

Innesto in fase omogenea del polipropilene isotattico con acido acrilico (*)

M. Pegoraro, A. Penati, G. Natta

Si è innestato in soluzione acido acrilico (AA) su polipropilene isotattico (PP) tra 120 e 140 °C con benzoilperossido (Bz_2O_2) come iniziatore. Sono stati studiati i solventi orto-diclorobenzene (ODB), tetracloroetano sim., cumene e tetralina di cui il migliore è risultato l'ODB. Si sono variati i rapporti ODB/reagenti, Bz_2O_2/PP , AA/PP. Si è studiato l'andamento della reazione di innesto misurando le rese di innesto e l'omopolimero in funzione del tempo alle varie temperature. Le più elevate efficienze di innesto vengono ottenute in soluzione diluita con bassi rapporti Bz_2O_2/PP , AA/PP e a temperature elevate.

Introduzione.

Lo studio dell'innesto in fase omogenea del polipropilene isotattico (PP) con monomeri diversi presenta notevole interesse in quanto è possibile ottenere prodotti innestati in modo omogeneo contrariamente a quanto accade realizzando l'innesto in fase eterogenea nel qual caso le catene laterali si legano soprattutto alle zone poco cristalline del PP.

Nel nostro caso abbiamo impiegato un monomero idrofilo, l'acido acrilico (AA), allo scopo di ottenere direttamente dalla soluzione in cui si trovano i prodotti di reazione, film di composizione costante abbastanza permeabili all'acqua.

Scopo della ricerca sulla quale qui riferiamo, è stato quello di trovare le condizioni migliori per eseguire l'innesto.

Non ci risulta che reazioni di innesto su PP isotattico in soluzione siano state effettuate prima d'ora.

In un nostro brevetto (1) abbiamo indicato quali condizioni sono necessarie per mantenere in soluzione il PP, il monomero e l'iniziatore: generalmente si ricorre all'impiego di un solvente ed è necessario operare a temperature abbastanza elevate, normalmente superiori a 120 °C. In tali condizioni alcune sostanze usate come solventi si trovano a pressioni superiori a quella atmosferica (ad es. benzene, *n*.eptano, cloroformio ecc.).

Il metodo più semplice è ovviamente quello di operare a pressione ambiente con solventi altobollenti. I prodotti polimerici ottenuti sono costituiti da PP innestato, poliacido acrilico (PAA) omopolimero ed eventualmente, per basse rese di innesto, da PP non reagito.

La reazione di innesto è stata da noi effettuata impiegando principalmente come iniziatore il benzoilperossido (Bz_2O_2) che è uno dei così detti perossidi reticolanti, cioè un perossido capace di estrarre idrogeno dalle catene poliidrocarburiche creando centri attivi per l'innesto.

Riassumiamo in questa nota i risultati da noi ottenuti studiando la reazione di innesto di PAA su PP in soluzione di solventi altobollenti.

(*) Lavoro eseguito con il contributo dell'Istituto di ricerca sulle acque del CNR-IRSA.

PARTE SPERIMENTALE

Prodotti impiegati.

Polipropilene isotattico Moplen AS50 fornito dalla « Montedison » avente queste caratteristiche:

$$[\eta]_{\text{tetralina}}^{135^\circ\text{C}} = 2,51 \quad \text{p.f.} = 171^\circ\text{C}$$

cristallinità ai raggi X dopo ricottura per quattro ore a 135 °C = 69%.

Estratto etereo	0,8 %
Estratto <i>n</i> .esanico	1,31%
Estratto <i>n</i> .eptanico	4,19%
Residuo all'eptano	93,7 %

Gli stabilizzanti sono stati estratti mediante dissoluzione del polimero a 130 °C in tetralina distillata, aggiunta a caldo di alcool *n*.butilico per abbassare la viscosità della soluzione e precipitazione in metanolo freddo. Una successiva estrazione in Kumagawa con acetone all'ebollizione per otto ore completava l'operazione di purificazione del PP.

Acido acrilico « Carlo Erba » RP distillato di fresco. Benzoilperossido purificato per cristallizzazione del prodotto commerciale « Carlo Erba ».

Terz.butilperbenzoato, prodotto commerciale Trigonox C della « Noury e van der Lande ».

Orto-diclorobenzene « Carlo Erba » RP.

