

293

Introduzione

In questi ultimi anni il campo delle gomme sintetiche si è arricchito di nuovi tipi di elastomeri aventi certe caratteristiche meccaniche ed elastiche migliorate, rispetto a quelle delle gomme sintetiche precedentemente note. Accanto alla sintesi di gomme di tipo speciale adatte per la resistenza alle elevate temperature e per impieghi particolari, è stata realizzata la preparazione di polimeri stereordinati delle diolefine ad elevata purezza sterica come ad esempio, il poliisoprene 1-4 cis (gomma sintetica naturale) e 1-4 trans e dei 4 stereoisomeri puri del polibutadiene (1-4 cis, 1-4 trans, 1-2 isotattico, 1-2 sindiotattico) (1).

Nel campo degli elastomeri saturi o sostanzialmente saturi i nuovi processi di polimerizzazione anionica coordinata (2) hanno permesso l'ottenimento di nuovi alti polimeri lineari testa-coda delle α -olefine (propilene, butene-1, esene-1) che posseggono una superiore struttura chimica ma irregolarità steriche che li rendono amorfi (atattici) e che possono essere trasformati in elastomeri mediante opportuni procedimenti di reticolazione (3). Le proprietà dinamiche degli elastomeri ottenuti dagli omopolimeri puri non sono però particolarmente favorevoli, a causa, sia della loro elevata temperatura di transizione del II ordine, sia della minor flessibilità della catena principale a causa dei frequenti gruppi laterali che provocano un impedimento sterico alla rotazione dei legami C-C della catena principale.

I copolimeri dell'etilene con le α -olefine forniscono invece per un largo intervallo di composizione elastomeri aventi ottime caratteristiche meccaniche e dinamiche, con una buona resistenza agli agenti chimici ed ai fattori di degradazione.

Il concetto fondamentale che ha portato all'impostazione di una serie di ricerche per l'ottenimento di elastomeri di buone caratteristiche, è stato quello della creazione di una catena polietilenica lineare, in cui una parte degli atomi di idrogeno fossero sostituiti in modo statistico da gruppi non polari; la distribuzione lungo la catena di tali gruppi e la loro concentrazione relativa deve essere almeno sufficiente ad impedire la cristalliz-

zazione dei tratti di catene costituiti da sequenze di gruppi metilenici, in modo che il copolimero risultante sia completamente amorfo.

Infatti la macromolecola libera del polietilene lineare presenta notevoli doti di flessibilità dovute essenzialmente alla limitata barriera di potenziale che si oppone alla rotazione attorno al legame $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ed alla facilità di coesistenza di conformazioni diverse a causa delle piccole differenze di energia tra di esse.

Un'altra proprietà estremamente importante delle catene polietileniche è rappresentata dalla loro bassa temperatura di transizione del II ordine (inferiore ai -100°C secondo misure statiche).

Per ottenere elastomeri di buone proprietà, prendendo come base la catena del polietilene lineare, bisogna quindi modificare tale catena con sostituenti che da un lato annullino la tendenza alla cristallizzazione delle macromolecole, mentre d'altra parte provochino il minor aumento possibile della temperatura di transizione del II ordine.

La sostituzione statistica degli atomi di idrogeno della catena polietilenica con sostituenti di tipo non polare può essere assimilata da una copolimerizzazione statistica tra etilene e monomeri etilenici contenenti tali sostituenti, come ad esempio, le α -olefine.

I copolimeri omogenei dell'etilene con le α -olefine, ottenuti mediante processi di polimerizzazione anionica coordinata non stereospecifica e contenenti meno del 75 % in moli di etilene, sono prodotti amorfi cui la temperatura di transizione del II ordine dipende dalla composizione ed è intermedia tra quella dei due omopolimeri. Tali copolimeri rappresentano un'ottima materia prima per lo ottenimento di elastomeri di impiego generale. Per quanto riguarda i metodi di produzione di tali copolimeri rimandiamo a precedenti lavori già pubblicati sull'argomento (4).

In questa nota verrà particolarmente riferito sulle proprietà dei copolimeri etilene-propilene e sui metodi per trasformarli in gomme vulcanizzate.

Proprietà viscoelastiche

Il comportamento viscoelastico dei copolimeri etilene- α olefine, ad alto

peso molecolare (> 100.000) è nelle sue linee fondamentali, praticamente simile a quello presentato da altri alti polimeri amorfi perfettamente lineari al disopra della loro temperatura di transizione del II ordine.

I parametri che hanno più influenza sulle proprietà viscoelastiche dei copolimeri sono il peso molecolare medio, la distribuzione dei pesi molecolari, la loro composizione media e l'omogeneità di tale composizione. La regolarità della distribuzione di composizione può essere valutata mediante processi di frazionamento con solventi (5). Operando in condizioni opportune di polimerizzazione con catalizzatori aventi un solo tipo di centri attivi è possibile ottenere polimeri costituiti da macromolecole con limitata dispersione di composizione chimica; l'influenza sulle proprietà viscoelastiche non pare rilevante, qualora non siano presenti tratti di catena cristallizzabili.

Dal peso molecolare medio dipende la viscosità del polimero e quindi, in definitiva, la sua lavorabilità. I copolimeri ad elevato peso molecolare medio (> 200.000) risultano poco lavorabili tanto più che essi sono praticamente insensibili ai processi usuali di degradazione (quale ad esempio la masticazione anche prolungata). Si è reso perciò necessario la produzione diretta in fase di polimerizzazione di copolimeri, a peso molecolare medio adatto per una buona lavorabilità, coi sistemi normalmente in uso nell'industria della gomma, e che forniscono dopo vulcanizzazione gomme vulcanizzate di buone proprietà meccaniche ed elastiche.

Come si è già accennato la composizione media del copolimero etilene-propilene influisce principalmente sulle proprietà dinamiche dell'elastomero e sulla sua temperatura di transizione del II ordine. Aumentando il contenuto totale di etilene nel copolimero, nei limiti ammessi per evitare la cristallizzazione, aumentano i tratti di catena costituiti da sequenze metileniche contribuendo così ad un incremento della flessibilità globale della catena.

L'incremento della flessibilità della catena porta a migliorare le proprietà dinamiche dell'elastomero; la resa elastica a temperatura ambiente è migliore, a parità di altre condizioni,

1
Curve di resa elastica in funzione della temperatura di copolimeri etilene-propilene a diverso contenuto di etilene.

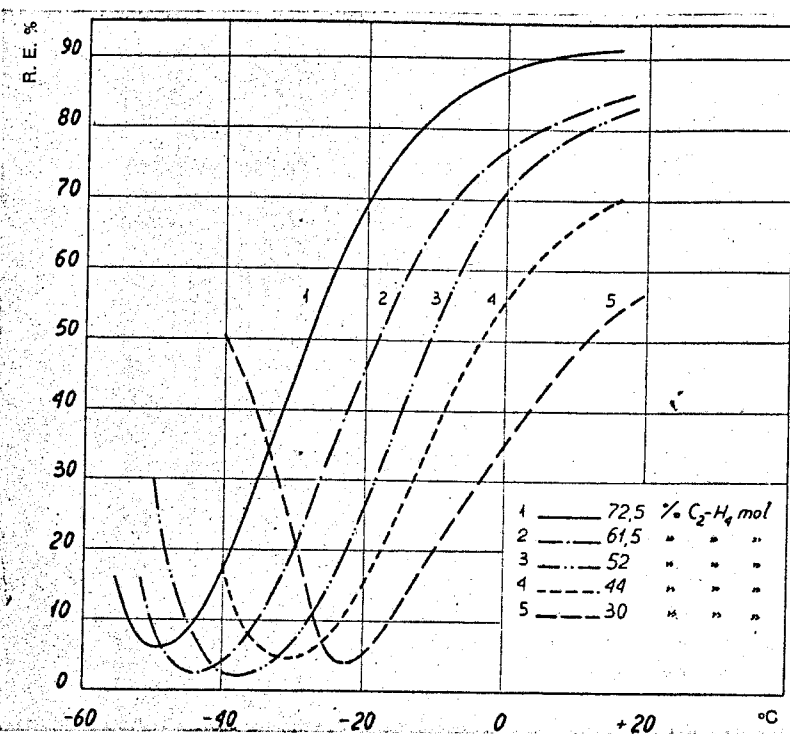
3
Temperatura di minima resa elastica di copolimeri etilene-butene-1 in funzione del loro contenuto molare di etilene.

