

599

# Enciclopedia internazionale di chimica

Edizioni Pem

## Collaboratori del terzo volume

- Accascina, prof. dott. Filippo, ord. di chimica fisica nell'Università di Palermo [44]  
Allen, Reginald L. M., B. Sc., Ph. D., Imperial Chemical Industries Ltd., Dyestuffs Division, Manchester [45]  
Angoletta, dott. prof. Maria, inc. di chimica generale ed inorganica nell'Università di Milano [1]  
Bertoluzza, dott. prof. Alessandro, ricercatore capo presso il Centro di studi di chimica applicata del Consiglio nazionale delle ricerche [81]  
Bovet, prof. dott. Daniele, ord. di farmacologia nell'Università di Sassari, Premio Nobel [82]  
Canonica, prof. dott. Luigi, ord. di chimica organica nell'Università di Milano [11]  
Canziani, dott. prof. Franco, ass. ord. e inc. di chimica generale ed inorganica nell'Università di Milano [12]  
Cenini, dott. prof. Sergio, inc. di chimica generale ed inorganica nell'Università di Milano [83]  
Cignitti, dott. prof. Maurizio, ricercatore presso l'Istituto superiore di sanità, Roma [51]  
Ciusa, prof. dott. Walter, ord. di merceologia nell'Università di Bologna [84]  
Corradini, prof. dott. Paolo, ord. di chimica generale ed inorganica nell'Università di Napoli [85]  
Danusso, prof. dott. Ferdinando, ord. di chimica macromolecolare nel Politecnico di Milano [86]  
Ferracini Rossi, dott. prof. Elena, ass. ord. e inc. di scienza dei metalli nell'Università di Bologna [87]  
Ferrero Martelli, dott. prof. Adele, inc. di cristallografia nell'Università di Bologna [88]  
Fiecchi, dott. prof. Alberto, inc. di chimica nell'Università di Milano [16]  
Flahaut, prof. Jean, Docteur ès Sciences, Professeur agrégé de Pharmacie, Université de Paris [55]  
Furlani, prof. Claudio, ord. di chimica generale ed inorganica nell'Università di Perugia [56]  
Fusco, prof. dott. Raffaello, ord. di chimica industriale nell'Università di Milano [18]  
Ghigi, prof. dott. Elisa, ord. di chimica farmaceutica e tossicologica nell'Università di Bologna [19]  
Guidobaldi, dott. Federico, consulente tecnico scientifico, Roma [57]  
Jannelli, prof. dott. Liliana, ord. di chimica fisica nell'Università di Bari [89]  
Jommi, dott. prof. Giancarlo, inc. di chimica organica superiore nell'Università di Milano [90]  
La Monica, dr. Gerolamo, ricercatore presso il Consiglio nazionale delle ricerche [91]

Malatesta, prof. dott. Lamberto, ord. di chimica generale ed inorganica nell'Università di Milano [26]

Mangini, prof. dott. Angelo, ord. di chimica organica superiore nell'Università di Bologna, Accademico Benedettino, dei Lincei e dei XL [62]

Marinangeli, dott. prof. Annamaria, inc. di chimica fisica nell'Università di Bologna [92]

Mathieu, dott. ing. Jean, directeur adjoint de la Roussel-Uclaf, Paris [30]

Merli, dott. Carlo, direttore di ricerca presso il Consiglio nazionale delle ricerche, Roma [93]

Michie, prof. George McKenzie, M.A., A. Inst. P., A.I.M., Corbridge [94]

Milazzo, prof. Giulio, Istituto superiore di sanità, Roma [95]

Modena, prof. dott. Giorgio, ord. di chimica organica superiore nell'Università di Padova [63]

Molinari, prof. dott. Ettore, ord. di chimica generale ed inorganica nell'Università di Bari [64]

†Morelli, dott. Diego, già chimico ricercatore presso l'Istituto di ricerche di base « G. Donegani », Milano [65]

Munier, dott. Roger, maître de recherche au CNRS, Paris [96]

Natta, prof. dott. Giulio, direttore dell'Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano, Premio Nobel [97]

Pelizzoni, dott. prof. Francesco, inc. di chimica farmaceutica nell'Università di Milano [69]

Rallo, dott. prof. Francesco, ass. ord., inc. di chimica nell'Università di Roma [98]

Riva di San Severino, dott. prof. Lodovico, ass. ord. di mineralogia nell'Università di Bologna [99]

Saini, prof. dott. Guido, ord. di chimica analitica nell'Università di Torino [100]

Sartorelli, dott. prof. Ugo, inc. di esercitazioni di analisi chimica qualitativa nell'Università di Milano [40]

Sartori, prof. dott. Guido, ord. di chimica generale ed inorganica nell'Università di Roma [101]

Scatturin, prof. dott. Vladimiro, ord. di chimica generale ed inorganica nell'Università di Milano [102]

Sorgato, prof. dott. Ippolito, ord. di impianti chimici nell'Università di Padova [103]

Trave, prof. dott. Roberto, ord. di chimica organica nell'Università di Modena [42]

Trevisoi, prof. dott. ing. Carlo, ord. di principii di ingegneria chimica nell'Università di Genova [78]

Ugo, dott. prof. Renato, professore aggregato nell'Università di Milano [43]

Uhlein, prof. Erhard, Dr. Phil. Nat., Wissenschaftlicher Mitarbeiter des Gmelin Instituts in der Max-Planck Gesellschaft-Francoforte [104]

Volpi, prof. dott. Gian Gualberto, straord. di chimica generale ed inorganica nell'Università di Perugia [79]

Voyutskii, prof. Sergei, Chem. D., Head Professor of Colloid Chemistry, Lomonosov's Institute of Fine Technology, Moscow [105]

Zannetti, dott. prof. Roberto, inc. di strutturistica chimica nell'Università di Bologna [106]

Zingales, dott. prof. Franco, straord. di chimica nell'Università di Padova [80]

ora descritto sono riportati nella tabella 9, esemplificando per ciascuno i relativi complessi.

