

# Copolimero etilene-propilene insaturi contenenti monomeri derivati dal butadiene

G. Natta G. Mazzanti G. Crespi A. Valvassori G. Sartori M. Cameli V. Turba

La vulcanizzazione dei copolimeri etilene-propilene può essere effettuata in condizioni diverse basandosi su procedimenti particolari, alcuni dei quali forniscono ottimi risultati (1).

Per consentire l'uso di ingredienti e condizioni normalmente impiegate nell'industria della gomma è stato anche ritenuto interessante procedere all'introduzione di doppi legami nei copolimeri binari.

A questo scopo noi abbiamo da lungo tempo esaminata la possibilità di ottenere terpolimeri costituiti essenzialmente da etilene e propilene e contenenti piccole quantità di insaturazioni, provenienti da un terzo monomero di- o polienico, capace di fornire unità monomeriche non sature (2).

Una delle prime condizioni cui deve sottostare questo terzo monomero è il basso prezzo. Il costo dei terpolimeri vulcanizzati deve essere infatti tale da risultare competitivo con quello dei prodotti vulcanizzati preparati dal copolimero binario mediante l'uso ad esempio di perossidi e di zolfo.

Fra i primi sistemi dienici esaminati le diolefine coniugate, in particolare il butadiene, facilmente accessibile, a basso costo. I prodotti così ottenuti risultano però scarsamente omogenei e le proprietà dei vulcanizzati non sono del tutto soddisfacenti. Ci si è quindi rivolti all'impiego di altri sistemi di- o polienici.

Particolarmente interessante, per ovvie ragioni economiche, poteva essere l'impiego di quella classe di monomeri derivati dal butadiene per oligomerizzazione (vedi figura 1).

I migliori risultati nell'ottenimento di terpolimeri di questo tipo si sono ottenuti impiegando cis, cis cicloottadiene 1,5 (COD), trans 1,2 divinilciclobutano (DVCB) e 1,2,4 trivinilcicloesano (TVCE).

In questa comunicazione riferiamo i risultati da noi ottenuti nella preparazione di questi terpolimeri e nello studio delle loro proprietà.

## SINTESI DEI MONOMERI

Il cicloottadiene 1-5 si ottiene con ottime rese mediante dimezzazione catalitica del butadiene. Il processo di Reed (7) in cui si impiegavano catalizzatori Reppe a base di Ni carbonili è stato notevolmente migliorato (8). Un altro processo proposto dalla scuola di Ziegler impiega catalizzatori preparati riducendo Ni acetilacetone con alluminio alchili in presenza di donatori di elettroni (9). Il 4-vinilcicloesene-1 che si forma in piccola quantità accanto al cicloottadiene si separa facilmente mediante rettifica.

Il trans 1-2 divinilciclobutano si prepara per dimezzazione termica (5) o fotochimica sensibilizzata (6) del butadiene. Nel primo caso il trans-1,2-divinilciclobutano si forma in bassa percentuale, accanto a 4-vinilcicloesene-1 e cicloottadiene 1-5. Nel secondo caso il trans-1,2-divinilciclobutano è il prodotto principale e, accanto ad esso, si formano piccole quantità di isomero cis e di 4-vinilcicloesene-1. In entrambi i casi il trans-1,2-divinilciclobutano viene isolato allo stato puro mediante rettifica.

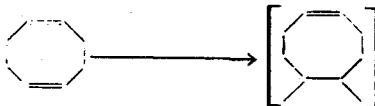
L'1-2-4-trivinilcicloesano si ottiene mediante isomerizzazione termica (9), dei ciclododecatrieni ottenibili per trimerizzazione catalitica del butadiene (9). Non tutti i trivinilcicloesani isomeri presenti nella miscela grezza di isomerizzazione sono ugualmente reattivi nella copolimerizzazione con etilene e propilene. L'isolamento allo stato puro dell'isomero più reattivo avviene mediante rettifica a bassa pressione.

## SINTESI DEI TERPOLIMERI

a) **Unità monomeriche generate dai termonomeri. Spettri infrarossi dei terpolimeri con etilene e propilene.**

L'esame degli spettri infrarossi dei terpolimeri a base di etilene e propilene ci ha permesso di stabilire in che modo i termonomeri entrano nella catena polimerica.

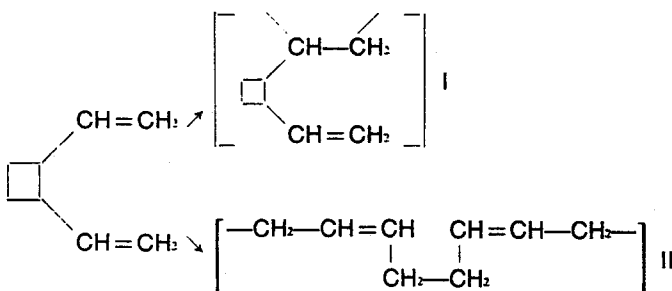
Il cicloottadiene 1-5 polimerizza per apertura di uno dei doppi legami, lasciando l'altro a disposizione per successive reazioni effettuabili sul terpolimero.



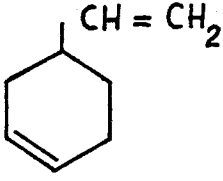
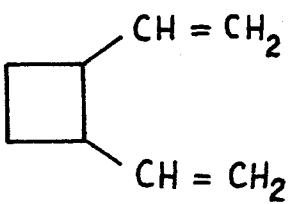

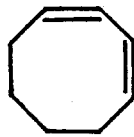
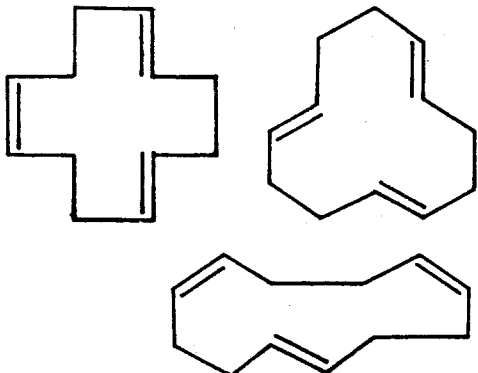
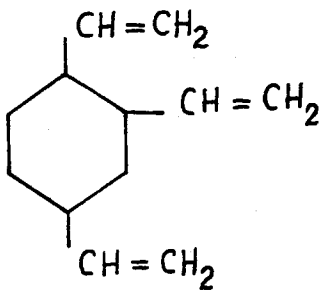
Lo spettro infrarosso dei terpolimeri etilene-propilene-cicloottadiene mostra bande molto deboli a 6,05 e 15,1  $\mu$ , attribuibili alla presenza di doppi legami nel ciclo (vedi figura 2).