2
Temperatura di minima resa elastica di copolimeri etilene-propilene in funzione del loro contenuto molare di etilene.

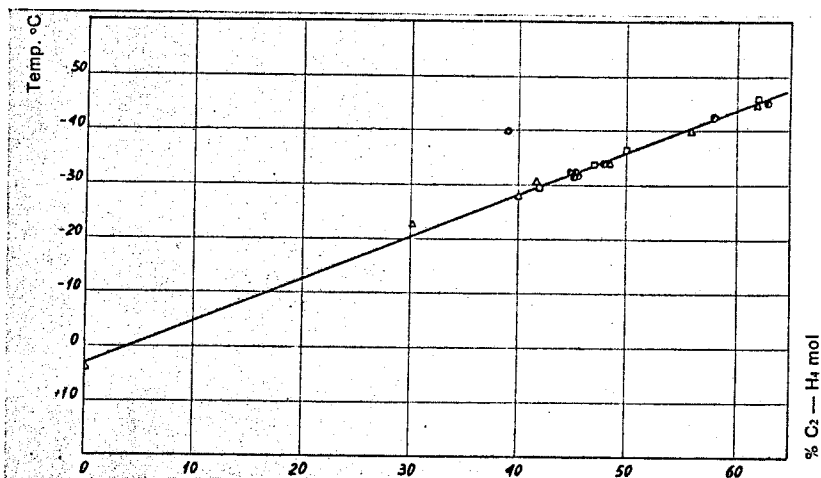
per i copolimeri a più elevato contenuto in etilene (figura 1). Una proprietà che appare esclusivamente legata alla composizione media del copolimero, è la sua temperatura di transizione del II ordine; tale temperatura è stata misurata dilatometricamente (6) e mediante determinazione della temperatura di minima resa elastica. La relazione che lega la temperatura di minima resa elastica con la concentrazione molare di etilene nel copolimero è di tipo lineare ed è riportata nella figura 2. Una relazione analoga vale nel caso dei copolimeri dell'etilene con il butene-1 (figura 3).

I dati viscoelastici dei polimeri amorfi possono essere convenientemente ottenuti dallo studio del rilassamento deii sforzo, esteso ad un intervallo di temperatura (7). Tali dati nel caso di un copolimero etilene-propilene, avente un contenuto in etilene del 40 % in moli, sono mostrati sotto forma di dipendenza del $\lg E_r(t)$ in funzione del $\lg t$, per temperature varianti da $+45^\circ\text{C}$ a -60°C , nella figura 4. Da tale figura si nota come alla temperatura di -60°C il copolimero etilene presenti un modulo di circa 2×10^9 dine/cm², cioè ancora sensibilmente inferiore ai valori del modulo nella regione vetrosa (in genere sull'ordine di 10^{10} - $10^{10,5}$ dine/cm²). Ciò può spiegare come la temperatura di infragilimento, determinata attraverso misure di « brittle point », assuma valori estremamente bassi (intorno ai -100°C).

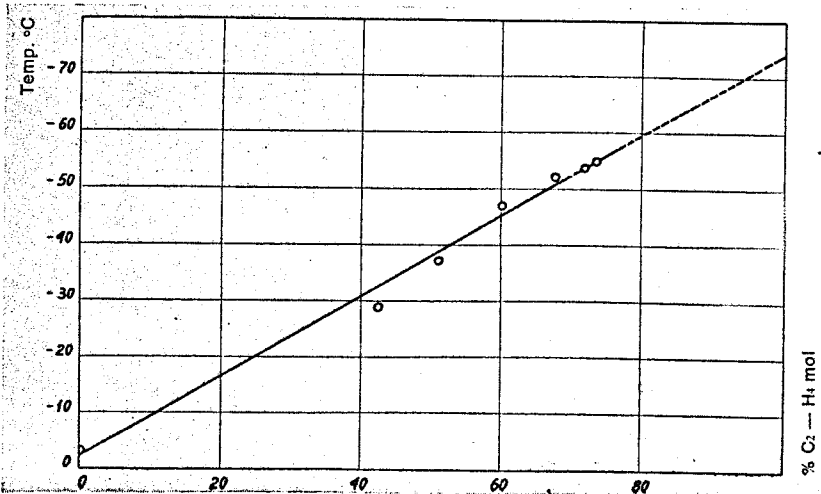
E' noto come per molti polimeri amorfi le proprietà soprariportate possono venire espresse con una unica curva per il modulo di rilassamento in funzione del tempo, estendentesi per molte decadi di tempi, quando è possibile una sovrapposizione delle varie curve ottenute a temperature diverse, secondo il principio di sovrapposizione tempo-temperatura. Tale principio, come è noto, è valido solo per i polimeri amorfi; per poterlo applicare ai copolimeri etilene-propilene bisogna essere certi che anche rispetto a queste proprietà questi ultimi si comportino come polimeri amorfi per tutto il campo di temperature esplorato. E' noto infatti che il valore della cristallinità dipende dal metodo usato per la sua valutazione, e che polimeri amorfi all'esame con



1



2



3

4

Modulo di rilassamento in funzione del tempo di un copolimero etilene-propilene non vulcanizzato (40% in moli di etilene) a varie temperature.

5

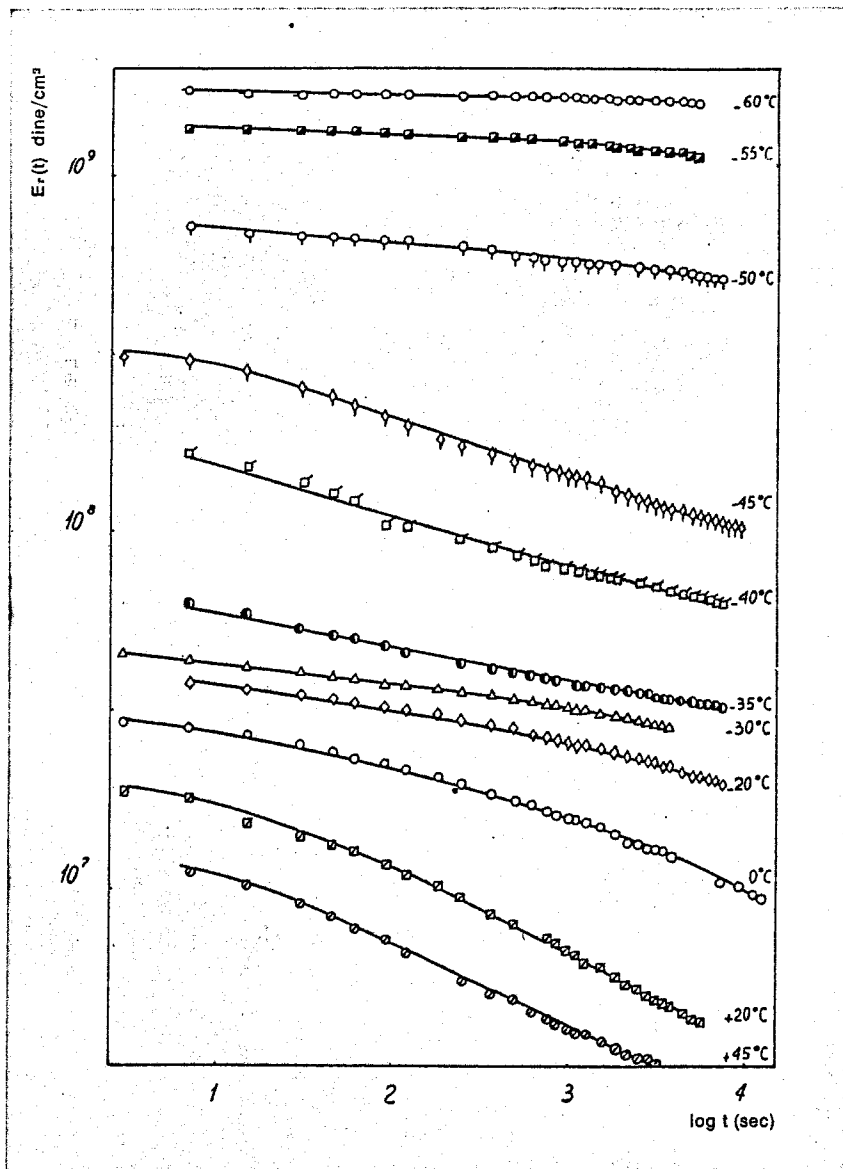
Curve sforzo-allungamento a varie temperature del copolimero etilene-propilene non vulcanizzato (40% in moli di etilene).

