

42

G. NATTA, M. PEGORARO, F. SEVERINI, G. AURELLO

52

577

3921 6

Confronto del comportamento di diversi monomeri nella reazione di innesto su copolimeri olefinici

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 50 - GENNAIO 1968 - pag. 18

to commerciale della « General Aniline and Film Co. » (sale ammonico del solfato di un alchilfenossipolietil- enossietanolo; il contenuto di sostanza attiva del pro- dotto commerciale è del 58%).

Reazione di innesto.

L'emulsione del copolimero etilene propilene, privato degli stabilizzanti per estrazione con acetone in Kumagawa per 172 ore, è stata preparata secondo le moda- lità già descritte in un nostro precedente lavoro (*). La quantità di *Fenopon Co 436* utilizzata è stata di 12 g del prodotto commerciale per 100 g di copolimero.

Per evitare lo smescolamento dell'emulsione nel corso della reazione di innesto il lattice di partenza è stato stabilizzato per aggiunta di piccole quantità (indicate nelle tabelle) di sodio esametafosfato o di polivinilalcol in soluzione acquosa. Le esperienze sono state eseguite diluendo il lattice di partenza prima dell'inizio della reazione con una quantità di acqua tale da ottenere a fine reazione una emulsione contenente un residuo secco del 35% circa. Lattici di reazione con un residuo secco minore sono stati impiegati nel caso dell'innesto del cloruro di vinile.

Le reazioni di innesto con quest'ultimo sono state eseguite in un'autoclave a scosse di acciaio inossidabile della capacità di 245 ml tenuto alla temperatura voluta per circolazione esterna di olio proveniente da un bagno termostatico. Dopo avere introdotto nel reattore l'emulsione stabilizzata del copolimero è stato aggiunto l'iniziatore e quindi dopo eliminazione dell'aria per lavaggio con azoto è stata introdotta la quantità voluta di cloruro di vinile.

Le reazioni di innesto degli altri monomeri sono state eseguite in fiale da 170 ml munite di chiusura a pres- sione con tappo smerigliato. Alla emulsione del copoli- mero, tenuta in lenta agitazione, è stato aggiunto len- tamente lo stabilizzante e quindi, goccia a goccia, la

quantità voluta del monomero; la miscela è stata quindi versata nella fiala e successivamente è stato aggiunto l'iniziatore in soluzione acquosa, se si trattava di persol- fato ammonico, o in polvere se si impiegava perossido di benzoile o α,α' -azoisobutirronitrile. Le fiale dopo eli- minazione dell'aria per lavaggio con azoto praticamente puro sono state poste su un tamburo rotante in bagno termostatico di olio di vaselina tenuto alla temperatura voluta.

Tutte le prove sono state eseguite impiegando 0,0165 moli di iniziatore e 0,276 moli di monomero per 100 g di copolimero.

Separazione dei componenti la miscela di reazione.

Il prodotto della reazione risulta costituito da copo- limero C_2-C_3 innestato, da piccole quantità del copoli- mero di partenza che non ha partecipato alla reazione di innesto, dall'omopolimero del monomero introdotto e da eventuale monomero non polimerizzato, dispersi in un mezzo acquoso in cui sono presenti il tensioattivo, lo stabilizzante e i prodotti di decomposizione dell'ini- ziatore.

La coagulazione del prodotto finale della reazione è stata eseguita preferibilmente mescolando il lattice con un forte eccesso di acetone o alcool metilico. I materiali separati sono stati successivamente lavati con acqua a caldo per eliminare il tensioattivo e lo stabilizzante e successivamente con metanolo o acetone e seccati sotto vuoto. Il grezzo di reazione così ottenuto è pratica- mente privo di omopolimero proveniente dal monomero impiegato quando il liquido utilizzato per la coagula- zione e per i successivi lavaggi è anche solvente del- l'omopolimero che si ottiene nelle condizioni sperimen- tali impiegate (caso dell'acetato di vinile, dell'acido acri- lico, dell'acrilato di etile e del metacrilato di etile).

I prodotti ottenuti sono stati sottoposti a fraziona- mento per separare il prodotto innestato dall'omopoli-

Tab. 1 - Condizioni di precipitazione e di frazionamento dei grezzi di innesto.