La banda a 15,1  $\mu$  può essere utilizzata per una determinazione quantitativa del cicloottadiene copolimerizzato. Tale determinazione viene effettuata facendo il rapporto tra l'intensità della banda a 15,1  $\mu$  e l'intensità della banda a 1,7  $\mu$ . Tale rapporto è stato correlato con il tenore in unità cicloottadieniche utilizzando campioni preparati con cicloottadiene marcato con C<sup>14</sup>.

Il trans 1,2-divinilciclobutano può dare origine a due tipi di unità monomeriche, analogamente a quanto è stato osservato nella sua omopolimerizzazione in presenza di sistemi catalitici agenti con meccanismo di tipo onionico coordinato (11).



1. Diolefine ottenibili per oligomerizzazione del butadiene

Diolefina	Tipo di reazione	Resa	Riferimento
 <p>4-vinilcicloesene-1</p>	termica	90%	(3,4,5)
 <p>trans-1,2divinilciclobutano</p>	termica o fotochimica	5% 80%	(5) (6)
 <p>cis, cis cicloottadiene-1,5</p>	termica o catalitica	15% 90%	(4) (7,8,9)
 <p>cicloottadiene-1,3</p>	ottenibile dal precedente per isomerizzazione	95%	(9,10)
 <p>ciclododecatrieni (cis trans trans; tran trans trans; cis cis trans)</p>	catalitica	90-95%	(9)
 <p>1,2,4 trivinilcicloesani</p>	ottenibili dai precedenti per isomerizzazione termica	90-95%	(9)

Lo spettro infrarosso dei terpolimeri etilene-propilene-divinilciclobutano mostra la presenza di gruppi vinilici (banda a 10 e 11  $\mu$ ), provenienti da unità monomeriche di tipo I. Un accurato esame dello spettro, specialmente nel caso di terpolimeri aventi un contenuto di divinilciclobutano sufficientemente elevato, mostra che la banda a 10,36  $\mu$  è dovuta alla sovrapposizione di due bande, una dovuta alle unità propileniche, presente anche nei copolimeri binari etilene-propilene, l'altra dovuta alla presenza di doppi legami di tipo trans. Tale banda è presente anche nei copolimeri etilene-divinilciclobutano, e mostra che il divinilciclobutano dà origine anche ad unità monomeriche di tipo II, analogamente a quanto avviene nella omopolimerizzazione (11).

Nel caso del trivinilcicloesano, si è constatato che i vari isomeri possiedono reattività molto differenti nella terpolimerizzazione con etilene e propilene. Esperienze intese a chiarire le cause di tale comportamento sono tuttora in corso.

Gli spettri infrarossi dei terpolimeri etilene-propilene-trivinilcicloesano mostrano la presenza di gruppi vinilici (bande a 10 e 11  $\mu$ ).

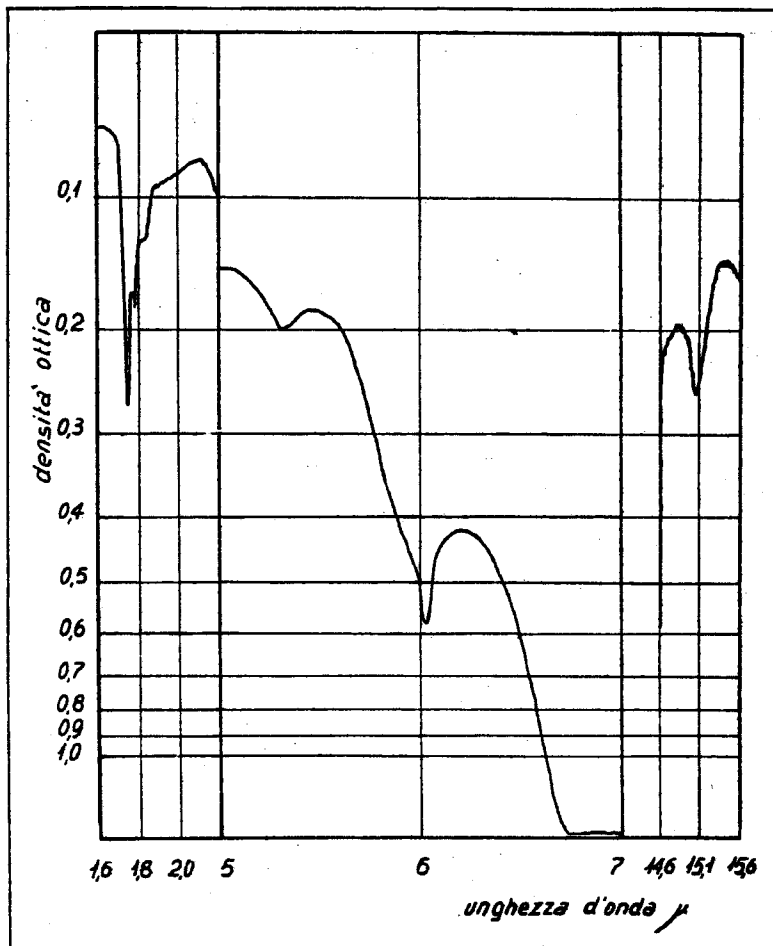
Sembra da escludere la presenza di doppi legami di tipo trans, quindi si escluderebbe una apertura dell'anello, oppure essa avverrebbe in misura estremamente ridotta.

Con tutti e tre i monomeri esaminati, i terpolimeri ottenuti sono completamente solubili in n-epatano bollente (almeno per tenori in etilene inferiori al 75% in moli). Questo dimostra che in tutti i casi uno solo dei doppi legami nella molecola del termonomero reagisce e che non si ha formazione di strutture tridimensionali.

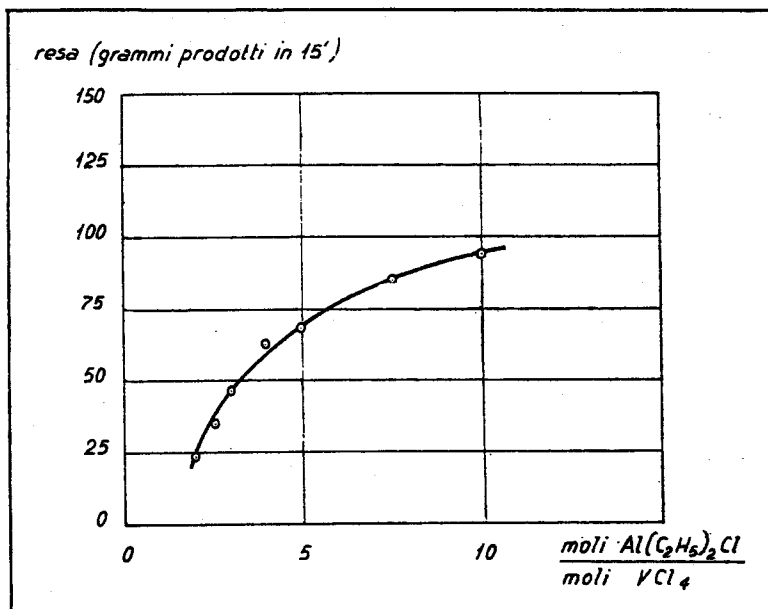
#### b) Sistemi catalitici

I terpolimeri descritti nella presente nota sono stati ottenuti impiegando sistemi catalitici agenti con meccanismo anionico coordinato e preparati da composti organometallici e composti di metalli di transizione.

