente. Il polipropilene che viene oggi venduto commercialmente ha in



Tutte le catene principali dei polimeri isotattici presentano allo stato cristallino una struttura ad elica. Nei polimeri isotattici di cui è nota la struttura sono stati riscontrati i tipi d'elica qui raffigurati.

genere un indice di isotatticità superiore al 90% ed una cristallinità media del 65-75%.

Come misura del peso molecolare medio del polimero si usa, per scopi tecnici, la determinazione del grado in modo analogo a quanto si fa per il polietilene. In questo caso però, data la più elevata temperatura di fusione, il grado viene in genere determinato a 230°C.

Nella tabella IX a pag. 22 sono indicate le principali caratteristiche fisiche del polipropilene.

Un'altra proprietà importante del polipropilene è data dalla sua temperatura di fusione; ciò permette di conservare caratteristiche meccaniche ottime in un largo campo di temperatura.

La possibilità d'impiego del polipropilene, oltre che dalle sue proprietà, è agevolata dalla sua facile lavorabilità con i sistemi di lavorazione normalmente impiegati per le più comuni materie plastiche (stampaggio ad iniezione, per soffiaggio, estrusione, formatura sotto vuoto, ecc.).

Tra le altre poliolefine isotattiche un

certo interesse presenta il polibutene; nella tabella X a pag. 22 vengono riportate le sue principali caratteristiche.

Nuove fibre tessili

Sebbene si conoscano diverse poliolefine cristalline aventi elevate temperature di fusione ed elevata resistenza a trazione allo stato orientato, ciò nondimeno solo due poliolefine hanno assunto importanza come fibre tessili e precisamente il polietilene lineare ed il polipropilene isotattico. L'interesse di quest'ultimo è superiore al primo a causa della sua elevata temperatura di fusione e delle migliori caratteristiche meccaniche e del minore scorrimento viscoso che ne consentono l'impiego anche a temperature di oltre 100°C.

L'interesse del polietilene è praticamente limitato alla produzione di monofilamenti da impiegarsi a bassa temperatura o a temperatura ambiente o poco superiore. A questo scopo si prestano meglio i polietileni molto cristallini ottenuti coi processi di

Tabella IX

Proprietà fisiche del polipropilene ad alto contenuto in polimero isotattico

Densità	g/cm ³	0,90-0,91
Carico di snervamento	kg/cm ²	300-360
Carico di rottura	kg/cm ²	300-400
Allungamento a rottura	%	500-700
Modulo elastico a trazione	kg/cm ²	12000-13000
Rigidità flessionale	kg/cm	9000-15000
Durezza Rockwell	scala R	90-95
Resistenza all'urto	kg/cm ²	> 50
Assorbimento d'acqua		praticamente nullo
Temperatura di fusione	°C	175
Temperatura di rammolimento	°C	85-105
Wear (5 kg carico)	cm	2-2,4
Costante dielettrica		2-3 x 10 ⁻³
Fattore di perdita		30-35
Rigidità dielettrica	kV/mm	30-35

Tabella X

Caratteristiche fisiche del polibutene-1 ad alto contenuto in polimero isotattico

Densità	g/cm ³	0,89-0,90
Carico di rottura	kg/cm ²	350-400
Allungamento a rottura	%	300-400
Rigidità flessionale	kg/cm ²	1000-2000
Durezza	Shore D	40-60
Temperatura di fusione	°C	130-135
Temperatura di rammolimento	°C	80-90
Wear (Carico 1 kg)	cm	2-2,4
Costante dielettrica		2-2,4
Rigidità dielettrica	kV/mm	30-32

Tabella XI

Caratteristiche delle fibre di polietilene a bassa ed alta densità

	Unità misura	Bassa densità	Alta densità
Tenacità	g/den	4,0-2,7	4-2-8
Allungamento a rottura	%	20-100	10-30
Modulo elastico	g/den	—	20-40
Refrazione in acqua a 100°C	%	3	1-3
Refrazione in acqua a 100°C	%	elevata	5-10
Resistenza all'urto		buona	buona
Assorbimento d'acqua		buona	buona

Tabella XII

Caratteristiche delle fibre di polipropilene

Tenacità	5-8	g/den
Allungamento a rottura	20-25	%
Modulo elastico	50-65	g/den
Tenacità ad umido	5-8	g/den
Res. tenacità al nodo	85	%
Fatica a flessione	200000	n/giri
Refrazione in acqua a 100°C	0	%
Resistenza alla trafilatura	buona	

Tabella XIII

Densità di alcune fibre sintetiche e naturali

Polipropilene	0,90-0,91	g/cm ³
Poliuretano (alta densità)	0,94-0,96	g/cm ³
Poliimmide (nylon)	1,14	g/cm ³
Poliacriliche	1,17-1,17	g/cm ³
Seta	1,25-1,35	g/cm ³
Lana	1,28-1,35	g/cm ³
Acetato di cellulosa	1,30-1,35	g/cm ³
Poliiniliche	1,33-1,36	g/cm ³
Poliesteri	1,38	g/cm ³
Rayon	1,5-1,52	g/cm ³
Corone	1,5-1,55	g/cm ³
Vetro	2,54	g/cm ³

Tabella XIV

Proprietà di gomme a base di copolimeri etilene-propilene

Carico di rottura	kg/cm ²	180-250
Allungamento a rottura	%	400-500
Modulo al 300%	kg/cm ²	100-140
Durezza	IRHD	60-65
Res. elastica a 20°C	%	60-65
Resistenza alla lacerazione	kg/cm	40-50
Deformazione a compressione (27 ore a 70°C)	%	10-15

Contenenti 50 parti di nerofumo HAF

polimerizzazione a bassa pressione che forniscono fibre più tenaci di quelle ottenibili coi polimeri preparati coi processi ad alta pressione.

Nelle tabelle XI e XII a pag. 22 sono indicate le caratteristiche delle fibre polietileniche e polipropileniche.

Una caratteristica importante del polipropilene è la sua leggerezza anche allo stato cristallino. Nella tabella XIII a pag. 22 sono confrontate le densità delle più importanti fibre sintetiche e naturali. Poiché i tessuti vengono venduti a metri e non a chili, la grande leggerezza del polipropilene costituisce un atout di notevole importanza. Esso non possiede gruppi polari a differenza delle fibre naturali e delle più note fibre sintetiche (fibre poliammidiche, poliesteri, poliacrilnitriliche, ecc.). Prima della scoperta del polipropilene isotattico, si riteneva necessaria la presenza di gruppi polari per rendere un polimero atto alla produzione di fibre tessili ad alta tenacità. Effettivamente la presenza di gruppi polari consente la produzione di fibre tessili anche da polimeri aventi peso molecolare relativamente basso (10.000-30.000 per le fibre poliammidiche). Nel caso del polipropilene solo la cristallinità impedisce gli scorrimenti viscosi intercristallini e per evitare gli scorrimenti viscosi intracristallini è necessario impiegare polimeri a peso molecolare relativamente alto, superiore a 50.000 per ottenere tenacità di almeno 5-6 g/den.

Per l'ottenimento di monofilamenti aventi tenacità superiori ai 10 g/den occorrono polimeri aventi un peso molecolare superiore ai 100.000. La temperatura di fusione relativamente non troppo alta (da 170° a 180° C) del polipropilene isotattico e la sua linearità (assenza di ramificazioni) consente di filarlo per estrusione allo stato fuso a temperature alle quali il polimero risulta sufficientemente fluido, ma ancora termicamente stabile (200-250° C).

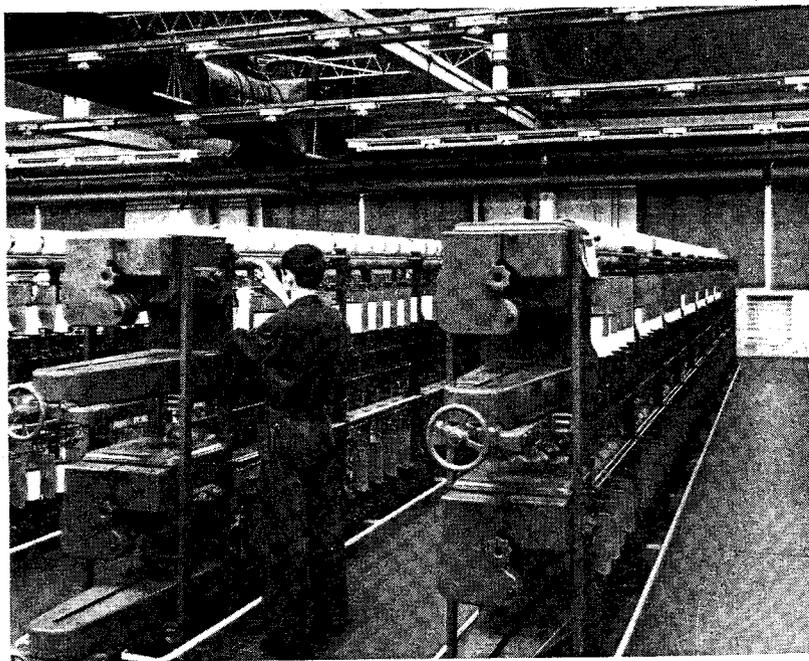
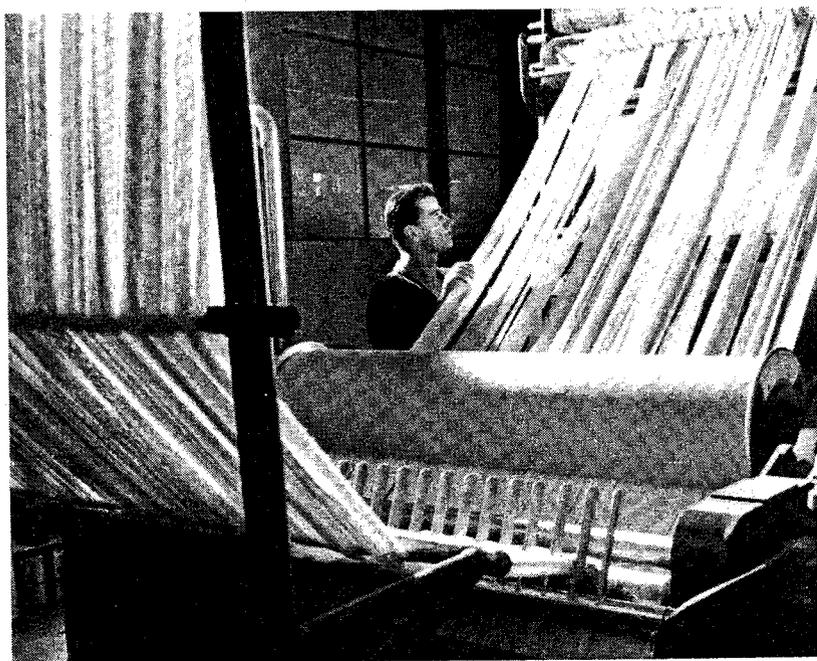
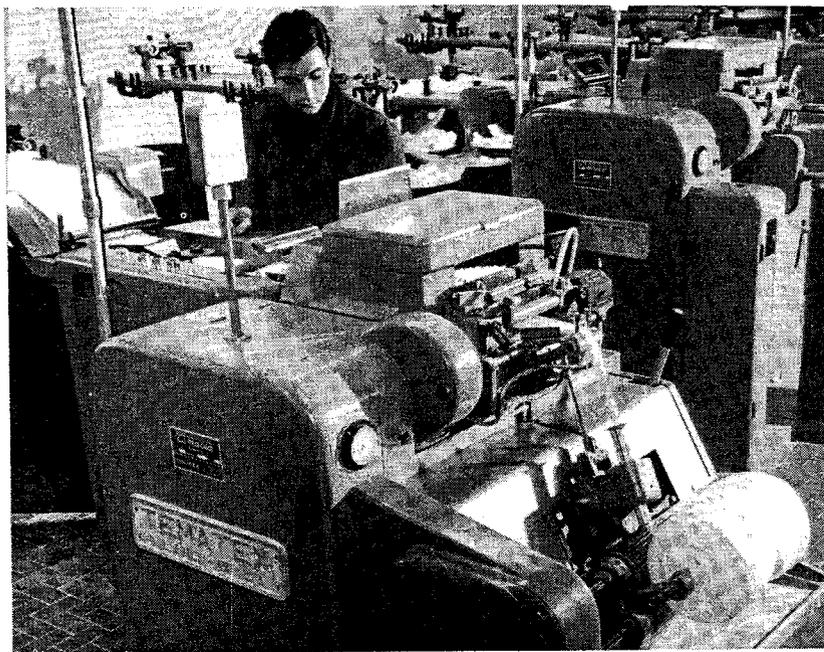
La temperatura di transizione del II ordine essendo inferiore alla temperatura ordinaria permette di effettuare lo stiro entro un largo intervallo di temperatura; una

Dall'alto in basso:

Stiro di nastri di filatura di polipropilene. Per gentile concessione della Società Montecatini.