I raggi X sono cristallini all'esame infrarosso o inversamente (8) e che una dipendenza diversa si può prevedere anche per le proprietà meccaniche. L'esame delle curve sforzo di trazione-allungamento eseguite a diverse temperature sul copolimero non vulcanizzato mostra un progressivo innalzamento del modulo elastico iniziale al diminuire della temperatura (figura 5). L'allungamento a rottura rimane elevato anche a temperature molto basse, come -60°C , dimostrando come a questa temperatura (tenuto conto anche della velocità di prova di 500 mm/min, che è piuttosto elevata) si sia ancora molto lontani dall'infragilimento del copolimero etilene-propilene.

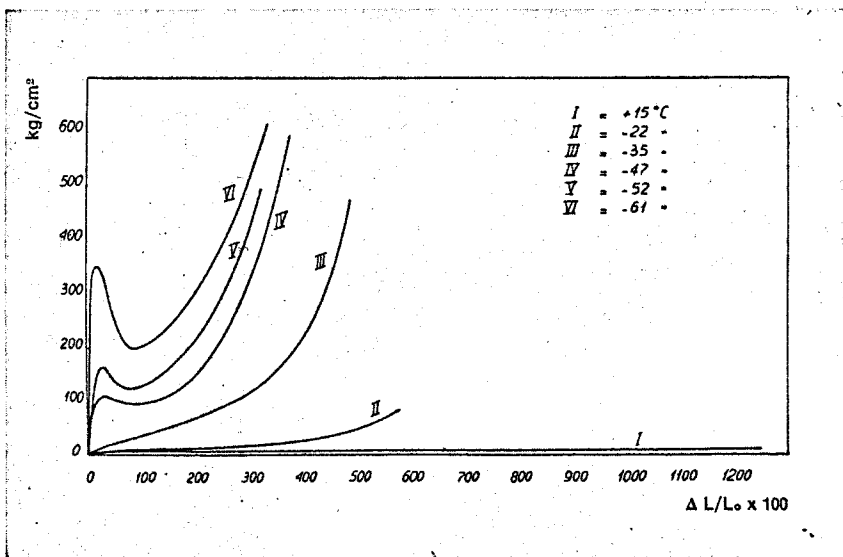
Interessante appare pure l'esame della parte delle curve sforzo-deformazione sul copolimero etilene-propilene non vulcanizzato eseguite a diverse velocità di deformazione ed a diverse temperature. Riportiamo in figura 6 tali curve eseguite alla temperatura di 0°C . Dividendo lo sforzo e la deformazione per la velocità di deformazione si ottengono rispettivamente lo sforzo ridotto (S_r) e la deformazione ridotta (γ_r). In questo modo è possibile rappresentare su una unica curva lo sforzo ridotto in funzione della deformazione ridotta. Nella figura 7 sono riportate queste curve eseguite alle diverse temperature sullo stesso copolimero etilene-propilene, considerato nella figura 4.

Secondo relazioni note (9), da queste curve si possono ricavare i moduli di rilassamento in funzione del tempo alle corrispondenti temperature. Il valore del modulo di rilassamento ricavato mediante quest'ultimo metodo è in sensibile accordo con i valori sperimentati della figura 4.

La distribuzione di composizione dei copolimeri etilene-propilene non ha un effetto rilevante sulla variazione di proprietà dell'elastomero se è contenuta entro certi limiti. Infatti da nostre prove è risultato che i copolimeri costituiti da macromolecole diverse la cui composizione differisce per il 10% circa, sono molto ben compatibili tra loro; le curve di resa elastica, in funzione della temperatura ad esempio, assumono un andamento intermedio a quelle dei copolimeri omogenei di composizione media. Inoltre la curva di resa elastica della



4



5

6
Prima parte della curva sforzo-allungamento a 0°C di un copolimero etilene-propilene (40 % in moli di etilene) a varie velocità di deformazione.

7
Sforzo ridotto (S) in funzione della deformazione ridotta (γ_r) a varie temperature del copolimero etilene-propilene della figura 4.

miscela presenta un solo minimo, a differenza di quanto avviene quando si miscelano due elastomeri non molto compatibili tra di loro. La miscelazione di copolimeri omogenei a composizione molto diversa tra di loro, fornisce una curva di resa elastica con ancora un solo minimo, che però assume valori più elevati del valore medio.

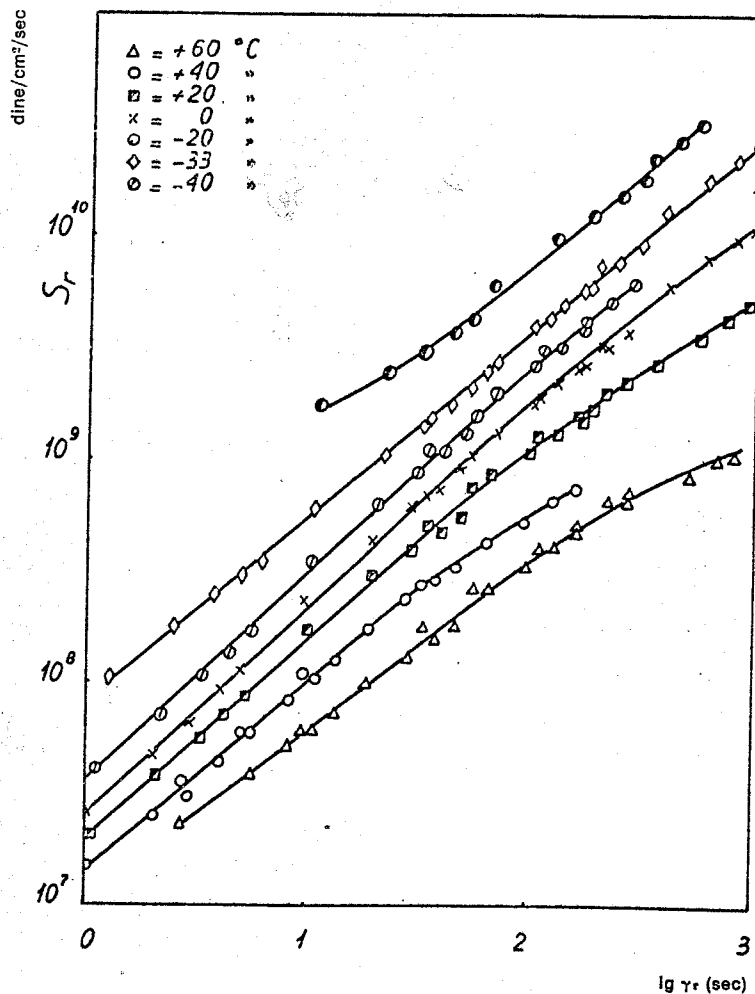
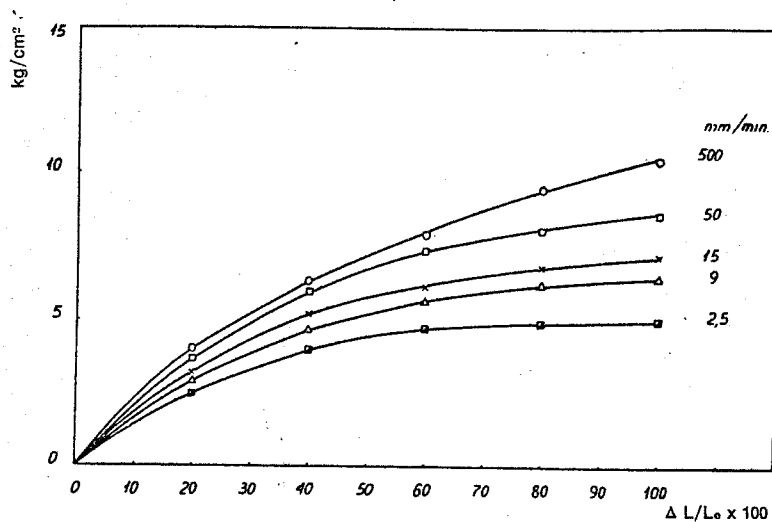
Vulcanizzazione dei copolimeri etilene-propilene