Cumene « BDH » reagent-grade.

Tetracloroetano simmetrico « Carlo Erba » RP.

Tetralina « Carlo Erba » RP distillata di fresco in presenza di idrochinone.

Alcool *n*.butilico « Carlo Erba » RP.

Acetone « Carlo Erba » RP.

Metanolo « Carlo Erba » RP.

Azoto puro « SIO ».

Reazione di innesto e frazionamento dei prodotti.

Tutte le reazioni di innesto sono state effettuate introducendo i reagenti in provettoni da 200 cm³, assicurando poi la chiusura a smeriglio con flange. I provettoni venivano introdotti in un bagno termostatico preparato alla temperatura voluta, assicurati a un piano oscillante: dopo il tempo stabilito i provettoni venivano di lì tolti e rapidamente raffreddati.

Il contenuto dei provettoni veniva versato dopo la reazione in un volume quadruplo di acetone, quindi il precipitato ottenuto veniva filtrato e lavato con acetone, indi essiccato sotto vuoto e pesato (pesata P₁). Si

procedeva poi a una estrazione dell'omopolimero in Kumagawa con metanolo all'ebollizione per la durata di 48 ore. Dopo un altro essiccamento a pressione ridotta si pesava il residuo (pesata P_2).

Per il recupero del PAA omopolimero la soluzione estraente del Kumagawa veniva portata a secchezza mediante un evaporatore rotante a pressione ridotta.

La conversione totale percentuale dell'acido (nelle tabelle indicata: conversione totale) è stata determinata dal rapporto tra il peso P_1 diminuito del peso P_{PP} del polipropilene, e il peso P_{AA} dell'acido acrilico introdotto inizialmente, cioè:

$$\frac{P_1 - P_{PP}}{P_{AA}} 100.$$

La percentuale di AA convertita in omopolimero è data dal rapporto:

$$\frac{P_1 - P_2}{P_{AA}} 100.$$

La percentuale di innesto è stata determinata sia per pesata mediante il rapporto:

$$\frac{P_2 - P_{PP}}{P_2} 100$$

sia mediante un'analisi all'infrarosso da noi precedentemente descritta (2).

La resa di innesto è espressa dall'incremento in peso del PP (dovuta al PAA innestato) rapportata al PP inizialmente messo a reagire

$$\frac{P_2 - P_{PP}}{P_{PP}} 100.$$

La percentuale di AA convertita in innestato è stata determinata mediante il rapporto:

$$\frac{P_2 - P_{PP}}{P_{AA}} 100.$$

L'efficienza dell'innesto è valutata dal rapporto tra la percentuale di AA convertita in innestato e la percentuale di AA convertito in omopolimero e = $\frac{P_2 - P_{PP}}{P_1 - P_2}$.

Le soluzioni di omopolimero da usarsi per la determinazione dei pesi molecolari sono state ottenute portando a secco il metanolo usato per l'estrazione, quindi ridisciogliendo il PAA così ottenuto in diossano ed eliminando per filtrazione gli eventuali geli insolubili presenti in tracce. Per la valutazione della concentrazione c , del PAA nel diossano una frazione nota della soluzione diossanica ottenuta, veniva addizionata di acqua e titolata secondo STAUDINGER (3). Il peso molecolare del PAA omopolimero è stato determinato per via viscosimetrica usando le relazioni di HUGGINS (4) e di MARK-HOUWINK (5,6)

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k' c [\eta]^2$$

$$[\eta] = KM^a.$$

Per la costante di HUGGINS k' si è usato il valore 0,25 (7). Le costanti K e a per il PAA in diossano a 25°C assumono i valori di $8,5 \times 10^{-4}$ e 0,25 (8). I dati viscosimetrici sono stati quindi elaborati con un calcolatore elettronico secondo un metodo da noi descritto (9).

Risultati ottenuti.

INFLUENZA DEL SOLVENTE.

Anzitutto si è esaminato quale tra i solventi altobollenti fosse il più adatto per ottenere alte rese di innesto. Si è scelto un tempo di reazione uguale per

tutte le prove, molto lungo rispetto al tempo di semitrasformazione del perossido usato in modo da poter considerare praticamente terminata la reazione. Si è studiato in particolare *orto*-diclorobenzene (ODB), tetracloroetano simmetrico ($\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$), cumene [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$] e tetralina ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}$).