Ensimage di nastri di filatura di polipropilene. Per gentile concessione della Società Montecatini.

Finitura di filo continuo di polipropilene. Per gentile concessione della Società Montecatini.





ricottura del polimero stirato a temperatura di almeno 100°C consente di aumentarne la cristallinità.

L'assenza di gruppi polari non rappresenta uno svantaggio per la filatura in sé stessa, ma soltanto per le proprietà tintoriali della fibra pura. Infatti, sia il polipropilene che il polietilene sono delle poliolefine e come tali hanno proprietà analoghe a quelle delle paraffine, quali la scarsa affinità per i coloranti. Molti tentativi sono stati intrapresi per rendere tingibile il polipropilene, come ad esempio la tintura in pasta prima della filatura che è molto facile ed efficace, ma ha importanza solo per particolari applicazioni.

Numerosi metodi sono stati proposti per modificare chimicamente la fibra del polipropilene per renderla più tingibile.

I metodi basati sull'innesto di corte catene polimeriche aventi natura chimica basica sulle catene polipropileniche non hanno portato a risultati del tutto soddisfacenti. Infatti l'innesto fatto sul polimero prima della filatura risulta assai costoso ed in genere causa maggiori difficoltà di filatura rispetto al polipropilene puro, mentre l'innesto fatto sulla fibra cristallina finita ha luogo prevalentemente sulla superficie esterna e non consente perciò la tintura omogenea della fibra in tutto il suo spes-

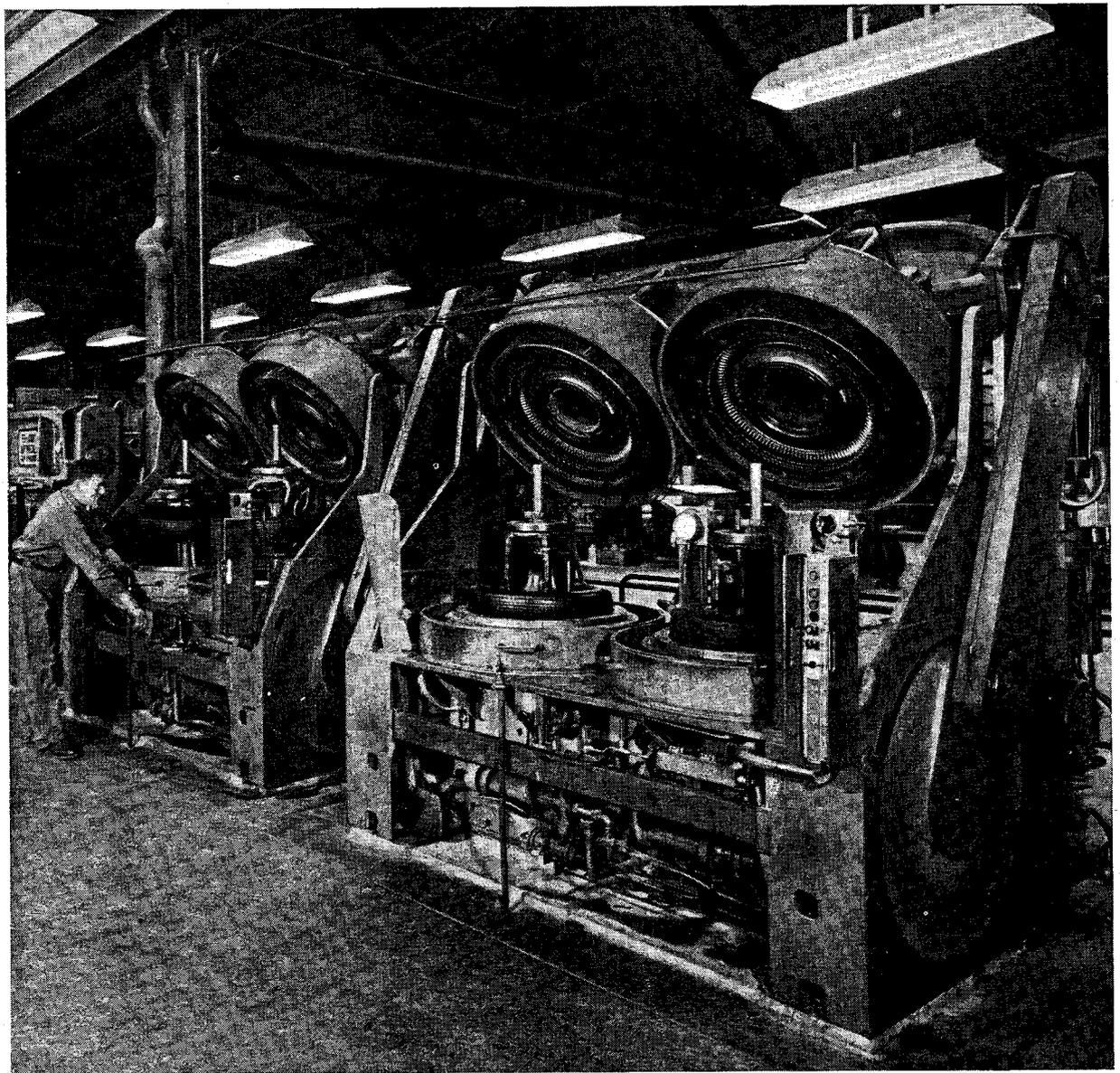
Pagina 24:

La fibra di sisal, ricavata da una specie di agave, coltivata anzitutto in Africa, comincia a risentire la concorrenza delle fibre poliolefiniche. Dal polietilene e dal polipropilene si ottengono fibre particolarmente adatte per l'industria delle fibre liberiane di una lunghezza approssimativa del fiocco di 1 m e di un diametro che può raggiungere 0,25 mm.

Pagina 25:

Per cordami di navi, reti da pesca ed altri articoli di corderia le fibre polipropileniche tenaci e resistenti alle intemperie ed agli agenti chimici costituiscono una materia prima ideale. Foto: Ringier Bilderdiens.





Pagina 26:

In alto: garze e fili da cucire di polipropilene sembrano destinati ad acquistare, grazie alle loro particolari proprietà, una notevole importanza nel campo della chirurgia. Per gentil concessione dell'Ospedale civico di Basilea.

In basso: vulcanizzazione di pneumatici per automobili in apparecchi automatizzati. Le gomme poliolefiniche, che sono anch'esse vulcanizzabili, sembrano avere grandi possibilità d'applicazione nel campo dell'industria dei copertoni per automobili. Foto Hoffmann. Per gentil concessione della Fabrik für Firestone-Produkte AG, Pratteln (Svizzera).

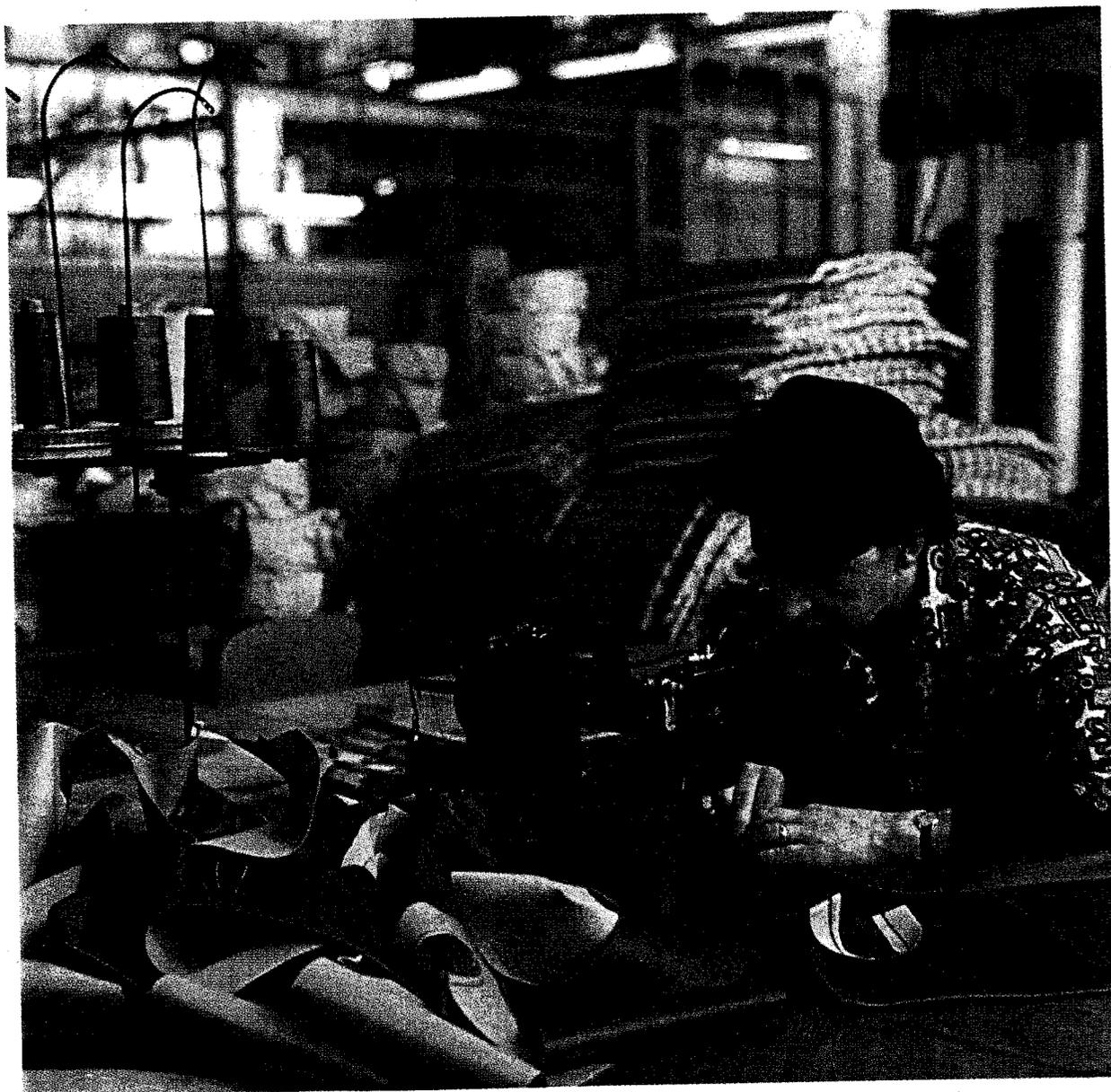
Pagina 27:

Per i tessuti di rivestimento dell'imbottitura dei sedili per automobili la fibra polipropilenica offre molti vantaggi. Per gentil concessione della General Motors Suisse S.A., Biel/Bienne.

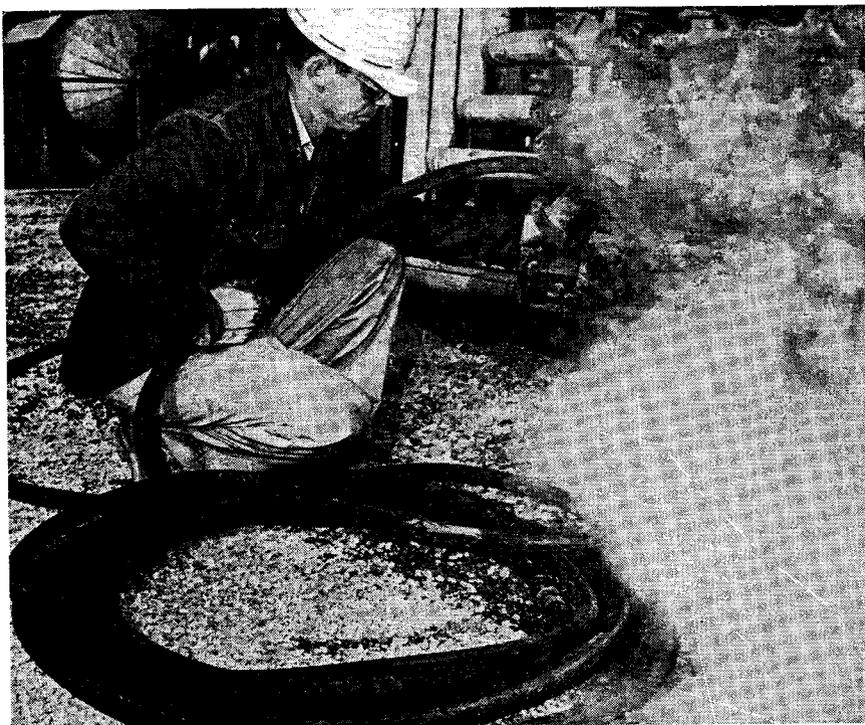
sore, causando degli inconvenienti qualora il suo impiego provochi un'usura superficiale.