Legante	Complessi
etilene	$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$
acetilene	$[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{CO})_6]$
butadiene	$[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3]$
ciclobutadiene	$[\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_4)\text{NO}_3]$
ciclopentadienile	$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ , $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$
benzene	$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ , $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]$
cicloeptatrienile	$[\text{Mo}(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{CO})_3]^+$
cicloottatetrene	$[\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_3]$
benzochinone	$[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{CO})_3]$
ciclopentadienone	$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O})(\text{CO})_3]$

Tab. 9. Leganti di complessi etilenici, acetilenici o a « sandwich ».

*Complessi metallici con gli alcheni e gli alchini.* Gli alcheni e gli alchini possiedono orbitali molecolari adatti per le interazioni  $\sigma$ - $\pi$  ora descritte. La molecola dell'etilene ha i suoi atomi di carbonio ibridizzati  $sp^2$  ed il legame C—C risulta dalla sovrapposizione  $\sigma$  di questi orbitali, accompagnata da un'interazione  $\pi$  tra orbitali  $p$  dei due atomi di carbonio: quest'ultima dà luogo a due orbitali di legame ed antilegame, il primo dei quali ospita la coppia  $p$  dei due atomi di carbonio.

Nella molecola dell'acetilene il carbonio impiega ibridi  $sp$  ed il legame C—C è in parte dovuto alla sovrapposizione  $\pi$  di due orbitali  $p$  degli atomi di carbonio, che formano due orbitali molecolari doppiamente degeneri, uno di legame e uno di antilegame, con due coppie elettroniche alloggiate nell'orbitale molecolare a bassa energia. Alcheni ed alcani sono quindi leganti  $\pi$ -accettori, con le coppie nucleofile distribuite con simmetria cilindrica attorno all'asse della molecola e proprietà elettrofile dovute all'orbitale di antilegame vuoto. È quindi giustificato che le loro proprietà leganti debbano esercitarsi secondo le geometrie descritte per i complessi  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Cl}_3$  e  $\text{Co}_2(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{CO})_6$ .

I complessi più caratteristici di questi idrocarburi non saturi sono quelli con metalli o ioni a configurazione  $d^{10}$  o  $d^8$  come  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^0$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ , il che sta a confermare il meccanismo sinergico del legame coordinativo. L'atomo centrale, che nel complesso viene a trovarsi su un lato della molecola dell'alchene o dell'alchino, può favorire la mescolanza degli orbitali molecolari dell'idrocarburo e provocare così una distorsione dei legami C—H che li porta fuori del piano molecolare.

Per i composti di coordinazione con i polieni organici si rimanda alla voce sui composti organometallici.

[102]

## COPOLIMERI

Con il nome di copolimeri si denominano i prodotti ottenuti per contemporanea polimerizzazione (*vedi*) di due o più monomeri, o, più precisamente, i prodotti ad alto peso molecolare le cui macromolecole sono costituite da unità ri-

spondenti a più di un tipo di unità base e che si ottengono attraverso i processi detti di copolimerizzazione (*vedi*).

I copolimeri si possono formare per poliaddizione o per policondensazione, oppure, in generale, con qualunque altro tipo di reazione in grado di formare macromolecole. Più diffusi sono i copolimeri da poliaddizione.

Se A e B sono, ad es., due tipi di unità monomeriche e  $x$  e  $y$  sono i numeri delle due unità in media contenuti in una macromolecola, la formula bruta del copolimero risulta in pratica, a meno di gruppi terminali:  $A_xB_y$ , essendo  $x + y$  il grado medio di polimerizzazione. I valori di  $x$  e  $y$  indicano la composizione del copolimero.

Le proprietà dei copolimeri non dipendono però soltanto dalla « composizione », ma anche dalla « disposizione » delle unità, cioè dal modo con cui le unità monomeriche diverse sono distribuite lungo la catena del copolimero stesso. Nel caso dei copolimeri lineari si possono considerare i seguenti tipi principali di distribuzione delle unità monomeriche: distribuzione casuale o statistica e distribuzione non casuale. Quest'ultima può essere anche una distribuzione regolare, cioè una successione ordinata secondo una certa regola.

La distribuzione statistica o casuale delle unità monomeriche diverse prevede due casi principali da prendere in considerazione: quello dei copolimeri cristallini e quello dei copolimeri amorfi.

### Copolimeri cristallini

I copolimeri cristallini si hanno nei seguenti casi:

a) le unità monomeriche costituenti il copolimero danno luogo, ciascuna, ad omopolimeri cristallini i cui cristalli sono isomorfi tra loro. In questo caso è possibile ottenere copolimeri cristallini qualunque sia la composizione del copolimero stesso, se le unità monomeriche sono isomorfe in tutte le proporzioni. In generale i copolimeri ottenuti da unità monomeriche isomorfe presentano una variazione pressoché lineare di certe proprietà fisiche con la composizione (temperatura di fusione, densità, costanti della cella elementare ecc.). Esempi tipici di questo tipo di copolimeri sono costituiti dai copolimeri ottenuti per copolimerizzazione del fluoruro di vinile  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  con il fluoruro di vinilidene  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ . I fenomeni di isomorfismo presentati da questi copolimeri sono facilmente spiegabili in quanto risultano poco diversi tra loro sia i raggi di van der Waals dell'idrogeno e del fluoro, sia le distanze di legame C—H e C—F, ed inoltre perché sono simili le conformazioni assunte allo stato cristallino dalle macromolecole degli omopolimeri puri.

