

584

# Proprietà meccanico-dinamiche di composizioni polimeriche contenenti cloruro di polivinile innestato su copolimeri elastomerici etilene-propilene, in relazione alla loro resistenza all'urto

M. Pegoraro, L. Szilágyi, G. Locati, A. Ballabio, F. Severini, G. Natta

Sono stati esaminati tra  $-120$  e  $+120$  °C i moduli elastici e i fattori di smorzamento di polimeri costituiti da cloruro di polivinile (CPV) innestato su elastomeri etilene-propilene ( $C_2-C_3$ ), del CPV, dell'elastomero  $C_2-C_3$  usato per l'innesto, di prodotti grezzi di reazione, di miscele fisiche di CPV e  $C_2-C_3$  aventi composizioni brute identiche a quelle dei grezzi di reazione e di innestati esaminati.

Nei polimeri innestati sono stati individuati due principali processi di rilassamento uno dovuto alla presenza delle catene elastomeriche e l'altro alla presenza del CPV innestato. Ciò dimostra l'eterofasicità dei prodotti polimerici ottenuti con le reazioni di innesto.

Sono stati misurati i relativi tempi medi di rilassamento che sono stati poi confrontati con il tempo di applicazione del carico che si ha nelle normali prove di urto. È stata misurata l'energia di attivazione della transizione vetrosa dell'elastomero innestato.

In un precedente lavoro (1) avevamo descritto i metodi di ottenimento e le principali proprietà meccaniche di miscele polimeriche costituite da cloruro di polivinile (CPV), da un elastomero copolimerico etilene propilene ( $C_2-C_3$ ) e da un copolimero costituito da CPV innestato su  $C_2-C_3$ . Tali miscele, la cui composizione è analizzabile mediante un opportuno frazionamento (1), vengono ottenute per polimerizzazione a 70°C in sospensione acquosa del cloruro di vinile monomero in presenza del copolimero  $C_2-C_3$ , di un opportuno iniziatore (perossido di benzoino) e di un agente sospendente (alcol polivinilico). Durante la reazione si formano radicali liberi sulle catene dell'elastomero presente e di conseguenza il cloruro di vinile polimerizza formando delle catene innestate sull'elastomero. Contemporaneamente il monomero reagisce a formare CPV omopolimero. Le miscele polimeriche ottenute alla fine della reazione presentano buone proprietà antiurto, anche a temperature inferiori a zero gradi centigradi.

Allo scopo di meglio indagare le relazioni intercorrenti tra struttura e proprietà meccaniche dei sistemi polimerici sopra descritti abbiamo effettuato misure meccaniche dinamiche del modulo di Young flessionale e del fattore di dissipazione non solo dei grezzi di reazione ma anche dei componenti di tali miscele, ottenuti per frazionamento. Si è esaminato in particolare:

- a) un CPV omopolimero;
- b) la gomma  $C_2-C_3$  usata per l'innesto;
- c) due grezzi di reazione;
- d) due polimeri innestati (esenti da CPV omopolimero ed esenti da gomma non reagita) aventi diversa composizione;

- e) una miscela fisica di CPV e di  $C_2-C_3$  avente composizione bruta identica a uno dei due polimeri innestati precedenti;
- f) una miscela fisica di CPV e di  $C_2-C_3$  avente la composizione di un grezzo di reazione.

Le caratteristiche principali dei polimeri a) b) c) d) e) f) sono riportate nella tabella 1.

## PARTE SPERIMENTALE

### Preparazione dei campioni.

Il frazionamento dei grezzi di reazione è stato eseguito, per ottenere i polimeri innestati, estraendo dal grezzo l'elastomero non reagito con *n*-esano all'ebollizione in Kumagawa. Il residuo è stato successivamente estratto con acetone in Kumagawa per eliminare la frazione di CPV solubile nell'acetone; il residuo è stato estratto con cicloesano in eccesso per 24 ore a 30°C, per eliminare il CPV omopolimero ancora presente. L'estrazione del CPV è stata eseguita successivamente con i due solventi indicati per evitare l'impiego di grandi quantità di cicloesano. (Tuttavia risultati analoghi possono essere ottenuti 30°C estraendo il grezzo di reazione con solo cicloesano in forte eccesso rispetto al polimero). Il residuo è costituito praticamente dall'elastomero modificato per innesto del cloruro di vinile. Questo prodotto viene in seguito denominato innestato isolato.