Migliori risultati sono stati ottenuti mescolando il polipropilene con altre sostanze (preferibilmente polimeriche) che siano miscibili alla temperatura di filatura e che presentino, alla temperatura d'impiego, una compatibilità col polipropilene sufficiente per evitare un'espulsione di tali sostanze dall'interno verso l'esterno della fibra. In molti casi sono sufficienti piccole quantità di polimeri lineari (5-10% in peso) per impartire alla fibra sufficienti proprietà tintoriali e consentire ad esempio il suo impiego in miscela con la lana ed un'omogenea tintura delle fibre così formate.

L'aggiunta di basse percentuali dei prodotti sopra indicati (polimeri lineari che risultano pure orientati dopo le normali operazioni di stiro della fibra) non riduce le proprietà meccaniche (ad es. la tenacità) in modo apprezzabile. Numerose sostanze



La nuova gomma poliolefinica, fabbricata negli Stati Uniti dalla Du Pont col nome di «Nordel», viene impiegata anche nella produzione di tubi resistenti per scopi industriali. Per gentil concessione del «Du Pont Magazine».



sono state provate con risultati da diversi punti di vista soddisfacenti, ma mancano per ora dati relativi all'impiego su larga scala e per lunghi tempi che consentano di prevedere quale delle sostanze polimeriche contenenti gruppi basici, finirà per essere prescelta definitivamente per raggiungere in modo semplice e poco costoso una perfetta tingibilità delle fibre.

Elastomeri

Proprietà elastomeriche molto interessanti si hanno con i copolimeri etilene- α -olefine; infatti le loro macromolecole si possono considerare come costituite da macromolecole di polietilene in cui una parte degli atomi di idrogeno è sostituita in modo statistico con gruppi alchilici. I copolimeri

etilene- α -olefine (etilene-propilene, etilene-butene-1) possono essere preparati in un largo intervallo di composizione; i copolimeri preparati con catalizzatori non stereospecifici e contenenti più del 25% in moli di propilene sono amorfi ed hanno l'aspetto tipico delle gomme prima della vulcanizzazione.

La reticolazione dei copolimeri etilene-propilene può essere effettuata secondo diversi metodi; in pratica essa viene eseguita essenzialmente secondo due metodi: 1) vulcanizzazione mediante l'impiego di perossidi organici dei copolimeri puri etilene-propilene; 2) introduzione lungo le catene di piccole quantità di doppi legami e successiva vulcanizzazione con zolfo e acceleranti. Il primo metodo sfrutta essenzialmente l'elevata reattività dei perossidi organici; per decomposizione di questi ultimi infatti si formano radicali ossigenati capaci di estrarre idrogeno dalle catene dei copolimeri. In questo modo si hanno dei radicali sulle catene del copolimero e dal loro accoppiamento ha origine la reticolazione.

L'introduzione di doppi legami lungo la catena del copolimero può essere effettuata con diversi metodi; il più conveniente dal punto di vista pratico è la terpolimerizzazione dell'etilene e del propilene con piccole quantità di monomeri dienici ciclici ed a catena aperta. Dopo la polimerizzazione rimangono piccole quantità di doppi legami che sono capaci di reagire con zolfo ed acceleranti in modo da formare legami trasversali tra le diverse macromolecole.

Le proprietà dei vulcanizzati sono essenzialmente le medesime e sono praticamente indipendenti dal tipo di vulcanizzazione (v. tabella XIV a pag. 22).

Le proprietà meccaniche sono ottime, mentre le proprietà dinamiche sono intermedie tra quelle della gomma naturale e della gomma butadiene-stirolo. Tra le loro proprietà spicca la resistenza agli agenti di degradazione.

Si può senz'altro affermare che gli elastomeri a base sostanzialmente di etilene e propilene, costituiscono una nuova gomma d'impiego generale, dotata di proprietà sotto molti punti di vista superiori a quelle delle gomme sintetiche precedentemente note. Essi possono essere considerati vantaggiosi anche dal lato economico tenuto conto del basso prezzo delle materie prime per la loro sintesi, della loro bassa densità e della possibilità di mescolarli con forti quantitativi di cariche e di oli a basso prezzo.

La tintura delle fibre polipropileniche

Possibilità di tintura

Polipropilene non modificato

L'unica possibilità è costituita in questo caso dalla tintura in massa con pigmenti organici ed inorganici selezionati. Tali coloranti non devono interferire nelle condizioni di produzione della fibra, e non devono neppure causare alterazioni in essa. Sono quindi da tener presenti nella scelta dei pigmenti i punti seguenti:

- la resistenza termica;
- il potere di dispersione e la suddivisione fine delle particelle;
- la solidità alla luce.

Campi d'applicazione

Le fibre polipropileniche si impiegano, pure o in mista con lana o fibre cellulosiche, nel settore dei filati pettinati ed in quello dei filati cardati per l'abbigliamento maschile e femminile, per biancheria intima, coperte, tappeti, tessuti d'arredamento e di rivestimento per automobili e poltrone; ed infine nel ramo della maglieria per calze e calzini.

Nel campo tecnico il polipropilene viene applicato anzitutto nella produzione di cordami, filtri e feltri per l'industria della carta.

Classificazione

Benchè le fibre polipropileniche sembrino, grazie al loro basso costo di produzione ed alle loro favorevoli proprietà chimico-fisiche, prestarsi ottimamente ad un'estesa applicazione nel campo dei tessuti, la loro scarsa affinità per i coloranti ha finora impedito che potessero affermarsi nella misura sperata.

Le difficoltà che si oppongono alla loro tintura sono da attribuire al grado relativamente alto di cristallinità ed alla struttura poco permeabile della fibra che ne consegue. Altri fattori sfavorevoli sono il loro scarso assorbimento d'umidità e la mancanza d'un numero sufficiente di gruppi atti a legarsi col colorante.

Per migliorare l'assorbimento del colorante da parte della fibra polipropilenica sono stati sviluppati parecchi procedimenti. Oggi vengono offerti sul mercato tre tipi di fibre polipropileniche, e cioè fibre non modificate, fibre modificate con polimeri basici e fibre modificate con composti metallici.

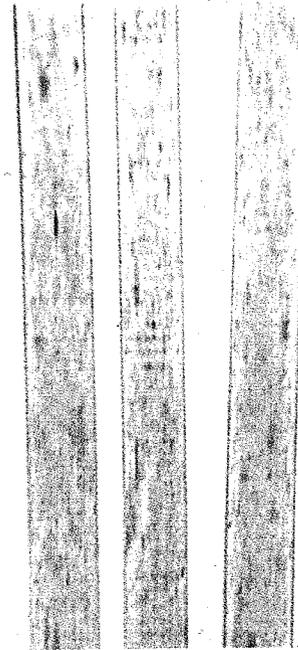
Le temperature usate nella filatura del polipropilene ammontano a seconda del titolo desiderato a 250–300°C. Poichè coloranti che a 250°C non presentano ancora nessuna alterazione, a 270° possono già decomporsi, la resistenza termica dei pigmenti è di massima importanza. I pigmenti devono essere finemente suddivisi nella massa; la dimensione delle singole particelle non dovrebbe normalmente superare 1µ. Le proprietà meccaniche della fibra polipropilenica, fra le quali citiamo la tenacità, non devono essere influenzate sfavorevolmente dai pigmenti. La scarsa solidità alla luce della fibra polipropilenica esige l'introduzione di appositi stabilizzatori. Essa viene notevolmente migliorata da alcuni coloranti che consentono di raggiungere quella solidità alla luce minima di 5, che si considera generalmente desiderabile. Certi coloranti [®]*Cromofstal* selezionati forniscono ad es. tinture di buona solidità alla luce e ad umido.

Una tintura con i metodi tradizionali è, come si è già detto, impossibile. I tentativi incessantemente rinnovati di migliorare la tingibilità del polipropilene non modificato, ricorrendo all'alogenazione, alla solfonazione o ad altre reazioni chimiche, hanno sì in parte permesso di conseguire tinture solide con coloranti a dispersione, basici, acidi per lana o al tino, non portarono però, soprattutto per motivi economici, a soluzioni soddisfacenti.

Si è pure tentato di tingere il polipropilene non modificato con coloranti al tino selezionati. Si è potuto in tal modo constatare che col procedimento al tino acido si può conseguire una miglior tingibilità che con il solito metodo alcalino. L'acido deve esser aggiunto lentamente e con molta attenzione al bagno ridotto, poichè altri-

In alto: Sezione longitudinale d'una fibra polipropilenica non modificata tinta con 1,5% Arancio [®] Cibacet 4R. Foto: Laboratorio di microscopia tessile della CIBA Basilea.

In centro ed in basso: Sezioni trasversale e longitudinale d'una fibra Meraklon D non modificata, bromurizzata, tinta con Bleu Vittoria (250:1, risp. 600:1). Foto: Laboratorio di microscopia tessile della CIBA Basilea.



menti potrebbero formarsi precipitazioni, i bagni diverrebbero instabili e le tinture disunite. Questo procedimento consente però solo di ottenere in toni chiari tinture poco brillanti di basse solidità.

Una miglior tingibilità delle fibre polipropileniche non modificate è conseguibile con un trattamento preliminare della fibra, finora studiato soprattutto nel Giappone. Si tratta essenzialmente di un'alogenazione effettuabile con fluoro, cloro, bromo o iodio.

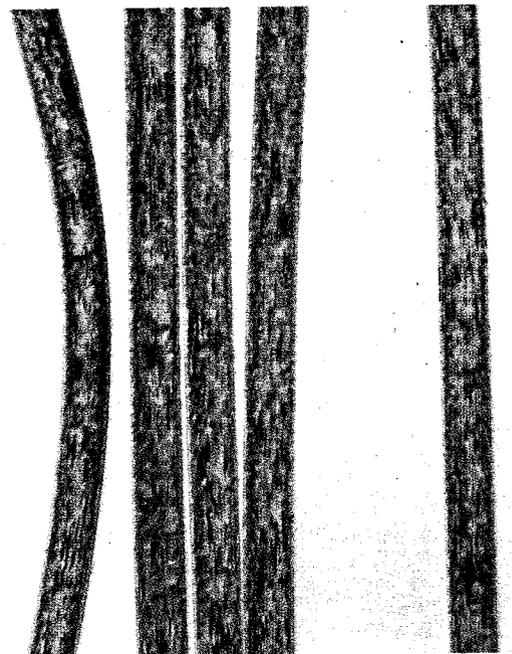
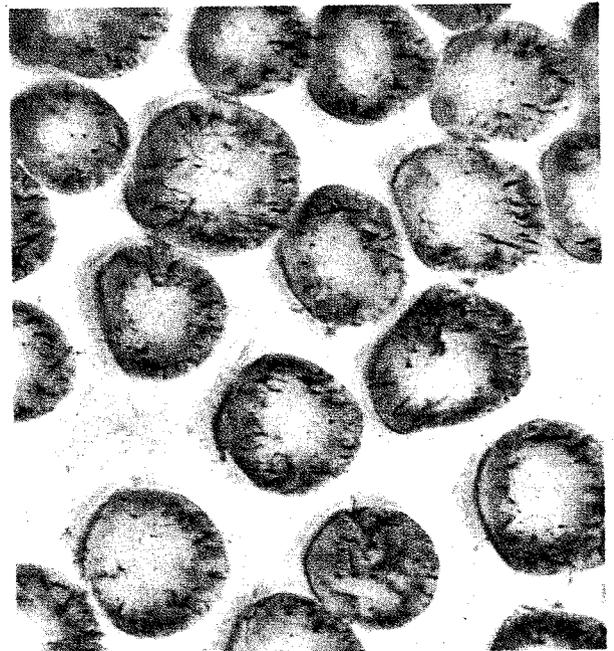
È vero che la fluorurazione migliora la tingibilità e le solidità, però questo procedimento comporta numerose difficoltà, di modo che le sue probabilità di potersi affermare nella pratica sono piuttosto scarse.

