

585

**Influenza di taluni ioni metallici
nella copolimerizzazione radicalica ad innesto
di diversi monomeri su catene di poli- α -olefine**

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 50 - AGOSTO 1968 - pag. 851

Influenza di taluni ioni metallici nella copolimerizzazione radicalica ad innesto di diversi monomeri su catene di poli- α -olefine

G. Natta, E. Beati, M. Pegoraro, C. Farina

Fibre di polipropilene perossidato sono state innestate in fase eterogenea con acido acrilico, acrilato di metile e acrilato di etile in presenza di ioni Fe^{++} , VO^{++} , Ce^{+++} , Co^{++} , Mn^{++} . Si è osservato che si possono così ottenere elevate rese di innesto pur riducendo il rapporto ponderale monomero/polipropilene a valori inferiori a uno, mentre in assenza di tali ioni è necessario operare con rapporti molto elevati, con conseguente spreco di monomero.

La reattività degli ioni citati ai fini dell'innesto è maggiore in ambiente acido ed è ordinata nel senso $\text{Fe}^{++} > \text{VO}^{++}$ e $\text{Ce}^{+++} > \text{Co}^{++}$ e Mn^{++} .

Viene data un'interpretazione cinetica e termodinamica dei risultati ottenuti.

E' noto che mediante opportuni procedimenti di polimerizzazione è possibile ottenere polimeri idrocarburici lineari aventi elevata regolarità chimica e sterica che impartisce a tali prodotti la proprietà di cristallizzare.

D'altra parte le catene idrocarburiche sature posseggono scarsa reattività: ciò ne limita le applicazioni pratiche.

Presenta perciò interesse la possibilità di modificare le proprietà di tali macromolecole, in modo da renderle compatibili con altri prodotti contenenti, per es. ossigeno o azoto, mediante alterazione della struttura chimica, per introduzione di gruppi laterali più reattivi.

Uno dei processi con i quali è possibile raggiungere tale scopo è quello di innestare sulla catena dei polimeri idrocarburici, catene laterali ottenute per polimerizzazione di monomeri adatti.

In nostri precedenti lavori (^{1,2,3,4}) abbiamo descritto diversi metodi per ottenere polimeri ad innesto a partire da polimeri o copolimeri delle poli- α -olefine in presenza di monomeri vinilici diversi. Come è noto la reazione di innesto può essere iniziata introducendo nel sistema radicali liberi che possono essere prodotti oltre che da particolari radiazioni d'alta energia anche per via chimica. Nei nostri lavori abbiamo utilizzato questo ultimo metodo impiegando i radicali, iniziatori della polime-

rizzazione di innesto, che si formano o per scissione di gruppi idroperossidici legati alla catena da innestare o per estrazione da quest'ultima di un idrogeno per mezzo di opportuni iniziatori (ad esempio usando un perossido, come il perossido di benzoile). La reazione di perossidazione di polimeri e copolimeri delle poli- α -olefine da noi in precedenza studiata, risulta efficace se viene condotta in modo tale da ottenere sulla catena idrocarburica ossigeno attivo, prevalentemente presente sotto forma di gruppi idroperossidici e limitando invece la percentuale di gruppi perossidici. Infatti solo i primi forniscono radicali atti a promuovere la polimerizzazione ad innesto, almeno a relativamente basse temperature, mentre i gruppi perossidici, operando a tali condizioni, rimangono praticamente inalterati. Come è noto nelle reazioni di innesto si ottiene sempre, come sottoprodotto, dell'omopolimero. Ciò è dovuto al fatto che nel mezzo di reazione si svolgono sostanzialmente due reazioni competitive di consumo del monomero: una porta alla formazione del polimero innestato e l'altra alla formazione dell'omopolimero. Nella reazione di polimerizzazione ad innesto in fase eterogenea a partire da poli- α -olefine, perossidate, insolubili nell'ambiente di reazione in cui si trova il monomero, la scissione dei gruppi idroperossidici ROOH presenti legati alla catena idrocarburica insolubile, in via nel mezzo di reazione radicali OH \cdot che per la loro elevata mobilità rispetto al radicale RO \cdot legato alla catena della poli- α -olefina, reagiscono più rapidamente col monomero facilitando così la formazione di omopolimero. Il radicale RO \cdot risulta in confronto più difficilmente accessibile al monomero e quindi per elevare la velocità della reazione di innesto è necessario operare con alte concentrazioni di monomero. Nelle nostre esperienze abbiamo quasi sempre osservato un consumo del monomero nella reazione di formazione dell'omopolimero piuttosto elevato in confronto al suo consumo nella reazione di innesto. In generale è necessario impiegare rapporti molto alti tra monomero e matrice polimerica per ottenere innesti di una certa entità; la percentuale del monomero convertito in polimero innestato risulta spesso assai bassa.

Scopo della presente nota è stato quello di studiare le reazioni di polimerizzazione ad innesto su polipropilene perossidato rendendo da un punto di vista pratico relativamente bassa la quantità del monomero da impiegare, mediante l'inattivazione almeno parziale dei radicali OH \cdot , facendoli reagire con ioni metallici secondo ben note reazioni redox.

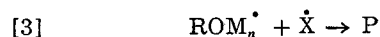
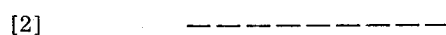
Operando in presenza di iniziatori di polimerizzazione a basso peso molecolare (ad es. benzoilperossido Bz $_2$ O $_2$) anziché di poli- α -olefine perossidate, l'impiego di questi ioni riducenti non è opportuno. Nel caso da noi studiato i radicali ossidrilici vengono a contatto con gli ioni metallici riducenti in soluzione acquosa, e quindi possono reagire in fase omogenea con elevata velocità secondo lo schema di reazione che verrà in seguito descritto. E' stato da noi dimostrato sperimentalmente che nel caso di innesto per trasferimento le rese di innesto sono inferiori, a parità di altre condizioni, quando si impiegano gli ioni riducenti. Ciò è spiegabile poiché i radicali primari provenienti dalla decomposizione dell'iniziatore possono reagire almeno in parte con

tali ioni metallici prima di dare inizio alle polimerizzazioni.