Trattandosi di polimeri sostanzialmente saturi, fin dal loro primo ottenimento si è posto il problema della loro vulcanizzazione, non potendosi ovviamente impiegare gli ingredienti tradizionali applicati per la vulcanizzazione di polimeri contenenti insaturazione.

All'inizio abbiamo ritenuto opportuno impiegare, con le variazioni del caso, i metodi già applicati nel campo della reticolazione del polietilene; per esempio, la reticolazione dopo una preventiva clorosolfonazione o la reticolazione mediante sostanze che possono fornire radicali liberi in adeguate condizioni. Posteriormente abbiamo sviluppato nuovi metodi di reticolazione, che ci hanno permesso di ottenere migliori caratteristiche. Diamo qui di seguito un cenno di alcuni metodi di reticolazione da noi studiati e delle principali caratteristiche dei prodotti ottenuti.

1) Reticolazione dei copolimeri etilene-propilene clorosolfonati

La reticolazione previa clorosolfonazione, già ben nota nel caso del polietilene è stata da noi applicata ai copolimeri etilene-propilene (10) adottando però delle modificazioni piuttosto rilevanti nel procedimento di clorosolfonazione. Esse riguardano in particolare la riduzione del tenore di cloro introdotto nel copolimero dai valori del 25-30 % in peso adottati per la trasformazione del polietilene in elastomero, sino ai tenori minimi del 2-3 % indispensabili, compatibilmente con l'introduzione contemporanea dei gruppi clorosolfonici richiesti per una buona vulcanizzazione. Ciò è stato possibile dal verificarsi delle seguenti condizioni: 1) il copolimero è completamente amorfo e non richiede perciò una elevata percentuale di irregolarità per diventare



8
Curve sforzo-allungamento di copolimeri clorosolfonati e vulcanizzati con mescola a base di ossidi metallici (tipo I, II, III, della tabella I).

9
Curve sforzo-allungamento di copolimeri etilene-propilene vulcanizzati con diverse quantità di dicumilperossido (Dicup 40 C).

un elastomero; 2) il suo peso molecolare è in genere elevato, per cui il numero di gruppi attivi per la reticolazione, può essere molto basso. La vulcanizzazione dei copolimeri etilene-propilene clorosolfonati è stata eseguita generalmente per salificazione dei gruppi solfonici delle catene con ossidi metallici plurivalenti o con composti organici provvisti di più di una funzione capaci di salificare con gruppi solfonici. Nel primo caso si possono ottenere carichi di rottura molto elevati, anche in assenza delle tradizionali cariche rinforzanti.

Il copolimero clorosolfonato come il polietilene clorosolfonato può essere vulcanizzato anche per reazione di sostanze organiche che funzionano da biradicali (ad esempio composti chinonici) in contemporanea presenza di tipici iniziatori radicalici.

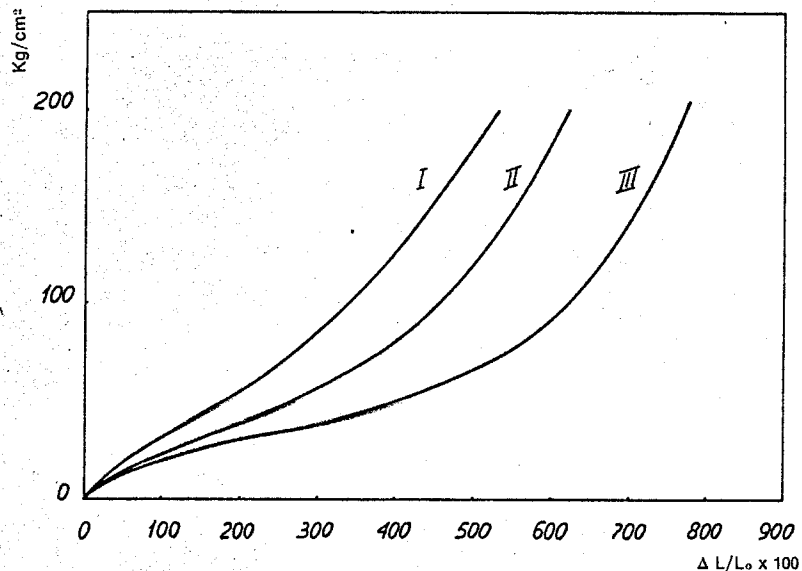
Questi sistemi di vulcanizzazione possono essere accoppiati tra di loro, mostrando in alcuni casi un effetto sinergico.

Riportiamo nella tabella I le principali caratteristiche di copolimeri a contenuto decrescente di cloro e di zolfo, vulcanizzati sia con mescole a base di ossidi metallici che con mescole a base di tiourea. Si può notare da questi dati come un aumento del contenuto in cloro e zolfo del copolimero, provocano una diminuzione della resa elastica, un aumento progressivo dei moduli al 200 % (attribuibile oltre che al maggior numero di legami trasversali di natura chimica, anche ad interazioni di tipo polare) ed una diminuzione dell'allungamento a rottura. I tenori di cloro e di zolfo sono stati scelti in funzione del peso molecolare in modo da raggiungere in ogni caso una vulcanizzazione pressochè completa. Le mescole a base di tiourea danno caratteristiche meccaniche inferiori.

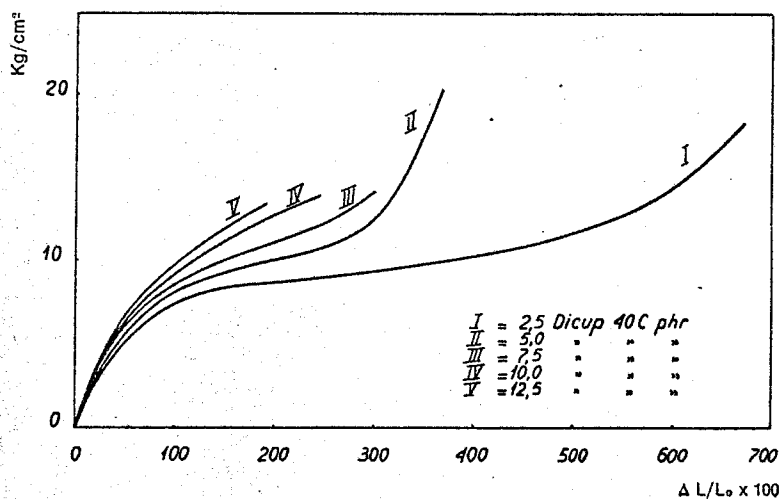
Nella figura 8 riportiamo i diagrammi sforzo-allungamento degli stessi copolimeri etilene-propilene clorosolfonati esaminati nella tabella I, vulcanizzati con mescola a base di ossidi metallici.