I trattamenti preliminari finora più diffusi sono la clorurazione e la bromurazione della fibra. Essi si effettuano a temperatura ambiente o sotto l'influsso del calore. I più importanti prodotti chimici usati sono:

- cloro gassoso (con o senza solvente);
- clorito o ipoclorito di sodio ed acido cloridrico;
- cloruro di sodio + acido solforico + sesquiossido di manganese;
- permanganato di potassio + acido cloridrico;
- bromo in soluzione acquosa + mezzo ossidante.

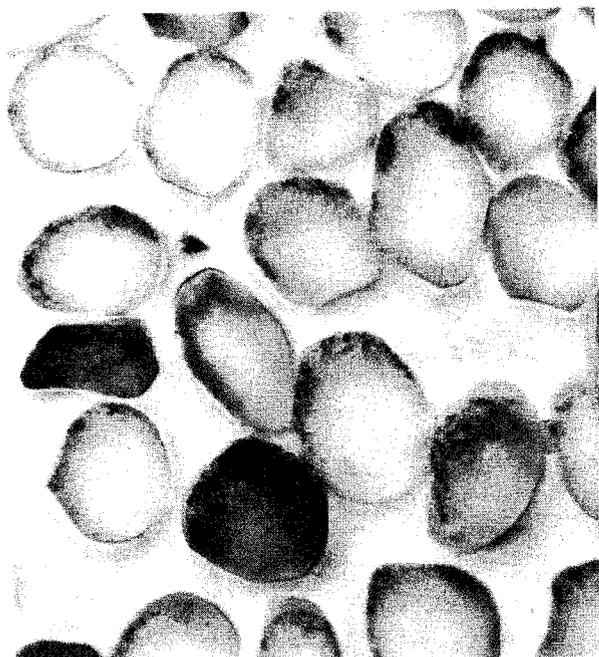
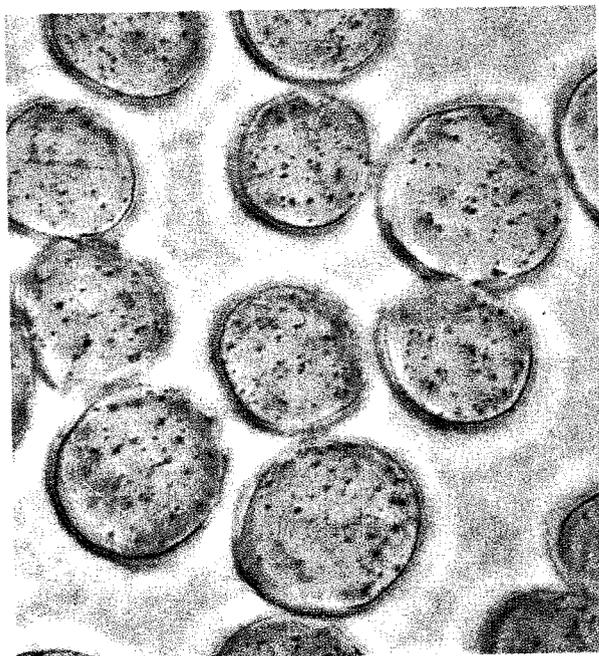
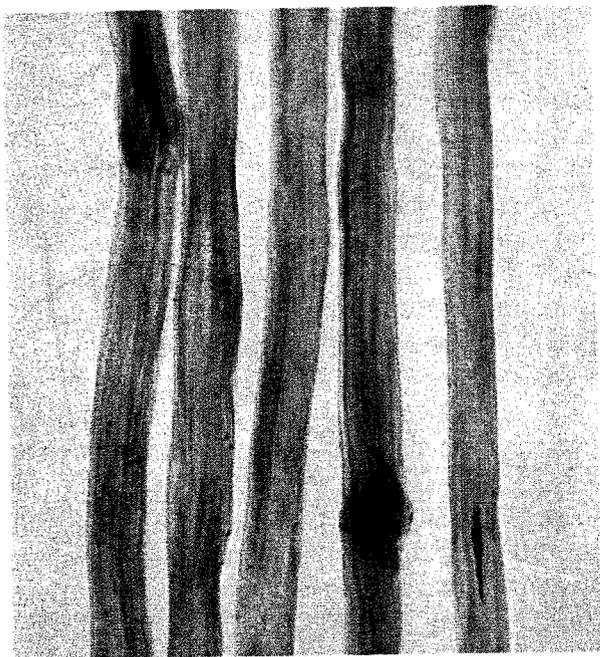
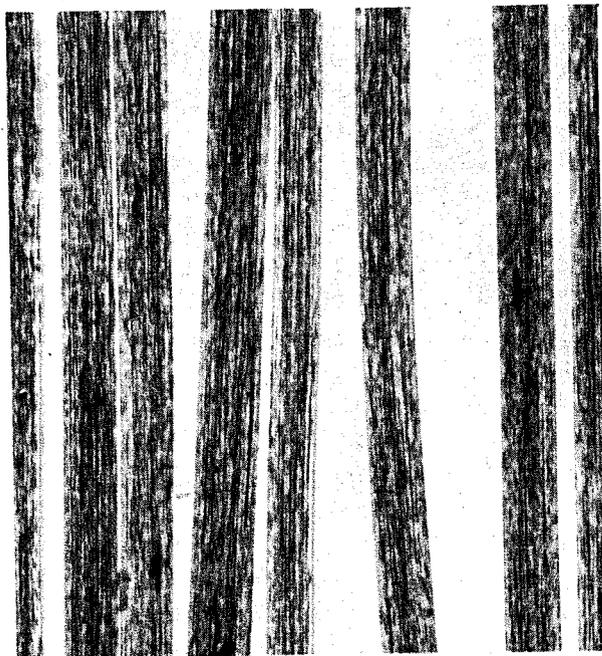
La durata del procedimento oscilla fra 1 e 20 ore.

Le fibre polipropileniche trattate in questo modo presentano una buona affinità



A sinistra:
«Meraklon» D (Polymer S.p.A., Milano), modificato per mezzo di polimeri basici, tinto con Rosso
® Cibalan 2 GL. In alto: sezione longitudinale
(250:1), in basso: sezione trasversale (600:1). Foto:
Laboratorio di microscopia tessile della CIBA Basilea.

A destra:
Fibra Meraklon non modificata tinta in massa con Bleu
® Cromofital GF. In alto: sezione longitudinale
(250:1); in centro: sezione trasversale (600:1); in
basso: la fibra tinta (grandezza naturale). Foto:
Laboratorio di microscopia tessile della CIBA Basilea.



anzitutto per coloranti cationici. Introducendo nella fibra alogenata anche gruppi solfonici od amminici, si possono conseguire tinte soddisfacenti pure con coloranti acidi per lana, metalcomplessi o a dispersione. Tanto nell'interesse dell'ottenimento d'una tintura regolare ed unita, quanto in quello della conservazione delle proprietà meccaniche e fisiche della fibra polipropilenica, il trattamento preliminare dev'essere precisamente regolato.

Tinture disunte causate da un'alogenazione irregolare possono essere migliorate, se si ricorre ad una ripetizione del trattamento preliminare e della tintura. Per evitare una diminuzione della tenacità, non si dovrebbe oltrepassare nella clorurazione il 3% di cloro, nella bromurazione l'1% di bromo calcolato sul peso delle fibre.

Si è potuto rilevare che un grado di alogenazione troppo elevato provoca una diminuzione delle solidità alla luce ed al lavaggio delle tinte.

Fibre polipropileniche la cui affinità è stata migliorata per mezzo di un'alogenazione possono essere tinte con le seguenti classi di coloranti:

Coloranti cationici (coloranti [®]Deorlina luce)

toni da chiari a medi

Solidità alla luce	scarsa
Solidità al lavaggio, allo sfregamento ed al sudore	media
Solidità al lavaggio a secco	ottima

Coloranti a dispersione (coloranti [®]Cibacet)

toni chiari

Solidità alla luce	da scarsa a media
Solidità al lavaggio	da media a buona
Solidità allo sfregamento	buona

Coloranti allo zolfo ed azoici

Sono applicabili fino ai toni medi. La solidità alla luce delle tinte è alquanto migliore di quella dei coloranti a dispersione e basici; le altre solidità sono circa uguali.

La possibilità di migliorare la tingibilità delle fibre polipropileniche non modificate per mezzo di trattamenti chimici esiste quindi incontestabilmente; gli sforzi e le spese necessari sono però sproporzionati ai risultati pratici in tal modo conseguibili.

Fibre polipropileniche modificate per mezzo di polimeri basici

Un miglioramento dell'affinità della fibra polipropilenica per il colorante può essere conseguito ugualmente per mezzo dell'aggiunta di polimeri basici alla massa di filatura fusa o per mezzo dell'innesto di catene polimeriche basiche.

L'aggiunta di prodotti affini ai coloranti, quali ad es. resine epossidiche e composti di polietilenimina non solo rende la fibra notevolmente meglio tingibile, ma ne incrementa anche la capacità di assorbimento dell'acqua.

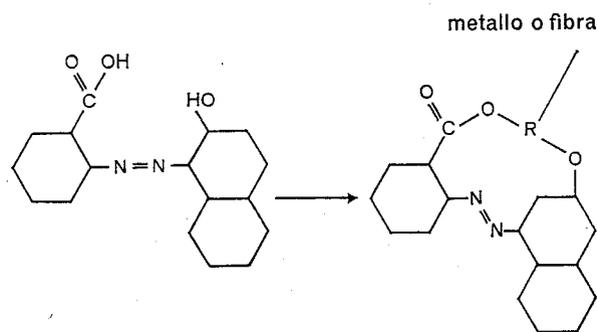
L'innesto dei gruppi atti a costituire legami con il colorante si effettua portando sulla fibra rigonfiata un monomero polimerizzabile quale il metacrilato o l'acrilonitrile e sottoponendola indi all'azione del calore. Questo procedimento può essere modificato e consente l'impiego d'un gran numero di prodotti monomeri.

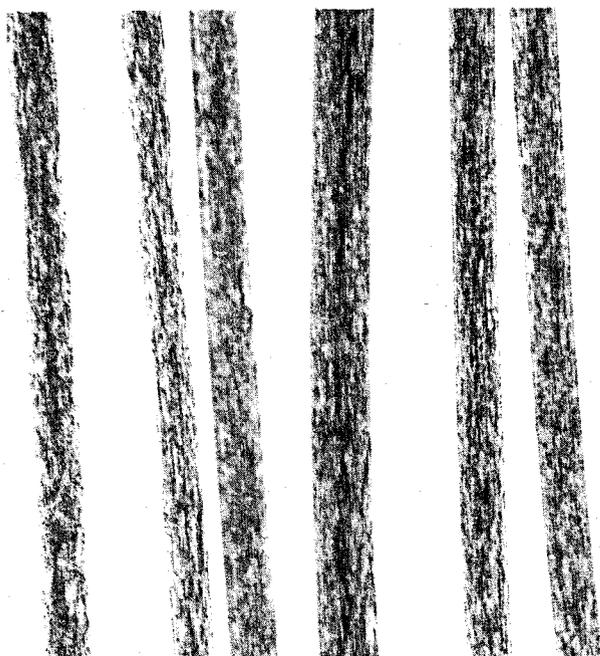
Polipropilene modificato con polimeri basici può essere tinto con coloranti [®]Cibalan o [®]Neolan secondo i soliti metodi applicati per questi gruppi di coloranti. Le tinte così ottenute sono generalmente dotate di buone solidità all'uso, che dipendono tuttavia dai polimeri basici impiegati nella modificazione.

Polipropilene modificato con composti metallici

Un'altra possibilità per render tingibili con buone solidità le fibre polipropileniche consiste nell'inserimento di composti metallorganici. Dato che la fibra è instabile alla luce ultravioletta, per stabilizzarla vi si inseriscono fra l'altro piccole quantità di composti metallici. A questo scopo si impiegano ad es. alluminio, cobalto, nichel, cromo o titanio in quantitativi che variano fra lo 0,04 e lo 0,12%.