Analogamente a quanto avviene nella copolimerizzazione binaria etilene-propilene (12, 13), i sistemi migliori si ottengono da composti di vanadio solubili in idrocarburi e composti alluminio organici.



2



3

2. Spettro IE tra 1,6 e 2,2  $\mu$ , 5 e 7  $\mu$  e 14,1 e 15,6  $\mu$  di un terpolimero etilene-propilene-cicloottadiene.  
3. Dipendenza della velocità di terpolimerizzazione etilene-propilene-cicloottadiene dal rapporto molare  $Al(C_2H_5)_2Cl/VCl_4$ , impiegato nella preparazione del catalizzatore.

Tali catalizzatori sono solubili o colloidalmente dispersi nel mezzo di polimerizzazione. In presenza di tali sistemi catalitici (ad esempio  $VCl_4 + Al(C_2H_5)_3$ ,  $VCl_4 + Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ ,  $VCl_4 + Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ ,  $VAC_3$  (vanadio triacetilacetato) +  $Al(C_2H_5)_2Cl$ ,  $VOCl_3 + Al(i-C_4H_9)_3$ ,  $VOCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$ , ecc.) si ottengono copolimeri e terpolimeri che possiedono una distribuzione ristretta di composizioni e di pesi molecolari.

I migliori sistemi catalitici capaci di promuovere la terpolimerizzazione etilene-propilene con un diene o triene devono contenere almeno un atomo di alogeno sul composto alluminio organico o sul composto del metallo di transizione (13).

**c) Influenza dei fattori operativi sulla velocità del processo di terpolimerizzazione e sulle proprietà dei terpolimeri.**

**Temperatura.** La temperatura esercita in generale una notevole influenza sulla velocità del processo di terpolimerizzazione. Ad esempio con i sistemi catalitici preparati da sali di Vanadio solubili in idrocarburi ( $VCl_4$ ,  $VOCl_3$ ,  $VAC_3$ , etc.) e alluminio-dialchilmonoalogenuri, a parità

di concentrazione monomerica totale e di altre condizioni, a bassa temperatura (ad esempio al disotto di  $0^\circ C$ ) la velocità globale di terpolimerizzazione è maggiore che a temperatura più elevata (ad esempio  $25-30^\circ C$ ). Questo fenomeno può essere attribuito ad una diminuzione della velocità d'invecchiamento del catalizzatore con l'abbassarsi della temperatura (13).

Un abbassamento di temperatura provoca inoltre un aumento della viscosità Mooney del terpolimero (vedi tabella 1).

**Rapporto tra le moli di composto alluminio organico e le moli di composto di vanadio impiegato nella preparazione del catalizzatore.** Il rapporto tra le moli di composto alluminio organico e le moli di composto di vanadio impiegato nella preparazione del catalizzatore ha una notevole influenza sulla velocità di terpolimerizzazione, almeno entro un certo intervallo. Ad esempio, nel caso della terpolimerizzazione etilene-propilene-cicloottadiene in presenza del sistema catalitico  $VCl_4 + Al(C_2H_5)_2Cl$ , si ha un notevole aumento di velocità di terpolimerizzazione se tale rapporto viene portato da 2 : 1 a 3 : 1, e un

aumento più limitato aumentando ulteriormente tale rapporto da 3 : 1 a 10 : 1 (vedi figura 3). La figura 4 mostra che l'aumento del rapporto molare  $Al(C_2H_5)_2Cl/VCl_4$  provoca una diminuzione della viscosità Mooney del terpolimero, il che indica l'esistenza di un processo di transfer di catena con l'alluminio alchile.

Il rapporto tra le moli di composto alluminio organico e le moli di composto di metallo di transizione non esercita una apprezzabile influenza sulla composizione dei terpolimeri.

**Concentrazione del catalizzatore.** Un aumento di concentrazione del catalizzatore provoca un aumento della velocità di terpolimerizzazione e una diminuzione della viscosità intrinseca del terpolimero.

Quest'ultimo fatto sta a indicare l'esistenza di processi di transfer tra le catene polimeriche in accrescimento e il sistema catalitico presente in soluzione. La concentrazione del catalizzatore non esercita un'apprezzabile influenza sulla composizione dei terpolimeri.

**Rapporto tra le concentrazioni molarli dei monomeri in fase reagente.** All'aumentare del rap-

**Tab. 1** Influenza della temperatura sulla viscosità Mooney di terpolimeri etilene-propilene-cicloottadiene preparati a parità di rapporti molarli etilene:propilene:cicloottadiene in fase liquida reagente, in presenza del sistema catalitico  $Al(C_2H_5)_2Cl + VCl_4$ . (pressione = 1 ata)

Condizioni operative			Proprietà del terpolimero	
T °C	Rapporto molare $C_2H_4/C_3H_6$ in fase gassosa	COD $cm^1$	% peso $C_3H_6$	Mooney ML (1 + 4) a $100^\circ C$
0	2,5	25	51	39
-10	2,35	34	51	47
-20	2	50	51	52,5
-30	1,65	77	55	80

**Tab. 2** Influenza del rapporto molare propilene/etilene sulla terpolimerizzazione etilene-propilene-cicloottadiene, in presenza del sistema catalitico  $Al(C_2H_5)_2Cl + VCl_4$  alla temperatura di  $-20^\circ C$ .

Condizioni operative			Proprietà del terpolimero	
Rapporto molare $C_3H_6/C_2H_4$ in fase gas	Durata min.	g	Mooney ML (1 + 4) $100^\circ C$	$C_3H_6$ peso %
2	13,5	44	62,5	51
1,5	8	42	67	47
1,25	7	40	87	41,5
1	5	37	102	36

porto molare etilene/propilene in fase reagente aumentano la velocità di polimerizzazione e la viscosità del terpolimero.

In Tabella 2 è mostrata la dipendenza della velocità di polimerizzazione e della viscosità Mooney dal rapporto molare etilene/propilene nel caso del terpolimero etilene-propilene-cicloottadiene.