2) Reticolazione dei copolimeri etilene-propilene con perossidi organici

L'applicazione di questo sistema ai copolimeri etilene-propilene ha dato buoni risultati, particolarmente quan-



8



9

Tabella I

Caratteristiche di vulcanizzati ottenuti da copolimeri clorosolfonati

tipo	contenuto in zolfo %	contenuto in zinco %	[η] (°)	mescola a base di ossidi metallici				mescola a base di tiourea			
				carico di rottura kg/cmq	allungamento a rottura %	modulo al 200% kg/cmq	durezza Shore A	resa elastica a 20°C %	carico di rottura kg/cmq	allungamento a rottura %	modulo al 200% kg/cmq
I	10,8	2,1	0,70	200	530	55	—	50	30	185	—
II	4,4	1,0	1,54	200	620	39	64	58	52	430	17
III	2,3	0,6	2,25	206	775	31	57	61	67	650	18

Mescola a base di ossidi metallici: copolimero clorosolfonato parti 100, PbO parti 40, colofonia parti 5, 2-mercaptobenzotiazolo parti 2. Vulcanizzazione 150°C x 30 minuti. mescola a base di tiourea: copolimero clorosolfonato parti 100, tiourea parti 10, colofonia parti 2,5.

(°) - viscosità intrinseca del polimero clorosolfonato in tetralina a 135°C espressa in 100 x cmc/gr.

Tabella II

Caratteristiche di vulcanizzati con perossido ed anidride maleica, con quantità variabili di ossido di zinco

ZnO phr	carico di rottura kg/cmq	allungamento a rottura %	modulo al 300 % all. kg/cmq	durezza G.i.d.	resa elastica a 20°C %	resa elastica a 90°C %	q _m ^x
0	38	465	22	49	64	70	4,5
5	100	520	38	53	—	—	3,1
10	115	515	49	55	69	81	3,1
25	142	475	60	56	69	82	2,9
50	160	460	76	—	66	80	2,7

q_m^x grado di rigonfiamento all'equilibrio in benzolo a 35°C.

Mescola: copolimero etilene-propilene (PM 275.000) parti 100, perossido di benzoinne parti 2, anidride maleica parti 7, ZnO variabile.

Vulcanizzazione 160° C x 45 minuti.

Tabella III

Caratteristiche di vulcanizzati con perossidi ed acidi (anidridi) insaturi

monomero	phr	carico di rottura kg/cmq	allungamento a rottura %	modulo al 300 % all. kg/cmq	durezza G.i.d.	resa elastica a 20° %
—	—	75	660	32	51	72
acido maleico	9	150	550	56	55	73
acido fumarico	9	95	620	47	52	72
acido itaconico	10,1	103	510	67	54	71
an. citraconica	8,7	92	460	56	55	73
acido cinnamico	11,5	90	580	54	—	73
acido crotonico	6,7	75	510	56	—	72
acido acrilico	11,2	95	450	65	52	71

Mescola: copolimero etilene-propilene (PM 490.000) parti 100, dibenzoilperossido parti 2, monomero come indicato parti 20, ZnO parti 20.

Vulcanizzazione 160° C x 30 minuti.

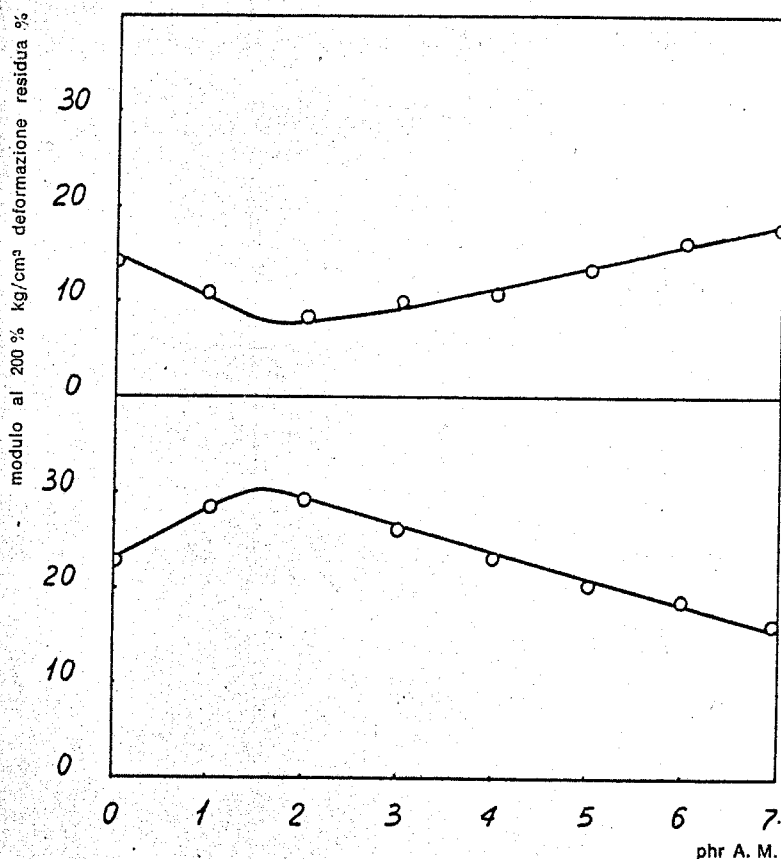
do si opera con iniziatori radicalici aventi una sufficientemente elevata temperatura di decomposizione, a differenza di quanto abbiamo osservato nel caso dell'omeopolimero del propilene. Il polipropilene amorfo infatti, nelle stesse condizioni, tende a subire reazioni di degradazione piuttosto che di reticolazione.

La reticolazione con perossidi organici è stata da noi applicata per lo studio delle proprietà dinamiche dei vari tipi di catene molecolari, perchè non provoca sensibile alterazione nel comportamento dinamico del polimero, dovute all'introduzione di gruppi polari od a causa di alterazioni della flessibilità della catena principale (11). Le proprietà meccaniche dei prodotti così vulcanizzati non sono molto buone, a meno che nella miscela non vengano aggiunte cariche rinforzanti di tipo opportuno. Riportiamo nella figura 9 le curve sforzo-allungamento di un copolimero etilene-propilene, vulcanizzato con diverse quantità di Dicap 40C. La reticolazione può anche essere compiuta con altri perossidi, quale ad esempio, il perossido di benzoile, eventualmente diluito con carica inerte, ottenendo risultati meno favorevoli.

3) Reticolazione del copolimero etilene-propilene con iniziatori radicalici e monomeri funzionali di natura acida

I risultati ottenibili nella reticolazione dei copolimeri con soli perossidi organici, non sono del tutto soddisfacenti, probabilmente a causa del decorso cinetico della decomposizione del perossido impiegato. Essi peggiorano e risultano poco riproducibili se diminuisce la temperatura di decomposizione misurabile dal tempo di dimezzamento della concentrazione dell'iniziatore impiegato.

Nella nostra indagine sulla reticolazione dei polimeri saturi, abbiamo trovato che l'impiego di certe sostanze insature regola l'azione vulcanizzante dell'iniziatore radicalico, dando luogo a prodotti vulcanizzati in modo più omogeneo, ed a un maggior rendimento di reticolazione. E' da notare come sostanze particolarmente efficaci da questo punto di vista, quali l'anidride maleica o l'acido maleico, erano già stati precedentemente impiegati per modificare e vulcanizzare gomme altamente insature (12).