Si presenta così la possibilità di tingere la fibra con coloranti che, grazie alla loro costituzione chimica, sono atti a formare complessi con i metallo-ioni:



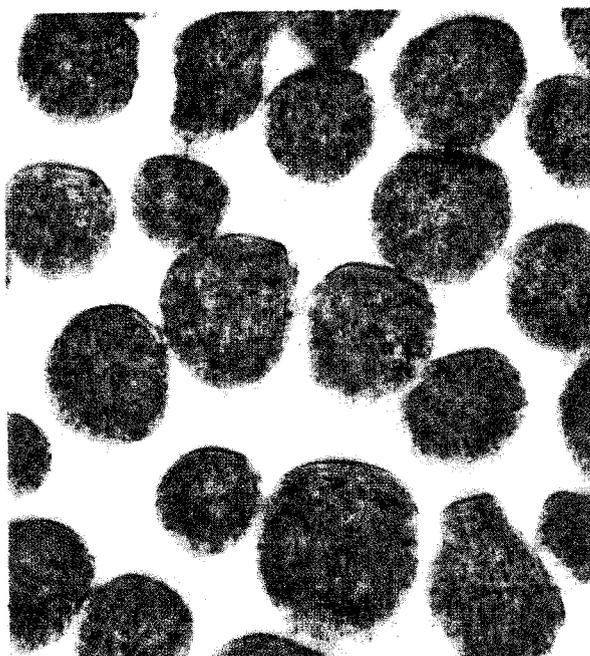
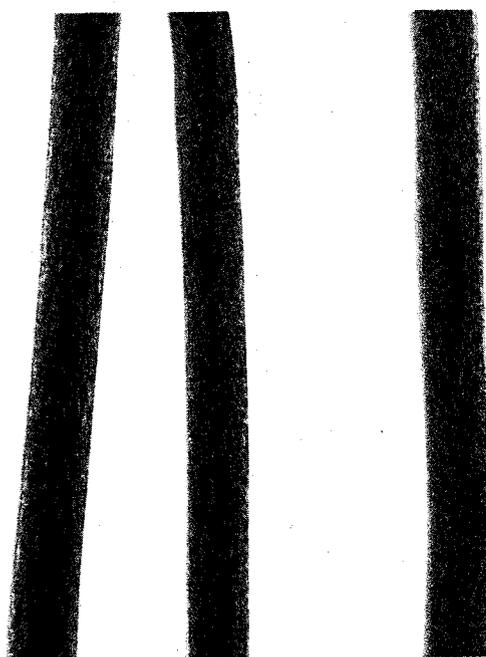
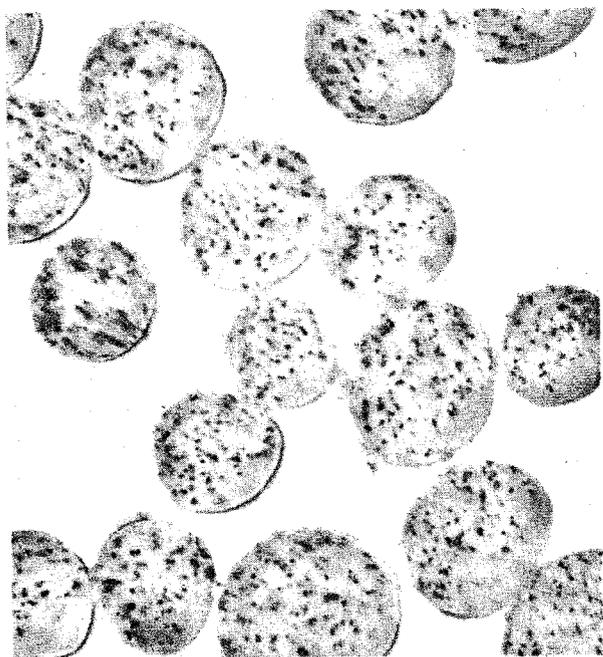


A sinistra:

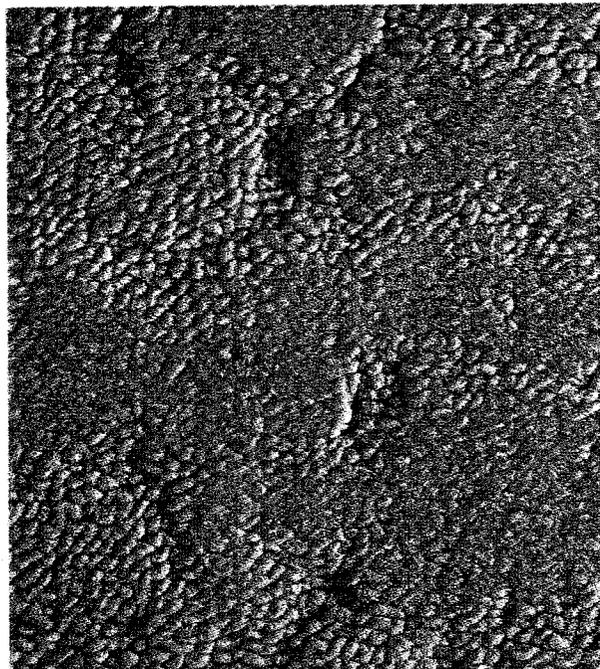
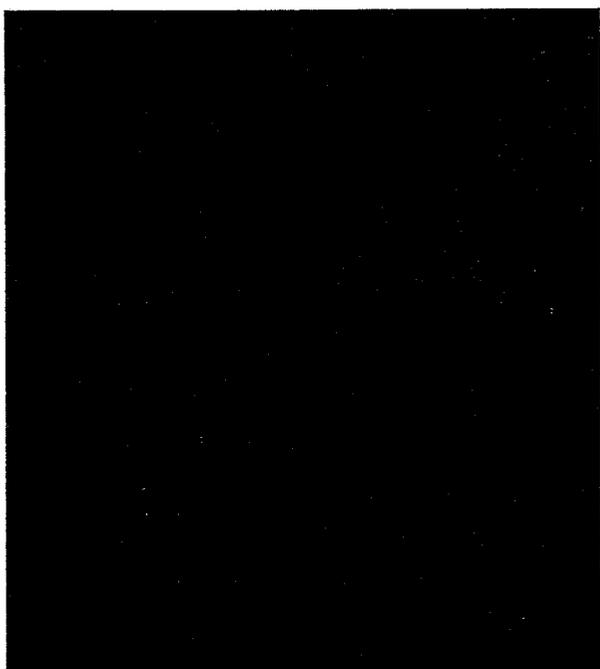
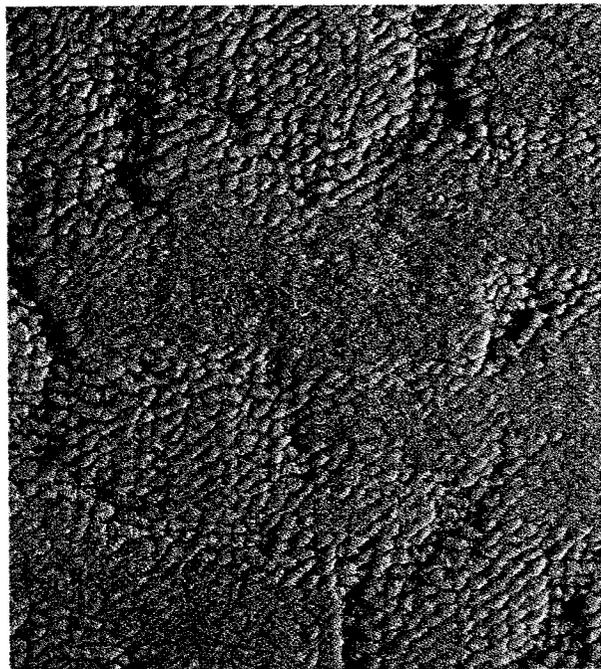
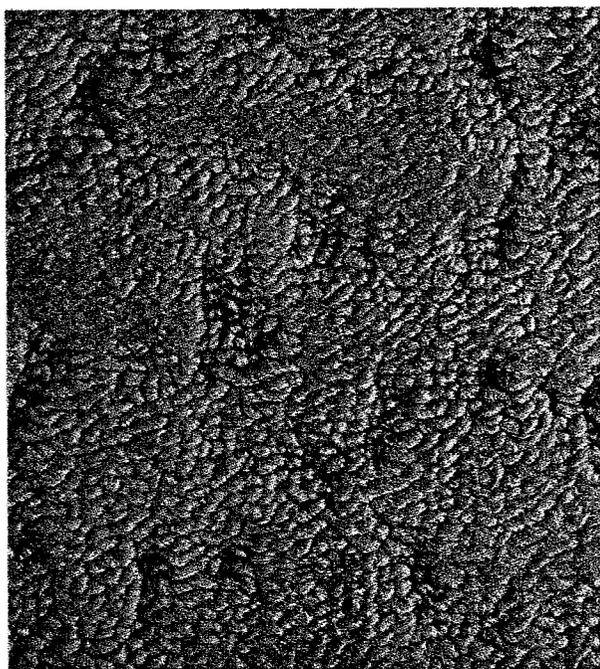
Fibra Meraklon non modificata tinta in massa con Scarlatto[®] Cromofstal R. In alto: sezione longitudinale (250:1); in centro: sezione trasversale (600:1); in basso: la fibra tinta (grandezza naturale). Foto: Laboratorio di microscopia tessile della CIBA Basilea.

A destra:

Fibra propilenica tipo S della Polymer S.p.A., Milano, tinta in massa con pigmenti. Sezione longitudinale (250:1) e trasversale (600:1). Foto: Laboratorio di microscopia tessile della CIBA Basilea.



Tappeti in tinta unita fabbricati con la fibra polipropilenica «Herculon» della Hercules Powder Co., USA. I tappeti costituiscono uno dei più importanti campi d'applicazione, nei quali le fibre polipropileniche hanno finora trovato impiego. Per gentile concessione della ditta Hettinger AG, Basilea. Foto: Laboratorio di microscopia tessile della CIBA Basilea.



Da questo fatto ebbe origine l'idea che portò alla creazione di particolari coloranti. Questi diffondono facilmente nella fibra e vi vengono fissati per mezzo della formazione d'un complesso col metallo in modo assai simile a quello che si verifica nel caso dei coloranti al cromo.

La velocità d'assorbimento ed il potere di migrazione di tali coloranti dipendono dal composto metallico presente nella fibra e dalla temperatura del bagno di tintura.

Si può far salire il loro punto di saturazione facendo aumentare la temperatura; effetti di bloccaggio in tinture in combinazione possono esser evitati per mezzo di un'idonea scelta dei coloranti.

Conclusione

Concludendo si può dire che le fibre poli-propileniche hanno, grazie alla loro situazione favorevole per quanto concerne le materie prime, ottime probabilità di conquistarsi un ampio campo d'applicazione sul mercato tessile, a patto che si riesca a scoprire procedimenti semplici che consentano di conseguire tinture solide, senza però rincarare eccessivamente i costi di produzione della fibra.

Bibliografia concernente i contributi del prof. Natta

1. G. Natta. Atti Accad. Naz. Lincei, Mem. 4 (8), 61 (1955); J. Polymer Sci. 16, 143 (1955).
2. G. Natta. Am. Chem. Soc. 77, 1708 (1955).
3. G. Natta. Makromol. Chemie 16, 213 (1955).
4. G. Natta, P. Corradini, I.W. Bassi. Rend. Accad. Naz. Lincei (8) 19, 404 (1955).
5. G. Natta. Angew. Chemie 68, 393 (1956); Chimica e Industria 38, 751 (1956).
6. G. Natta, G. Mazzanti, G. Crespi, G. Moraglio. Chimica e Industria 39, 275 (1957).
7. G. Natta. Rubber & Plastics Age 38, 495 (1957); Chimica e Industria 39, 653 (1957).
8. G. Natta. Chimie et Industrie 77, 1009 (1957); Materie Plastiche 23, 541 (1957).
9. G. Natta. Experientia Suppl. VII, 21 (1957); Materie Plastiche 24, 3 (1958).
10. G. Natta. La Ricerca Sci., Suppl. 28 (1958).
11. G. Natta, G. Crespi. Chimica e Industria 41, 123 (1959).
12. G. Natta. SPE J. 15, 373 (1959).
13. G. Natta. Chimica e Industria 41, 647 (1959).
14. G. Natta. Nuovo Cimento Suppl. 15 (10) 3 (1960).
15. G. Natta, G. Crespi, G. Mazzanti. 4° Rubber Technology (1962); Industria Gomma, febbraio 1963.
16. G. Natta. Am. Chem. Soc. 84, 4995 (1962).

®Cilchrome-Print – la prima fotografia a colori su carta, solida alla luce

Poter ricavare copie a colori luminose, fedeli all'originale e nel contempo solide alla luce da diapositive era fino a poco tempo fa un vano desiderio.

Il metodo tradizionale di ottenere i colori dallo strato fotografico incolore, il cosiddetto metodo cromogeno, non è riuscito nell'intento. In esso i colori si formano durante lo sviluppo, in modo simile alla formazione dei coloranti sulla fibra tessile; all'opposto di quanto avviene in questo caso, i colori ottenuti sono però poco solidi ed inoltre resi impuri dalla presenza di prodotti secondari.