Il CPV omopolimero della fig. 2 è stato ottenuto estraendo con cicloesano il grezzo di reazione della fig. 4. Dalla soluzione estratta è stato separato il CPV per precipitazione con un forte eccesso di metanolo.

Le miscele fisiche di  $C_2-C_3$  e di CPV sono state ottenute sciogliendo separatamente i due polimeri rispettivamente in una miscela tetraidrofurano-benzene e in tetraidrofurano, mescolando le soluzioni dei due polimeri e infine versando la soluzione in un grande eccesso di metanolo tenuto in violenta agitazione.

Tab. 1 - Composizione e proprietà dei polimeri esaminati.

	Fig.	Peso specifico g/cm <sup>3</sup>	Composizione e proprietà
CPV omopolimero	2	1,390	$[\eta] = 0,755 \times 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ in cicloesano a 30 °C
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> elastomero	3	0,866	% C <sub>3</sub> in peso: 55 $[\eta] = 1,755 \times 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ in tetralina a 135 °C
Grezzo contenente l'innestato A	4	1,338	% elast. 9,5 di cui il 52% è legato al CPV nell'innestato % CPV 90,5 » » » 3% è » » C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> » »
Innestato A isolato	5	1,11	% elast. 64,5 % CPV 35,5
Miscela fisica I	6	0,989	% elast. 64,5 % CPV 35,5 Ottenuta per miscela dei polimeri di fig. 2 e fig. 3
Innestato B isolato	7	0,959	% elast. 74,9 % CPV 25,1
Grezzo contenente innestato (■)	8	1,325	% elast. 10 % CPV 90
Miscela fisica II (▲)	8	1,317	% elast. 10 % CPV 90 Ottenuta per miscela del C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> di fig. 3 e di un CPV commerciale (KMM « Montecatini »)

I provini prismatici necessari per le esperienze sono stati ottenuti dai prodotti polimerici (esenti da solventi) per stampaggio a compressione (50 kg/cm<sup>2</sup>) eseguito alla temperatura adatta (160-180 °C) e usando un apposito stampo da noi progettato.

I materiali polimerici da noi usati in questo lavoro non sono stati stabilizzati.

#### Metodo di misura.

In generale, ad ogni temperatura prescelta, abbiamo misurato con un vibrometro « INUA » (?) la curva di risonanza del provino costituito da una laminetta prismatica di acciaio incastrata ad una estremità sopra la quale era stato incollato il materiale polimerico in prova. L'incollaggio veniva effettuato usando una piccolissima quantità di resina epossidica [Araldite « Ciba » X 183/2414 addizionata con l'indurente X 157/2415 (28% in peso) sempre della « Ciba »]. I migliori risultati sono stati ottenuti dopo aver lasciato agire il collante a 30 °C circa per tre giorni. Durante la misura il campione veniva tenuto in un ambiente a pressione ridotta (0,05 mm Hg).

Dalla curva isoterma di risonanza (fig. 1) del provino composito si ricava la sua frequenza di risonanza  $\nu_0$  e la semiampiezza della curva  $\Delta \nu$  (intervallo compreso

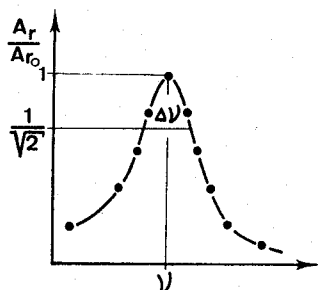


Fig. 1 - Curva tipica di risonanza.