Grezzo contenente: copolimero C_2-C_3 innestato con	Precipitazione e lavaggio	Frazionamento del grezzo di innesto lavato	
		estrazione del copolimero che non ha partecipato alla reazione di innesto con	estrazione dell'omopolimero non legato proveniente dal monomero impiegato per la reazione di innesto con
Cloruro di vinile	Metanolo a caldo Lavaggio con acqua e quindi con metanolo all'eboll.	n.esano in Kumagawa per 24 h	cicloesano in pallone a 30°C con agitazione della massa per 24 h
Stirene	Metanolo a caldo Lavaggio con acqua e quindi con metanolo all'eboll.	n.esano in pallone all'ebollizione per 2 ore. Non si riesce a separare materiali esenti da stirene	metilietilchetone in Kumagawa per 24 h
Acetato di vinile	Acetone a caldo Lavaggio all'eboll. con acqua e quindi con acetone sino a scomparsa dell'omopolimero	utilizzando n.esano non si riesce a separare materiali esenti da acetato di vinile	il grezzo di innesto lavato è privo di omopolimero
Acido acrilico	Acetone a caldo Lavaggio all'eboll. con acqua e quindi con metanolo sino a scomparsa dell'omopolimero	toluene in pallone all'ebollizione per 2 h	il grezzo di innesto lavato è privo di omopolimero
Acrilato di etile	Metanolo a caldo Lavaggio all'eboll. con acqua e quindi con metanolo sino a scomparsa dell'omopolimero	n.esano in Kumagawa per 24 h	il grezzo di innesto lavato è privo di omopolimero
Metacrilato di etile	Metanolo a caldo Lavaggio all'eboll. con acqua e quindi con metanolo sino alla scomparsa dell'omopolimero	n.esano in Kumagawa per 24 h	il grezzo di innesto lavato è privo di omopolimero

Tab. 2 - Polimerizzazione del cloruro di vinile in presenza di copolimero etilene-propilene in emulsione acquosa stabilizzata per aggiunta di 1,1 g di sodio esametafosfato per 100 g di copolimero. Moli di iniziatore per 100 g di copolimero = 0,0165.

Polimerizzazione							Grezzo di polimerizzazione		
tempo, h	T, °C	lattice, g	C ₂ -C ₃ , g	monomero, g	iniziatore	acqua, g	g C ₂ -C ₃ reagito ad innesto per 100 g di copolimero posto a reagire	% cloruro vinile polimerizzato	g cloruro di vinile innestato per 100 parti di monomero polimerizzato
21,5	70	100	42,5	11	Bz ₂ O ₂	100	60,3	47	68,1
19	60	104	31,8	6	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	42	47,8	36	56,4
22	60	108	31,8	8	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	38	63,7	26,6	59,4
21	60	108	31,8	9	AIBN	38	49,9	66,0	57,6

mero del monomero impiegato ed eventualmente dal copolimero olefinico che non aveva partecipato alla reazione di innesto.

La tabella 1 riassume per ogni lattice finale di reazione il mezzo usato per la precipitazione dei polimeri in emulsione ed inoltre i solventi e le condizioni usate per il frazionamento del grezzo.

Le estrazioni in Kumagawa sono state eseguite in maniera quantitativa ponendo il grezzo lavato a secco in recipienti di rete di acciaio inossidabile avente 7000 maglie per cm².

L'estrazione è stata ritenuta completa quando non è stata osservata opalescenza versando poche gocce del liquido estraente prelevato dal cestello in un eccesso del precipitante usato.

Operando in pallone è stato invece recuperato quantitativamente il materiale residuo all'estrazione per filtrazione su rete di acciaio inossidabile avente 10.000 maglie per cm². In questo caso in base a prove precedenti è stato possibile accertare che nelle nostre condizioni di lavoro (1 g di materiale e 1 litro di estraente) l'estrazione è stata praticamente completata dopo due sole ore di ebollizione; infatti non è stata osservata variazione di peso estraendo nuovamente con solvente fresco il materiale residuo da estrazione precedente.

L'identificazione dei materiali estratti è stata eseguita per analisi chimica o spettrografica utilizzando il prodotto ottenuto per precipitazione in metanolo degli estratti concentrati fino a piccolo volume.

Tab. 3 - Polimerizzazione dello stirene in presenza di copolimero etilene-propilene in emulsione acquosa stabilizzata per aggiunta di 3 g di alcool polivinilico per 100 g di copolimero.

Moli di iniziatore per 100 g di copolimero = 0,0165; moli di monomero per 100 g di copolimero = 0,276.

Polimerizzazione						Grezzo di polimerizzazione
tempo, h	T, °C	lattice, g	C ₂ -C ₃ , g	monomero, g	iniziatore	g stirene innestato per 100 parti di monomero posto a reagire
22	70	40	17	4,91	Bz ₂ O ₂	39
21	60	56	17	4,91	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	18,4
22	70	40	17	4,91	Bz ₂ O ₂	41,4

Misure analitiche di rigonfiamento dell'elastomero C₂-C₃ nei monomeri impiegati.