Le macromolecole del fluoruro di polivinile  $(-\text{CH}_2\text{CHF}-)_n$  assumono, allo stato cristallino, la conformazione di uno zig-zag planare e si dispongono in un reticolo pseudoesagonale il cui asse misura, 4,95 Å. La ripetizione lungo l'asse delle macromolecole si ha dopo 2,52 Å e la configurazione delle macromolecole è sostanzialmente atattica. Le macromolecole del fluoruro di polivinilidene  $(-\text{CH}_2\text{CF}_2-)_n$  danno luogo ad almeno tre differenti modificazioni cristalline che si diversificano sia per la conformazione assunta dalle macromolecole sia per il loro impacchettamento. Una delle forme cristalline del fluoruro di polivinilidene (modificazione I) ha una struttura analoga a quella del fluoruro di polivinile.

Le catene polimeriche assumono in questo caso la conformazione di uno

zig-zag planare e si giustappongono l'una all'altra in un reticolo pseudo-esagonale la cui costante misura 5,04 Å mentre la ripetizione lungo l'asse delle macromolecole si ha dopo 2,57 Å.

I copolimeri del fluoruro di vinile e del fluoruro di vinilidene risultano altamente cristallini per tutte le composizioni: il reticolo cristallino che essi presentano è sempre uguale per dimensioni e per simmetria a quelli del fluoruro di polivinile e della modificazione I del fluoruro di polivinilidene che, come si è descritto, sono sostanzialmente analoghi tra loro. Molto significativo per questo sistema è l'andamento dei punti di fusione in funzione della composizione dei copolimeri. Come si può notare dalla fig. 1, il punto di fusione dei copolimeri diminuisce all'aumentare del tenore in unità  $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$  ed il diagramma risulta sostanzialmente analogo a quello di un sistema binario che presenti isomorfismo allo stato solido in tutto il campo di composizioni.

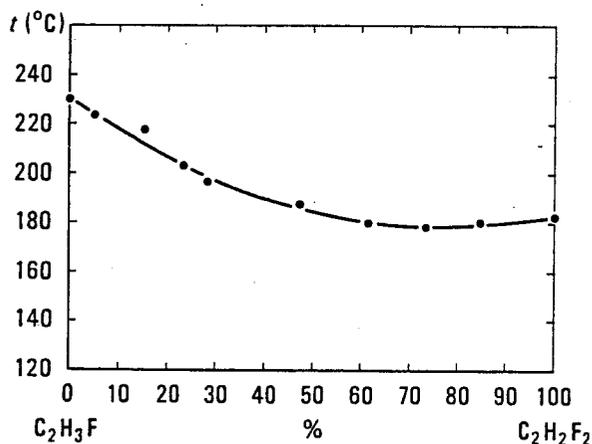


Fig. 1. Andamento dei punti di fusione dei copolimeri fluoruro di vinile-fluoruro di vinilidene in funzione della composizione.

Cristallinità ad ogni composizione si osserva anche per i copolimeri isotattici stirolo-*o*-fluorostirolo. L'ingombro sterico delle due unità monomeriche è poco differente e la struttura cristallina dei due omopolimeri puri è identica sia per la simmetria sia per le dimensioni delle loro celle elementari. Le macromolecole del polistirolo e del poli-*o*-fluorostirolo isotattici assumono, allo stato cristallino, la conformazione di un'elica ternaria ed i copolimeri isotattici dei due monomeri mostrano per tutte le composizioni una struttura cristallina del tutto analoga a quella dei due omopolimeri. I loro punti di fusione mutano con continuità al variare della composizione risultando sempre compresi fra quelli dei due omopolimeri puri.

I copolimeri isotattici cristallini stirolo-*p*-fluorostirolo mostrano invece un interessante fenomeno di isomorfismo. Mentre le macromolecole del polistirolo isotattico assumono, allo stato cristallino, la conformazione di un'elica ternaria, quelle del poli-*p*-fluorostirolo isotattico assumono la conformazione di un'elica quaternaria. Le macromolecole dei copolimeri più ricchi in stirolo mantengono, allo stato cristallino, la conformazione ad elica ternaria del polistirolo isotattico.

Le macromolecole dei copolimeri aventi un tenore molare di *p*-fluorostirolo maggiore di circa il 50% assumono invece la conformazione ad elica quaternaria propria del poli-*p*-fluorostirolo.

Come si può osservare dalla fig. 2, nella quale è riportata la temperatura in funzione della frazione molare, le temperature di fusione dei copolimeri variano in modo lineare con la composizione fra quelle degli omopolimeri e non si osservano discontinuità apprezzabili neanche quando, per particolari composizioni intermedie, debbono coesistere le due diverse fasi cristalline:

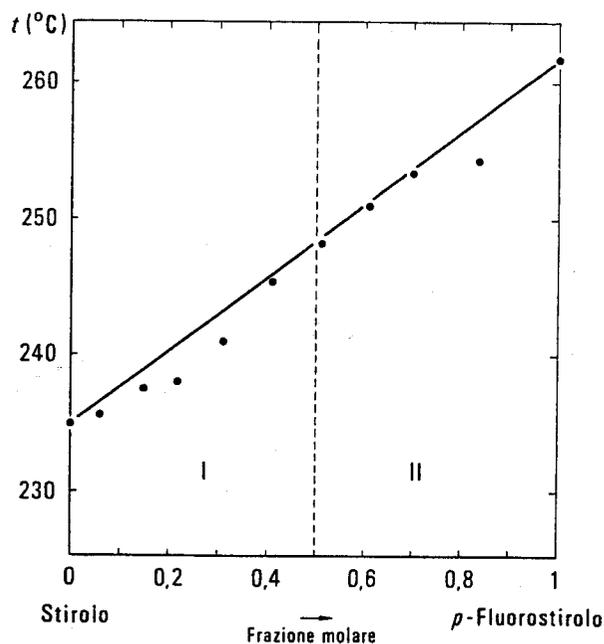


Fig. 2. Andamento dei punti di fusione dei copolimeri stirolo-p-fluorostirolo in funzione della composizione: (I) cristalli con elica ternaria, (II) cristalli con elica quaternaria.

b) almeno una delle unità monomeriche costituenti il copolimero è capace di dar luogo ad omopolimeri cristallini, oppure entrambe le unità monomeriche sono capaci di dar luogo ad omopolimeri cristallini ma i cristalli degli omopolimeri non sono isomorfi tra loro. In questi casi si osserva, perlomeno quando uno dei monomeri è in forte eccesso, la struttura cristallina di quest'ultimo, con una cristallinità tanto minore quanto maggiore è la quantità del comonomero non isomorfo presente. In generale la cristallinità scompare sempre completamente quando la percentuale del comonomero non isomorfo, presente in proporzione minore, raggiunge il 20-30%; in qualche caso però si ha cristallinità in tutto il campo di composizioni. Anche in tali casi si ha, entro certi limiti di composizioni, una variazione continua delle proprietà con la composizione. Ad esempio, la temperatura di fusione può essere dedotta teoricamente con la formula proposta da Flory:

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^0} = - (R/\Delta H_u) \ln x_A$$

dove  $R$  è la costante dei gas,  $x_A$  rappresenta la frazione molare del componente cristallizzabile A e  $\Delta H_u$  è il calore di fusione per unità monomeriche del componente A. Questa relazione cessa di valere quando il componente B entra a far parte dei cristalli della fase A con formazione di soluzioni solide o di veri e propri composti definiti. Esempi di copolimeri costituiti da unità mono-

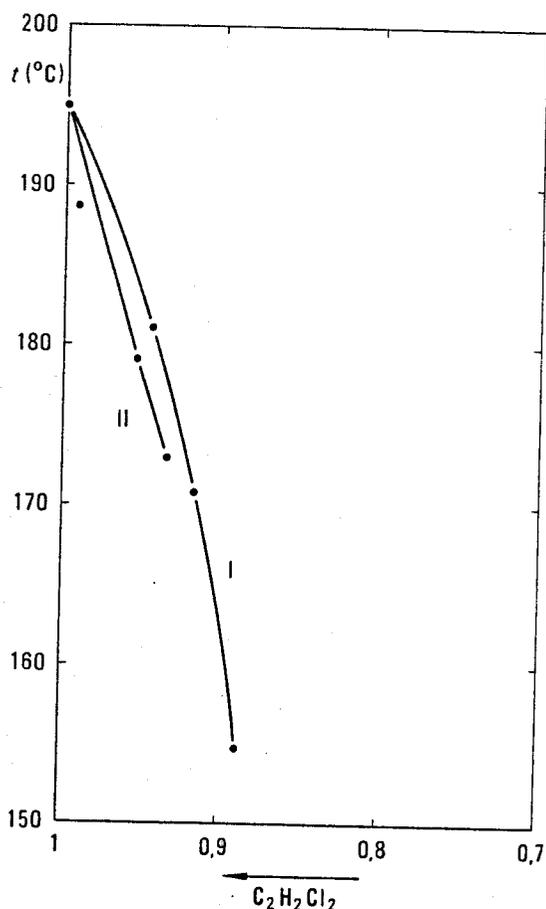


Fig. 3. Punti di fusione di copolimeri cloruro di vinilidene-acrilato di metile (I) e cloruro di vinilidene-acrilato di ottile (II), in funzione della composizione.

meriche non isomorfe sono i copolimeri contenenti circa il 90% di cloruro di vinilidene e 10% di monomeri quali il cloruro di vinile e l'acrilato di metile (Saran e Diofan). Tali copolimeri hanno proprietà molto simili a quelle del cloruro di polivinilidene ma presentano una temperatura di fusione alquanto più bassa, che consente ad es. di usare i normali metodi di lavorazione (stam-paggio ad iniezione ecc.) non applicabili al cloruro di polivinilidene puro, che si decompone alla temperatura di fusione. Il punto di fusione del cloruro di polivinilidene è di  $\sim 195^\circ$  mentre il punto di fusione del Diofan, ad es., si aggira sui  $160-170^\circ$ . In fig. 3 è riportato l'abbassamento del punto di fusione dei copolimeri cloruro di vinilidene-metilacrilato (I) e cloruro di vinilidene-acrilato di ottile (II) in funzione della composizione.

È interessante anche il caso delle copoliammidi e dei copoliesteri, per i quali si ha cristallinità nell'intero campo di composizione e l'andamento dei punti di fusione in funzione della composizione mostra la presenza di un minimo tipo eutettico.