fra le due frequenze per le quali l'ampiezza di vibrazione è  $1/\sqrt{2}$  l'ampiezza di risonanza). Da questo dato, nota sperimentalmente la frequenza di risonanza del solo provino di acciaio, è possibile calcolare la parte reale del modulo elastico e il fattore di smorzamento  $Q^{-1}$  ( $\sim \text{tg } \delta$ ) del solo materiale polimerico. Il metodo di calcolo è stato da noi precedentemente sviluppato ed ampiamente illustrato (?) e l'elaborazione dei risultati può essere fatta molto rapidamente con l'aiuto di un calcolatore elettronico. Le frequenze a cui sono state effettuate le nostre misure sono nel campo 250-2000 cps. Il campo delle temperature esplorate è compreso tra -120 e +120 °C. Sui grafici vengono di tanto in tanto riportati i valori sperimentali delle frequenze di risonanza. I risultati di fig. 8 sono stati ottenuti usando provini prismatici costituiti dal solo materiale in esame, (non accoppiato), incastrati ad una estremità.

Il peso specifico dei materiali è stato misurato con una bilancia idrostatica.

Per la nomenclatura dei vari picchi di  $Q^{-1}$  che si riscontrano per ciascun polimero esaminato, ci riferiremo alle recenti definizioni di BOYER (4) valide per i polimeri amorfi. Egli distingue con i simboli  $T_{gg}^c$ ,  $T_{gl}^c$ ,  $T_{ll}^c$  le transizioni dallo stato vetroso  $g_3$  allo stato vetroso  $g_2$ , la transizione dallo stato vetroso  $g_2$  allo stato liquido  $l_1$  e la transizione dallo stato liquido  $l_1$  allo stato liquido  $l_2$ .

Queste transizioni sono associate a moti permessi lungo la catena principale del polimero e sono presenti nei polimeri amorfi; è noto che nei polimeri cristallini si riscontrano anche altri picchi. I polimeri da noi esaminati sono tutti praticamente amorfi; per essi abbiamo determinato le transizioni più importanti allo stato solido.

#### Risultati ottenuti.

CPV omopolimero estratto con cicloesano a 30 °C dal grezzo di polimerizzazione. Per le caratteristiche vedi tab. 1.

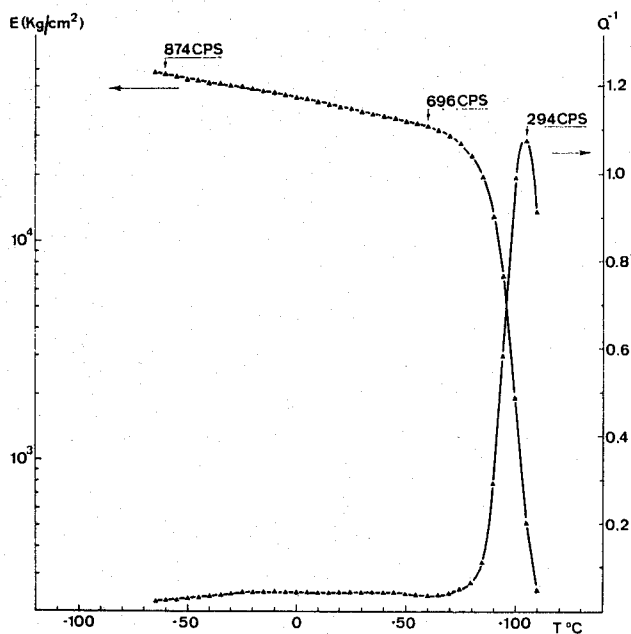


Fig. 2 - Parte reale  $E$  del modulo elastico e fattore di dissipazione  $Q^{-1}$  di un CPV omopolimero in funzione della temperatura.

L'andamento della curva (fig. 2) del modulo elastico  $E$  e del fattore di smorzamento  $Q^{-1}$  in funzione della temperatura mette in evidenza molto netta il principale processo di rilassamento meccanico che corrisponde alla transizione vetrosa associata alla variazione di configurazione della catena principale (<sup>6</sup>). Esso ha inizio (alla frequenza di misura, 696 cps) a circa 60°C.