Il procedimento Cilchrome-Print elaborato dal reparto fotochimico della CIBA invece, impiega coloranti di grande purezza, solidi alla luce, all'umidità ed agli acidi e li inserisce già fin da principio nello strato fotografico.

All'opposto di quanto si verifica nel procedimento cromogeno il colorante non deve quindi essere introdotto, bensì eliminato, e ciò esattamente in quei punti ed in quella misura che richiede una buona riproduzione dell'immagine.

Tale eliminazione è possibile grazie all'applicazione del cosiddetto candeggio all'argento del colore. Nell'espore alla luce e sviluppare in uno sviluppatore di bianco e nero, dal bromuro d'argento dello strato

si ricava un'immagine negativa neroargentea. In questa l'argento ha la facoltà di candeggiare, di distruggere cioè il colorante, durante il bagno successivo.

In tal modo si ottiene un'immagine positiva a colori del motivo e ciò senza che sia necessario invertire ed esporre nuovamente alla luce l'immagine neroargentea, come è invece indispensabile nel procedimento cromogeno.

Basta poi eliminare l'argento superfluo e fissare, per avere già a disposizione una copia positiva, che riproduce fedelmente i colori.

In questa guisa si passa direttamente dalla diapositiva alla copia a colori su carta. Ogni tipo di diapositiva consente l'applicazione del metodo.

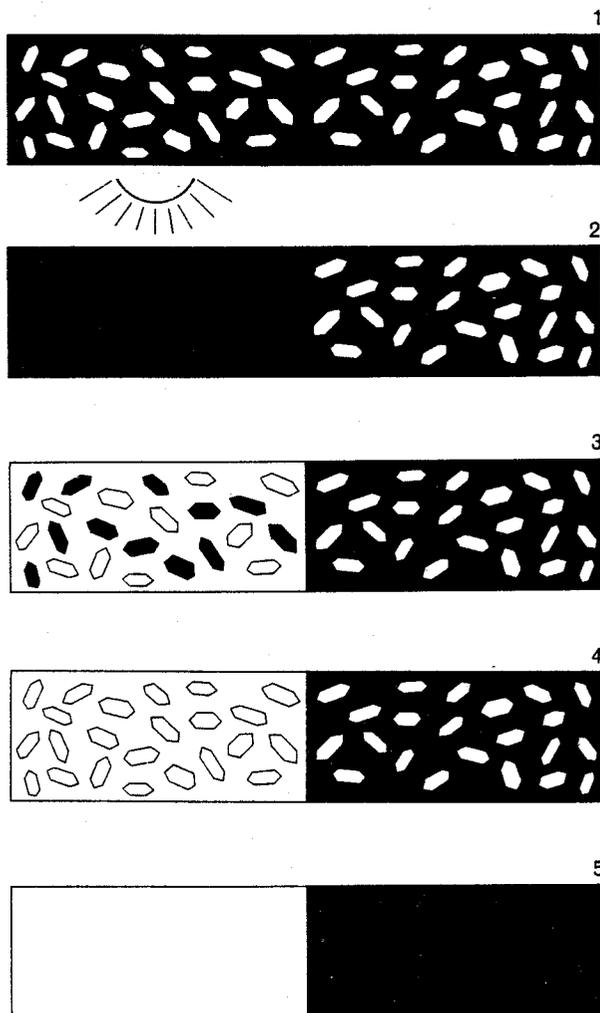
Mentre le copie su carta conseguite col metodo cromogeno, esposte nelle vetrine si alterano già dopo poche settimane e sbia-

discono perfino inserite nell'album, le fotografie a colori ottenute col procedimento di candeggio all'argento su Cilchrome-Print conservano la freschezza dei loro colori per molti anni.

Un altro vantaggio del Cilchrome-Print consiste nel fatto che i suoi colori, specie il giallo ed il porpora, si avvicinano molto di più ai colori ideali dello spettro che non quelli ottenuti col procedimento cromogeno.

In sei anni la CIBA ha saputo risolvere un problema, la cui soluzione era attesa da decenni tanto dagli specialisti in materia, quanto dai numerosi dilettanti appassionati di fotografia.

In occasione del «Fotorama 1964» a Zurigo, l'introduzione del Cilchrome-Print in Svizzera è stata annunciata il 12 marzo 1964 ai fotografi professionisti e ad altri ambienti interessati.



Raffigurazione schematica del procedimento di candeggio all'argento del colore.

Strato di gelatina tinto con un colorante porpora e contenente granuli di bromuro d'argento (1). Dopo l'esposizione alla luce della parte sinistra e lo sviluppo in uno sviluppatore di bianco e nero il bromuro d'argento si è trasformato in argento nero (2). L'argento ha distrutto o candeggiato il colorante nella parte esposta alla luce (3). L'argento superfluo ed il bromuro d'argento non sviluppato vengono eliminati dallo strato (4). Basta poi fissare per avere a disposizione una copia positiva dell'originale (5).

Per una tintura solida
ed economica della lana
in tinte scure

Coloranti[®] Lanacron

Bruno scuro Lanacron GR

Bruno rosso Lanacron R

Bleu marino Lanacron B

Oliva Lanacron G

Un massimo di sicurezza
nella tintura della lana
con coloranti acidi per lana
con

® Univadina WI

Prodotto originale della CIBA

Ottimi effetti nella: tintura

nuanzatura

ugualizzazione

scarica delle tinture

Le marche depositate della CIBA sono contrassegnate dalla sigla ®. Le nostre rappresentanze nei singoli paesi danno tutti i ragguagli sulla possibilità di vendita dei prodotti citati nelle pagine seguenti.

®Albegal CL nella tintura delle rocche incrociate

Nella Rassegna CIBA 1963/5, a pagg. 42-44 si richiamava l'attenzione sul fatto che l'impiego di certi prodotti ausiliari tessili non ionogeni poteva provocare la formazione di canali nel materiale e quindi causare disunitenze. Questo effetto non desiderato si osserva sia nella tintura delle matasse sia in quella delle rocche incrociate e in quella delle bobine in genere.

I prodotti ausiliari menzionati trattenono tenacemente bollicine d'aria alla superficie della fibra. Nelle bobine si verifica inizialmente una dilatazione e deformazione, e nell'ulteriore decorso della tintura lo strato esterno della bobina si distacca. Nelle rocche incrociate si parla di una cosiddetta deformazione superficiale rispetto al resto della rocca (vedi figura a pag. 38).

Questo inconveniente si nota particolarmente nel caso di filati fini di titolo oltre 1/50; esso può però verificarsi pure nel caso di filati meno fini, a seconda dell'avvolgimento.

Oltre alle eventuali disunitenze, questo distacco comporta pure una rilevante perdita di filato.

La colpa di questo difetto non va attribuita soltanto agli ugualizzanti non ionogeni, dato che, senza la loro aggiunta, può pure presentarsi lo stesso inconveniente. In casi simili si deve ricercare l'origine nei detergenti o negli emulsionanti degli ensimages impiegati.

Prove pratiche e accurati controlli in laboratorio hanno confermato che coll'impiego di

Albegal CL

questo difetto di deformazione superficiale delle bobine può senz'altro essere evitato.

L'Albegal CL, è il primo prodotto ausiliario affine ai coloranti che non trattiene bollicine d'aria alla superficie della fibra; esso è perfino in grado di compensare le influenze negative di residui di detergenti e simili. La figura a pag. 38 illustra tre rocche incrociate (filato di lana pura titolo 1/54).

È chiaramente visibile che la rocca al centro, tinta in presenza di Albegal CL, ha mantenuta invariata la sua forma, mentre quella trattata con un ugualizzante non ionogeno (a sinistra) è fortemente deformata e in parte già superficialmente «disfatta».

Coll'Albegal CL è oggi possibile ottenere tinte perfette sotto ogni aspetto con coloranti metalcomplessi 1:2.

Gli stessi problemi si presentano naturalmente pure per le altre classi di coloranti.

L'effetto ugualizzante dell'Albegal CL è specialmente pronunciato nei coloranti metalcomplessi 1:2; con le altre classi di coloranti non è sempre sufficiente. Perciò, coi coloranti acidi per lana, con quelli al cromo solidi e con i coloranti ®Neolan l'effetto ugualizzante dell'Albegal CL deve essere rinforzato, senza che le proprietà favorevoli già descritte diminuiscano. Con queste classi di coloranti l'Albegal CL deve essere impiegato assieme a:

®Univadina WI conc.

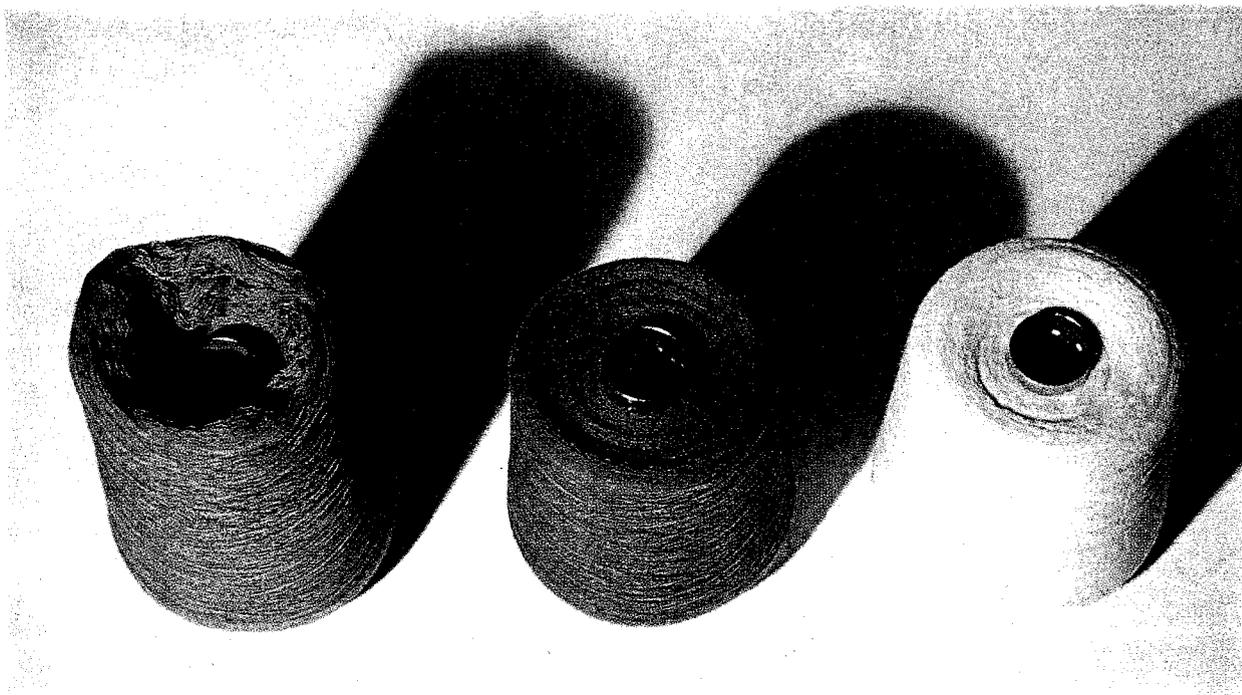
®Neovadina AN o
Sale Neolan P.

¶ Come direttive possono servire le seguenti ricette:

Coloranti Cibalan

- 0,7 % Giallo Cibalan 2BRL
- 0,5 % Bordeaux Cibalan GRL
- 1 % Bleu Cibalan BRL
- 1,5 % Albegal CL
- 2 % acido acetico 80 %

Questi tre coloranti impiegati assieme all'Albegal CL sono specialmente adatti per la tricromia.



*A destra: Rocca incrociata non trattata.
 Al centro: Rocca incrociata tinta con 1% Grigio® Cibalan BL, 2% acido acetico 80%, 1,5% Albegal CL.
 La rocca ha una forma impeccabile.
 A sinistra: Rocca tinta con 1% Grigio Cibalan BL, 2% acido acetico 80%, 1,5% di un ugualizzante non ionogeno. La rocca è deformata.*

Coloranti acidi per lana

0,45 % Giallo Benzile solido RLE
 0,12 % Rosso Benzile solido 2BL
 0,63 % Bleu Alizarina solido BE
 1,5 % Albegal CL
 1 % Univadina WI conc.
 2 % acido acetico 80 %

Eccellente combinazione per la tricromia.