In particolare l'anidride maleica usata in combinazione con il perossido di benzoile dà luogo ad un netto incremento della densità di reticolazione, come si può notare dall'aumento del modulo e dalla diminuzione della deformazione residua (figura 10).

Anche le caratteristiche meccaniche risultano migliorate mentre diminuisce il grado di rigonfiamento all'equilibrio. E' interessante notare nella figura 10 come i migliori risultati dal punto di vista della resa di reticolazione, si ottengono con un rapporto molare sostanza insatura: iniziatore radicalico di circa 2, il che fa pensare ad una stechiometria nelle reazioni chimiche tra i due reagenti, dovuta probabilmente ad un comportamento biradicalico del doppio legame della anidride maleica che, come è noto, da sola non tende a polimerizzare.

Le caratteristiche meccaniche dei prodotti reticolati, migliorano ulteriormente se alla mescola, oltre all'iniziatore radicalico ed al monomero funzionale, si aggiungono piccole quantità di ossido di zinco. Tale miglioramento è probabilmente dovuto a reazioni di salificazione del diacido innestato sulla catena del copolimero. Nella tabella II riportiamo le principali caratteristiche di vulcanizzati contenenti diversi tenori di ossido di zinco. L'impiego di altri acidi ed anidridi non sature ha fornito risultati analoghi come si può vedere nella tabella III, nella quale tali agenti sono confrontati in quantità equimolecolari. Il doppio legame presente in tali reattivi è determinante per questo tipo di reticolazione poichè composti saturi dello stesso tipo (come l'acido succinico) non danno luogo ad alcun miglioramento rispetto ad una reticolazione con solo perossido.

4) Reticolazione dei copolimeri etilene-propilene innestati con diacidi non saturi

Come si è detto nel paragrafo precedente l'ossido di zinco dà luogo ad un miglioramento notevole delle caratteristiche del prodotto reticolato. Ciò ci ha fatto pensare alla possibilità di innestare il diacido sul copolimero in un'operazione separata, in modo da rendere possibile una vulcanizzazione successiva del copolimero innestato per semplice aggiunta di ossidi metallici. Abbiamo quindi dovuto cercare le condizioni migliori

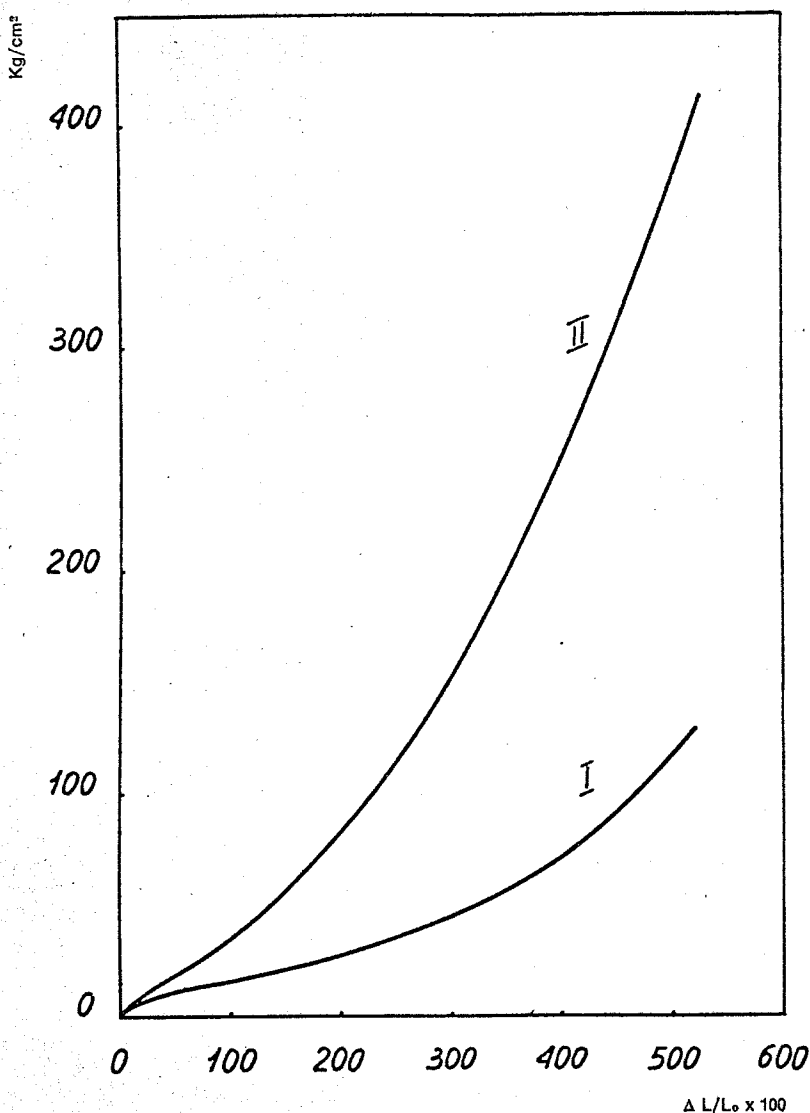


Tabella IV

Caratteristiche di vulcanizzati ottenuti da copolimeri innestati con acido maleico

mescola				caratteristiche del vulcanizzato				
acido stearico phr	ZnO phr	dutrex R 55 phr	nerofumo EPC phr	carico di rottura kg/cmq	allungamento a rottura %	modulo al 300 % kg/cmq	resa elastica a 20° C %	durezza G.i.d.
4	2,5	—	—	130	520	45	83	57
4	2,5	5	45	415	520	150	71	73
4	2,5	10	45	390	650	85	70	73
2	2,5	5	45	395	550	130	74	72
2	2,5	10	45	395	650	93	73	70

Vulcanizzazione 160° C x 30 minuti.

Tabella V

Resistenza all'invecchiamento di copolimeri innestati vulcanizzati

	proprietà originali	proprietà dopo 70 ore a 150 °C	proprietà dopo 288 ore a 150°C
carico di rottura kg/cmq	310	270	175
allungamento a rottura %	600	530	460
modulo al 300 % kg/cmq	80	100	98
durezza G.i.d.	69	64	71
resa elastica a 20°C %	73	72	72

Mescola: copolimero innestato parti 100
 acido stearico parti 2
 dutrex R 55 parti 5
 nerofumo EPC parti 45
 fenil naftilamina parti 2
 ZnO parti 2,5

Vulcanizzazione 160° C x 30 minuti.

Tabella VI

Caratteristiche di vulcanizzati in presenza di dicumilperossido (2 phr) e quantità diverse di divinilbenzolo

Dvb (°) parti in peso per 100 parti copolimero	carico di rottura kg/cmq	allungamento a rottura %	modulo-al 200 % kg/cmq
—	32	600	13
10	58	500	16
20	115	450	33
40	135	450	37

Vulcanizzazione 160° C x 30 minuti.

(°) - Dvb miscela contenente 60,5 per cento di divinilbenzolo, 15,4 per cento di etilvinilbenzolo, 24,1 per cento di idrocarburi aralchilici saturi.

12
Curva sforzo-allungamento di un copolimero etilene-propilene reticolato con mescola contenente dicumilperossido e divinilbenzolo.

13
Resa elastica a 25° C e a 50° C di copolimeri etilene-propilene clorurati, in funzione del loro contenuto in cloro.

per l'innesto del monomero, sia per quanto riguarda l'impiego di minime quantità di perossido, sia per l'ottenimento di un copolimero di buona lavorabilità.