Tab. 1 - Influenza del solvente. Condizioni di reazione: 1 g PP, 2 g AA, 0,04 g Bz_2O_2 , 100 cm^3 di solvente, N_2 , a 120°C per 40 h.

Solvente	ODB	(CHCl_2) ₂	Cumene	Tetralina
Resa di innesto %	32	16	5,2	0
Percentuale di innesto	25	13,8	5	0
Conv. totale %	100	93	58,6	5
Percentuale di AA convertito in omopolimero	84	85	56	5
Percentuale di AA convertito in innestato	16	8	2,6	0
Efficienza	0,19	0,094	0,046	0

Dai risultati riportati nella tab. 1 si osserva che la conversione totale più alta si ha con l'ODB, poco minore è quella ottenuta con il $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$, seguono cumene e tetralina quasi inattiva. Per quanto riguarda la percentuale di innesto e l'efficienza il miglior solvente è sempre l'ODB seguito da $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$, e cumene, mentre la tetralina risulta inadatta. Le ragioni di questo comportamento sono in relazione con il fatto che cumene e tetralina reagiscono facilmente con i radicali presenti nel sistema sottraendoli alla reazione col monomero o col PP. Tetralina e cumene formano radicali stabili per ragioni di risonanza (10) che non sono reattivi come i radicali primari provenienti dalla decomposizione del Bz_2O_2 . Questi fenomeni sono meno sensibili per il $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$ e per l'ODB. Dato che i solventi usati sono tutti buoni solventi del PP e dell'AA è poco probabile che eventuali variazioni della conformazione e della situazione fisica locale della macromolecola del PP dovuta alla interazione con i vari solventi, possano da sole avere una influenza tale da giustificare il cambiamento dell'efficienza da noi attribuito a ragioni di reattività.

INFLUENZA DELLA QUANTITÀ DI PEROSSIDO.

Si è studiata poi la reazione di innesto variando i rapporti tra Bz_2O_2 e PP (da 2 a 5 parti per 100 parti) a parità delle altre sostanze. Anche in questo caso si è scelto un tempo di reazione molto lungo per le stesse ragioni esposte al capoverso precedente.

I risultati della tab. 2 indicano che mentre la conversione totale cresce all'aumentare del rapporto predetto, la percentuale di innesto e l'efficienza diminuiscono. Il citato aumento della conversione è in accordo col fatto che alle più elevate concentrazioni di perossido si è in presenza, per tutto il tempo di reazione, di più elevate concentrazioni medie di radicali generati dalla decomposizione dell'iniziatore. E' più difficile spiegare l'andamento dell'efficienza

Tab. 2 - Influenza della quantità di perossido. Condizioni di reazione: 1 g PP, 2 g AA, 100 cm³ ODB, Bz₂O₂ variabile, N₂, a 120 °C per 20 h.

g di Bz ₂ O ₂	0,02	0,03	0,04	0,05
Resa di innesto %	40	32	30	26
Percentuale di innesto	28,5	24,2	23	20,5
Conv. totale %	94	92	97	100
Percentuale di AA convertito in omopolimero	74	76	82	87
Percentuale di AA convertito in innestato	20	16	15	13
Efficienza	0,27	0,21	0,18	0,15

che potrebbe essere interpretato ad es. con uno schema cinetico che preveda al crescere della concentrazione del Bz₂O₂ un aumento della concentrazione dei centri attivi, sia sul PP per dare inizio alla formazione di catene innestate, sia nella soluzione per dare inizio alla formazione di catene di omopolimero; tale incremento avverrebbe però con una legge diversa per i due casi.

La conformazione e le eventuali associazioni di tratti di molecole del PP potrebbero rendere meno accessibili talune zone della macromolecola ai radicali primari generati dalla decomposizione del perossido: all'aumento della concentrazione dei radicali primari corrisponderebbe un rapporto sempre più basso tra il numero dei centri attivi (S*) e il numero degli altri (I*) che genereranno l'omopolimero e che si formano più facilmente essendo il monomero molto mobile. La diminuzione dell'efficienza all'aumentare di Bz₂O₂ sarebbe quindi in relazione a questa maggior facilità di formazione dei centri attivi I* rispetto a S*. (Altri schemi cinetici potrebbero giustificare lo stesso andamento, ma quello indicato appare abbastanza attendibile).