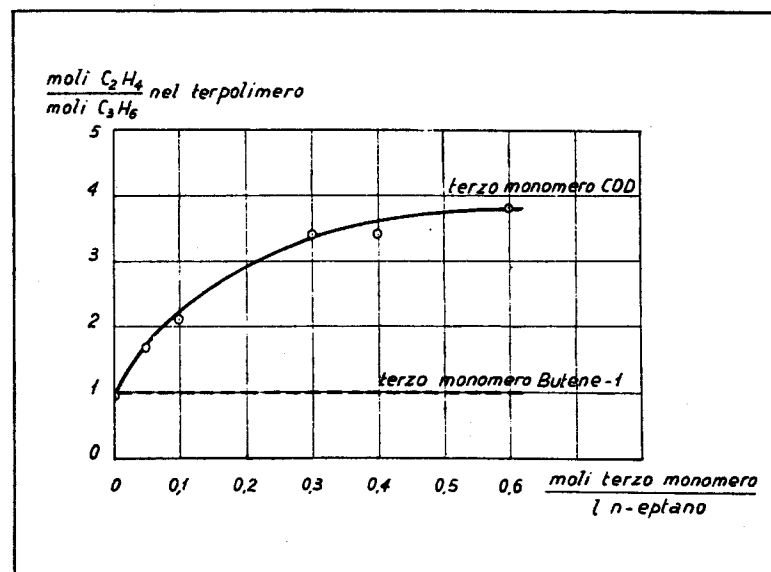
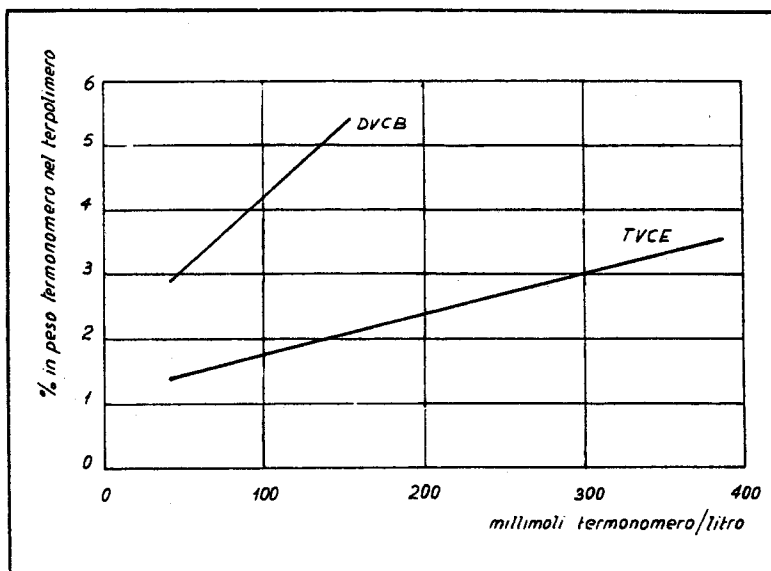
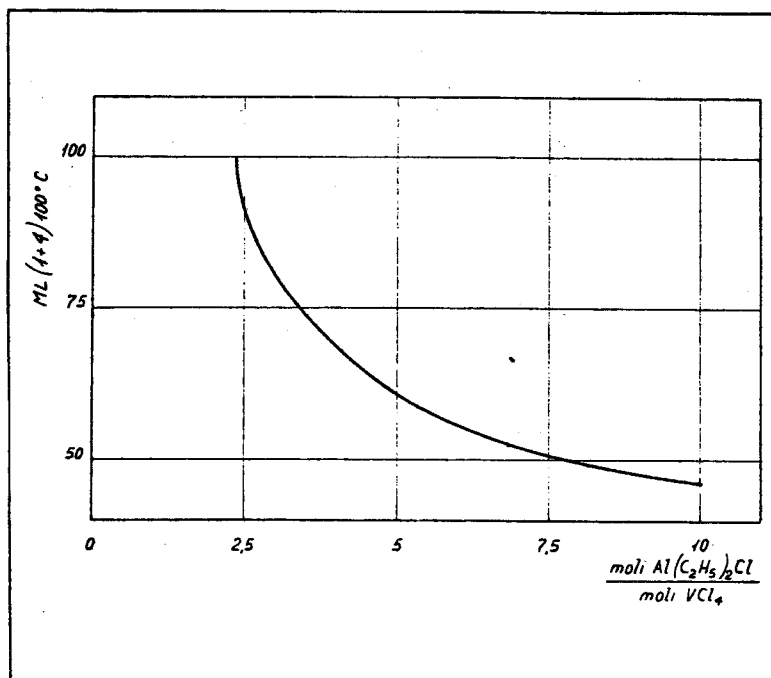
All'aumentare della concentrazione del termonomero in fase reagente aumenta la sua percentuale nel terpolimero. Nella figura 5 sono mostrate le percentuali di insaturazioni di terpolimeri etilene-propilene-1-2-4 trivinilcicloesano ed etilene-propilene-trans-1,2-divinilciclobutano, in funzione delle concentrazioni di termonomero presenti nella miscela di alimentazione.

A differenza di quanto si osserva nella terpolimerizzazione etilene-propilene-alfa olefine superiori (ad esempio butene-1) (14); noi abbiamo notato che nella terpolimerizzazione etilene-propilene-cicloottadiene, a parità di altri fattori (e quindi a parità di rapporto molare etilene-propilene in fase reagente), all'aumentare della concentrazione di diolefina in fase reagente, si osserva un aumento del rapporto molare etilene/propilene nel terpolimero (v. figura 6).

Un'influenza così marcata non è spiegabile facendo l'ipotesi che, a causa di impedimenti sterici, non possano avvenire processi di addizione che comportino il concatenamento diretto tra due unità di cicloottadiene o una unità di cicloottadiene e una di propilene. Si deve piuttosto pensare ad una interazione (ad esempio complessazione) del cicloottadiene con il catalizzatore.

#### d) Regolazione del peso molecolare dei terpolimeri.

Analogamente a quanto avviene per i copolimeri binari etilene-



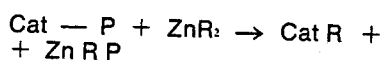
4. Dipendenza della viscosità Mooney del terpolimero etilene-propilene-cicloottadiene dal rapporto molare  $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl/VCl}_4$ .

5. Percentuale in peso di DVCB e TVCE nel terpolimero al variare della concentrazione di termonomero in fase liquida.

6. Terpolimerizzazione etilene-propilene con un terzo monomero. Dipendenza del rapporto molare  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_3\text{H}_6$  nel terpolimero dalla concentrazione del terzo monomero nella fase reagente.