Altri AA. (^{5,6}) avevano in precedenza utilizzato FeSO $_4 \cdot 7$ H $_2$ O in reazioni di innesto di metacrilato di metile su un polimero perossidato (poli *para isopropil*stirene) ma non avevano messo in evidenza la possibilità di ottenere elevate conversioni del monomero a polimero innestato nel caso che si utilizzino bassi rapporti monomero/matrice.

Schema di reazione.

E' noto che le poli- α -olefine contenenti atomi di carbonio terziario possono essere abbastanza facilmente ossidate. Nei primi stadi dell'ossidazione del polipropilene si formano prevalentemente gruppi idroperossidici (^{7,8}) che possono successivamente essere utilizzati come iniziatori (¹) di polimerizzazioni ad innesto. In tal caso la polimerizzazione ad innesto può essere schematizzata dalle seguenti reazioni:



ove R è uguale per es. a $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-$, M è un

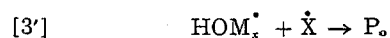
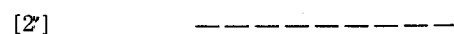
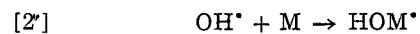
generico monomero, $\dot{\text{X}}$ un radicale libero presente nel sistema (che può essere OH \cdot , RO \cdot , M $_n^\cdot$, ROM $_n^\cdot$, P è il polimero innestato.

La reazione [1] è quella di inizio, le [2] sono quelle di propagazione, la [3] è quella di terminazione della catena cinetica. Devono inoltre essere considerate le reazioni di trasferimento del tipo



ove Y è una sostanza presente nel sistema capace di attivarsi, per es. il monomero, il polimero di base (polipropilene), l'eventuale solvente o certi altri additivi.

Accanto alle reazioni di polimerizzazione ad innesto si presentano sempre le reazioni che portano alla omopolimerizzazione. Esse sono schematizzate da



ove P $_o$ è l'omopolimero. Nel caso però che $\dot{\text{X}} = \text{ROM}_n^\cdot$ o RO \cdot risulta P $_o = \text{P}$. La [1'] è la stessa reazione descritta con [1]. Anche nella omopolime-

rizzazione sono possibili reazioni di trasferimento del tipo



Per mezzo delle reazioni [4] e [4'] la catena cinetica può trasferirsi a formare successivamente omopolimero e polimero innestato. Ciò rende oltremodo complicato lo studio completo delle reazioni di innesto in quanto l'omopolimero può formarsi non solo per la presenza dei radicali OH^{\cdot} generati dalla decomposizione dei gruppi idroperossidici polimerici che agiscono da iniziatori, ma anche dalla reazione di trasferimento [4] al monomero. Il polimero innestato P può provenire a sua volta non solo dai radicali RO^{\cdot} generati dalla decomposizione dell'iniziatore polimerico, ma anche dalle reazioni di trasferimento [4] e dalle reazioni di trasferimento [4'] nel caso $\text{Y} = \text{polipropilene}$.

Limitazione del numero dei radicali OH^{\cdot} disponibili per la omopolimerizzazione.

Dallo schema cinetico precedente risulta che per limitare la formazione dell'omopolimero è necessario ridurre la probabilità che avvengano le reazioni [2'], e non la [1'] che è necessaria per il verificarsi dell'innesto. E' inoltre opportuno che la reazione [4] (con $\text{Y} = \text{M}$) non sia troppo favorita. Come si è detto, scopo principale del lavoro è stato quello di limitare l'importanza delle reazioni [2'] diminuendo la concentrazione dei radicali OH^{\cdot} presenti nel sistema per mezzo di opportune reazioni redox, che avvengono contemporaneamente alle [2'], schematizzate da:

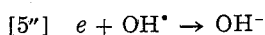
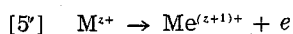


Sono stati usati come Me^{z+} gli ioni Fe^{2+} , Ce^{3+} , Co^{2+} , VO^{2+} , Mn^{2+} nelle forme di soluzioni acquose rispettivamente dei loro sali:

$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

I radicali OH^{\cdot} provenienti dalla [1'] risultano reagenti delle due reazioni concorrenti [2'] e [5]. E' evidente che tanto più è favorita la reazione [5] tanto minore sarà la formazione di omopolimero. Può essere interessante quindi confrontare la reattività dei diversi ioni riducenti Me^{z+} usati, per scegliere quello più efficiente nel ridurre la omopolimerizzazione. Il miglior criterio di valutazione si basa sui dati cinetici. Può essere tuttavia interessante considerare gli aspetti termodinamici della reazione [5] e in particolare la sua variazione di energia libera ΔG° nel caso dei diversi ioni metallici impiegati.

La reazione [5] può essere ottenuta dalla somma delle due seguenti reazioni:

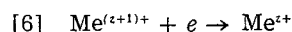


$$\text{Risulta } \Delta G^\circ [5] = \Delta G^\circ [5'] + \Delta G^\circ [5'']$$

La reazione [5''] è comune in tutti i casi e quindi la differenza nei valori di $\Delta G^\circ [5]$ per i vari ioni

risulta dovuta esclusivamente alla differenza nei valori di $\Delta G^\circ [5']$.

La reazione di riduzione:



che è quella normalmente accettata per convenzione come fondamentale per lo studio dei potenziali di ossidoriduzione. La tabella 1 riporta i valori dei potenziali standard E° a 25°C delle reazioni [6] nel caso degli ioni da noi usati [9]. Il potenziale standard $E^\circ [5']$ della reazione [5'] ha lo stesso valore assoluto dei potenziali riportati nella tabella, ma ha il segno opposto. Il valore numerico del $\Delta G^\circ [5']$ della reazione [5'] si ricava dai valori di E° per mezzo della nota equazione $\Delta G^\circ [5'] = +23,060 E^\circ \text{ kcal/mole}$. Dalla tabella si osserverebbe un ordine di reattività (termodinamica) $\text{Fe}^{2+} > \text{VO}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Co}^{2+}$.