Per quanto riguarda i pesi molecolari dell'omopolimero che si forma durante la reazione di innesto i risultati della tab. 3 indicano che nelle nostre condizioni i pesi molecolari non dipendono fortemente dalla percentuale di perossido.

In assenza di Bz₂O₂ le reazioni di polimerizzazione possono procedere producendo, nelle condizioni sperimentali da noi usate, solo tracce di polimero.

Tab. 3 - Variazione del peso molecolare dell'omopolimero ottenuto nella reazione di innesto al variare della quantità di perossido.

g di Bz ₂ O ₂	0,02	0,03	0,04	0,05
Peso molecolare	107 000	118 000	122 000	125 000

Tab. 4 - Influenza della quantità di perossido nella omopolimerizzazione. Condizioni di reazione: 2 g di AA, 100 cm³ ODB, Bz₂O₂ variabile, N₂, a 120 °C per 5 h.

g di Bz ₂ O ₂	0	0,02	0,03	0,04	0,05
Percentuale di AA convertito in PAA	tracce	81	93	94	100

E' interessante osservare nella tab. 4 che in presenza di Bz₂O₂ e in assenza di PP la polimerizzazione dell'AA procede con elevate rese già a tempi brevi e che le rese in polimero sono paragonabili a quelle che si hanno durante l'innesto.

INFLUENZA DELLA VARIAZIONE DELLA QUANTITÀ DI MONOMERO.

Osservando i dati della tab. 5 si può notare che la conversione totale e anche la resa di innesto sono poco influenzate dalla concentrazione del monomero nel sistema. Si osserva invece che il monomero ha più tendenza a innestarsi quando è presente in piccole concentrazioni che non quando è presente in concentrazioni maggiori, ciò è tradotto quantitativamente dai valori dell'efficienza. Questi risultati possono essere giustificati dallo schema cinetico seguente: l'aumento in peso del PP è proporzionale al grado medio di polimerizzazione delle catene laterali innestate e al loro numero e risulta quindi funzione sia della velocità di propagazione che di quella di terminazione ($\bar{X}_m = v_p/v_t$) e del numero dei centri attivi formati sulla catena.

La velocità di innesto può essere espressa dalla formula:

$$v_{p_i} = k [M] [S^*]$$

dove [S*] è la concentrazione dei centri attivi per l'innesto. La velocità di formazione dell'omopolimero è espressa da:

$$v_{p_o} = k [M] [I^*]$$

dove [I*] è la concentrazione dei radicali attivi per l'omopolimerizzazione. La costante di propagazione k è uguale per le due velocità.

Supponendo che i radicali attivi per l'innesto provengano tutti da Bz₂O₂ (in assenza di trasferimento) è presumibile che [S*] sia funzione decrescente di [M] in quanto crescendo [M] più alta è la probabilità di cattura di un radicale primario da parte di una molecola mobile come quella del monomero. Cioè i radicali primari sono disputati dal monomero e dal PP: più alta è la concentrazione del monomero e più bassa risulterebbe la quantità di radicali primari che possono reagire con PP per dare S*. Poiché la quantità di radicali generata dalla decomposizione del Bz₂O₂ può essere ritenuta uguale nelle diverse prove di tab. 5, ne segue che col diminuire

Tab. 5 - Influenza della variazione della quantità di monomero. Condizioni di reazione: 1 g PP, 0,04 g Bz₂O₂, 100 cm³ ODB, AA variabile, N₂, a 120 °C per 40 h.

g di AA	0,5	1	1,5	2
Resa di innesto %	20	22	18	18
Percentuale di innesto	16,7	18	15,3	15,3
Conv. totale %	89	90	84,5	94
Percentuale di AA convertito in omopolimero	49	68	72,5	85
Percentuale di AA convertito in innestato	40	22	12	9
Efficienza	0,82	0,32	0,16	0,11

Tab. 6 - Influenza della variazione della concentrazione dei reagenti. Condizioni di reazione: 100 cm³ di ODB per tutti, per la conc. 1, 1 g PP, 0,04 g Bz₂O₂, 2 g AA; per la conc. 0,5 queste quantità sono dimezzate; per la conc. 2 raddoppiate; per la 4 quadruplicate. Altre condizioni N₂, a 120 °C, 2 h.