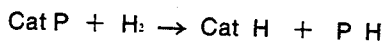
propilene. anche per i terpolimeri è spesso necessario impiegare regolatori di peso molecolare allo scopo di ottenere prodotti a soddisfacente lavorabilità. I regolatori più frequentemente usati sono l'idrogeno e gli zinco alchili.

Analogamente a quanto osservato nel caso della polimerizzazione del propilene (15), il processo mediante il quale gli zinco dialchili regolano il peso molecolare può essere considerato un semplice processo di scambio di alchili tra gli alchili dello zinco dialchile e le catene polimeriche che crescono sui centri attivi, conforme alla reazione:



dove Cat è il complesso catalitico sul quale cresce la catena polimerica P.

Quando si usa l'idrogeno, in analogia con quanto osservato nel caso delle polimerizzazioni dell'etilene e del propilene (16), il processo di rottura della catena in accrescimento potrebbe essere una idrogenolisi sul complesso catena polimerica-catalizzatore conforme alla reazione:



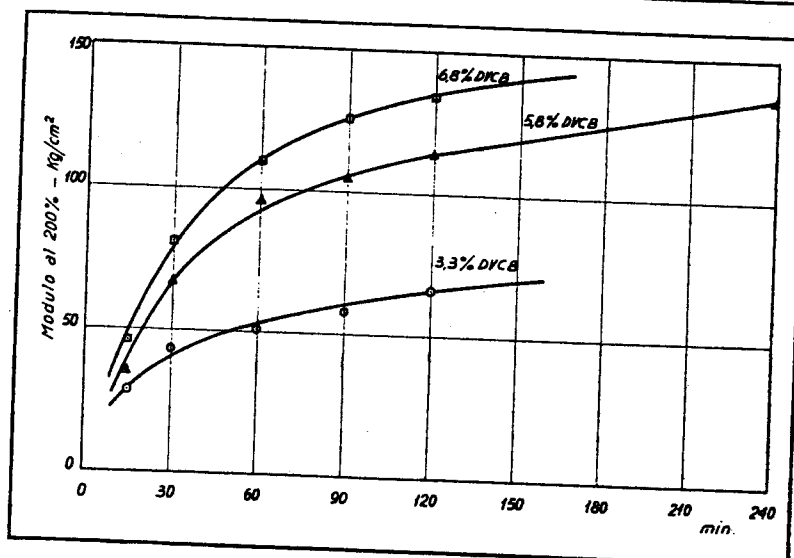
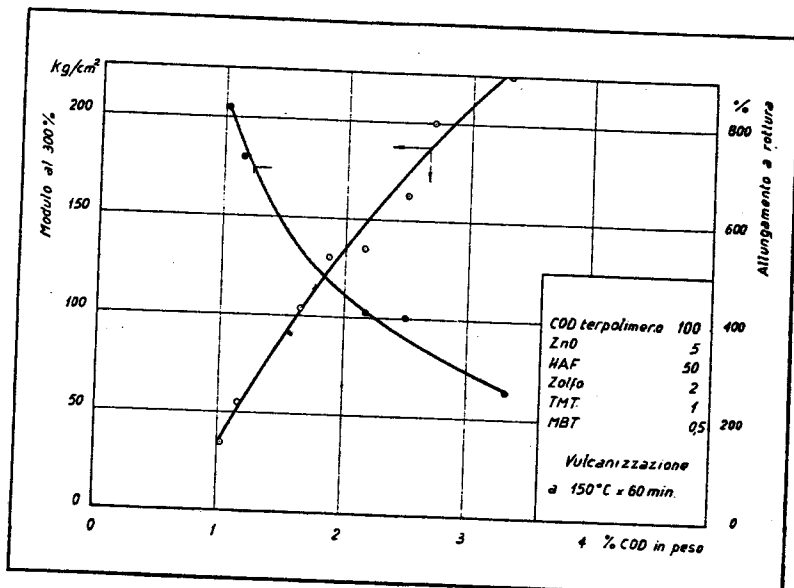
Nella tabella 3 sono riportati i risultati di esperienze di terpolimerizzazione etilene-propilene-cicloottadiene in presenza di quantità crescenti di idrogeno. Come si vede, è possibile ottenere terpolimeri aventi viscosità Mooney basse a piacere.

## PROPRIETA' DEI TERPOLIMERI

### a) Proprietà dei terpolimeri non vulcanizzati

Come è stato riportato in nostri precedenti lavori (2) le proprietà viscoelastiche dei terpolimeri non differiscono sostanzialmente da quelle dei copolimeri etilene-propilene; infatti la quantità del terzo monomero contenuta in questi elastomeri è piuttosto limitata e tale da non influire sulle caratteristiche intrinseche delle macromolecole, che contengono principalmente unità monomeriche etileniche e propileniche.

Quindi il comportamento viscoelastico (viscosità Mooney, lavorabilità, caratteristiche dinamiche, ecc.) è regolato come nel caso dei copolimeri dal peso molecolare medio, dalla distribuzione dei pesi molecolari, dal rapporto etilene/propilene e dal-



Tab. 3 Terpolimeri etilene-propilene-cicloottadiene preparati in presenza di quantità crescenti di idrogeno a parità di rapporto molare etilene/propilene.

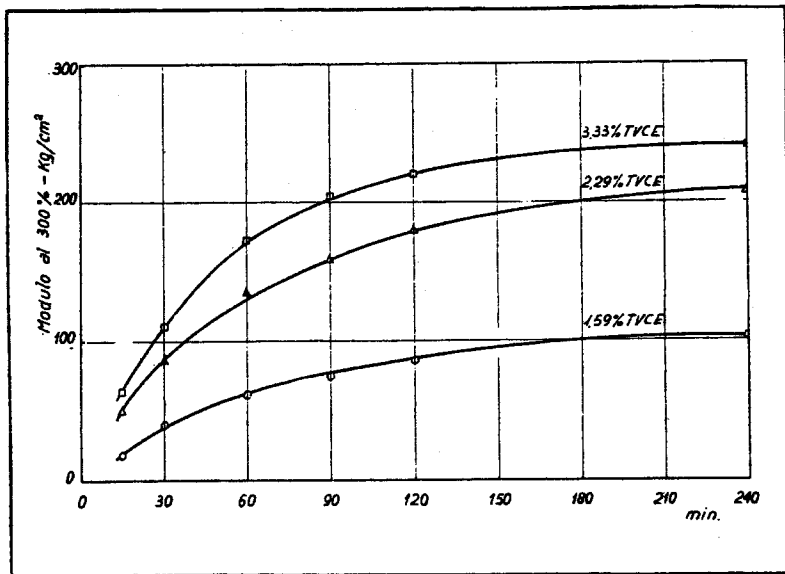
T = -20°C; P = 1 ata; catalizzatore: Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl + VCl<sub>4</sub>