Un esame termodinamico completo dovrebbe tenere conto però delle eventuali reazioni successive degli ioni ossidati prodotti dalla reazione redox.

Tab. 1 - Scala termodinamica della reattività degli ioni usati.

Riduzione	E° , volt	$\Delta G^\circ [5']$, kcal/mole
$\text{Co}^{3+} + e \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+ 1,84	42,5
$\text{Ce}^{4+} + e \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+ 1,61	37,2
$\text{Mn}^{3+} + e \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+ 1,51	34,7
$+ 2 \text{H}^+ + \text{V}(\text{OH})_4^+ + e \rightarrow \text{VO}^{2+}$	+ 1,00	23,6
$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77	17,7

PARTE SPERIMENTALE

Materiali.

- Polipropilene in fiocco avente titolo di 5,6 denari/bava e viscosità intrinseca in tetralina a 135°C $[\eta] = 1,25 \times 100 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- Acido acrilico « Carlo Erba » ridistillato di fresco.
- Acrilato di metile « Carlo Erba » ridistillato di fresco.
- Fenopon Co 436 « Antara Chemicals » (sale ammonico di un alchilfenossipolietilenossietanolo solfonato) titolo 58%.
- Duponol C [miscela di alchilsolfati sodici prevalentemente costituita da $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10} \text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$].
- Aerosol O.T.B. (sodio diottilsolfossuccinatosodico, titolo 85% e benzoato sodico 15%).
- $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: preparato da $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ per riduzione con H_2O_2 in ambiente acido.
- $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, prodotti « B.D.H. ».
- $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, e $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ prodotti « Carlo Erba ».

Le soluzioni acquose 0,1 M degli ioni catalitici sono state preparate immediatamente prima dell'uso. Nel caso di impiego degli ioni in ambiente acido, le loro soluzioni sono state preparate sciogliendo le quantità necessarie a ottenere concentrazioni 0,1 M ma usando anzichè acqua, una soluzione normale di H_2SO_4 .

Quando si è operato in ambiente esanico si sono preparati sali di Co e Mn solubili in esano e precisamente il 2-etilesanoato di cobalto (¹⁰) e l'acetilacetato di cobalto cobaltoso (¹¹) e il 2-etilesanoato di manganese (¹⁰). Si è inoltre utilizzato naftenato di cobalto reagente della « Fluka ».

Polimerizzazioni.

Le prove di polimerizzazione ad innesto sono state condotte in fiale di vetro chiuse, in atmosfera di azoto fatte ruotare in un bagno ad olio, termostato alla temperatura voluta (65, 70, 75 °C) per il tempo desiderato. Per prove in fiala si è partiti da quantità pesate (in genere 2 g) di fiocco tal quale o di fiocco precedentemente perossidato, per avere a disposizione una molto elevata superficie specifica e anche perchè questa forma fisica del materiale è interessante per successivi studi sulla sua tingibilità. Il materiale veniva introdotto

nella fiala in cui si trovava l'acqua (100 g) contenente il tensioattivo, il monomero ed eventualmente lo ione catalitico e l'acido solforico.

Per le prove cinetiche le diverse fiale sono state tolte successivamente nel tempo dal bagno e immediatamente aperte: il prodotto di reazione veniva versato in acqua fredda e successivamente frazionato.

Dopo la reazione il prodotto veniva lavato più volte con acqua per eliminare il tensioattivo e le altre sostanze solubili e successivamente ancora a fondo con acetone o metanolo per eliminare l'acqua presente. Si procedeva successivamente all'estrazione dell'omopolimero in Ku-

Tab. 2 - Prove di innesto in presenza di iniziatori su fiocco di polipropilene; tempo di reazione 24 ore.

°C	Polipropilene	Monomero	Iniziatore	Acqua	Tensioattivo	Innesto %	Conversione del monomero a innesto %
		Acido acrilico					
80	1	3,52	0,067 (*)	66,6	—	8	2,3
80	1	3,52	0,067 (*)	66,6	0,067 (+)	7,3	2,1
80	1	1,06	0,033 (*)	20	0,066 (+)	5,8	5,5
80	1	1,06	0,01 (**)	20	—	1	0,9
80	1	1,06	0,01 (**)	20	0,066 (+)	1	0,9
		Acrilato di metile					
80	1	12,6	0,167 (*)	20	0,4 (++)	0	0
80	1	3,1	0,067 (*)	66,6	0,4 (+)	0	0
80	1	3,1	0,033 (**)	66,6	0,2 (+)	0	0
		Acrilato di etile					
65	1	1,5	0,016 (*)	66,6	0,10 (+)	2	1,3

(+) Fenopon Co 436; (++) Duponol C; (*) Bz₂O₂; (**) Persolfato ammonico.

N.B.: % innesto = $\frac{P - P_0}{P_0} \%$ ove P = peso del polimero innestato, P₀ = peso polipropilene iniziale; conversione % = $\frac{P - P_0}{M_0} \%$

ove M₀ = peso del monomero iniziale.

Tutte le quantità indicate in questa tabella e nelle successive sono espresse come parti in peso relativamente ad una parte in peso di polipropilene.

Tab. 3 - Prove di innesto su fiocco di polipropilene perossidato; tempo di reazione 24 ore.