In un pesafiltri è stata posta una striscia di materiale ottenuto per stampaggio dell'elastomero C₂-C₃ utilizzato per le reazioni di innesto, del peso di circa 0,8 g. Quindi è stato aggiunto un forte eccesso (~ 20 g) del monomero studiato lasciando il sistema a contatto per 10 giorni a 23°C. Alla fine del contatto la striscia del materiale rigonfiato è stata estratta, asciugata rapidamente fra due fogli di carta da filtro e pesata rapidamente alla bilancia analitica.

Per differenza rispetto al peso iniziale è stata calcolata la quantità di monomero assorbita dall'elastomero. La prova con cloruro di vinile è stata eseguita in fiala di vetro a tenuta di pressione. I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella 8.

Risultati.

INNESTO CON CLORURO DI VINILE.

Nella tabella 2 sono riportate le condizioni di reazione, la composizione delle miscele poste a reagire ed i risultati del frazionamento dei prodotti ottenuti polimerizzando il cloruro di vinile in presenza di copolimero etilene-propilene.

Sul grezzo e su ogni prodotto di frazionamento è stata eseguita la determinazione della percentuale

Tab. 4 - Polimerizzazione dell'acetato di vinile in presenza di copolimero etilene propilene in emulsione acquosa stabilizzata per aggiunta di 1,1 g di sodio esametafosfato per 100 g di copolimero.

Moli di iniziatore per 100 g di copolimero = 0,0165; moli di monomero per 100 g di copolimero = 0,276.

Polimerizzazione						Grezzo di polimerizzazione
tempo, h	T, °C	lattice, g	C ₂ -C ₃ , g	monomero, g	iniziatore	g di monomero innestato per 100 g di acetato di vinile posti a reagire
20	70	40	17	4,06	Bz ₂ O ₂	60,5
16	70	56	17	4,06	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0,0
18	70	56	17	4,06	—	0,0

di cloro presente. In base ai dati analitici ottenuti sono state calcolate le percentuali di cloruro di vinile presenti nei prodotti esaminati e le rese di trasformazione. Gli estratti *n*.esanici sono praticamente privi di cloro e sono costituiti da copolimero etilene-propilene rimasto inalterato (analisi I.R.).

INNESTO CON STIRENE.

La reazione di polimerizzazione dello stirene in presenza di una emulsione acquosa del copolimero C_2-C_3 è stata eseguita evitando la rottura parziale o totale dell'emulsione iniziale per aggiunta all'emulsione di una soluzione acquosa di alcool polivinilico (*Elvanol 50-42*). I migliori risultati sono stati ottenuti con 3 g di polivinilalcol per 100 g di copolimero. Risultati non soddisfacenti sono stati ottenuti invece utilizzando come stabilizzante il sodio esametafosfato. Nella tabella 3 sono riportate le condizioni di reazione, la composizione delle miscele poste a reagire ed i risultati del frazionamento dei prodotti grezzi lavati. Le determinazioni del contenuto in stirene del grezzo di reazione e dei prodotti di frazionamento sono state eseguite mediante analisi I.R. utilizzando a scopo analitico la banda a $14,3\mu$.

Il frazionamento del materiale non ha separato nelle nostre condizioni e con i solventi utilizzati frazioni ponderabili di copolimero C_2-C_3 , puro o contenente tenori trascurabili di stirene e perciò vengono riportati solo dati inerenti alla resa di innesto dello stirene. Il materiale estratto con metil-etilchetone è costituito (analisi I.R.) da polistirene omopolimero praticamente puro. I dati sono stati calcolati ammettendo per il grezzo di reazione la stessa composizione bruta della miscela di partenza; ciò consegue al fatto che in ogni caso è stata osservata completa polimerizzazione del monomero posto a reagire.

INNESTO CON ACETATO DI VINILE.

Nella tabella 4 sono riportate le condizioni di reazione, la composizione delle miscele poste a reagire ed i risultati del frazionamento dei grezzi di reazione ottenuti polimerizzando l'acetato di vinile in presenza di una emulsione acquosa di copolimero C_2-C_3 stabilizzata con sodio esametafosfato. In ogni caso la reazione è proceduta fino a conversione praticamente totale del monomero posto a reagire. Il contenuto in acetato di vinile nel grezzo di reazione è stato determinato per analisi I.R. utilizzando a scopo analitico le bande a $5,75\mu$ per l'acetato di vi-

nile e a $6,8\mu$ per il copolimero etilene-propilene previa taratura con soluzioni a composizione nota di copolimero e polivinilacetato (*).