Condizioni operative		Proprietà di terpolimero	
COD cm <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> in fase gas moli %	ML (1 + 4) a 100°C	[η] (*) dl/g
30	0	95	1,58
30	2,5	37,5	1,2
30	5	15,5	0,91
40	0	90	—
40	2,5	35	1,1
40	5	22,5	0,98
50	0	128	1,15
50	2,5	43	1,08
50	5	30	1,06

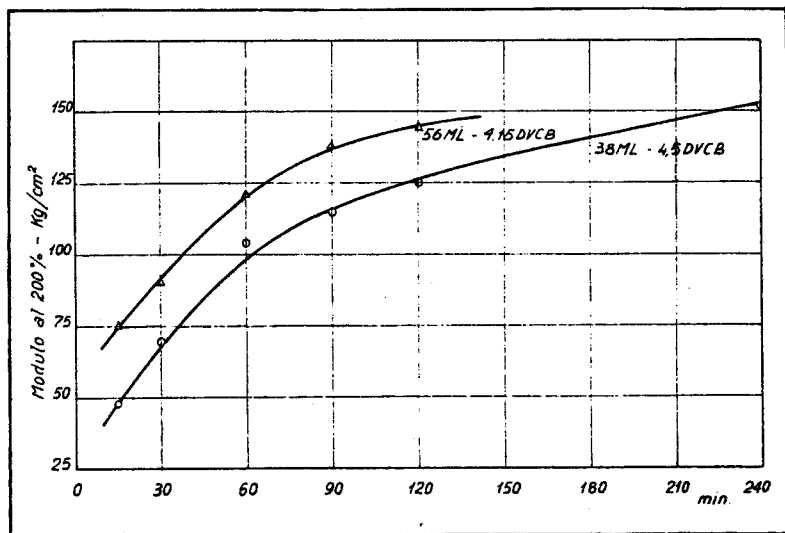
(\*) Misurata a 30°C in toluolo

la omogeneità di composizione. In genere i terpolimeri possono essere prodotti in un ampio in-

tervallo di composizione e di pesi molecolari medi; l'ottenimento di terpolimeri a peso mo-



9



10

7. Caratteristiche meccaniche (modulo al 300% e allungamento a rottura) di vulcanizzati ottenuti da terpolimeri etilene-propilene-cicloottadiene in funzione del contenuto di COD nel terpolimero.
8. Modulo al 200% di vulcanizzati ottenuti da terpolimeri etilene-propilene-divinilciclobutano a diverso grado di insaturazione in funzione del tempo di vulcanizzazione.
9. Modulo al 300% di vulcanizzati ottenuti da terpolimeri etilene-propilene-trivinilcicloesano a diverso grado di insaturazione in funzione del tempo di vulcanizzazione.
10. Influenza della viscosità Mooney sul modulo al 200% di vulcanizzati ottenuti da terpolimeri etilene-propilene-divinilciclobutano.

lecolare medio controllato durante la sintesi (in opportune condizioni di polimerizzazione), è necessario poiché questi elastomeri non subiscono reazioni di degradazione durante le usuali lavorazioni, impiegate normalmente nell'industria della gomma.

Per avere una buona lavorabilità del terpolimero tal quale bisogna in genere che la viscosità Mooney (ML 1 + 4 a 100°C) sia compresa tra 30 e 60; terpolimeri a viscosità Mooney più elevata (superiore a 80) sono particolarmente adatti all'estensione con oli. L'aggiunta degli oli permette di ottenere una gomma di buona lavorabilità che presenta dopo vulcanizzazione ottime proprietà meccaniche e dinamiche.

#### b) Mescole e vulcanizzazione

La vulcanizzazione di questi e-

lastomeri può essere effettuata sfruttando la reattività dei doppi legami presenti lungo le catene polimeriche. I sistemi di vulcanizzazione possono essere basati sull'impiego di zolfo e acceleranti, di composti chinonici, di resine fenoliche.

Poiché questi elastomeri possiedono un numero limitato di doppi legami è preferibile impiegare mescole contenenti acceleranti di tipo ultrarapido da soli o preferibilmente in combinazione con acceleranti secondari. Tra gli acceleranti ultrarapidi normalmente impiegati si possono menzionare il tetrametiltiurame mono- e disolfuro, lo zinedio-tilditiocarbammato, il tellurio-dietilditiocarbammato etc.

Nelle mescole impiegate è molto efficace l'aggiunta di ossido di zinco nei normali quantitativi (5 parti) mentre l'acido stearico non è indispensabile per ottenere una buona vulcanizzazione. Nella tabella 4 riportiamo alcune mescole tipiche da noi impiegate per la caratterizzazione di questi elastomeri. Queste mescole forniscono vulcanizzati aventi buone proprietà meccaniche con tempi di vulcanizzazione ragionevoli.

La vulcanizzazione di questi terpolimeri può essere effettuata convenientemente a temperature comprese tra 150° e 180°C; la temperatura di 150°C, anche se non completamente soddisfacente dal punto di vista pratico, è stata spesso da noi adottata per un utile confronto della vulcanizzazione dei diversi tipi di terpolimero.

#### c) Influenza dei principali parametri sulle proprietà dei vulcanizzati

A differenza degli elastomeri a bassa insaturazione sinora noti, i terpolimeri a base di etilene e propilene sono suscettibili di ampie variazioni nella composizione, nel peso molecolare medio, nella quantità e nel tipo di insaturazione presente lungo la catena.

I parametri che più influiscono sulle proprietà dei vulcanizzati sono il contenuto in doppi legami ed il loro peso molecolare medio (espresso come valore di viscosità Mooney).

Il rapporto etilene/propilene non influisce sensibilmente sulle proprietà, almeno per contenuti in etilene al disotto dei limiti per i quali compare un grado di cristallinità rilevabile ai raggi X.

Una grande influenza sul grado di reticolazione dei prodotti vulcanizzati è esercitata dal contenuto in doppi legami.