°C	Polipropilene perossidato		Monomero	Acqua	Acetone	Tensioattivo	Innesto %	% Conversione del monomero ad innestato
	peso	O ₂ %						
			Acido acrilico					
65	1	0,5	3,3	69	0	0	18,4	5,6
65	1	0,5	6,6	69	0	0	59,3	9
65	1	0,4	6,1	80	0	0,037 (*)	37,5	6,2
65	1	0,5	6,1	69	0	0,037 (*)	63,8	10,4
65	1	0,3	5,3	73	0	0	28,6	5,4
65	1	0,3	7	73	0	0	44,5	6,4
80	1	0,5	1,06	67	0	0	6,9	6,5
80	1	0,5	2,1	67	0	0,10 (*)	8,3	4
			Acrilato di metile					
80	1	0,5	0,95	0	20	0	4,3	4,5
65	1	0,5	0,95	0	20	0	4,3	4,5
			Acrilato di etile					
65	1	0,48	3,05	67	0	0	5,3	1,7
65	1	0,22	3,05	67	0	0,2	3	1

(*) Fenopon Co 436.

magawa all'ebollizione per 48 ore con acetone (caso dell'acrilato di metile e di etile) o con metanolo (caso dell'acido acrilico).

I residui all'estrazione venivano essiccati a pressione ridotta, a 35-40°C sino a peso costante. Dall'aumento di peso è stato possibile risalire alla resa di innesto e alla conversione del monomero definita come nella tabella 2.

Tutti i risultati di questo lavoro si sono dimostrati ben riproducibili: sono state da noi scartate talune prove (eseguite in presenza di alti rapporti monomero-matrice) perchè in alcuni casi abbiamo riscontrato la formazione di geli. Ciò è indice di reticolazione del prodotto: in tal caso il criterio di valutazione dell'innesto per estrazione non sarebbe valido.

Le prove qui tabulate sono state ripetute in recipienti di maggiori dimensioni impiegando quantitativi maggiori di fiocco di polipropilene e degli altri reagenti mantenendo tra le varie sostanze i rapporti usati per le prove in fiala: in tutti i casi si è avuta conferma dei risultati precedenti.

Perossidazione del polipropilene.

Il fiocco di polipropilene (10 g) è stato disperso in una grande massa di acqua (1400 cm³) in modo che le have risultassero ben disperse. Per meglio favorire il contatto acqua-polimero si sono usati 0,8 g di un tensioattivo (*Duponol C*). Si è aggiunto inoltre idroperossido di *t*.butile (*Trigonox A/75* avente titolo 75%, 2,6 g) e si è operato in autoclave a 65°C in presenza di aria sotto pressione (10 atm). Dopo 21 ore circa, il titolo di ossigeno idroperossidico variava tra 0,22 e 0,25%. Dopo la perossidazione il fiocco veniva lavato con abbondante acqua e con acetone per eliminare il tensioattivo e le altre sostanze solubili. Con la metodologia esposta è possibile ottenere una buona omogeneità nella distribuzione dell'ossigeno attivo sulla fibra.

Il titolo dell'ossigeno attivo è stato determinato per via iodometrica (*).

Discussione dei risultati.

E' noto che la reazione di innesto sul polipropilene può essere eseguita sia in presenza di iniziatori a basso peso molecolare, che ossidando in precedenza la poli- α -olefina: l'innesto procede in generale con rese apprezzabili solo se la concentrazione del monomero è molto elevata. (*). Ciò è confermato dai risultati delle tabelle 2 e 3 che illustrano prove ese-

guite rispettivamente *a*) con iniziatori (Bz₂O₂, persolfato ammonico) e con polipropilene tal quale; *b*) con polipropilene-perossidato contenente O₂, sottoforma di ossigeno idroperossidico, compreso tra 0,2 e 0,5%. I monomeri impiegati sono l'acido acrilico, l'acrilato di metile e l'acrilato di etile. E' evidente che a parità di tempo e di temperatura di reazione, la quantità di polimero innestato cresce al crescere del rapporto monomero-polimero da innestare. Tuttavia la conversione % del monomero definita come rapporto tra l'aumento di peso del polipropilene iniziale e il peso iniziale del monomero risulta sempre molto bassa. Ciò è indice di uno sfavorevole rapporto tra monomero reagito a polimero innestato e monomero non reagito e reagito ad omopolimero. Dai risultati ottenuti si può osservare anche che nel caso degli acrilati di metile e di etile la percentuale di polimero innestato ottenuto è trascurabile nel caso del trasferimento (tab. 2) e un po' più elevata nel caso che si usi polipropilene perossidato (tab. 3).

L'influenza della percentuale di ossigeno nel polipropilene (e quindi il numero di centri attivi per unità di massa) è importante: si nota, anche da altre prove non riportate, che le percentuali di innesto crescono entro certi limiti col crescere dell'ossigeno idroperossidico presente sulle catene idrocarburiche. Pur essendo notevoli le percentuali di innesto quando si impieghi polipropilene contenente una quantità di ossigeno idroperossidico superiore a 0,3% nel caso che si operi con rapporti monomero/supporto elevati, si nota però sempre una molto bassa conversione del monomero. Ciò è in accordo con quanto prima esposto e cioè con la mobilità dei radicali OH^{*} che danno prevalentemente inizio alla omopolimerizzazione.

Sempre usando polipropilene perossidato e introducendo nel sistema ioni ridotti (Fe⁺⁺, Ce⁺⁺⁺, VO⁺⁺, Co⁺⁺) che si ossidano per trasformare il radicale OH^{*} nell'ossidrile OH⁻ inattivo come iniziatore, si osservano molto interessanti aumenti della percentuale di innesto e della conversione, pur impiegando bassi rapporti ponderali (< 1) monomero/supporto, e anche operando con tenori di O₂ idroperossidico abbastanza bassi (per es. 0,16%). E' opportuno discutere separatamente il comportamento dei diversi ioni. Usando come monomero l'acrilato di metile il Fe⁺⁺

Tab. 4 - Influenza degli ioni Fe⁺⁺ sulle reazioni di innesto di acrilato di metile su fiocco di polipropilene perossidato. Temperatura 75°C; tempo 24 ore.