Concentrazione	0,5	1	2	4
Resa di innesto %	13,6	28	24	21,6
Percentuale di innesto	12	21,8	19,3	17,1
Conv. totale %	29,2	96	100	100
Percentuale di AA convertito in omopolimero	22,4	82	88	89,2
Percentuale di AA convertito in innestato	6,8	14	12	10,8
Efficienza	0,31	0,17	0,14	0,12

di $[S^*]$ deve crescere $[I^*]$ e quindi il rapporto v_p/v_i . Ciò spiega l'andamento decrescente della efficienza di innesto al crescere della concentrazione del monomero.

Nel caso che si consideri anche il trasferimento le cose sono ovviamente più complesse: se esistesse innesto per solo trasferimento la concentrazione di S^* sarebbe funzione crescente di $[M]$, cioè il rapporto v_p/v_i avrebbe un andamento opposto a quello precedente e l'efficienza aumenterebbe con la concentrazione del monomero. Si deve quindi concludere in base all'andamento sperimentale dell'efficienza che l'innesto per trasferimento della catena cinetica dal monomero al polipropilene non può essere considerato il fenomeno principale.

INFLUENZA DELLA CONCENTRAZIONE DEI REAGENTI.

Si è voluto esaminare l'importanza della concentrazione di reagenti mantenendo costanti i rapporti tra i vari reagenti e cambiando solo la quantità relativa di solvente.

Dalle tab. 6 e 7 per reazioni della durata di 2 e 15 h si può subito osservare che la conversione è funzione crescente (non linearmente) delle concentrazioni dei reagenti.

All'aumentare della concentrazione dei reagenti l'efficienza diminuisce. Questo fenomeno potrebbe essere in relazione all'aumento della viscosità della soluzione ed essere sostanzialmente dovuto alla mag-

Tab. 7 - Influenza della variazione della concentrazione dei reagenti. Condizioni di reazione uguali a quelle di tab. 6, ma il tempo di reazione è di 15 h.

Concentrazione	0,5	1	2	4
Resa di innesto %	26	28,8	26	24
Percentuale di innesto	20,8	22,5	20,8	19,4
Conv. totale %	51,5	100	100	100
Percentuale di AA convertito in omopolimero	38,5	85,6	87	88
Percentuale di AA convertito in innestato	13	14,4	13	12
Efficienza	0,34	0,17	0,15	0,13

giore probabilità di associazione delle molecole del PP: ad alte concentrazioni dei reagenti in altre parole, non è probabile che tutti i segmenti di catena del PP siano ugualmente accessibili, come avviene invece a estreme diluizioni. In questo modo può crescere con la diluizione a parità di altre concentrazioni il rapporto $[S^*]/[I^*]$ e quindi il PAA innestato rispetto all'omopolimero. Le minori conversioni totali che si hanno a elevate diluizioni potrebbero essere dovute alla più probabile inattivazione dei radicali primari prima che possano dare inizio a catene macromolecolari (maggior tempo necessario prima di un incontro utile). Inoltre alle più elevate concentrazioni dei reagenti si possono verificare condizioni tali che, a parità di centri attivi presenti, la lunghezza media delle catene risulti più elevata. Ciò porta a un aumento della conversione del monomero. A questo proposito è opportuno studiare la variazione del peso molecolare dell'omopolimero con le concentrazioni dei reagenti: si osserva che essi crescono notevolmente al crescere della concentrazione come è mostrato nella tab. 8. Questo andamento è in accordo con la nota diminuzione della velocità di terminazione che si verifica al crescere della viscosità della soluzione⁽¹¹⁻¹³⁾ [effetto TROMMSDORFF⁽¹⁴⁾ o NORRISH-SMITH⁽¹⁵⁾], oltre che con il crescere della velocità di propagazione al crescere della concentrazione. Analoghi aumenti di peso molecolare medio si devono verificare nel PAA innestato.

Tab. 8 - Variazione del peso molecolare dell'omopolimero formato durante la reazione di innesto al variare della concentrazione. I campioni di PAA provengono dalle prove della durata di 15 h della tab. 7. Concentrazioni definite a tab. 6.

Concentrazione	0,5	1	2	4
Peso molecolare	48 000	82 000	106 000	195 000

ANDAMENTO DELLA REAZIONE DI INNESTO.