Coloranti Neolan

1,2 % Giallo Neolan GR
 2,1 % Rosa Neolan BE
 1,1 % Bleu Neolan 2G
 1,5 % Albegal CL
 0,5 % Neovadina AN
 10 % solfato sodico
 5 % acido solforico 98 %

Componenti a basso costo per la tricromia.

Centro Applicazioni Tecniche
 H. Abel

I prodotti ugualizzanti della CIBA

Per molte tinture si ricorre oggi all'impiego di ugualizzanti, sia per migliorare il potere ugualizzante dei singoli coloranti, sia per compensare disuguaglianze nel caso di miscele di coloranti o per eliminare differenze d'affinità dovute alla fibra stessa o ai trattamenti preliminari. Il tintore, a seconda della fibra, della classe di coloranti, dei procedimenti e del macchinario disponibile deve scegliere il prodotto più appropriato per l'impiego specifico. La scelta gli riesce spesso difficile a causa del gran numero di prodotti offerti sul mercato: prodotti non ionogeni, anionattivi o cationattivi, affini ai coloranti o alla fibra. Gli ugualizzanti sono un campo speciale della CIBA, nel quale essa ha conseguito i maggiori successi; l'assortimento della CIBA comprende prodotti di provata efficacia nella pratica per i più disparati impieghi. Nelle tabelle seguenti vengono caratterizzati alcuni ugualizzanti della CIBA per i più importanti campi d'applicazione.

Prodotto	Applicazione		Campo d'impiego specifico	Caratteristiche speciali
	Substrato	Classe di coloranti		
® Albatex HW	Lana	Alizarina solidi Benzile Benzile solidi ®Cibalan Cibalan brillanti ®Lanacron	Consigliato partì- colarmente per tintura in apparecchi	Ugualizzante anionattivo affine alle fibre animali e poliammidiche, per bagni di tintura acidi per acido acetico. Ha funzione di tampone e dà bagni stabili non schiumogeni. Nella tintura della mezzalana riserva la lana nei confronti d'una serie di coloranti Clorantina luce selezionati.
	Miste lana/fibre cellulosiche	Mezzalana solidi HW Mezzalana solidi VLL ®Clorantina luce, in combinazione con Alizarina solidi, Benzile, Benzile solidi, Cibalan, Cibalan brillanti Lanacron	Tinte unite in bagni debolmente acidi Tinte tono-in- tono ed effetti bicolari nitidi secondo il procedimento di tintura acido in bagno unico	
	Miste di fibre cellulosiche e poliammidiche	Clorantina luce, in combinazione coi coloranti Alizarina solidi Benzile solidi ®Cibacet, Cibalan, Cibalan brillanti ®Kiton solidi Lanacron Bleu solido per panno B		
Albatex PO	Fibre cellulosiche	Clorantina luce ®Ciba, ®Cibanone ®Coprantina Diretti ®Pirogeno	Per tessuti su vasca ad aspo e su Jigger	Ugualizzante e penetrante di grande efficacia, affine ai coloranti, a carattere anionattivo. Efficace in bagni neutri ed alcalini. Assai adatto per la scarica di tinture al tino. Eccellente effetto di dispersione. Conferisce una mano morbida al materiale tinto.
	Miste lana/fibre cellulosiche	Clorantina luce Diretti Mezzalana Mezzalana solidi	Tinte unite nella tintura in bagno neutro su vasca ad aspo	
	Acetato Triacetato Poliamide Poliacrilnitrile Poliestere	Cibacet ®Terasil		
Albatex PON	Fibre cellulosiche	Clorantina luce Ciba, Cibanone Coprantina Diretti Pirogeno	Per bagni a forte circolazione e per tessuti che nei bagni tendono a venire alla superficie. Per la tintura in apparecchi	Non schiumogeno; nessuna alterazione della mano della merce. Per il resto presenta lo stesso comportamento dell'Albatex PO
	Miste lana/fibre cellulosiche	Clorantina luce Diretti Mezzalana solidi	Tinte unite in bagni di tintura neutri su apparecchi a circolazione	
	Acetato Triacetato Poliamide Poliacrilnitrile Poliestere	Cibacet Terasil		
Albatex WS	Miste di seta/fibre cellulosiche e lana/fibre cellulosiche	Mezzalana solidi Clorantina luce Coprantina Diretti	Tinte unite Effetti bicolari nel metodo a due bagni	Prodotto anionattivo; riserva le fibre animali nella tintura con coloranti per cotone

Prodotto	Applicazione			Caratteristiche speciali
	Substrato	Classe di coloranti	Campo d'impiego specifico	
® Albegal CL	Lana Poliammide	Cibalan	Molto adatto per tutti gli stadi di lavorazione	Nuovo ugualizzante nella tintura acida di coloranti metalcomplessi 1:2. Nonostante il suo carattere anionattivo, l'Albegal CL ha affinità per i coloranti; esso favorisce altamente la migrazione e dà, nella tintura dei tessuti, un' eccellente unitezza alla superficie . I complessi Albegal CL – coloranti Cibalan, danno soluzioni limpide pure all'ebollizione; non vengono adsorbiti alla superficie della lana e di conseguenza non influenzano la solidità allo sfregamento. I bagni non danno schiuma e sono dotati di un'eccellente stabilità. Coll'impiego dell'Albegal CL la lana conserva la propria voluminosità; nella tintura in apparecchi a circolazione non si formano canali fra i filati; le rocche incrociate non si deformano e la lana tinta asciuga più rapidamente.
Sale ® Cibalan N	Poliammide	Nero Cibalan BGL		Prodotto di dispersione, a carattere non ionogeno, debole effetto di ritenzione dei coloranti.
Sale Cibalan S	Poliammide Poliammide/cotone	Cibalan Lanacron	Per materiali in fiocco, per qualità di fibre poliammidiche testurizzate nonché per miste di poliammide/cotone	Ugualizzante non ionogeno per coloranti metalcomplessi 1:2 in bagno acido, con medio potere di ritenzione dei coloranti (in bagni da acidi fino ad alcalini per fibre poliammidiche). Favorisce la migrazione e conferisce al tessuto tinto un aspetto particolarmente unito.
	Lana	Cibalan	Per tessuti secondo il procedimento di aggiunta successiva di Sale Cibalan S	
® Cibaphasol AS	Lana	Tutte le classi di coloranti	Fiocco, pettinato e tessuto nei procedimenti in continuo	Prodotto anionattivo, stabile agli acidi. Il Cibaphasol AS lavora secondo il principio di coacervazione, ed evita ogni pericolo di disunitatezza nella tintura della lana in continuo.
® Difasol M	Poliestere	Terasil	In combinazione con: Albatex PON conc. Albatex PO Ultravon WM	Non ionogeno, ritardante, consente di ottenere una buona penetrazione del materiale. Ottimo potere emulsionante.
Disperdente CC	Lana	® Cibacron ® Cibacrolan	Per tutti gli stadi di lavorazione, tingendo secondo il procedimento di tintura con ® Neovadina	Disperdente anionattivo a basso costo per ottenere tinte ben unite nella tintura con coloranti Cibacron e Cibacrolan secondo il metodo di tintura con Neovadina. Non dà schiuma. Favorisce la penetrazione nella tintura di coloranti metalcomplessi 1:2.
		Cibalan Cibalan brillante	Fiocco, pettinato e filato in bagno neutro	

Prodotto	Applicazione		Campo d'impiego specifico	Caratteristiche speciali
	Substrato	Classe di coloranti		
Ugualizzante PAW	Poliammide	Alizarina solidi Benzile solidi Cibalan brillanti Diretti Kiton solidi Solidi per panno	Per fibra poliammidica che dà tinture striate	L'Ugualizzante PAW anionattivo, di buona affinità per la fibra, elimina nella tintura in bagno acido il pericolo di differenze di affinità delle fibre poliammidiche di diversa provenienza. Il prodotto viene impiegato anzitutto per coprire barrature nel tessuto; inoltre, favorisce la migrazione del colorante.
® Invadina AR alta conc.	Miste lana/poliammide	Alizarina solidi Benzile solidi Kiton solidi	Per ugualizzare differenze di intensità di tinta in toni chiari e medi	Ritardante e riservante, anionattivo; possiede buon potere imbibente, detergente e disperdente. Per aggiunta di Invadina AR alta conc. i coloranti acidi per lana montano più lentamente sulla fibra poliammidica, favorendo così un'ugualizzazione di tinta fra lana e fibra poliammidica. Riserva la parte poliammidica tingendo in bagno acido con coloranti Clorantina luce selezionati.
	Miste fibre cellulosiche/poliamidiche	Clorantina luce, in miscela con Alizarina solidi Benzile solidi Cibacet Kiton solidi	Tinte unite o effetti bicolori in bagno acido	
Sale ® Neolan P	Lana	Cibacrolan ® Neolan		Ugualizzante non ionogeno avente ottimo potere di dispersione ed azione detergente nei bagni di tintura acidi. Il Sale Neolan P consente di tingere i coloranti Neolan in presenza di quantità ridotte di acido solforico e di abbreviare la durata della tintura. Evita la formazione di complessi di colorante sulla fibra, tingendo la lana con coloranti Cibacrolan secondo il procedimento Neovadina.
® Neovadina AL	Lana	Alizarina solidi Benzile Benzile solidi Cromo solidi Kiton Kiton solidi Neolan ® Sincromato	Per scaricare le tinture negli apparecchi a circolazione	Prodotto per l'ugualizzazione e la scarica, non ionogeno, poco schiumogeno; possiede forte affinità per i coloranti per lana e monta in parte su lana.
Neovadina AN	Lana	Alizarina solidi Benzile Benzile solidi Cromo solidi Kiton, Kiton solidi Neolan Sincromato	Per lana che tende a dare tinte picchiettate Per la scarica di tinture nella vasca ad aspo	La Neovadina AN corrisponde alla marca AL ad eccezione della schiuma. Nella tintura con coloranti Cibacrolan e Cibacron, in seguito a formazione di una pellicola sulla fibra di lana idrofoba, la Neovadina AN evita la formazione di tinte disunite ed aumenta la resa del colorante.
		Cibacrolan Cibacron	Secondo il procedimento Neovadina nei più diversi stadi di lavorazione	
Retarder CIBA A	Poliacrilnitrile	® Deorlina Deorlina luce		Ritardante cationattivo, che rallenta l'esaurimento del colorante nell'intervallo di temperatura critica ed assicura in tal modo una tintura uniforme del materiale.

Prodotto	Applicazione			Caratteristiche speciali	
	Substrato	Classe di coloranti	Campo d'impiego specifico		
® Silvatex PM	Poliestere/lana	Terasil/ in combinazione con Alizarina solidi Benzile solidi Cibalan Kiton solidi	Tutti gli stadi di lavorazione	Disperdente per coloranti Terasil. Ugualizzante per coloranti per lana. Impedisce che nelle miste il colorante a dispersione sporchi la parte lana.	
® Ultravon WM	Acetato Triacetato Poliamide Poliacrilnitrile Poliestere	Cibacet		Disperdente di grande efficacia, a carattere anionattivo; buon potere imbibente e detergente.	
		Terasil			
® Univadina WI conc.	Lana	Alizarina solidi Benzile Benzile solidi Cromo solidi Kiton, Kiton solidi Lanacron, Neolan Sincromato	Nei più diversi stadi di lavorazione	Ugualizzante e penetrante non ionogeno, per la tintura, campio- natura, uguagliamento e scarica della lana e delle fibre poliammidiche, tinte con coloranti acidi per lana e con coloranti al Cromo solidi. Regola il potere d'assorbimento del colorante sulla fibra, favorisce la migrazione e migliora la solubilità dei coloranti. In combinazione coll'Ugualizzante PAW per coprire le striature nella tintura di materiale di fibre poli- ammidiche che tendono a dare delle barrature.	
		Poliamide	Lanacron		Nei più diversi stadi di lavorazione
			Alizarina solidi Benzile solidi Kiton solidi		Assieme all' Ugualizzante PAW

Centro Applicazioni Tecniche
G. Gilgien

®Uvitex OB – candeggiante ottico per poliolefine

L'Uvitex OB, oltre alle sue già note possibilità d'impiego, è molto adatto anche come candeggiante ottico per il polipropilene, sia nella produzione di fibre tessili, sia come materia plastica.

Già quantitativi di soli 0,0005–0,005 % di Uvitex OB possono bastare per compensare, colla loro fluorescenza bluastra, l'aspetto giallognolo dei fogli di polipropilene; ciò si manifesta chiaramente, specie ai margini tagliati. Per veri e propri effetti di bianco, questo candeggiante viene impiegato assieme a pigmenti bianchi di tipo anatasio. Già quantità dello 0,02–0,05 % di Uvitex OB bastano per ottenere delle tonalità bianche assai brillanti. Articoli di polipropilene candeggiati possono trovare impiego specialmente nell'industria degli imballaggi. L'Uvitex OB viene impiegato

nello stesso modo, nella massa di filatura per la preparazione di filati di polipropilene. Ne risultano effetti di bianco di buone solidità.