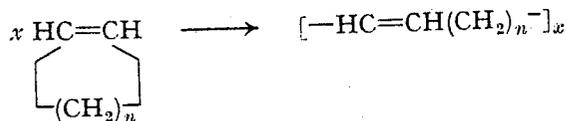
*Copolimeri con distribuzione statistica di monomeri i cui omopolimeri sono amorfi.* In tal caso i copolimeri sono pure amorfi e presentano una variazione continua e spesso regolare delle loro proprietà con la composizione. Ad esempio, la temperatura di transizione vetrosa, ossia la temperatura alla quale il materiale infragilisce, varia in modo lineare con la composizione tra quelle degli omopolimeri puri. Un comportamento completamente analogo presentano certe altre proprietà, quale la densità: ad es., come risulta dalla tabella 1, la temperatura di transizione vetrosa dei copolimeri butadiene-stirolo ottenuti in emulsione è sempre compresa fra quelle del polistirolo atattico ( $100^\circ$ ) e quelle del polibutadiene ottenuto nelle stesse condizioni.

% moli di stirolo nel copolimero ( $x$ )	Temperatura di transizione II ordine ( $^\circ\text{C}$ )
0	— 75
6,8	— 71,5
16,0	— 68,5
23,0	— 62,5
100	+ 100,0

Tab. 1. Temperatura di transizione del II ordine, determinata per via dilatometrica, dei copolimeri butadiene-stirolo, ottenuti a  $-20^\circ$  con perossosolfato di potassio come catalizzatore, in funzione della composizione.

*Copolimeri aventi una distribuzione delle unità monomeriche non statistica.*  
 a) nei copolimeri alternanti all'unità monomerica di un tipo si alterna lungo la catena polimerica un'unità monomerica di un altro tipo. I copolimeri alternanti si comportano come un omopolimero la cui unità base sia costituita dall'insieme delle due unità monomeriche diverse. I metodi utilizzabili per la loro preparazione sono relativamente pochi, per cui questo tipo di copolimeri presenta oggi un interesse pratico limitato. Quali esempi di questo tipo di copolimeri si possono menzionare i copolimeri etilene-butadiene, i copolimeri anidride maleica-stilbene ed il poliisoprene idrogenato, che può essere considerato un copolimero etilene-propilene perfettamente alternante. I copolimeri alternanti stereoregolari etilene-butadiene, sintetizzati di recente, sono altamente cristallini. Le due unità monomeriche si alternano regolarmente lungo la catena polimerica ed ogni unità butadienica risulta legata a due unità etileniche mediante i suoi atomi di carbonio 1 e 4, mentre il doppio legame assume configurazione *trans*. Il copolimero risultante può perciò essere considerato come un omopolimero derivante dal regolare concatenamento di singole unità monomeriche del tipo:  $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ .

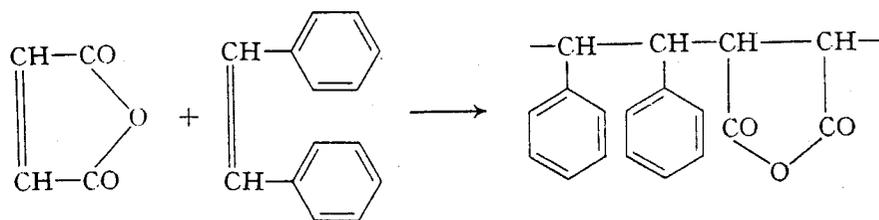
Unità monomeriche di questo tipo si potrebbero ottenere, ad es., per apertura dell'anello del cicloesene. È interessante qui ricordare che omopolimeri di questo tipo (*trans*-polialchenameri) sono stati ottenuti con polimerizzazione per apertura dell'anello di molte olefine cicliche:



dove  $n$ , cioè il numero di gruppi metilenici compresi fra ciascun doppio legame avente configurazione *trans*, assume i valori di 2, 3, 5, 6 e 12.

Il copolimero alternante etilene-butadiene costituisce solo una frazione dei vari prodotti che si ottengono nella copolimerizzazione dell'etilene e del butadiene e può da questi ultimi essere separato mediante estrazione con opportuni solventi. Le proprietà chimico fisiche del copolimero alternante butadiene-etilene sono evidentemente differenti da quelle del polietilene e del polibutadiene 1,4-*trans*.

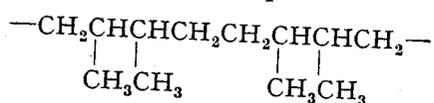
Nel caso del sistema stilbene-anidride maleica si ottiene sempre invece un copolimero alternante indipendentemente dalla composizione della miscela dei monomeri:



b) un altro tipo di copolimeri aventi una distribuzione non del tutto casuale delle unità monomeriche diverse si ha nel caso in cui uno solo dei monomeri è omopolimerizzabile mentre il secondo può polimerizzare solo quando l'unità monomerica terminale delle catene in accrescimento è costituita dall'altro monomero. Le proprietà di tali copolimeri, a parità di composizione, differiscono

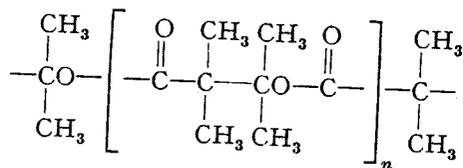
di poco da quelle dei copolimeri statistici, derivanti da monomeri i cui polimeri semplici sono amorfi, quando la concentrazione del comonomero che non è in grado di omopolimerizzare è bassa. Le unità monomeriche del monomero che non è in grado di omopolimerizzare sono sempre isolate. È evidente che si possono ottenere in questo caso copolimeri contenenti al massimo il 50% in moli del monomero che non è in grado di omopolimerizzare; in tal caso il copolimero è perfettamente alternante e le sue proprietà differiscono da quelle di un corrispondente copolimero statistico al 50%.