Polipropilene perossidato	O ₂ %	Monomero	Acqua	FeSO ₄	Tensioattivo O.T.B.	Additivo	Innesto %	Conversione ad innestato %	Osservazioni
1	0,24	0,475	50	0	0,075	Nessuno	2,05	4,3	incolore
1	0,24	0,95	50	0	0,15	"	3,85	4,1	incolore
1	0,24	0,475	50	0,1	0,075	"	21,2	44,6	brunastro
1	0,24	0,95	50	0,1	0,15	"	52,2	55	"
						Pirofosfato di sodio			
1	0,35	0,95	50	0,075	0,15	0,075	33,2	35	"
1	0,17	0,95	50	0,075	0,15	0,1	18,5	19,5	legger. color.
1	0,35	0,95	50	0,075	0,15	0,15	2,1	2,2	incolore
						Citrato di sodio			
1	0,35	0,475	50	0,0278	0,15	0,0258	19,8	41,7	colorazione
1	0,164	0,475	50	0,0238	0,15	0,0258	18,5	39	"

Tab. 5 - Influenza degli ioni Ce^{+++} sulle reazioni di innesto di acrilato di metile su fiocco di polipropilene perossidato. Temperatura 75 °C; tempo 24 ore.

Polipropilene perossidato		Monomero	Acqua	Tensioattivo O.T.B.	$Ce_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$, ml di sol. 0,1 molare	Innesto %	Conversione ad innestato %
	O ₂ %						
1	0,35	0,95	50	0,15	0	7,35	7,7
1	0,35	0,475	50	0,15	0	2,7	5,7
1	0,35	0,95	50	0,15	1	60,3	63,5
1	0,35	0,475	50	0,15	1	25,2	53
1	0,16	0,475	50	0,15	1	28,5	55,8
1	0,25	0,475	50	0,15	0,5	11,3	24
1	0,28	0,475	50	0,15	0,5	28,9	60,8

(usato sotto forma di soluzione acquosa di $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ preparata immediatamente prima dell'uso) provoca (vedi tab. 4) aumenti notevoli della percentuale di innesto e della conversione rispetto al caso in cui sia assente. In tutti i casi però è stata osservata una indesiderata colorazione brunastra della fibra (dovuta a idrossido di ferro precipitato) difficilmente eliminabile anche per successivo lavaggio in presenza di agenti complessanti. Prove di polimerizzazione eseguite in presenza di additivi (pirofosfato o citrato sodico) non hanno portato all'eliminazione dell'inconveniente, se non quando usati in quantità notevoli: ciò provoca però un abbassamento dell'innesto e costituisce una conferma del meccanismo da noi ipotizzato in quanto gli ioni Fe^{++} complessandosi risultano impediti a reagire coi radicali OH^{\cdot} .

Usando come monomero l'acrilato di metile si osserva (vedi tab. 5) che lo ione Ce^{+++} , impiegato sotto forma di soluzione acquosa di $Ce_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$, determina anch'esso aumenti notevoli della percentuale di innesto e della conversione anche se si usa polipropilene poco perossidato ($O_2 = 0,16\%$) e rapporti ponderali monomero/supporto < 1 . Si arriva ad ottenere persino che il 56% del monomero inizialmente presente si trasformi in polimero innestato. Le percentuali di polimero innestato e le conversioni sono dello stesso ordine di grandezza di quelle ottenute nel caso di impiego di Fe^{++} .

Anche l'impiego dello ione Co^{++} [usato sotto forma di soluzione acquosa di $Co(CH_2COO)_2 \cdot 4H_2O$] fornisce aumenti della percentuale di innesto e della conver-

sione (tabella 6); però essi risultano a parità di condizioni inferiori a quelli conseguiti con l'impiego degli ioni Fe^{++} e Ce^{+++} .

Lo ione VO^{++} (usato sotto forma di soluzione acquosa di $VOSO_4 \cdot H_2O$) è abbastanza attivo nel provocare aumenti delle percentuali di innesto e di conversione sempre nel caso che si usi acrilato di metile. Il suo impiego inoltre provoca anche una colorazione delle fibre di polipropilene e analogamente a quanto constatato per il Fe^{++} , l'uso di un complessante come il citrato sodico, impedisce la reazione di innesto.

Il comportamento dei medesimi ioni nel caso che si impieghi un monomero acido solubile in acqua come l'acido acrilico, è nettamente differente: infatti le rese di innesto risultano basse (tab. 7) e sono paragonabili a quelle ottenute in assenza di ioni riducenti (vedi tab. 3). Ciò potrebbe essere attribuito anzitutto alla possibilità che avvenga una reazione di salificazione a sale metallico del monomero e poi al fatto che i radicali OH^{\cdot} vengono a trovarsi in fase omogenea col monomero favorendo la formazione di omopolimero.

Abbiamo anche usato come mezzo sospendente delle fibre polipropilene, anziché, acqua, *n*.esano. Gli ioni catalitici (Co^{++} , Mn^{++}) sono stati usati sotto forma di soluzioni esaniche di 2-etilesanoato di cobalto, naftenato di cobalto, acetilacetato di cobalto e 2-etilesanoato di manganese. Come risulta dalla tab. 7, in presenza del solo *n*.esano, la resa di innesto

Tab. 6 - Influenza degli ioni Co^{++} e VO^{++} sulle reazioni di innesto di acrilato di metile su fiocco di polipropilene perossidato. Temperatura 75 °C; tempo 24 ore.

Polipropilene perossidato		Monomero	Acqua	ml di soluzione 0,1 M di:	Tensioattivo O.T.B.	Innesto %	Conversione ad innestato %	Osservazioni
	O ₂ %							
1	0,35	0,95	50	1 $Co(CH_2COO)_2 \cdot 4H_2O$	0,15	44,9	47,2	colorato aggiunta di 1 ml di sol. 0,1 M di citrato di sodio; prod. incolore
1	0,35	0,475	50	1 "	0,15	14,4	30,3	
1	0,21	0,475	50	1 "	0,15	14,5	30,5	
1	0,17	0,475	50	1 "	0,15	12	25,3	
1	0,17	0,475	50	0,5 "	0,15	13	27,4	
1	0,34	0,975	50	1 $VOSO_4 \cdot H_2O$	0,15	28,7	29,4	
1	0,34	0,975	50	1 "	0,15	0	0	

Tab. 7 - Polimerizzazione a innesto dell'acido acrilico su fiocco di polipropilene perossidato, in presenza di diversi ioni ossidoriduttori solubili nel solvente usato. Temperatura 75 °C; tempo 24 ore.