Effetti di bianco ottico e solidità sulle fibre di polipropilene:

	Percentuali			
	–	0,01%	0,02%	0,04%
Uvitex OB	–	0,01%	0,02%	0,04%
Effetto di candeggio, secondo la scala di misura CIBA	0	100	120	140
Solidità alla luce (Xenotest)	–	3	3–4	4
Solidità al lavaggio ASN 3	5	5	5	5
Cambiamento Stingimento	–	5	5	5

Centro Applicazioni Tecniche
Dott. J. Lanter

Novità sulla fissazione con calore secco di coloranti ®Cibacron con l'impiego del Catalizzatore Cibacron CCI

1. Introduzione

La pratica cerca, in tutti gli stadi di lavorazione dei tessili, possibilità di lavoro più rapide e nel contempo sicure. Nel quadro dei lavori di sviluppo, che vengono eseguiti con questo scopo dalla CIBA, anche i coloranti Cibacron vennero studiati a fondo nell'intento di diminuire il tempo di fissazione nel procedimento di termofissazione.

Vennero esaminate le seguenti varianti:

procedimento di termofissazione ad una fase;

procedimento rapido di termofissazione a due fasi.

2. Procedimento di termofissazione ad una fase

Secondo questa variante, contrariamente al procedimento convenzionale di termofissazione con fasi separate di asciugamento

e di fissazione, il tessuto, dopo il foulardaggio, viene sottoposto soltanto ad un procedimento di asciugamento regolato secondo determinate norme. Un'ulteriore termofissazione è qui superflua. Premessa per l'esecuzione d'un tale metodo è un rapido riscaldamento della merce durante la fase finale dell'asciugamento. In uno spazio di tempo più breve possibile la temperatura deve salire ad oltre 130°C se si lavora in presenza di Catalizzatore Cibacron CCI, ed a temperature oltre 145°C se il foulardaggio viene eseguito senza catalizzatore. Inoltre la merce deve rimanere a queste temperature minime per un certo tempo.

Come risulta dalle tabelle 1 e 2 la durata di questi sovrasciugamenti dipende in ampia misura dalle temperature nell'asciugatoio. Se si lavora a temperature oltre 160°C è superfluo, nel caso di molti coloranti Cibacron, l'impiego di Catalizzatore Cibacron CCI; a queste alte temperature la fissazione è talmente rapida, che un'accelerazione supplementare con impiego di catalizzatore è praticamente superflua. Poiché gli apparecchi usati nella pratica per l'asciugamento sono assai diversi fra loro, è consigliabile determinare, con prove preliminari, la durata effettiva dell'asciugamento. La durata *totale* del trattamento nell'asciugatoio è quindi data dalla durata effettiva dell'asciugamento *più la durata del sovrasciugamento* indicata nelle tabelle 1 e 2.

Nella tintura di tessuti di fibre cellulosiche rigenerate secondo questo nuovo metodo monofase, come pure nel metodo usuale di termofissazione, la diffusione, e quindi la resa dei coloranti, è migliore con una permanenza intermedia della merce foulardata prima dell'asciugamento.

2.1. Scelta dei coloranti

Possono essere impiegati tutti i coloranti Cibacron raccomandati per il procedimento di termofissazione (vedi relativi dati nella cartella 2900/61, vol. II, tabella 2).

2.2. Metodo d'impiego

2.2.1. Foulardaggio:

x g/l colorante Cibacron
100-200 g/l urea (a seconda della concentrazione del colorante)
ev. 2-5 g/l ®Albatex BD
20 g/l carbonato sodico anidro
eventualmente
3- 8 cc/l Catalizzatore Cibacron CCI.

Temperatura:

senza Catalizzatore Cibacron CCI:

20–50° C;

con Catalizzatore Cibacron CCI:

20 – al massimo 30° C.

Quantità di catalizzatore:

fino 10 g/l di colorante:

3 cc/l Catalizzatore Cibacron CCI;

10–30 g/l di colorante:

3–5 cc/l Catalizzatore Cibacron CCI;

oltre a 30 g/l di colorante:

5–8 cc/l Catalizzatore Cibacron CCI.

Stabilità dei bagni:

Senza Catalizzatore Cibacron CCI:

A 30° C: almeno 6 ore.

A 50° C: almeno 30 minuti.

Con Catalizzatore Cibacron CCI a 25° C:

fino a 10 g/l di colorante:

circa 30 minuti.

da 10 fino a 20 g/l di colorante:

almeno 40 minuti;

oltre 20 g/l di colorante:

almeno 60 minuti.

Se, lavorando in presenza di Catalizzatore Cibacron CCI, per una ragione qualsiasi è desiderabile una stabilità più prolungata dei bagni di tintura o non fosse possibile raffreddare i bagni di foulardaggio fino a 25° C, raccomandiamo l'impiego d'un apparecchio miscelatore di dosaggio.

2.2.2. Asciugamento e fissazione

A seconda della temperatura d'asciugamento i tempi di fissazione rispettivamente di sovrasciugamento sono diversi (vedi tabelle 1 e 2). Nell'asciugamento bisogna impiegare apparecchi che permettono una circolazione d'aria uniforme.

2.2.3. Lavaggio

Qui valgono le stesse prescrizioni del metodo convenzionale di termofissazione (vedi i dati nella cartella 2900, volume I e II: «I coloranti Cibacron nella tintura su tessuto».)

3. Il metodo rapido di termofissazione a due fasi in presenza di Catalizzatore Cibacron CCI

Se l'impianto a disposizione non consente di prolungare il tempo effettivo di asciugamento, o qualora non sia possibile raggiungere una temperatura di almeno 130° C, rispettivamente 145° C, si può ricorrere ad una fissazione nella camera di polimerizzazione. In confronto del procedimento convenzionale di termofissazione, questo metodo presenta tuttavia il vantaggio che con l'impiego del Catalizzatore Cibacron CCI, i tempi di fissazione nelle camere di polimerizzazione possono essere sensibilmente raccorciati (dati relativi possono essere consultati nel capitolo 3.2.3. di questo articolo).

3.1. Scelta dei coloranti

Vedi capitolo 2.1.

3.2. Metodo di impiego

3.2.1. Foulardaggio

x g/l colorante Cibacron

50–200 g/l urea (a seconda della concentrazione del colorante)

eventualmente

2– 5 g/l Albatex BD

20 g/l carbonato sodico anidro

3– 8 cc/l Catalizzatore Cibacron CCI, a seconda della concentrazione di colorante (vedi capitolo 2.2.1.).

Temperatura: 20 fino *al massimo* 30° C

Stabilità dei bagni: vedi capitolo 2.2.1.

3.2.2. Asciugamento intermedio

Su asciugatoio che non provochi migrazione.

3.2.3. Termofissazione

La durata di permanenza nella camera di polimerizzazione dipende dalla temperatura. I tempi di fissazione effettiva occorrenti dopo il riscaldamento del tessuto sono i seguenti:

120° C	130° C	140° C	160° C
1½–2min.	1–1½ min.	40–60 s.	20–40 s.

3.2.4. Lavaggio

Vedi capitolo 2.2.3.

Tabella 1. Durata di trattamento oltre la durata effettiva di asciugamento (con Catalizzatore Cibacron CCI)

Temperatura Durata del sovrasciugamento in secondi	130°C			145°C			160°C			175°C		
	30	60	90	20	40	60	10	20	30	10	15	20
Giallo brillante Cibacron 3G-P	x			x			x			x		
Giallo Cibacron G-A		x			x			x			x	
Giallo Cibacron R-A			x		x			x			x	
Giallo oro Cibacron 2R-A		x			x			x			x	
Arancio brillante Cibacron 2G-E		x				x		x			x	
Arancio brillante Cibacron G-E		x		x				x			x	
Arancio brillante Cibacron G-P		x			x			x			x	
Bruno Cibacron 4GR-A		x				x		x			x	
Bruno Cibacron 3GR-A		x			x			x			x	
Bruno rosso Cibacron G-E*		x			x			x			x	
Bruno rosso Cibacron R-P		x			x			x			x	
Scarlatta Cibacron 4G-P	x			x			x			x		
Scarlatta Cibacron 2G-E		x			x			x			x	
Scarlatta Cibacron R-P**	x			x			x			x		
Rosso brillante Cibacron 2G-P		x		x			x			x		
Rosso brillante Cibacron B-A		x		x			x			x		
Rosso brillante Cibacron 2B-E		x			x			x			x	
Rosso brillante Cibacron 3B-A			x			x			x			x
Rosso brillante Cibacron 3B-P		x			x			x			x	
Rubino Cibacron 2R-P		x			x			x			x	
Violetto Cibacron 2R-A		x		x			x			x		
Bleu Cibacron 2R-A		x			x			x			x	
Bleu brillante Cibacron BR-P		x		x				x			x	
Bleu Cibacron 3G-A		x			x			x			x	
Bleu brillante Cibacron C4G-P			x		x			x			x	
Bleu turchese Cibacron G-E		x		x				x			x	
Bleu turchese Cibacron GF-P			x			x			x			x
Verde brillante Cibacron C4G-A			x			x			x			x
Oliva Cibacron G-P*		x		x				x			x	
Nero Cibacron BG-A		x			x			x			x	

* occorre un'aggiunta di Albatex BD

** A causa della scarsa stabilità dei bagni di foulardaggio nel caso di basse concentrazioni di coloranti, è necessario ricorrere ad un miscelatore

Tabella 2. Durata di trattamento oltre la durata effettiva di asciugamento (senza Catalizzatore Cibacron CCI)

Temperatura Durata del sovrasciugamento in secondi	145°C			160°C			175°C		
	60	90	120	20	40	60	10	15	20
Giallo brillante Cibacron 3G-P	x				x			x	
Giallo Cibacron G-A		x				x			x
Giallo Cibacron R-A	x				x			x	
Giallo oro Cibacron 2R-A	x				x			x	
Arancio brillante Cibacron 2G-E		x			x			x	
Arancio brillante Cibacron G-E		x			x			x	
Arancio brillante Cibacron G-P		x		x				x	
Bruno Cibacron 4GR-A			x		x			x	
Bruno Cibacron 3GR-A		x		x				x	
Bruno rosso Cibacron G-E*		x			x			x	
Bruno rosso Cibacron R-P		x			x			x	
Scarlatta Cibacron 4G-P	x			x				x	
Scarlatta Cibacron 2G-E		x			x			x	
Scarlatta Cibacron R-P	x			x				x	
Rosso brillante Cibacron 2G-P	x				x				x
Rosso brillante Cibacron B-A		x		x				x	
Rosso brillante Cibacron 2B-E			x			x			x
Rosso brillante Cibacron 3B-A	x				x				x
Rosso brillante Cibacron 3B-P		x			x			x	
Rubino Cibacron 2R-P			x			x		x	
Rubino Cibacron R-E			x			x		x	
Violetto Cibacron 2R-A			x			x		x	
Bleu Cibacron 2R-A		x			x			x	
Bleu brillante Cibacron BR-P		x			x			x	
Bleu Cibacron 3G-A		x			x			x	
Bleu brillante Cibacron C4G-P		x				x			x
Bleu turchese Cibacron G-E		x			x			x	
Bleu turchese Cibacron GF-P		x				x		x	
Verde brillante Cibacron C4G-A			x			x		x	
Oliva Cibacron G-P*		x			x			x	
Nero Cibacron BG-A		x			x			x	

* occorre un'aggiunta di Albatex BD

Bianchi di elevata solidità
alla luce su fibre poliestere
con

[®] **Uvitex EBF conc.**

per effetti di candeggio bluastri

Uvitex ERN conc.

per effetti di candeggio rossastri

Prodotti originali della CIBA

**Resistenti al clorito, al cloro
ed al perossido**

**Adatti per i procedimenti
a foulard e ad esaurimento**

**Adatti pure per altre fibre
sintetiche;
l'Uvitex EBF conc.
in particolare per fibre
di polipropilene**

**Nuovo ugualizzante
di particolari proprietà,
adatto per coloranti
metalcomplessi 1-2**

® Albegal CL

Prodotto originale della CIBA

**Nessuna precipitazione
di complessi**

**Nessuna formazione
di schiuma**

**Nessuna deformazione
superficiale delle rocche**