Un secondo processo di rilassamento del tipo  $T_{gg}^c$  è indicato da un molto poco rilevante picco di  $Q^{-1}$  che si trova nel nostro caso (frequenza 788 cps) a circa 0°C e che è stato attribuito (<sup>6</sup>) alle deboli interazioni intermolecolari tra i dipoli C—Cl e ai conseguenti moti molecolari che sembrano di tipo cooperativo. Tale massimo si trova a una temperatura il cui valore è molto dipendente dalla frequenza (data la bassa energia di attivazione del relativo processo di rilassamento). La piccola variazione di pendenza della funzione  $E(T)$  a -30°C (a 830 cps) potrebbe indicare l'inizio di questo rilassamento (<sup>7</sup>).

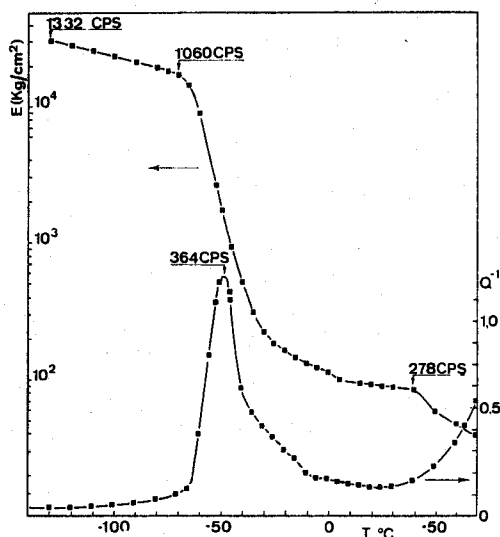


Fig. 3 - Andamento di  $E$  e  $Q^{-1}$  dell'elastomero  $C_2-C_3$  ( $C_3$  55% in peso) in funzione della temperatura.

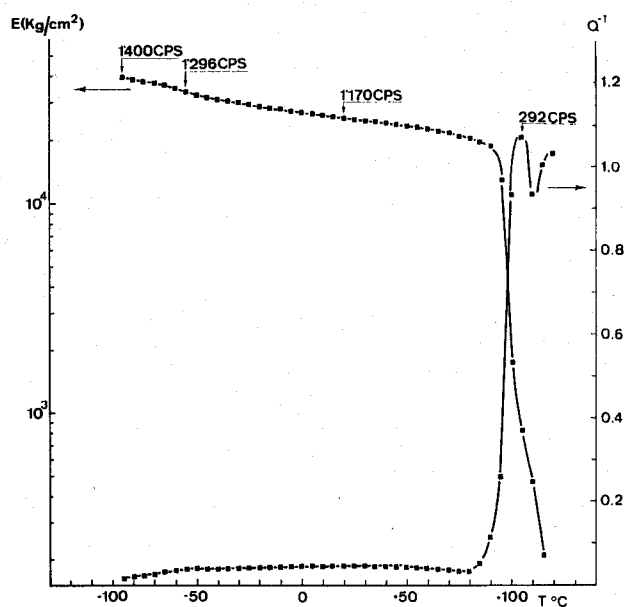


Fig. 4 - Andamento di  $E$  e  $Q^{-1}$  del grezzo di reazione contenente l'innestato A in funzione di  $T$ .

Elastomero  $C_2-C_3$  ( $C_3$  = 55% in peso) usato per l'innesto: per le caratteristiche vedi la tabella 1.

La figura 3 indica in modo molto evidente il processo di rilassamento che corrisponde alla transizione vetrosa; il corrispondente massimo di  $Q^{-1}$  (a 364 cps) si trova a -50°C mentre l'inizio del processo indicato dalla variazione della pendenza della curva modulo-temperatura è a -70°C circa ( $f = 1060$  cps).