Non è stata determinata la quantità di copolimero C_2-C_3 che ha partecipato alla reazione di innesto perchè il metodo usato di estrazione con *n*.esano del grezzo di reazione privato dell'omopolimero dell'acetato di vinile ha fornito due frazioni entrambi contenenti monomero innestato. Delle due frazioni quella insolubile aveva però un contenuto percentuale di monomero innestato maggiore di quella solubile.

INNESTO CON ACIDO ACRILICO.

Nella tabella 5 sono riportate le condizioni di reazione, la composizione delle miscele poste a reagire ed i risultati del frazionamento dei grezzi di reazione ottenuti polimerizzando l'acido acrilico in presenza di una emulsione acquosa di copolimero C_2-C_3 stabilizzata con sodio esametafosfato. La polimerizzazione del monomero può essere ritenuta praticamente totale nelle nostre condizioni sperimentali.

La determinazione dell'acido acrilico convertito in polimero a innesto è stata eseguita secondo le modalità indicate in un nostro precedente lavoro (*) per differenza fra l'acidità iniziale e quella determinata alla fine della reazione, basandosi sul fatto che l'acido acrilico innestato non è più direttamente titolabile nella emulsione.

I dati ottenuti sono in buon accordo con i valori calcolati esprimendo come acido acrilico il contenuto in ossigeno determinato per analisi elementare nei copolimeri ad innesto studiati. La quantità di copolimero che ha partecipato alla reazione di innesto è stata calcolata in base ai dati ottenuti estraendo con toluene in eccesso il copolimero C_2-C_3 , non modificato dal grezzo di reazione lavato, ed esente da acido poliacrilico omopolimero. Il materiale estraibile con toluolo è costituito da copolimero C_2-C_3 praticamente esente da acido acrilico innestato (analisi chimica) (*).

INNESTO CON ACRILATO DI ETILE.

Nella tabella 6 sono riportate le condizioni di reazione, la composizione delle miscele poste a reagire ed i risultati del frazionamento dei grezzi di reazione ottenuti polimerizzando l'acrilato di etile in presenza di una emulsione acquosa del copolimero C_2-C_3 stabilizzata con sodio esametafosfato. La polimerizzazione del monomero, nelle condizioni adottate è praticamente totale. La determinazione della quantità

Tab. 5 - Polimerizzazione di acido acrilico in presenza di copolimero etilene propilene in emulsione acquosa stabilizzata per aggiunta di 1,1 g di sodio esametafosfato per 100 g di copolimero. Moli di iniziatore per 100 g di copolimero = 0,0165; moli di monomero per 100 g di copolimero = 0,276.

Polimerizzazione						Grezzo di polimerizzazione	
tempo, h	T, °C	lattice, g	C_2-C_3 , g	monomero, g	iniziatore	g C_2-C_3 reagito ad innesto per 100 g copolimero posti a reagire	g monomero innestato per 100 g di monomero iniziale
12	70	40	17	3,4	Bz ₂ O ₂	66	75
22	70	40	17	3,4	Bz ₂ O ₂	64	75
16	70	56	17	3,4	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0	0

Tab. 6 - Polimerizzazione di acrilato di etile in presenza di una emulsione acquosa del copolimero etilene-propilene stabilizzata per aggiunta di 1,1 g di sodio esametafosfato per 100 g di copolimero.
 Moli di iniziatore per 100 g di copolimero = 0,0165; moli di monomero per 100 g di copolimero = 0,276.

Polimerizzazione						Grezzo di polimerizzazione	
tempo, h	T, °C	lattice, g	C ₂ -C ₃ , g	monomero, g	iniziatore	g C ₂ -C ₃ reagito ad innesto per 100 g di copolimero posti a reagire	g monomero innestato per 100 g di monomero iniziale
22	70	40	17	4,72	Bz ₂ O ₂ (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	50,5	46,6
16	70	56	17	4,72		3	n.d.

di monomero innestato è stata eseguita per saponificazione o per analisi elementare dei grezzi lavati e seccati.

L'estratto con *n*.esano è costituito da copolimero C₂-C₃ non reagito, praticamente puro (analisi I.R.).

INNESTO CON METACRILATO DI ETILE.

Anche nel caso del metacrilato di etile la reazione di polimerizzazione procede senza rottura dell'emulsione acquosa di copolimero C₂-C₃ se questa viene stabilizzata (ad es. con 3 g di alcool polivinilico per 100 g di copolimero posto inizialmente a reagire). Per la stabilizzazione si è utilizzata una soluzione acquosa al 5% di alcool polivinilico (*Elvanol 50-42*).