Le condizioni migliori di innesto sono comprese tra le temperature di 180 e 220° C, per tempi inferiori a 60 minuti; in queste condizioni il perossido organico si decompone totalmente. I quantitativi di perossido impiegato sono molto bassi (0,6 parti in peso di diterbutilperossido per 3 parti in peso di acido maleico su 100 parti di copolimero etilene-propilene). Il prodotto così innestato reticola agevolmente, con piccole quantità di ossido di zinco (2,5-5 parti in peso). Accanto all'ossido di zinco è necessario aggiungere alla mescola un certo quantitativo di sostanze aventi carattere acido, che ritardino leggermente la vulcanizzazione che, altrimenti sarebbe troppo rapida, con conseguente pericolo di una prevulcanizzazione.

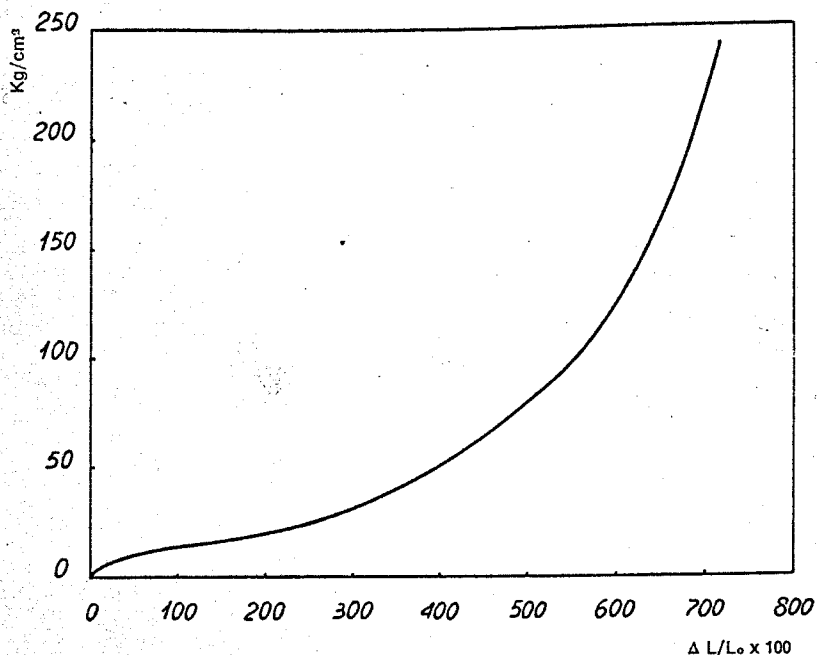
Il copolimero innestato può anche essere caricato con cariche rinforzanti di natura spiccatamente acida (nerofumi di tipo channels, silici acide eccetera) ottenendo caratteristiche meccaniche molto buone (tabella IV). Nella figura 11 riportiamo la curva sforzo-deformazione di un prodotto vulcanizzato non caricato e di uno caricato con nerofumo.

Una proprietà molto interessante di questi prodotti vulcanizzati è la loro elevata resistenza all'invecchiamento come risulta dai dati della tabella V, in prove effettuate in condizioni molto severe.

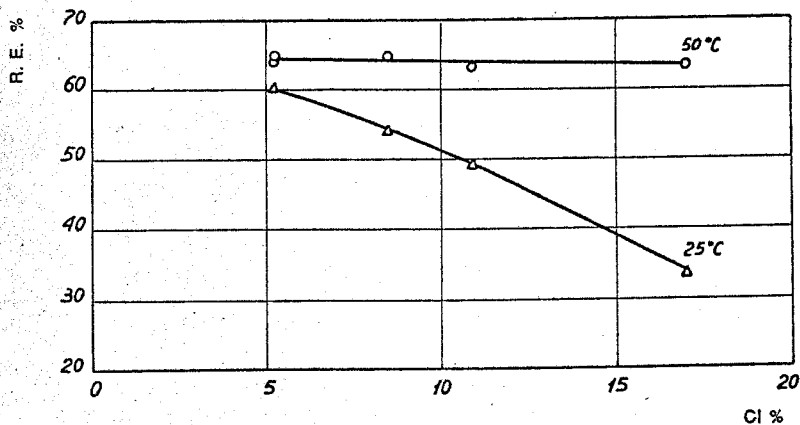
5) Reticolazione dei copolimeri etilene-propilene con l'impiego di monomeri polimerizzabili

Un altro metodo da noi applicato con buoni risultati alla reticolazione del copolimero etilene-propilene, impiega monomeri polimerizzabili con meccanismo a radicali liberi, accanto a moderate quantità di perossidi organici. Questo metodo presenta una certa analogia con quello descritto nel paragrafo 3) in quanto il monomero polimerizzabile modera l'azione del perossido e può innestarsi sulle catene del copolimero etilene-propilene.

A differenza di quanto succede nel caso dell'anidride e dell'acido malei-



12



13

co, in questo caso il monomero polimerizzabile forma catene di una certa lunghezza; se tali catene terminano su un'altra macromolecola di copolimero etilene-propilene si ha la formazione di un legame trasversale. L'uso di monomeri aventi più di un doppio legame polimerizzabile incrementa la possibilità di formazione di legami trasversali, aumentando il rendimento di reticolazione.

Tra i monomeri da noi impiegati, facilmente polimerizzabili con iniziatori radicalici, citiamo lo stirolo, il divinilbenzolo e l'acido acrilico. Le caratteristiche meccaniche dei vulcanizzati sono molto interessanti in quanto non occorrono cariche rinforzanti per ottenere carichi di rottura elevati. Il monomero polimerizzabile presenta un'utile azione plastificante sul polimero prima della reticolazione, mentre dopo vulcanizzazione agisce da carica rinforzante. Nel caso che il monomero sia un idrocarburo, anche le proprietà elettriche del vulcanizzato risultano molto buone.

Nella tabella VI riportiamo le principali caratteristiche di copolimeri etilene-propilene reticolati in presenza di dicumilperossido con quantità variabili di divinilbenzolo. Nella figura 12 riportiamo il diagramma sforzo-allungamento di un copolimero etilene-propilene vulcanizzato con questo metodo.

6) Reticolazione dei copolimeri etilene-propilene previamente alogenati

La reticolazione dei copolimeri etilene-propilene può anche essere condotta clorurando previamente il copolimero (13). La reazione che permette la vulcanizzazione consiste essenzialmente da una deidroclorazione parziale del copolimero clorurato, durante la vulcanizzazione; i doppi legami così formati reagiscono con gli ingredienti di vulcanizzazione (zolfo, acceleranti eccetera) dando luogo alla formazione di legami trasversali. Poiché la deidroclorazione, nelle condizioni di vulcanizzazione, è solamente parziale, il contenuto di cloro nel copolimero deve essere sufficientemente elevato per assicurare una completa vulcanizzazione. D'altra parte tenori di cloro troppo elevati influiscono sfavorevolmente sulle proprietà dinamiche e sulla resistenza all'invecchiamento.

La nostra indagine è stata rivolta soprattutto ai copolimeri etilene-propilene contenenti dal 5 al 20 % in peso di cloro. Il sistema vulcanizzante è costituito da zolfo, acceleranti (tetrametiluramedisolfuro, 2 mercaptobenzotiazolo, eccetera) ossido di zinco ed acido stearico. Possono naturalmente essere aggiunte le normali cariche rinforzanti (nerofumo, silici eccetera).

Un aumento di tempi di vulcanizzazione, allo scopo di realizzare una maggiore deidroclorazione, non porta necessariamente ad un aumento della vulcanizzazione, a causa di una sensibile reversione.

Riportiamo nella tabella VII, le principali caratteristiche meccaniche di copolimeri clorurati a vario tenore e vulcanizzati, in presenza o in assenza di cariche rinforzanti. Si osservano i valori crescenti dei moduli all'aumentare del tenore in cloro, dovuti anche in questo caso all'aumento di reticolazione e all'aumento di interazioni di carattere polare.