Sono noti molti esempi di questo tipo di copolimeri. Fra essi si possono ricordare i copolimeri stereoregolari ottenuti dai sistemi etilene-*cis*-butene-2, etilene-ciclopentene, etilene-cicloeptene, dimetilchetene-acetone, dimetilchetene-benzaldeide (o benzaldeidi sostituite), anidride maleica-stirololo. Il prodotto che si ottiene con questi sistemi è costituito da una miscela di prodotti diversi che si possono in generale separare per azione di opportuni solventi. Così ad es., nel caso della copolimerizzazione del *cis*-butene-2 con l'etilene, con un sistema catalitico che non permette l'omopolimerizzazione del *cis*-butene-2, si hanno copolimeri il cui contenuto molare in butene-2 va dal 50% allo 0%, cioè dal copolimero alternante si passa gradualmente al polietilene cristallino. Il copolimero alternante ottenuto per copolimerizzazione del *cis*-butene-2 e dell'etilene può essere considerato come l'omopolimero derivante dal concatenamento regolare testa-testa, coda-coda di unità di propilene:



Il copolimero alternante *cis*-butene-2-etilene può essere altamente cristallino quando presenta un'alta regolarità nella configurazione sterica degli atomi di carbonio terziari presenti nella catena polimerica.

La formula del copolimero alternante dimetilchetene-acetone sopra citato è la seguente:



cioè il copolimero alternante è un poliesteri, che risulta altamente cristallino; c) copolimeri aventi proprietà particolari che maggiormente ricordano sotto certi punti di vista quelle dei corrispondenti omopolimeri sono rappresentati dai copolimeri detti a blocchi o a segmenti e dai copolimeri detti ad innesto. Vengono definiti copolimeri a blocchi, o a segmenti, i copolimeri costituiti da lunghe catene formate per combinazione successiva di segmenti di catena ciascuno dei quali è costituito da unità monomeriche di uno stesso tipo. Per composizioni adatte, tali copolimeri possono presentare le bande di diffrazione ai raggi X caratteristiche di entrambi gli omopolimeri e due temperature di fusione corrispondenti alla scomparsa di ciascuna di queste fasi cristalline che ha luogo per lo più ad una temperatura leggermente inferiore a quella degli omopolimeri. Questi copolimeri si possono ottenere anche con processi di polimerizzazione ionica o ionica coordinata, quando entrambi i comonomeri sono omo-

polimerizzati dallo stesso catalizzatore e quando la vita media della catena in accrescimento è sufficientemente lunga da consentire le polimerizzazioni successive cambiando la natura del monomero presente. Possono agire in questo modo certi catalizzatori metalloalchilici. I copolimeri così ottenibili appartengono alla categoria di quei sistemi polimerici che sono stati chiamati da Szwarc poli-

n° cicli	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> min.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> min.	moli % di C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> nel copolimero	p.f.(°C)
	polipropilene isotattico			
6	15	15	0	165
10	20	3	5-10	160
8	30	1	10	161
10	18	5	10	165
4	30	5	15	163
4	30	15	20	161
4	30	15	50	165
	polietilene			
			75	126-162
			100	129

Tab. 2. Punti di fusione di copolimeri a blocchi etilene-propilene in funzione della composizione. Per ciclo si intende il periodo di tempo durante il quale nella miscela reagente è presente soltanto uno dei monomeri.

meri viventi; un esempio tipico è costituito da certi copolimeri a blocchi etilene-propilene. In tabella 2 sono riportati i punti di fusione, mentre in fig. 4 sono riportate le densità sperimentali di alcuni copolimeri a blocchi etilene-propilene in funzione della composizione. La struttura cristallina dei tratti di catena costituiti da propilene, in questi copolimeri, è quella che deriva da un ordinamento isotattico.

Un altro tipo particolare di copolimeri è quello dei copolimeri da innesto, ottenibili per innesto di catene polimeriche, ottenute a loro volta per polimerizzazione di un monomero su catene polimeriche preformate di un altro monomero. La polimerizzazione d'innesto è possibile, ad es., quando su queste ultime catene vengono formati radicali liberi capaci di provocare la polimerizzazione dell'altro monomero presente. A tale scopo può agire sia un perossido od un altro composto capace di formare radicali liberi per trasferimento di catena sia, in modo più efficace, la presenza di gruppi perossidici o idroperossidici legati agli atomi di carbonio terziari dalla catena che agisce da supporto per innesto. Così,

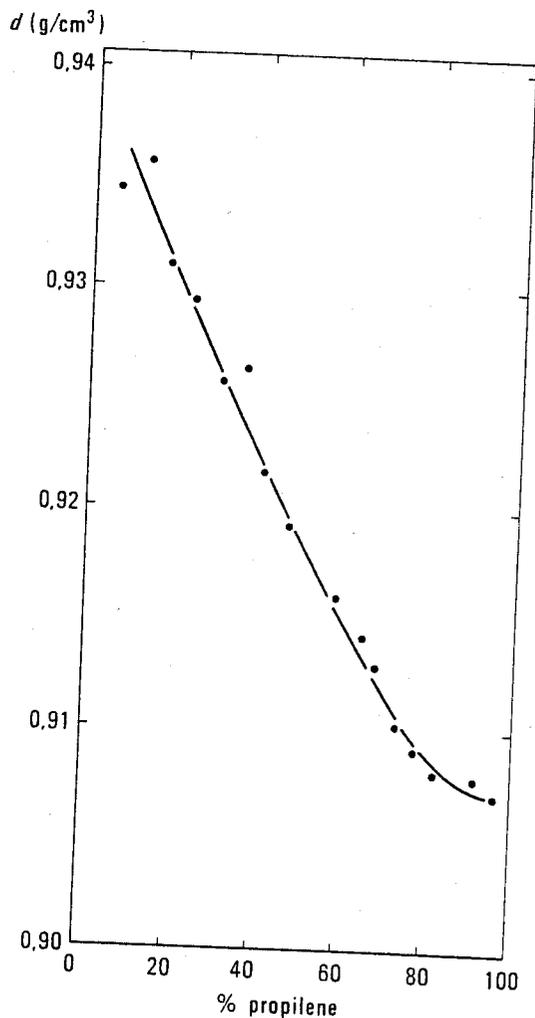


Fig. 4. Densità in funzione della composizione di copolimeri a blocchi etilene-propilene.