Polipropilene perossidato	O ₂ %	Monomero	Solvente	Catalizzatore, ml di sol. 0,1 molare di		Innesto %	Conversione ad innestato %
1	0,39	0,5	50 acqua	0,5	acetato di cobalto	5,7	11,4
1	0,39	0,5	50 »	0,5	Ce ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ O	4,3	8,6
1	0,39	0,5	50 n.esano	0,5	naftenato di cobalto	15,9	31,8
1	0,24	0,5	50 »	0,5	»	7,4	14,8
1	0,24	0,5	50 »	0	»	1,6	3,2
1	0,19	0,5	50 »	0,5	2-etilesanoato di cobalto	12,9	25,8
1	0,28	0,5	50 »	0,5	»	8,2	16,4
1	0,19	0,5	50 »	0,5	naftenato di cobalto	9,7	19,4
1	0,28	0,5	50 »	0,5	2-etilesanoato di manganese	19,2	38,4
1	0,28	0,5	50 »	0,5	acetilacetato di cobalto	12,9	25,8
1	0,24	0,5	50 »	0,5	2-etilesanoato di manganese	12,7	25,4

Tab. 8 - Influenza della concentrazione degli ioni idrogeno sulle rese di innesto di acrilato di metile su polipropilene perossidato in presenza di ioni metallici Fe⁺⁺, Ce⁺⁺⁺, Co⁺⁺, Mn⁺⁺. Tempo di reazione 24 ore.

°C	Catalizzatore	ml di soluzione 0,1 M di	Polipropilene		Monomero	Acqua	Tensioattivo O.T.B.	H ₂ SO ₄	Innesto %	Conversione %	Osservaz.
				O ₂ %							
75	FeSO ₄ ·7 H ₂ O	0,5	1	0,28	0,475	50	0,15	0,0475	19,2	40,4	fibra non colorata
75	MnSO ₄ ·H ₂ O	0,5	1	0,27	0,475	50	0,15	0,0475	6,2	13,1	»
75	Ce ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ O	0,5	1	0,28	0,475	50	0,15 (*)	0,0475	20,1	42,3	»
75	Co(CH ₃ COO) ₂ ·4 H ₂ O	0,5	1	0,28	0,475	50	0,15	0,0475	4,45	9,4	»
75	Ce ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ O	0,5	1	0,26	0,475	50	0,15	0	27	56,8	»
75	Co(CH ₃ COO) ₂ ·4 H ₂ O	0,5	1	0,26	0,475	50	0,15	0	9,8	20,6	»
65	Ce ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ O	0,5	1	0,21	0,475	50	0,15	0,0475	16	33,7	»
65	FeSO ₄ ·7 H ₂ O	0,5	1	0,21	0,475	50	0,15	0,0475	19,6	41,3	»
65	MnSO ₄ ·H ₂ O	0,5	1	0,27	0,475	50	0,15	0,0475	4	8,4	»

(*) Con Fenopon nessun risultato.

è trascurabile, mentre invece con l'impiego degli ioni suddetti sciolti in n.esano, le rese salgono notevolmente e sono paragonabili a quelle ottenute nel caso dell'acrilato di metile (tabella 6) a parità del tipo di ione impiegato (Co⁺⁺). In ogni caso come

per le prove precedenti si è sempre tenuto un rapporto ponderale tra monomero e supporto < 1.

Si è inoltre studiata l'azione degli ioni catalitici (Fe⁺⁺, Ce⁺⁺⁺, Co⁺⁺, VO⁺⁺, Mn⁺⁺) in ambiente acido per acido solforico osservando che si ottengono sem-

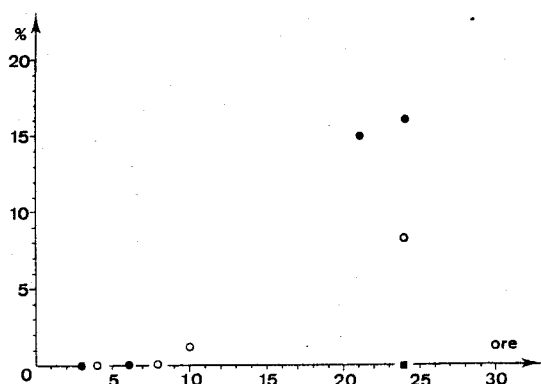


Fig. 1 - Percentuali di innesto di acrilato di metile su 1 g di polipropilene perossidato. T 70 °C; monomero 0,475 g; tensioattivo Fenopon Co 436 0,15 g; acqua 50 g.

○ % O₂ idroperossidico 0,22; Ce⁺⁺⁺ soluz. 0,1 M 0,5 cm³
 ● » » 0,33; Ce⁺⁺⁺ » » »
 ■ » » 0,22; Co⁺⁺ » » »
 (come acetato)

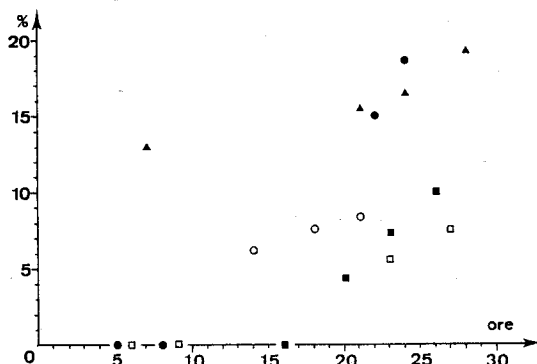


Fig. 2 - Percentuali di innesto di acrilato di metile su 1 g di polipropilene perossidato in funzione del tempo. T 75 °C; monomero 0,475 g; tensioattivo Fenopon Co 436 0,15 g; acqua 50 g.