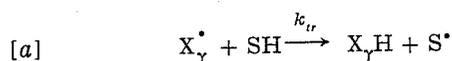
La polimerizzazione del monomero nelle nostre condizioni è stata praticamente totale. La tabella 7 riporta le condizioni di reazione, la composizione delle cariche ed i risultati del frazionamento.

Il contenuto di metacrilato di etile nei prodotti di frazionamento è stato determinato per analisi elementare dei prodotti esaminati.

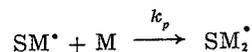
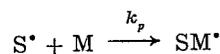
L'estratto con *n*.esano è costituito da copolimero C₂-C₃ non reagito, praticamente puro (analisi I.R.).

Considerazioni sulla reazione di innesto.

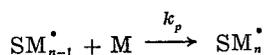
La reazione di innesto di monomeri vinilici su un poliidrocarburo come il copolimero etilene-propilene contenente atomi di carbonio terziario, avviene preferibilmente in corrispondenza di questi ultimi. Infatti la reattività dell'idrogeno alifatico verso vari radicali nella reazione



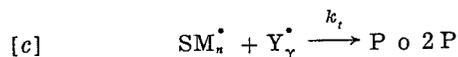
è maggiore quando esso è legato ad un atomo di carbonio terziario (*), indipendentemente dalla natura del radicale X_Y[•]. Lo schema cinetico completo della reazione di innesto, che tenga conto anche del fatto che contemporaneamente si hanno reazioni di omopolimerizzazione, è assai complesso. Ci limitiamo a considerare le sole reazioni che portano alla formazione del polimero innestato, supponendo già presenti nel sistema i radicali liberi X_Y[•]. La reazione [a] di generazione dei centri attivi S[•] sulla catena polimerica idrocarbureca (supporto) è l'atto che precede l'innesto. Esso è seguito dalla serie di reazioni [b] di propagazione:



[b]



ed è seguito dalla reazione di terminazione



cioè si formano uno o due prodotti polimerici inerti, di cui almeno uno è una catena polimerica innestata. Si ottiene una sola macromolecola P quando si verifica un accoppiamento: due macromolecole quando si ha il disproporzionamento.

Nella reazione [a] il radicale X_Y[•] può essere un radicale libero (ad es. RO[•]) proveniente direttamente

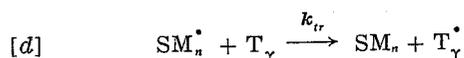
Tab. 7 - Polimerizzazione di metacrilato di etile in presenza di una emulsione acquosa di un copolimero etilene-propilene stabilizzata per aggiunta di 3 g di alcool polivinilico per 100 g di copolimero.
 Moli di iniziatore per 100 g di copolimero = 0,0165; moli di monomero per 100 g di copolimero = 0,276.

Polimerizzazione						Grezzo di polimerizzazione	
tempo, ore	T, °C	lattice, g	C ₂ -C ₃ , g	monomero, g	iniziatore	g C ₂ -C ₃ reagito ad innesto per 100 g di copolimero posti a reagire	monomero innestato per 100 g di monomero iniziale
20	70	50	13,4	4,2	Bz ₂ O ₂ (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	20,2	~ 25,4
20	70	50	13,4	4,2		< 5	n.d.

dalla decomposizione dell'iniziatore (ad es. un perossido R—O—O—R) oppure può essere un radicale costituito dal monomero attivo M* o un macroradiale omopolimerico ad es. ROM_{n-1}M* che indicheremo in seguito con O*, o innestato SM_{n-1}M* tutti terminanti con M*.

Nella reazione [c] il radicale Y_γ* può essere un qualsiasi radicale presente nel sistema (ad es. RO*, O*, SM_{n-1}M*). Non sono state osservate praticamente reazioni di reticolazione nelle nostre condizioni sperimentali e perciò è da ritenere che quando Y_γ* = SM_{n-1}M*, la [c] avvenga per solo disproportionamento.

Le catene polimeriche innestate possono pure terminare per trasferimento con una sostanza T atta a ricevere i radicali



T_γ può essere ad es. l'omopolimero, il polimero innestato o il supporto polimerico SH, il monomero M. La [d] coincide con la [a] quando T_γ = SH.

CASO DELLA POLIMERIZZAZIONE IN EMULSIONE.

Le reazioni di innesto che avvengono operando in un sistema costituito da particelle di polimero preformato così piccole da rendere possibile la loro esistenza in emulsione, vengono effettuate di solito in presenza del monomero emulsionato e dell'iniziatore presente in fase acquosa. I risultati cinetici della polimerizzazione in tali condizioni non risultano coincidenti con quelli prevedibili con la teoria di SMITH ed EWARTS (7) pur riscontrandosi talune analogie.