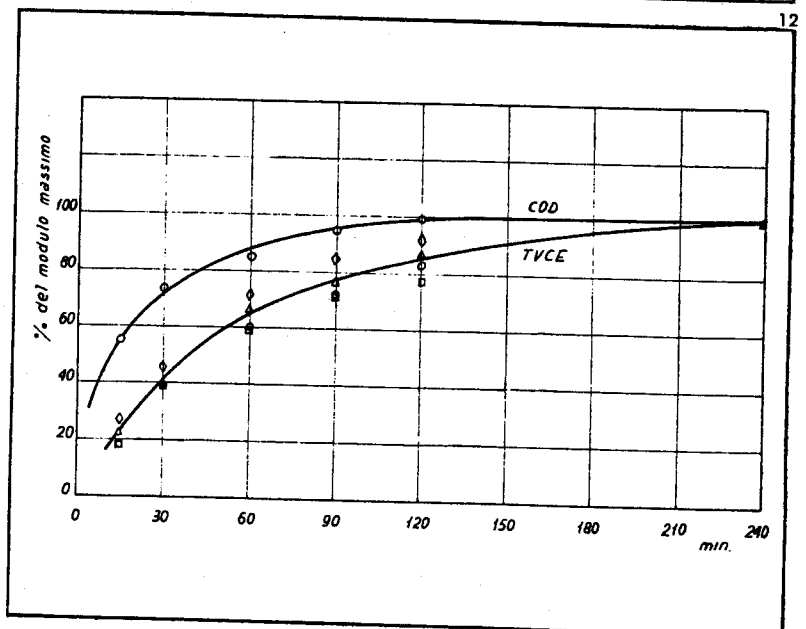
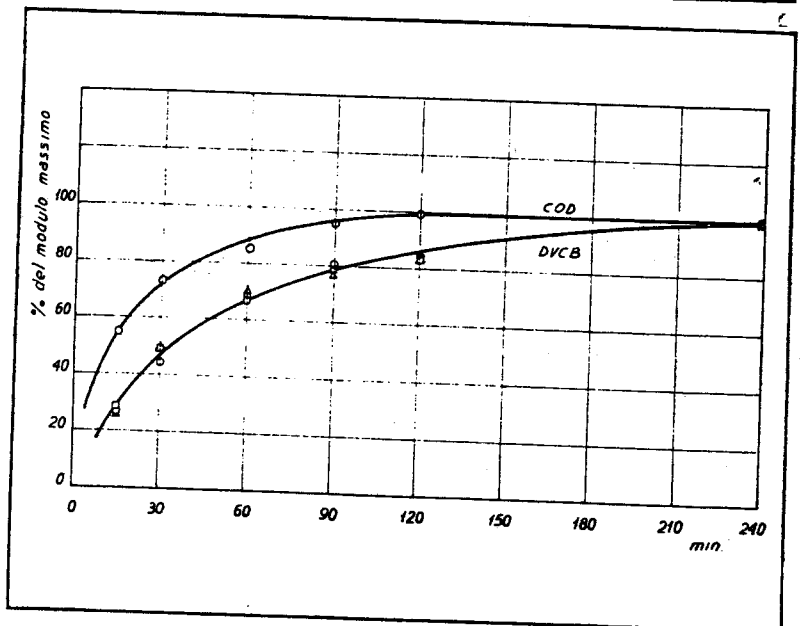
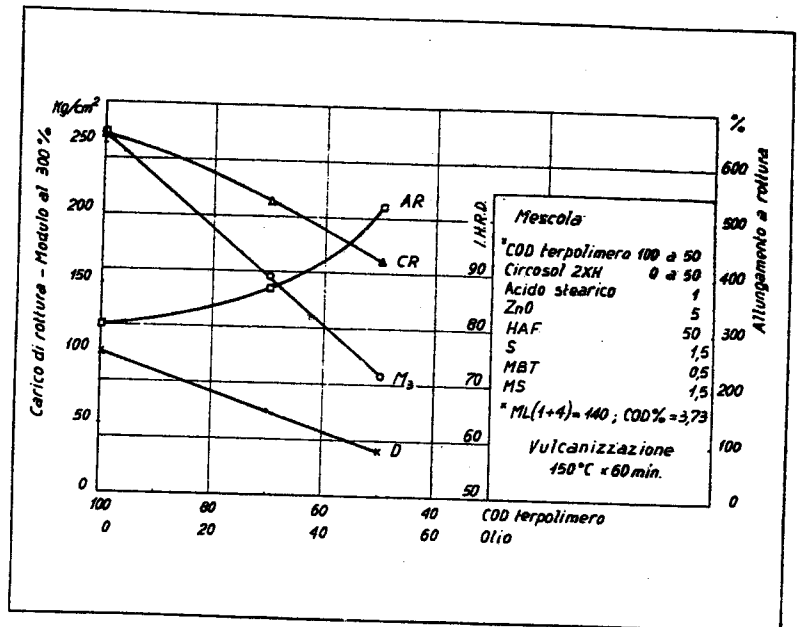
Nella figura 7 vengono riportati i valori del modulo al 300% e dell'allungamento a rottura per vulcanizzati ottenuti nelle stesse condizioni a partire da terpolimeri contenenti quantità diverse di cicloottadiene. Come si vede l'aumento del contenuto in insaturazioni esercita una grande influenza sulle proprietà; un contenuto del 3% circa è sufficiente a dare vulcanizzati di ottime proprietà meccaniche.

Nella figura 8 sono riportati i moduli al 200% in funzione del tempo di vulcanizzazione a 150°C di vulcanizzati ottenuti da terpolimeri contenenti diverse quantità di divinilciclobutano, mentre nella figura 9 sono riportati valori del modulo al 300% per vulcanizzati ottenuti da polimeri contenenti diverse quantità di trivinilcicloesano.

Anche da queste due figure è evidente la marcata influenza che viene esercitata dal grado di insaturazione sulle proprietà finali del prodotto e gli alti valori assoluti dei moduli, anche per contenuti di doppi legami nel terpolimero non molto elevati.

Sulle proprietà dei vulcanizzati ha pure influenza il peso molecolare medio del terpolimero in partenza.

Già in precedenti lavori (2) abbiamo riportato l'influenza della viscosità Mooney dell'elastomero di partenza sulle proprietà dei vulcanizzati, nel caso dei terpolimeri contenenti cicloottadiene. Un'analoga influenza si ha anche per altri tipi di terpolimero e nella figura 10 riportiamo i valori del modulo al 200% in funzione del tempo di vulcanizzazione per terpolimeri contenenti



11. Proprietà dei vulcanizzati ottenuti da un terpolimero etilene-propilene-cicloottadiene avente viscosità Mooney 130 in funzione della quantità di olio presente nella miscela di vulcanizzazione.

12. Confronto tra le velocità di vulcanizzazione a 150°C di terpolimeri etilene-propilene-divinilciclobutano e di terpolimeri etilene-propilene-cicloottadiene.

13. Confronto tra le velocità di vulcanizzazione a 150°C di terpolimeri etilene-propilene-trivinilcicloesano e di terpolimeri etilene-propilene-cicloottadiene.



all'incirca la stessa quantità di divinilciclobutano, ma aventi viscosità Mooney sensibilmente differente.