● % ossigeno idroperossidico 0,26; Ce⁺⁺⁺ soluz. 0,1 M 0,5 cm³
 ■ » » 0,19; Ce⁺⁺⁺ » » »
 □ » » 0,26; Co⁺⁺ » » »
 (come acetato)
 ▲ » » 0,63; Co⁺⁺(*) » » »
 ○ » » 0,28; Co⁺⁺(*) » » »

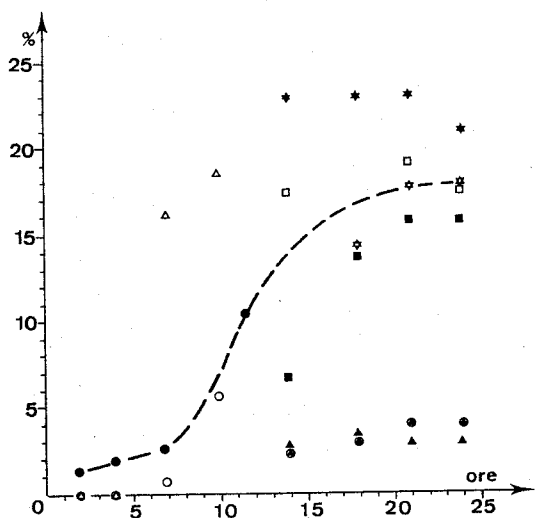


Fig. 3 - Percentuali di innesto di acrilato di metile su 1 g di polipropilene perossidato in ambiente acido.
 T 65 °C; monomero 0,475 g; tensioattivo OTB 0,15 g; acqua 50 g; H₂SO₄ 0,0475 g.

○	% O ₂ idroperossidico	0,23; Ce ⁺⁺⁺ soluz. 0,1 M	0,5 cm ³
●	»	0,23; Fe ⁺⁺ »	»
☆	»	0,22; Fe ⁺⁺ »	»
△	»	0,23; VO ⁺⁺ »	»
★	»	0,32; Fe ⁺⁺ »	»
■	»	0,22; Ce ⁺⁺⁺ »	»
⊙	»	0,27; Mn ⁺⁺ »	»
□	»	0,36; VO ⁺⁺ »	»
▲	»	0,23; Co ⁺⁺ »	»

(come CoSO₄)

pre buoni risultati sia per quanto riguarda le rese di innesto che le conversioni.

I principali vantaggi ottenuti operando in ambiente acido sono anzitutto quello di impedire la colorazione delle fibre nel caso che si usino gli ioni Fe⁺⁺, VO⁺⁺ e Mn⁺⁺ che usati da soli provocherebbero un peggioramento della qualità della fibra. Si osserva inoltre che si può operare anche a temperature più basse (65 °C) e ottenere a parità di tempo rese di innesto abbastanza elevate (tab. 8).

Decorso della reazione in funzione del tempo.

Sono state eseguite prove discontinue a tre diverse temperature: 65, 70, 75 °C. Nella maggior parte dei casi si sono osservati tempi di induzione assai notevoli, normalmente dell'ordine di qualche ora. Nelle prove eseguite con polipropilene perossidato in presenza di ioni Ce⁺⁺⁺ e Co⁺⁺ in soluzione acquosa (figg. 1 e 2) si osserva: I) in tutti i casi la velocità media di reazione è tanto più elevata quanto più elevata è la percentuale di ossigeno idroperossidico presente sulla catena idrocarburica; II) gli ioni metallici (a parità di normalità e di ossigeno idroperossidico) risultano ordinati in una scala di reattività in cui Ce⁺⁺⁺ precede Co⁺⁺: ciò sia a 75 °C che a 70 °C; a questa ultima temperatura Co⁺⁺ è praticamente inattivo. Lo studio è stato limitato ai due ioni citati in quanto il loro uso non modifica la colorazione della fibra. Tuttavia dati indiretti possono essere dedotti per quanto riguarda Fe⁺⁺ dalla tabella 4.

Fe⁺⁺ è più attivo di Ce⁺⁺⁺ come si può rilevare dalla percentuale di innesto raggiunta dopo 24 ore: l'in-

fluenza del tipo di tensioattivo usato non risulta in pratica rilevante per quanto riguarda la velocità di reazione.

I risultati ottenuti operando in soluzione acida (vedi figg. 3 e 4) con diversi ioni, e sempre con acrilato di metile, confermano l'ordine dell'efficienza degli ioni suddetti Fe⁺⁺ > Ce⁺⁺⁺ > Co⁺⁺. Inoltre risulta che l'efficienza dello ione VO⁺⁺ è compresa tra quella di Fe⁺⁺ e quella di Ce⁺⁺⁺, mentre Mn⁺⁺ ha attività paragonabile a quella di Co⁺⁺, pur essendo il suo potenziale di ossido riduzione compreso tra quello di VO⁺⁺ e quello di Ce⁺⁺⁺. Un migliore accordo con i dati termodinamici per Mn⁺⁺ si ha nel caso che esso venga impiegato in soluzione esanica con l'acido acrilico.

Allo scopo di valutare meglio i tempi di induzione abbiamo esaminato l'andamento della reazione anche nei tempi brevi. Con l'impiego di Fe⁺⁺ in soluzione acida a parità di condizioni si osservano minori tempi di induzione di quelli riscontrabili quando si usa VO⁺⁺, Ce⁺⁺⁺ e Mn⁺⁺.

In tutti i casi si può osservare un tipico andamento a S della curva rese di innesto-tempi (fig. 3): ciò indica che l'andamento globale della reazione è caratterizzato dall'esistenza di un periodo di accelerazione, di uno di massima velocità e di un ultimo periodo di decelerazione.

Conclusioni.