Come è noto secondo tale teoria l'equazione che esprime la velocità di consumo del monomero nell'unità di volume di acqua dell'emulsione (velocità di polimerizzazione r_p) è:

$$[e] \quad r_p = k_p [M] \frac{N}{2 N_A}$$

ove N è il numero di particelle per unità di volume della fase acquosa ed N_A è il numero di AVOGADRO. k_p è la costante cinetica della reazione di propagazione e [M] è la concentrazione molare del monomero.

Nel caso dell'innesto, eseguito impiegando una emulsione di C₂—C₃ caratterizzata da un numero N elevatissimo, avente l'ordine di grandezza riscon-

trato nelle normali emulsioni, un radicale che entra in una particella polimerica preformata, sede della reazione, nella quale si trova assorbita una certa quantità del monomero ha due possibilità e cioè quella di attivare il monomero formando un macroradiale omopolimerico O* o quella di attivare il polimero preformato (C₂—C₃) dando luogo alla successiva formazione di macroradiale innestato SM_n*. Ogni atto di trasferimento di catena porta alla formazione di omopolimero o di polimero innestato e la reazione non cessa sino a che entra un secondo radicale che si accoppia col radicale preesistente.

Se si definisce come efficienza il rapporto istantaneo tra il numero di moli di monomero consumate nella reazione di innesto e il numero di moli di monomero consumate in totale, nello stesso intervallo di tempo, si può scrivere $e = \frac{r_i}{r_p}$ (ove r_i è la velocità di innesto).

Per un sistema di SMITH ed EWARTS risulta quindi per la reazione di innesto in base alla [e]

$$[f] \quad r_i = e r_p = e k_p [M] \frac{N}{2 N_A}$$

e perciò l'aumento di peso dovuto alla sola reazione di innesto è funzione oltre che del tempo, della natura del monomero (k_p), della sua concentrazione [M] raggiungibile nella particella e dell'efficienza e, a parità di N.

Il rapporto di efficienza e è tanto più alto quanto più alta è la reattività del radicale proveniente dall'iniziatore verso il poliidrocarburo, in confronto con la reattività del radicale medesimo verso il monomero nella reazione che inizia la omopolimerizzazione. Inoltre l'efficienza e dipende dalla reattività dei radicali M* od O* o SM_n*, tutti consimili ad M*, verso il poliidrocarburo al quale possono trasferire la catena cinetica secondo la reazione [a]. Abbiamo dimostrato in un precedente lavoro (8) che in molti casi, ad es. con il benzoilperossido, l'attacco del radicale proveniente dalla sua decomposizione al substrato risulta spesso termodinamicamente favorito rispetto all'attacco al monomero. Non è possibile invece fare una valutazione quantitativa del ΔG né del ΔH della reazione di trasferimento [a] con X_γ* = M*, O*, SM_n*, poichè non sono noti né i ΔG né i ΔH di formazione di questi radicali. Tuttavia sono possibili le seguenti considerazioni qualitative sulla reattività dei radicali.

Tab. 8 - Costanti cinetiche di propagazione, di trasferimento al cicloesano, fattore di Price e quantità di sciolte all'equilibrio nel copolimero etilene-propilene di vari monomeri.

Monomero	k _p a 60°C, 1/mole sec.	10 ⁴ k _{tr} cicloesano, 1/mole sec.	Q fattore di PRICE	Monomero assorbito dal copolimero C ₂ —C ₃ , g/100 g copolimero
Acido acrilico	—	—	1,15	18,4
Acetato di vinile	3.700	6,6	0,026	18
Cloruro di vinile	120.000	—	0,044	il copolimero si scioglie
Acrilato d'etile	—	0,61	0,52	36
Stirene	176	0,031	1,00	il copolimero si scioglie
Metacrilato d'etile	—	0,93	0,56	85

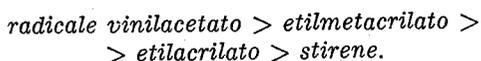
Reattività dei radicali.

Da quanto sopra esposto risulta che l'aumento di peso del polimero innestando dovuto alla reazione di innesto dipende sia dalla velocità delle reazioni di propagazione [b] (che si traducono in valori più o meno elevati del fattore $k_p[M]$) che da quella delle reazioni di trasferimento [a] che determinano l'ordine di grandezza del fattore e . Infatti la velocità di reazione è praticamente l'unica grandezza che conta per la valutazione della reattività di un radicale.