I terpolimeri aventi una viscosità Mooney elevata (superiore a 80) sono molto interessanti dal punto di vista commerciale, per la possibilità di estensione con notevoli quantitativi di oli. Questi elastomeri sono infatti compatibili con oli di tipo diverso, che possono essere aggiunti in notevoli quantitativi senza danneggiare in modo considerevole le proprietà finali dei manufatti.

Nella figura 11 vengono riportate le proprietà dei vulcanizzati in funzione della quantità di olio presente nella miscela di vulcanizzazione, impiegando un terpolimero avente una viscosità Mooney di 130 ed un contenuto del 3,5% circa in peso di cicloottadiene.

Come si vede anche con rapporti terpolimero : olio di 1 : 1 si ottengono ancora carichi di rottura abbastanza elevati; l'aggiunta di olio inoltre permette di avere una miscela facilmente lavorabile che si presta ottimamente per le normali lavorazioni nell'industria della gomma.

#### d) Velocità di vulcanizzazione

Può essere interessante confrontare i terpolimeri esaminati in questa comunicazione dal punto di vista della velocità di vulcanizzazione. Come indice della velocità di vulcanizzazione assumiamo il tempo necessario a raggiungere il massimo di reticolazione nel prodotto vulcanizzato; il grado di reticolazione viene di solito misurato mediante il rilevamento dei valori del modulo (al 200% o al 300%) del vulcanizzato.

Come è già stato riportato in nostre precedenti comunicazioni (2), la velocità di vulcanizzazione, a parità di miscela e di condizioni di vulcanizzazione, è diversa per i differenti tipi di terpolimero a seconda della natura del terzo monomero impiegato.

Se assumiamo come 100 il valore massimo raggiunto dal modulo e calcoliamo su questa base i valori del modulo per diversi tempi di vulcanizzazione, possiamo ricavare una curva che fornisce un'indicazione della velocità di vulcanizzazione indipendentemente dai valori assoluti del modulo.

Nella figura 12 riportiamo le curve della velocità di vulcanizzazione ottenute rispettivamente

Tab. 4 Varie mescole impiegate per la valutazione dei terpolimeri

	Miscela N. 1	Miscela N. 2	Miscela N. 3
Terpolimero	100	100	100
Acido stearico	1	1	1
ZnO	5	5	5
Nerofumo HAF (Vulcan 3)	50	50	50
Zolfo	2	1,5	1,5
TMT (tetrametiltiuramedisolfuro)	1	—	—
MS (tetrametiltiuramemonosolfuro)	—	1,5	—
ZDC (zincodietilcarbammato)	—	—	1,5
MBT (mercaptopbenzotiazolo)	0,5	0,5	—

per terpolimeri contenenti cicloottadiene e per quelli contenenti divinilciclobutano. Si può anzitutto rilevare che la velocità di vulcanizzazione è indipendente dalla quantità di doppi legami presenti nel terpolimero e dal valore della sua viscosità Mooney.

In altre parole il contenuto in doppi legami è determinante per avere valori assoluti di modulo più o meno elevati, ma non influenza (almeno entro i limiti qui considerati) il tempo necessario a raggiungere il massimo della reticolazione. Nella figura 13 riportiamo le curve della velocità di vulcanizzazione dei terpolimeri contenenti trivinilcicloesano in confronto con quelli contenenti cicloottadiene. Anche in questo caso si può notare come il contenuto in doppi legami non ha influenza sulla velocità di vulcanizzazione.

Dal confronto delle curve delle figure 12 e 13 si può anche notare come i terpolimeri contenenti cicloottadiene abbiano una velocità di vulcanizzazione più elevata di quelle degli altri due tipi di terpolimero.

Si può quindi affermare che la velocità di vulcanizzazione dipende, a parità di altre condizioni, in modo preponderante dal tipo di insaturazione presente lungo la catena polimerica. Naturalmente variando la miscela impiegata e le condizioni di vulcanizzazione, varia la velocità di vulcanizzazione; in genere però, le variazioni della velocità di vulcanizzazione sono tali da rispettare almeno qualitativamente, le differenze sopramenzionate tra i diversi tipi di terpolimero.

#### Bibliografia

1. G. Natta, G. Crespi e M. Bruzzone, *Kautschuk u. Gummi*, **14**, 3, 54 (1961).

G. Natta, G. Crespi, E. Di Giulio, G. Ballini, e M. Bruzzone, *Rubber and Plastics Age*, **42**, 53 (1961).

2. G. Natta, G. Crespi, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori e P. Scaglione, *Rubber Age*, **45**, 636 (1961); G. Natta, G. Crespi e G. Mazzanti, lavoro presentato al IV Rubber Technology Conference, Londra 22-25 maggio 1962;

G. Natta e G. Crespi, *J. Polymer Sci.* **61**, 83 (1962);

G. Natta, G. Mazzanti, G. Crespi, A. Valvassori e G. Sartori, *Rubber Chemistry and Technology*, **36**, 988 (1963);

G. Natta, G. Crespi, G. Mazzanti, A. Valvassori e G. Sartori, *Chimica e Industria*, **45**, 651 (1963).

3. Cf. Beilstein IV Ed. I Suppl. (5) 63.

4. K. Ziegler e H. Wilms, *Liebigs Ann. Chem.* **567**, 1 (1950).

5. H. W. B. Reed, *J. Chem. Soc.* **1951**, 685.

6. G. S. Hammond, N. J. Turro e A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4674 (1961); G. S. Hammond, N. J. Turro, R. S. H. Lin, *J. Org. Chem.* **28**, 3297 (1963).

7. H. W. B. Reed, *J. Chem. Soc.* **1954** 1931.

8. R. E. Burks e A. A. Sekul *USP* 2972640;

A. A. Sekul e H. G. Sellar *USP* 2964575.

9. G. Wilke, *Angew. Chemie*, **75**, 10 (1963).

10. T. M. O' Grady, *Am. Chem. Soc., Petroleum Division Reprints*, 136 Meeting Atlantic City, Settembre 1959;

J. E. Arnet e R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2954 (1961);

D. Devapralhakara, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1553 (1963).

11. A. Valvassori, G. Sartori, V. Turba e F. Ciampelli, *Makromol. Chem.*

12. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori e G. Pajaro, *Chimica e Industria*, **39**, 733 (1957).

13. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori e D. Fiumani, *J. Polymer Sci.* **51**, 411 (1961).

14. A. Valvassori, G. Sartori, *Chimica e Industria* **44**, 1091 (1962).

15. I. Pasquon, F. Giachetti e L. Giuffrè, *Chimica e Industria* **43**, 871 (1961).

16. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi e F. Bernardini, *Chimica e Industria*, **41**, 519 (1959).