

ATTIVITA' PEROSSIDI ORGANICI

I perossidi organici sono composti caratterizzati dalla presenza nella loro struttura chimica del gruppo perossidico (-O-O-). Il gruppo perossidico dà a questi composti caratteristiche uniche e particolari, che largamente dipendono anche dalla struttura del composto stesso (Delta H = -125,6/-184,2 KJ/mole; -30 / -40 Kcal/mole).

Caratteristica peculiare dei perossidi è la ridotta stabilità, che si esplica nella decomposizione, talvolta in condizioni relativamente blande, per dare sottoprodotti più stabili. In tali decomposizioni si formano dapprima frammenti altamente reattivi chiamati radicali: questi sotto l'azione del calore o di idonei attivatori favoriscono il decorso di molte reazioni chimiche, fra le quali emergono per la loro importanza quelle di polimerizzazione per la produzione di una larga gamma di "materie plastiche", oggi giorno di vasto impiego.

L'attività chimica di un perossido si esplica nella formazione di radicali e dipende largamente, come già detto dalla struttura chimica: infatti alcuni perossidi possono essere impiegati (talvolta associati ad idonei acceleranti) a temperatura ambiente (es. cheton-perossidi), mentre altri debbono essere utilizzati a temperatura superiore alla loro temperatura critica (diarilperossidi) nella vulcanizzazione.

Gli acceleranti, se usati in condizioni controllate, migliorano la velocità di decomposizione dei perossidi, mentre, se impiegati in modo improprio possono essere causa anche di esplosioni.

Per i cheton-perossidi e per vari idroperossidi, possono essere usati come acceleranti il cobalto naftenato od ottoato i sali di altri metalli, mentre per i diacilperossidi vanno meglio le ammine terziarie come la dimetilnilina e la dimetil-paratoluidina.

I diacilperossidi al contrario sono fra tutti i meno sensibili agli acceleranti per cui si preferisce impiegarli in quelle applicazioni che richiedono elevate temperature.

Esempi di sostanze che possono essere causa di decomposizione dei perossidi sono: gli acidi forti, le basi, gli agenti di ossidazione e riduzione, i reattivi di Friedel-Crafts (es. tricloruro di alluminio), i metalli come ferro, rame, piombo, zinco, cobalto, palladio e loro leghe.

Altre sostanze invece sono inerti verso i perossidi e possono essere usate per diluire i perossidi e renderli meno sensibili allo "shock" termico e fisico.. Esempi di diluenti anche detti flemmatizzanti, sono: acqua, benzene, dimetilftalato, dibutilftalato, ecc.

Collegati alla reattività dei perossidi organici sono i problemi inerenti allo stoccaggio per cui i perossidi più stabili possono essere tranquillamente stoccati a temperatura ambiente per diversi mesi, mentre altri richiedono una refrigerazione anche spinta (-20°C) per prevenire la degradazione (es. percarbonati).

La differente stabilità allo stoccaggio parzialmente dipende anche dalla forma fisica del perossido, in genere i perossidi solidi sono più stabili dei liquidi.

Da ultimo si deve tener presente che i perossidi organici, come la maggior parte delle sostanze organiche, sono combustibili, a volte anche infiammabili, ma bruciano molto più vigorosamente di altri composti organici per la presenza di un eccesso di ossigeno dovuto al gruppo perossidico (-O-O-) che li caratterizza, impartendo loro caratteristiche comburenti.



Promox S.p.A. – Via A. Diaz 22/a – 21038 – Leggiuno (VA) – tel. 0332 648380 – fax 0332 648105
Sede Legale Via Carrobbio, 11 – 21100 Varese – Codice fiscale e partita IVA 01379120122
REA 177498 – Reg. Impr. Di Varese n. VA133-11489 – C.C.I.A.A. 177498

L'efficienza di un iniziatore a radicali liberi dipende principalmente dal grado della sua decomposizione termica ad una data temperatura e dalla sua capacità di generare radicali liberi per portare a termine la reazione desiderata.

Un modo conveniente di esprimere il grado di decomposizione di un perossido organico ad una temperatura specifica è rappresentato dal suo **hal-life time**, che indica il tempo necessario per decomporre metà del perossido inizialmente presente.

Altre indicazioni utili a caratterizzare un perossido si ricavano misurando la **costante** della velocità di decomposizione e la relativa **energia di attivazione**.

Benché le energie di attivazione e l'attività del perossido possano essere modificate talvolta radicalmente per aggiunta di un accelerante specifico, i dati relativi agli half-life times, alle misure di attività ed alle energie di attivazione, danno sufficienti informazioni per la scelta dell'iniziatore per ogni tipo di sistema di polimerizzazione a radicali liberi.

Risulta evidente che tutti i problemi inerenti alla scelta di un perossido organico non possano venire risolti unicamente con questi dati, ma essi tuttavia possono fornire utili informazioni per l'applicazione ai sistemi attualmente usati nell'industria delle materie plastiche.

- ❖ I valori degli **half-life times** sono un indice di decomposizione del perossido organico ad una data temperatura e misurano il tempo necessario per dimezzare il valore dell'ossigeno attivo inizialmente presente.
- ❖ **Il contenuto in ossigeno attivo** rappresenta, oltre alla quantità di radicali proponibili dal perossido, anche la concentrazione o la purezza del medesimo, rapportando il peso atomico dell'ossigeno attivo (-O-) con il peso molecolare del perossido.
- ❖ I valori della **energia di attivazione** mostrano le condizioni per la rottura del perossido e la formazione di radicali liberi.
- ❖ Inoltre il valore della **temperatura critica** rappresenta la temperatura alla quale il perossido inizia a decomporre ed a generare radicali liberi.
- ❖ Questa temperatura si può abbassare, come per i cheton-perossidi, impiegando degli acceleranti di decomposizione.
- ❖ In tal modo possono venire impiegati nettamente al disotto della loro temperatura critica od addirittura a temperatura ambiente.

PROMOX S.p.A.

Via A. Diaz, 22/a 21038 Leggiuno (VA)

Tel. +39/0332/648380

e-mail: info@promox.eu

Numero di Emergenza +39/0332/649267 Attivo 24 Ore su 24

Fax +39/0332/648105

Sito Internet: <http://www.promox.eu>