nel caso della catena costituita da copolimeri etilene-propilene, si possono ottenere derivati perossidici per ossidazione termica autocatalitica del copolimero con ossigeno, che si lega al copolimero stesso sostituendo preferenzialmente l'idrogeno degli atomi di carbonio terziario presenti. La resa di innesto, in questo caso, risulta piú elevata che nel caso dell'impiego di perossidi non legati alla catena, avendo la polimerizzazione inizio sui radicali liberi polimerici direttamente, senza che sia richiesto un trasferimento di catena tra radicali a basso peso molecolare, o dalla molecola dell'omopolimero in accrescimento alla molecola da innestare. Questo procedimento è stato proposto ad es. per plastificare chimicamente i polimeri che presentano di per sé un'elevata fragilità alla temperatura d'impiego. Un caso particolare di questo problema è stato risolto innestando lo stirolo ed il cloruro di vinile su catene polimeriche costituite da copolimeri etilene-propilene non cristallizzabili. L'innesto è anche possibile quando la catena preformata che serve da supporto per l'innesto contiene dei gruppi reattivi capaci di copolimerizzare con il monomero aggiunto, come ad es., i doppi legami contenuti nella gomma naturale.

#### ESEMPI DI COPOLIMERI DI INTERESSE PRATICO

Molti copolimeri presentano interesse pratico come elastomeri. Un esempio è il copolimero butadiene-stirolo, prodotto da oltre trent'anni in Germania (Buna S.) e durante e dopo l'ultima guerra negli Stati Uniti (G.R.S.). Il copolimero butadiene-stirolo viene ottenuto in modo continuo in una serie di autoclavi, in emulsione acquosa, con reazione di tipo radicalico. L'emulsione viene inviata in un apparecchio nel quale si procede all'allontanamento dell'eccesso di monomeri non copolimerizzati in corrente di vapore. Successivamente, dopo coagulazione con un acido, si procede alla separazione del copolimero dal liquido emulsionante. In alcuni impianti i fogli del copolimero vengono avvolti su rulli mentre in altri il copolimero coagulato viene compresso in blocchi ed automaticamente imballato con fogli di polietilene, che non richiedono il distacco dell'imballaggio nelle lavorazioni di impiego successivo della G.R.S. Questi copolimeri hanno consentito di migliorare le proprietà delle gomme polibutadieniche che presentavano una durezza ed una tenacità troppo basse a causa della bassa temperatura di infragilimento degli omopolimeri del butadiene ottenuti per via radicalica. La presenza di stirolo eleva gradualmente la temperatura di infragilimento del copolimero in funzione della quantità di stirolo presente. Il tenore in unità stiroliche dei copolimeri butadiene-stirolo di produzione industriale si aggira sul 30%.

In tabella 3 sono confrontate alcune proprietà dei copolimeri butadiene-stirolo vulcanizzati di produzione industriale (G.R.S.) con le corrispondenti proprietà della gomma naturale vulcanizzata in analoghe condizioni.

	G.R.S	Gomma naturale
carico di rottura	204 kg/cm <sup>2</sup>	285 kg/cm <sup>2</sup>
modulo al 300%	69 kg/cm <sup>2</sup>	107 kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura	600%	565%

Tab. 3. Confronto tra le proprietà caratteristiche dei prodotti ottenuti vulcanizzando con zolfo un copolimero butadiene-stirolo (G.R.S.) e la gomma naturale.

Un'altra gomma sintetica molto interessante, prodotta da oltre trent'anni e

la cui produzione è tuttora molto seguita, è il copolimero isobutene-isoprene. L'omopolimero dell'isobutene presenta un'ottima resistenza alla diffusione dei gas ed altre buone proprietà, ma non è vulcanizzabile con i mezzi convenzionali usati per la gomma naturale. L'isoprene aggiunto durante la polimerizzazione consente di ottenere copolimeri a bassa insaturazione (2-3% di unità isopreniche non sature) che rendono il copolimero facilmente vulcanizzabile con zolfo, ossia con metodi analoghi a quelli usati per la gomma naturale.