L'impiego di ioni Fe⁺⁺, VO⁺⁺, Ce⁺⁺⁺, Co⁺⁺ e Mn⁺⁺ posti in presenza di fibre di polipropilene perossidato, si è dimostrato molto interessante nella realizzazione della reazione di innesto con vari monomeri vinilici poichè permette di ridurre la frazione del monomero impiegato che si trasforma in omopolimero e di ridurre il rapporto tra monomero e matrice a valori minori di uno pur consentendo di ottenere rese di innesto assai elevate.

E' stato riscontrato che la reattività dei vari ioni

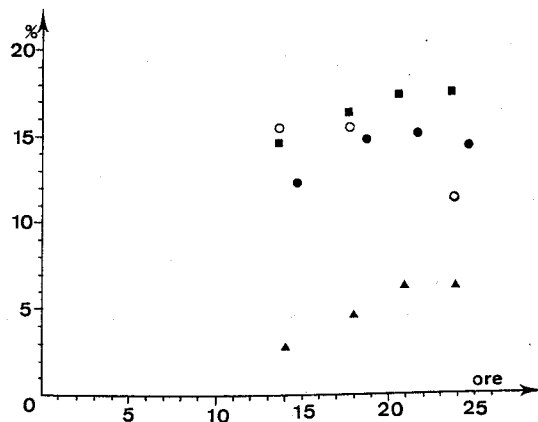


Fig. 4 - Percentuali di innesto di acrilato di metile su 1 g di polipropilene perossidato in ambiente acido.
 T 75 °C; monomero 0,475 g; tensioattivo OTB 0,15 g; acqua 50 g; H₂SO₄ 0,0475 g.

●	% O ₂ idroperossidico	0,23; Fe ⁺⁺ soluz. 0,1 M	0,5 cm ³
■	»	0,35; Fe ⁺⁺ »	»
○	»	0,35; Ce ⁺⁺⁺ »	»
▲	»	0,27; Mn ⁺⁺ »	»

è maggiore in ambiente acido ed è già sufficientemente elevata anche a temperature relativamente basse. Le esperienze hanno provato che Fe^{++} è il più efficace tra gli ioni catalitici esaminati e che i tempi di induzione della reazione di innesto sono, con l'impiego di tale ione, i minimi trovati. Seguono nell'ordine VO^{++} e Ce^{+++} che mostrano efficienze paragonabili, mentre Co^{++} e Mn^{++} risultano molto meno reattivi soprattutto quando si opera in soluzione acquosa. Ciò è in discreto accordo con quanto prevedibile in base ai valori dei potenziali delle corrispondenti reazioni di ossidoriduzione.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.

G. Natta, E. Beati, M. Pegoraro, C. Farina

Bibliografia

- (1) G. NATTA, E. BEATI, F. SEVERINI, *J. Polymer Sci.* 34, 685 (1959).
- (2) G. NATTA, E. BEATI, F. SEVERINI, M. PEGORARO, *Chimica e Industria* 42, 348 (1960).
- (3) G. NATTA, F. SEVERINI, M. PEGORARO, E. BEATI, G. AURELLO, S. TOFFANO, *Chimica e Industria* 47, 960 (1965).
- (4) G. NATTA, F. SEVERINI, E. BEATI, M. PEGORARO, G. PIZZOTTI, *Chimica e Industria* 47, 14 (1965).
- (5) D. J. METZ, R. B. MESROBIAN, *J. Polymer Sci.* 26, 345 (1955).
- (6) J. D. MATLACK, S. N. CHINAL, R. A. GUZZI, D. W. LEVI, *J. Polymer Sci.* 49, 533 (1961).
- (7) E. BEATI, F. SEVERINI, G. CLERICI, *Makromol. Chemie* 61, 104 (1963).
- (8) E. BEATI, M. PEGORARO, M. KUCHARSKI, *Chimica e Industria* 48, 589 (1966).
- (9) H. A. LAITINEN: « Chemical Analysis ». McGraw Hill, New York 1960, p. 280.
- (10) E. DYER, K. R. CARLE, D. E. WEIMAN, *J. Org. Chem.* 23, 1464 (1958).
- (11) A. ROSENHEIM, A. GARFUNKEL, *Ber.* 44, 1865 (1911).

Ricevuto il 20 giugno 1968.

Influenza di taluni ioni metallici nella copolimerizzazione radicalica ad innesto di diversi monomeri su catene di poli- α -olefine

Fibre di polipropilene perossidato sono state innestate in fase eterogenea con acido acrilico, acrilato di metile e acrilato di etile in presenza di ioni Fe^{++} , VO^{++} , Ce^{+++} , Co^{++} , Mn^{++} . Si è osservato che si possono così ottenere elevate rese di innesto pur riducendo il rapporto ponderale monomero/polipropilene a valori inferiori a uno, mentre in assenza di tali ioni è necessario operare con rapporti molto elevati, con conseguente spreco di monomero.

La reattività degli ioni citati ai fini dell'innesto è maggiore in ambiente acido ed è ordinata nel senso $Fe^{++} > VO^{++}$ e $Ce^{+++} > Co^{++}$ e Mn^{++} .

Viene data un'interpretazione cinetica e termodinamica dei risultati ottenuti.

G. Natta, E. Beati, M. Pegoraro, C. Farina

Influence of Metal Ions in the Radical Graft Copolymerization of Several Monomers on Poly- α -olefin Chains

Fibres of peroxidized polypropylene were grafted in the heterogeneous phase with acrylic acid, methyl acrylate and ethyl acrylate in the presence of ions Fe^{++} , VO^{++} , Ce^{+++} , Co^{++} , Mn^{++} .

High yields of grafting may be thus obtained even by reducing the monomer/polypropylene weight ratio to values lower than one, whereas in the absence of said ions, very high ratios are required with consequent waste of monomer.

The reactivity of the quoted ions in view of grafting is higher in acid environment and is ordered in the sense $Fe^{++} > VO^{++}$ and $Ce^{+++} > Co^{++}$ and Mn^{++} .

A kinetic and thermodynamic interpretation of the results obtained is given.

G. Natta, E. Beati, M. Pegoraro, C. Farina