Consideriamo il caso particolare della reazione [a] in cui $X_Y^* = M^*$ che interessa per il confronto della reattività dei radicali dei diversi monomeri verso lo stesso supporto polimerico C_2-C_3 . E' noto che una misura della reattività dei radicali è data dalle costanti cinetiche delle reazioni di trasferimento a un generico idrocarburo (⁹). E' stato infatti riconosciuto (¹⁰) che le costanti di trasferimento dei vari radicali monomerici a un generico qualsiasi idrocarburo, possono essere calcolate una volta note le rispettive costanti di trasferimento $k_{tr,r}$ a un idrocarburo scelto come fondamentale attraverso la semplice relazione di proporzionalità:

$$\log k_{tr} = v \log k_{tr,r}$$

Nella tabella 8 vengono riportate le costanti di trasferimento di vari radicali monomerici al cicloesano: da essa e dalla relazione precedente, si deduce che l'ordine di reattività dei radicali anche nel caso di trasferimento al poliidrocarburo è il seguente:



Per l'acido acrilico e il vinilcloruro non sono stati trovati dati sicuri.

Per quanto riguarda le reazioni di propagazione [b] sono noti i valori delle costanti cinetiche k_p per solo tre dei monomeri da noi studiati, che sono riportati nella tabella 8. Essi indicano che l'addizione di un monomero al suo radicale avviene con velocità crescente nell'ordine stirene-acetato di vinile-cloruro di vinile in accordo con il decrescente numero e importanza delle strutture di risonanza possibili per i medesimi monomeri (¹⁰). La reattività dei monomeri verso il proprio radicale è quindi crescente nell'ordine stirene acetato di vinile, cloruro di vinile. Una scala della reattività dei monomeri con lo stesso radicale S^* — vedi la prima delle [b] — di cui non sono noti i k_p , può essere in prima approssimazione dedotta dal valore del fattore empirico Q dell'equazione di ALFREY e PRICE (¹¹) riportato nella tabella 8.

Discussione dei dati sperimentali.

I dati sperimentali dimostrano che il valore medio dell'efficienza e , non risulta crescente regolarmente per i vari monomeri con il crescere delle costanti di trasferimento k_{tr} dei loro radicali al supporto idrocarburo (o al cicloesano) pur risultando alta per i monomeri aventi elevato k_{tr} . L'efficienza media può essere ben rappresentata dalla percentuale del monomero innestato rispetto a quello inizialmente posto a reagire nel caso che si abbia polimerizza-

zione completa e in ogni caso può essere determinata, nota la quantità di monomero reagito. La reazione di innesto (tabelle da 2 a 7) procede, per lo stirene e il cloruro di vinile, anche in presenza di iniziatori come l' α, α' -azoisobutirronitrile e come il persolfato ammonico, che non sono in grado di estrarre idrogeno da polimeri idrocarburo saturi, con rese di innesto paragonabili a quelle ottenute con benzoilperossido che notoriamente è in grado di estrarre idrogeno. Da quanto detto si conclude che in tal caso la reazione [a] avviene per trasferimento di catena dai radicali dei medesimi monomeri al polimero di supporto. Ciò è facilitato in quanto i due monomeri considerati sono solventi del copolimero C_2-C_3 . Per tutti gli altri monomeri che si limitano a rigonfiare (vedi tabella 8) l'elastomero,

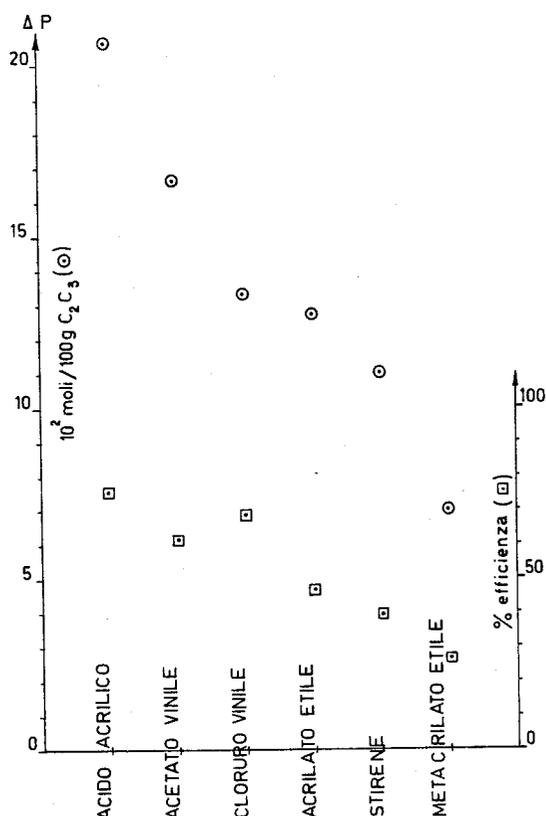


Fig. 1 - Efficienza di innesto per i diversi monomeri studiati.

si osserva reazione di innesto solo impiegando Bz_2O_2 come iniziatore. In tal caso la reazione [a] può iniziare solo in virtù della presenza dei radicali provenienti dalla decomposizione del Bz_2O_2 capaci di estrarre idrogeno, ma non si esclude che successivamente possano agire sul supporto radicali terminanti col monomero attivo, specialmente nel caso di k_{tr} elevati.