Sono state studiate tre isoterme di reazione (a 120 °C, 130 °C e 140 °C) per tempi di reazione variabili da 30' a 20 h partendo da PP, AA, ODB e Bz₂O₂, in modo da operare in soluzione alle temperature indicate. I campioni tolti dal termostato ai tempi prescelti, sono stati frazionati come descritto nella parte sperimentale.

I risultati sono illustrati nelle tab. 9, 10, 11. Osservando ad es. l'andamento della conversione totale dell'AA si osserva che la velocità di reazione è molto elevata all'inizio ma decresce rapidamente con il tempo. Sempre per quanto riguarda la conversione totale si può osservare (tab. 9, 10, 11) che essa raggiunge un valore asintotico tanto più basso quanto più alta è la temperatura di reazione; ciò può essere attribuito alla scomparsa di concentrazioni apprezzabili di radicali, prima che sia raggiunto un alto grado di conversione, dato il basso tempo di semitrasformazione del Bz₂O₂, che è tanto minore quanto maggiore è la temperatura (ad es. a 140 °C esso è 0,01 ore).

Questo fatto è confermato dall'esperienza della tab. 12 da cui risulta che terminata la prima ora di

Tab. 9 - Andamento della reazione di innesto. Condizioni di reazione: 1 g PP, 2 g AA, 100 cm³ ODB, 0,04 g Bz₂O₂, N₂, a 120 °C per il tempo prescelto.

Tempo di reazione in h	0,5	1	2	3	5	8	20
Resa di innesto %	23,6	24,2	25,5	25,8	26,5	28	29,8
Percentuale di innesto	19	19,5	20,3	20,5	21	21,9	23
Conversione totale %	94,8	96,8	96	96	97	100	100
Percentuale di AA convertito in omopolimero	83	84,7	83,25	83,1	83,75	86	85,1
Percentuale di AA convertito in innestato	11,8	12,1	12,75	12,9	13,25	14	14,9
Efficienza	0,14	0,14	0,15	0,16	0,16	0,16	0,18

Tab. 10 - Andamento della reazione di innesto. Condizioni di reazione: 1 g PP, 2 g AA, 100 cm³ ODB, 0,04 g Bz₂O₂, N₂, a 130 °C per il tempo prescelto.

Tempo di reazione in h	0,5	1	2	3	5	8	20
Resa di innesto %	20,4	24	24,2	24	26,6	27,4	28
Percentuale di innesto	16,9	19,3	19,5	19,3	21	21,5	21,9
Conversione totale %	82,2	87,8	86,3	88,5	91,3	91,5	95
Percentuale di AA convertito in omopolimero	71,8	75,8	74,2	76,5	78	77,8	81
Percentuale di AA convertito in innestato	10,4	12	12,1	12	13,3	13,7	14
Efficienza	0,15	0,16	0,16	0,16	0,17	0,18	0,17

Tab. 11 - Andamento della reazione di innesto. Condizioni di reazione: 1 g PP, 2 g AA, 100 cm³ ODB, 0,04 g Bz₂O₂, N₂, a 140 °C per il tempo prescelto.

Tempo di reazione in h	0,5	1	2	3	5	8	20
Resa di innesto %	18,6	19,2	20,6	20,6	22,4	26,6	28,4
Percentuale di innesto	15,7	16	17,1	17,1	18,3	21	22
Conversione totale %	73,3	70	75,7	75	74,6	81,5	80
Percentuale di AA convertito in omopolimero	64	60,4	65,4	64,7	63,4	68,2	65,8
Percentuale di AA convertito in innestato	9,3	9,6	10,3	10,3	11,2	13,3	14,2
Efficienza	0,15	0,16	0,16	0,16	0,18	0,20	0,22

reazione, la conversione totale e quella in innestato e in omopolimero (e anche l'efficienza) salgono se si aggiunge altro Bz₂O₂.

Inoltre dalla tab. 13 risulta che quantità di perossidi diversi ma a identico contenuto molare di ossigeno attivo producono rese delle varie trasformazioni più alte all'aumentare del loro tempo di semitrasformazione.

Andamento analogo (tab. 9, 10, 11) presenta la conversione percentuale del monomero in omopolimero. L'abbassamento della conversione al crescere della temperatura si nota anche nella omopolimerizzazione del monomero in assenza del polipropilene come è indicato nella tab. 14.