Le caratteristiche dinamiche di questi polimeri mostrano una forte dipendenza della temperatura anche a temperature superiori agli 0°C, per cui anche i copolimeri contenenti un elevato contenuto in cloro (15-20 %) mostrano caratteristiche dinamiche migliori a temperatura superiore ai 40°C circa (figura 13).

Nel caso che si usi un copolimero bromurato invece che clorurato, si è osservata un'azione vulcanizzante piuttosto rapida, anche da parte dei soli ossidi metallici polivalenti (ossido di zinco).

Tale azione si è notata anche su copolimeri bromurati con basso contenuto molare in alogeno inferiore a quello necessario per la vulcanizzazione dei copolimeri clorurati.

7) Reticolazione di polimeri costituiti sostanzialmente da unità monomeriche di etilene e propilene, contenenti insaturazioni

La vulcanizzazione di tali polimeri si esegue con gli ingredienti normalmente impiegati per le gomme a basso contenuto di insaturazioni.

Il comportamento di tali elastomeri agli agenti di degradazione, quando il contenuto di doppi legami sia basso, è praticamente identico a quello delle altre gomme a basso contenuto

di insaturazione sino ad ora note, pur presentando caratteristiche dinamiche ottime, competitive con quelle degli elastomeri ad elevato contenuto di doppi legami.

L'introduzione dei doppi legami nella catena del copolimero può essere realizzata attraverso diversi sistemi attualmente in fase di studio. Qualora i doppi legami siano distribuiti in modo sufficientemente omogeneo, i vulcanizzati presentano interessanti proprietà meccaniche ed elastiche.

Riportiamo nella tabella VIII, le proprietà di alcuni vulcanizzati a vario contenuto di insaturazioni. Si può osservare un incremento regolare dei moduli all'aumentare dell'insaturazione e dei tempi di vulcanizzazione, mentre le altre caratteristiche restano all'incirca inalterate. I carichi di rottura di tali vulcanizzati non sono in genere elevati; l'introduzione nella miscela di adatte cariche rinforzanti fornisce vulcanizzati aventi elevati moduli (dell'ordine di 100-110 kg/cm²) e alti carichi di rottura (200-250 kg/cm²).

Qualora il polimero non abbia una distribuzione statistica delle varie unità monomeriche e dei doppi legami, il suo comportamento come elastomero ed in particolare per quanto riguarda la resa elastica vengono notevolmente peggiorati; in alcuni casi i moduli elastici iniziali risultano elevati, pur non rilevandosi all'esame ai raggi X, presenza di parti cristalline.

Conclusioni

Vengono esaminate le proprietà visco-elastiche dei copolimeri etilene-propilene; tali proprietà mostrano come questi copolimeri siano molto adatti per fornire elastomeri di impiego generale con ottime caratteristiche.

Vengono esaminati successivamente alcuni dei metodi di reticolazione dei medesimi da noi studiati, e riportate le principali caratteristiche dei vulcanizzati risultanti.

Alcuni dei metodi qui indicati possono agire più favorevolmente rispetto a certe proprietà specifiche dei prodotti finiti, mentre le proprietà fondamentali del copolimero etilene-propilene, e cioè la sua elevata resistenza agli agenti di degradazione e le sue buone proprietà dinamiche, rimangono in generale mantenute. Alcuni dei me-

todi presentati permettono inoltre di utilizzare gli ingredienti tradizionali impiegati nel campo delle gomme insature, facilitando molti problemi connessi con l'impiego pratico di questo nuovo e promettente elastomero.

Conferenza tenuta a Berlino in ottobre 1960 e pubblicata per cortese autorizzazione della Deutsche Kautschuk Gesellschaft. Il testo tedesco è stato pubblicato sulla rivista « Kautschuk und Gummi », 14, (1961), pagina 54 WT.

Bibliografia

- 1) G. Alliger, J.M. Willis, W.A. Smith, J.J. Allen - Rubber World 67, 649 (1956).
- F. Staveland und Mitarbeiter - Ind. Eng. Chem. 48, 778 (1956).
- S.E. Horne und Mitarbeiter - Ind. Eng. Chem. 48, 784, (1956).
- R.T. Mayor und Mitarbeiter - Rubber & Plastics Age 39, 938 (1958).
- N. Natta, L. Porri, P. Corradini - Ital. Pat. 566.940, (31.7.1956).
- G. Kraus - Rubber & Plastic Age 38, 880 (1957).
- 2) G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi - Chimica & Industria 40, 183 (1958).
- 3) G. Natta, P. Pino - Ital. Pat. 537, 429 (6.8.1954).
- G. Natta, M. Bruzzone, G. Borsini - Ital. Pat. 564.806 (20.4.1956).
- 4) G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Pajaro - Chimica & industria 39, 743 (1957).
- G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Pajaro - ibid. 39, 825 (1957).
- G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Pajaro - ibid 41, 764 (1959).
- 5) G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Pajaro - Chimica & Industria, 39, 733 (1957).
- 6) P. Manaresi, V. Giannella - in Druck.
- 7) A. Tobolsky - ONR Symposium Report ACR - 4 Vol. I, (11.1.1956).
- 8) G. Natta - Makrom. Chemie 35, 93 (1960).
- 9) T. L. Smith - Polymer Sci. 20, 89 (1956).
- 10) G. Natta, G. Mazzanti, M. Bruzzone - Ital. Pat. 563.508 (24.4.1956).
- 11) G. Crespi, M. Bruzzone - Chimica & Industria 41, 741 (1959).
- 12) J. Le Bras - Rev. Gen. Caout. 19, 43 (1942).
- P. Compagnon, O. Bonnet - Rev. Gen. Caout. 19, 79 (1943).
- P. Compagnon, A. Delande - Rev. Gen. Caout. 20, 133 (1943).
- 13) E.I. Du Pont de Nemours & Co. - Ital. Pat. 571.587 (3.5.1956).

Tabella VII

Caratteristiche dei vulcanizzati ottenuti da copolimeri clorurati a vario tenore in cloro

tenore in cloro %	nerofumo MPC phr	CR	AR	CA _s	CA ₆	D ₁₀
5,24	0	72	845	11,5	17,0	40
5,24	30	297	820	37,0	97,0	45
8,40	0	72	625	14,5	26,0	20
8,40	30	305	695	55,0	152,0	33
16,98	0	203	700	16,0	36,5	16
16,98	30	292	490	116,0	—	20

Miscela: copolmero clorurato parti 100
 acido stearico parti 2
 ZnO parti 15
 S parti 2
 TMT parti 2
 MBT parti 1
 nerofumo come indicato
 Vulcanizzazione 160° C x 30 minuti.

Tabella VIII

Caratteristiche di polimeri vulcanizzati a vario contenuto di insaturazioni (rapporto tra unità monomeriche etilene-propilene = 1)

insaturazioni % (*)	tempo di vulcanizzazione a 150°C minuti	carico di rottura kg/cmq	allungamento a rottura %	caratteristiche del vulcanizzato		
				modulo al 300 % kg/cmq	durezza Shore A	resa elastica a 20°C
1,1 - 1,2	30	33	460	18,1	53	73
	60	38	440	19,8	54	73
1,3 - 1,4	30	34	440	19,0	52	71
	60	36	410	22,5	54	71
1,6 - 1,7	30	38	410	22,6	53	67
	60	36	360	26,2	54	71

(*) - insaturazioni, espresse come numero di doppi legami per 100 unità monomeriche.

Miscela: polimero (parti in peso) 100
 acido stearico (parti in peso) 2
 ZnO (parti in peso) 5
 S (parti in peso) 2
 Vulcafor TMT (parti in peso) 1
 Vulcafor MBT (parti in peso) 1
 Nonox D (parti in peso) 1