Un nuovo tipo di elastomeri recentemente applicati su scala industriale, dapprima in Italia e poi anche in altri paesi (Stati Uniti, Germania, Inghilterra), viene ottenuto per copolimerizzazione dell'etilene con un' $\alpha$ -olefina. A questo gruppo appartengono i copolimeri amorfi etilene-propilene. Tali copolimeri contengono la quantità minima di propilene necessaria per assicurare la completa scomparsa della cristallinità dovuta ai tratti di catena polietilenica, ma contengono sempre un più alto tenore di etilene che di propilene, onde consentire una sufficiente flessibilità della macromolecola in conseguenza della facile rotazione dei tratti di catena attorno ai legami  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ . Tali copolimeri presentano ottime proprietà elastomeriche dimensionali ed una resilienza paragonabile a quella della gomma G.R.S. Il loro impiego come elastomeri è oltremodo favorito dal più basso costo dell'etilene e del propilene rispetto ai monomeri diolefinici e dal fatto che i due suddetti monomeri si possono ottenere facilmente ed in quantità pressoché illimitata per piroschissione del petrolio o dei gas naturali. I copolimeri etilene-propilene sono facilmente vulcanizzabili con l'impiego di perossidi ma, poiché questo metodo di vulcanizzazione è inusuale per i fabbricanti di prodotti vulcanizzati, vengono prodotti oggi dei terpolimeri contenenti piccole quantità di unità monomeriche non sature provenienti dalla copolimerizzazione di un terzo monomero diolefinico. Molti monomeri, copolimerizzabili con l'etilene ed il propilene, si prestano a questo scopo, quali le diolefine lineari non coniugate (ad es. l'1,4-esadiene), certe diolefine cicliche quali il dicitropentadiene ed altre.

In tabella 4 sono riportate alcune proprietà caratteristiche dei copolimeri etilene-propilene contenenti piccole quantità di unità monomeriche non sature derivanti dalla copolimerizzazione con un terzo monomero diolefinico. Queste proprietà si riferiscono a prodotti vulcanizzati.

carico di rottura	220 kg/cm <sup>2</sup>
modulo al 300%	160 kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura	380%

Tab. 4. *Proprietà caratteristiche di un prodotto ottenuto per vulcanizzazione con zolfo di un copolimero contenente il 56% in peso di etilene, il 40% in peso di propilene ed il 4% di un comonomero insaturo.*

Un interesse particolare presentano, a causa dell'insolubilità negli idrocarburi, i copolimeri butadiene-nitrile acrilico, la cui produzione era stata iniziata in Germania già prima dell'ultima guerra mondiale. La produzione di questi copolimeri è stata intrapresa successivamente anche negli Stati Uniti dove precedentemente si usava come gomma insolubile in idrocarburi il neoprene (omopolimero del 2-cloro-1,3-butadiene o cloroprene).

Tra i copolimeri non idrocarburi con impieghi da resina sintetica meritano di essere citati i copolimeri della formaldeide con piccole quantità di altri monomeri, quali il diossolano e l'etilenossido, che presentano il vantaggio sull'omo-

polimero della formaldeide di possedere una maggiore resistenza all'invecchiamento ed ai trattamenti termici degradanti pur conservando buone proprietà meccaniche ed una tenacità simile a quella della poliformaldeide.

\*Notevole importanza dal punto di vista industriale per i loro svariati impieghi presentano pure il Saran ed il Diofan che, come in precedenza descritto, sono copolimeri del cloruro di vinilidene con circa il 10% di cloruro di vinile e di acrilato di metile. Le proprietà di questi copolimeri sono molto simili a quelle del cloruro di polivinilidene, ma presentano il vantaggio di renderli lavorabili a temperature più basse di quelle dell'omopolimero, che ha il difetto di decomporre alla temperatura di fusione.

Gli esempi sopra ricordati si riferiscono tutti a copolimeri ottenuti per poliadizione; è però da ricordare che molti importanti copolimeri usati industrialmente vengono ottenuti per policondensazione. Grande importanza pratica assumono ad es. i poliesteri insaturi, che vengono normalmente usati per la produzione diretta di manufatti a partire da un prepolimerizzato ancora fluido, ottenuto policondensando dialcooli e diacidi od anidridi o anche miscele di anidridi diverse (ad es. anidride maleica e ftalica) e miscele di polialcooli diversi (ad es. glicol etilenico e glicerina). La presenza di anidride maleica nel copolimero a base di anidride ftalica consente di ottenere dei prepolimerizzati da policondensazione suscettibili di copolimerizzare generalmente tra loro o con monomeri vinilici, normalmente stirolo, dando luogo a copolimeri reticolati insolubili ed infusibili, a differenza dei policondensati di partenza. Questi copolimeri consentono in altre parole di ottenere agevolmente manufatti partendo da precondensati facilmente formabili che vengono trasformati, mediante la copolimerizzazione attraverso i doppi legami, in materiali aventi elevate caratteristiche termiche e meccaniche.

[97]

## COPOLIMERIZZAZIONE

La polimerizzazione di due o più monomeri, effettuata in modo da portare alla formazione di macromolecole contenenti ognuna almeno una unità di ciascuno dei monomeri impiegati, è detta più propriamente copolimerizzazione.

Scopo pratico della copolimerizzazione è la preparazione di prodotti, detti copolimeri (*vedi*), che mediano o comunque migliorano le proprietà di semplici omopolimeri ed estendono così notevolmente la gamma dei prodotti delle sintesi macromolecolari, noti nella pratica soprattutto come materie plastiche, fibre sintetiche, film, gomme, prodotti ausiliari diversi, reagenti macromolecolari.

La copolimerizzazione può essere in pratica realizzata effettuando un'unica polireazione con una miscela preconstituita di monomeri in uno stesso sistema di reazione, e questo è il caso più frequente (copolimerizzazione statistica), oppure mediante un'operazione a stadi che sfrutta una medesima reazione, o reazioni diverse, ed introduce i monomeri in modo preordinato (ad es. nei sistemi detti a polimero vivente, oppure in generale nella preparazione di copolimeri « a segmenti » o « da innesto »).

In seguito questa voce si riferirà in prevalenza al caso dell'operazione unica su una miscela di monomeri, essendo questo il tipo di copolimerizzazione più diffuso e che comporta i maggiori problemi pratici. Inoltre, anche se un copo-