Dalle tab. 9, 10, 11 si può osservare che la variazione di temperatura non ha grande influenza sulla percentuale di innesto, mentre ha maggiore influen-

za sulla formazione di omopolimero riducendola al crescere della temperatura. Inoltre l'efficienza a temperatura costante cresce con il tempo. Sono in corso prove per chiarire le ragioni di questo fenomeno.

Per quanto riguarda i pesi molecolari del PAA omopolimero si può osservare nella tab. 15 che essi diminuiscono al crescere della temperatura. Ciò è in accordo con quanto è noto dalla letteratura (17).

Conclusioni.

Si è studiato l'innesto con AA del polipropilene isotattico in fase omogenea. Si sono esaminati vari solventi: tra quelli presi in esame l'ODB consente di ottenere rese di innesto più elevate. Si è studiata l'influenza del rapporto Bz₂O₂/altre sostanze e si è trovato che l'efficienza d'innesto aumenta al dimi-

Tab. 12 - Influenza di una successiva aggiunta di perossido. Condizioni di reazione: 1 g PP, 2 g AA, 0,04 g di Bz_2O_2 , 100 cm³ di ODB, N_2 , a 140 °C per 1 h, quindi raffreddamento, aggiunta di altri 0,04 g di Bz_2O_2 , N_2 , a 140 °C per un'altra ora (confrontare tab. 11).

Resa di innesto %	33
Percentuale di innesto	25,4
Conversione totale %	94
Conversione in omopolimero	77,5
Conversione in innestato	16,5
Efficienza	0,21

Tab. 13 - Variazione del tipo di perossido. Condizioni di reazione: 1 g PP, 2 g AA, 100 cm³ di ODB, vari perossidi, N_2 , a 140 °C per 1 h.

Perossido	Benzoil-perossido	Terz.butill-perbenzoato	Dicumil-perossido
Quantità di perossido in g	0,04	0,0333	0,0464
Tempo di semitrasformazione in h ⁽¹⁶⁾	0,01	0,22	0,5
Resa di innesto %	20	40	50
Percentuale di innesto	16,7	28,6	33,4
Conversione totale %	70	100	100
Percentuale di AA convertito in omopolimero	60	80	75
Percentuale di AA convertito in innestato	10	20	25
Efficienza	0,16	0,25	0,33

Tab. 14 - Influenza della T nella omopolimerizzazione del monomero. Condizioni di reazione: 2 g AA, 100 cm³ ODB, 0,04 g Bz_2O_2 , N_2 , per 1 h alle T prescelte.

T di reazione	120 °C	130 °C	140 °C
Percentuale di conversione del monomero in PAA	100	96	82

Tab. 15 - Variazione del peso molecolare dell'omopolimero al variare della T di reazione. Campioni di PAA recuperati dalle prove cinetiche di 8 h delle tab. 9, 10, 11.

T di reazione	120 °C	130 °C	140 °C
Peso molecolare	84 000	65 000	41 000

nuire del rapporto anche se la conversione totale risulta inferiore. Si è studiata l'influenza del rapporto monomero/polipropilene e si è trovato che l'efficienza è più alta per bassi rapporti. Si è presa in esame quindi l'influenza del rapporto solvente/reagenti e si è constatato che l'efficienza più alta si ottiene per soluzioni diluite pur risultando più

basse le conversioni totali. L'andamento globale della reazione di innesto in funzione del tempo consente di affermare che usando il Bz_2O_2 , che ha un basso tempo di semitrasformazione, tanto più alta è la temperatura, tanto più bassa è la conversione totale e la resa di innesto. L'efficienza al contrario cresce al crescere della temperatura.

Da quanto sopra esposto risulta quindi che per ottenere grezzi di reazione caratterizzati da elevati rapporti PAA innestato/PAA omopolimero è necessario operare in soluzioni diluite a temperature elevate, basse concentrazioni di perossido e bassi rapporti monomero/polipropilene.

Nomenclatura.

AA, acido acrilico

ODB, o-diclorobenzene

PP, polipropilene isotattico

PAA, poliacido acrilico

P_{AA} , peso dell'acido acrilico

P_{PP} , peso del polipropilene isotattico

I^* , radicali attivi per l'omopolimerizzazione

S^* , centri attivi per l'innesto

M, monomero

k, costante cinetica di proporzionalità

v_p , velocità di propagazione

v_t , velocità di terminazione

\bar{X}_m , grado medio di polimerizzazione

v_{p_i} , velocità di innesto

v_{p_o} , velocità di formazione dell'omopolimero.