Dalle esperienze eseguite si osserva che l'aumento di peso ΔP del polimero innestando espresso in moli di monomero per 100 g di copolimero C_2-C_3 (fig. 1) dovuto alla reazione di innesto coi vari monomeri non sta in una correlazione semplicemente lineare con la costante di propagazione k_p , nè con i valori di rigonfiabilità — che sono indice della concentrazione $[M]$ — nè con quelli dell'efficienza; ΔP risulta dalla combinazione di tutti questi fattori.

Dai dati sperimentali ottenuti non è possibile arrivare a una verifica dell'equazione [f] dedotta in

base alla teoria di SMITH ed EWARTS. Tuttavia si osserva che a parità di iniziatore, ΔP è più elevato per i sistemi in cui più elevato è il prodotto $k_p[M]$.

Dalle nostre esperienze si deduce che una reazione di innesto in emulsione può essere condotta con buone rese purchè si tenga conto della solubilità monomero-polimero di supporto, della reattività del monomero, della possibilità di un trasferimento di catena da un radicale generico al supporto, e della natura dell'iniziatore anche in rapporto al valore delle intersolubilità monomero-polimero-iniziatore.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano, e Istituto Ricerche «G. Donegani», Soc. Montecatini Edison, Milano.

G. Natta, M. Pegoraro, F. Severini, G. Aurello

Bibliografia

- (1) E. BEATI, S. TOFFANO, F. SEVERINI, *Chimica e Industria* 45, 690 (1963).
- (2) G. NATTA, M. PEGORARO, F. SEVERINI, J. DABHADE, *Chimica e Industria* 47, 384 (1965).
- (3) G. NATTA, E. BEATI, F. SEVERINI, *J. Polymer Sci.* 34, 685 (1959).
- (4) G. NATTA, F. SEVERINI, M. PEGORARO, A. CRUGNOLA, *Chimica e Industria* 47, 1176 (1965).
- (5) M. PEGORARO, F. SEVERINI, *Chimica e Industria* 48, 1162 (1966).
- (6) W. PRYOR: «Free Radicals», McGraw-Hill, New York 1966, p. 154.
- (7) W. V. SMITH, R. H. EWARTS, *J. Chem. Phys.* 16, 592 (1948).
- (8) M. PEGORARO, F. SEVERINI, *Chimica e Industria* 48, 246 (1966).
- (9) «Encyclopedia of Polymer Science and Technology», Reinhold, New York 1967. Vol. 3, p. 597.
- (10) F. R. MAYO, C. WALLING, *Chem. Revs.* 46, 191 (1950).
- (11) T. ALFREY, C. C. PRICE, *J. Polymer Sci.* 2, 101 (1947).

Ricevuto il 26 settembre 1967.

Confronto del comportamento di diversi monomeri nella reazione di innesto su copolimeri olefinici

Sono state eseguite prove di polimerizzazione a innesto in emulsione di stirene, acido acrilico, acetato di vinile, acrilato e metacrilato di etile, cloruro di vinile usando come supporto un copolimero idrocarburico etilene-propilene (C_2-C_3) e sono stati eseguiti i frazionamenti dei grezzi di reazione. E' stata determinata la efficienza di innesto per i vari monomeri in presenza di diversi iniziatori (benzoinperossido Bz_2O_2 , α,α' -azoisobutirronitrile AIBN, persolfato ammonico). Si è riscontrato che le rese di innesto sono funzione a parità di altre condizioni della intersolubilità monomero-polimero-inziatore.

G. Natta, M. Pegoraro, F. Severini, G. Aurelio

Comparison of the Behavior of Different Monomers in Grafting of Olefin Copolymers

Emulsion graft polymerizations of: styrene, acrylic acid, vinyl acetate, ethyl acrylate and methacrylate, vinyl chloride, have been carried out using an ethylene-propylene hydrocarbon copolymer (C_2-C_3) as a support. Products obtained have been fractionated. The efficiency of grafting for the various monomers was determined in the presence of different initiators (benzoin peroxide, α,α' -azoisobutyronitrile, ammoniac persulfate).

The other conditions being the same, graft yields are function of the monomer-polymer-initiator mutual solubility.

G. Natta, M. Pegoraro, F. Severini, G. Aurelio