Si ringrazia il sig. A. ASCHERI per l'aiuto prestato nell'effettuazione delle prove sperimentali.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.

Mario Pegoraro, Amabile Penati, Giulio Natta

Bibliografia

- (1) G. NATTA, M. PEGORARO, A. PENATI, *Brev. Ital.* n. 37 323-A/69.
- (2) G. NATTA, M. PEGORARO, A. PENATI, *Ric. Sci.* 58, 344-361 (1969).
- (3) H. STAUDINGER: « Die Hochmolecularen Organischen Verbindungen », p. 371, Springer Verlag, Berlino, 1932.
- (4) M. L. HUGGINS, *J. Am. Chem. Soc.* 64, 2716 (1942).
- (5) H. MARK: « Die Feste Korper ». Lipsia 1938.
- (6) R. HOUWINK, *J. prakt. Chem.* 157, 15 (1940).
- (7) M. L. MILLER, K. O'DONNELL, J. SKOGMAN, *J. Colloid Sci.* 17, 649 (1962).
- (8) S. NEWMAN, W. R. KRIGBAUM, C. LAUGIER, P. J. FLORY, *J. Polymer Sci.* 14, 451 (1954).
- (9) M. PEGORARO, A. PENATI, J. BARES, A. ASCHERI, in corso di stampa su *Ing. Chim. Ital.*
- (10) G. ODIAN: « Principles of Polymerization ». p. 212, Mc Graw-Hill, New York 1970.
- (11) S. W. BENSON, A. M. NORTH, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 935 (1962).
- (12) A. M. NORTH, G. A. REED, *J. Polymer Sci. A 1*, 1311 (1963).
- (13) J. A. KHAMKAYEVA, M. S. KOLESNIKOV, *Vysokomol. soyed A* 10, n. 5, 1127 (1968).
- (14) E. TROMMSDORFF, H. KOHLE, P. LAGALLY, *Makromol. Chem.* 1, 169 (1947).
- (15) R. G. W. NORRISH, R. R. SMITH, *Nature* 150, 566 (1942).
- (16) D. F. DOEHNERT, O. L. MAGELI, *Modern Plastics* 36, n. 6, (1959).
- (17) P. J. FLORY: « Principles of Polymer Chemistry ». p. 145, Cornell University Press - Ithaca, New York 1953.

Ricevuto il 3 agosto 1970.

Innesto in fase omogenea del polipropilene isotattico con acido acrilico

Si è innestato in soluzione acido acrilico (AA) su polipropilene isotattico (PP) tra 120 e 140 °C con benzoilperossido (Bz_2O_2) come iniziatore. Sono stati studiati i solventi orto-diclorobenzene (ODB), tetracloroetano sim., cumene e tetralina di cui il migliore è risultato l'ODB. Si sono variati i rapporti ODB/reagenti, Bz_2O_2/PP , AA/PP. Si è studiato l'andamento della reazione di innesto misurando le rese di innesto e l'omopolimero in funzione del tempo alle varie temperature. Le più elevate efficienze di innesto vengono ottenute in soluzione diluita con bassi rapporti Bz_2O_2/PP , AA/PP e a temperature elevate.

M. Pegoraro, A. Penati, G. Natta

Grafting in the Homogeneous Phase of Isotactic Polypropylene with Acrylic Acid

Acrylic acid (AA) was grafted in solution on isotactic polypropylene (PP) at the temperature of 120 °C ÷ 140 °C with benzoyl peroxide (Bz_2O_2) as an initiator. The following solvents were studied: *ortho*-dichlorobenzene (ODB), *sym*-tetrachloroethane, cumene and tetralin. The best solvent was found to be ODB. The ratios ODB/reagents, Bz_2O_2/PP , AA/PP were varied.

The behaviour of the reaction of grafting was studied by measuring the yields of grafting and the homopolymer vs. time at various temperatures. The highest grafting efficiencies are obtained in a diluted solution with low Bz_2O_2/PP , AA/PP ratios and at high temperatures.

M. Pegoraro, A. Penati, G. Natta