Il picco di  $Q^{-1}$  della transizione vetrosa non è simmetrico e appare prolungato nella zona delle temperature più elevate indicando probabilmente l'esistenza di un altro processo di rilassamento.

Minori diminuzioni del valore del modulo elastico potrebbero corrispondere a transizioni secondarie dei segmenti di catena costituiti da sequenze di unità polipropileniche (attorno a 0°C) e al passaggio del materiale allo stato fluido (a circa 40°C) (<sup>4</sup>).

Miscela innestata della fig. 4: per le caratteristiche vedi la tabella 1.

E' il grezzo proveniente da una reazione di innesto costituito da una miscela di CPV, di  $C_2-C_3$  e di innestato.

Si osserva (fig. 4) una modesta diminuzione del modulo elastico in corrispondenza della transizione  $T_g$  del copolimero  $C_2-C_3$  (che ha inizio a -60°C circa) e una sua forte diminuzione in corrispondenza della transizione vetrosa del CPV.

L'ultima transizione è ben visibile anche dall'esame della curva  $Q^{-1}, T$  che presenta un massimo molto spiccato a 105°C (con inizio a circa 80°C); nel campo delle temperature inferiori invece  $Q^{-1}$  presenta modeste variazioni, non permettendo di rilevare con evidenza i fenomeni di rilassamento sopra descritti.

Innestato A isolato: per la sua composizione vedi la tabella 1.

E' stato ottenuto per frazionamento del grezzo della fig. 4 le cui proprietà sono state sopra descritte e differisce dal grezzo di reazione oltre che per la sua natura chimica anche perchè è molto più elevata la sua concentrazione in gomma.

Sul grafico 5 sono riportate tre curve rappresentative esperienze eseguite a frequenze diverse. Osservando quella a frequenza più bassa (contrassegnata dai puntini...) si vede che il modulo elastico alle basse temperature è dello stesso ordine di grandezza di quello del grezzo originario; al crescere della temperatura si osservano una forte diminuzione di  $E$  in corrispondenza della transizione vetrosa dell'elastomero e successivamente lievi variazioni di curvatura della curva  $E, T$  con due flessi poco rilevabili: il primo si trova a circa  $0^\circ\text{C}$  e l'ultimo a  $80^\circ\text{C}$ , attribuibile alla transizione vetrosa del CPV innestato. La transizione vetrosa dell'elastomero è messa molto bene in evidenza dal picco di  $Q^{-1}$  a  $-45^\circ\text{C}$  (che viceversa era poco facilmente distinguibile nel grezzo di reazione); è interessante notare che l'asimmetria del picco di  $Q^{-1}$  della gomma viene riscontrata anche qui molto nettamente. La transizione vetrosa del CPV presente nelle catene innestate, è pure facilmente osservabile anche se a causa della minor concentrazione di CPV le ordinate di  $Q^{-1}$  risultano in questo campo di temperatura molto minori di quelle che si riscontrano nel materiale grezzo d'origine.

*Miscela fisica I CPV + C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>*: ha composizione identica a quella dell'innestato A (vedi tabella 1).

Sono riportate (fig. 6) due curve eseguite a frequenze diverse. Osservando ad es. quella a frequenza inferiore si vede che il modulo elastico della miscela fisica risulta essere sempre inferiore a quello del corrispondente prodotto innestato in tutto il campo delle temperature esaminate. Il fattore  $Q^{-1}$  è leggermente più alto che nel caso del campione innestato. I picchi che si trovano a  $-100$  e a  $-40^\circ\text{C}$  circa sono da attribuire ai processi  $T_{gz}^c$  e  $T_s$  della gomma; l'aumento del valore di  $Q^{-1}$  che ha inizio a  $+75^\circ\text{C}$  è da attribuire al CPV.

*Innestato B isolato* (fig. 7): per la composizione vedi la tabella 1.

E' più ricco in elastomero dell'innestato A isolato. Il diagramma rappresenta il comportamento del materiale per ogni temperatura a due frequenze di

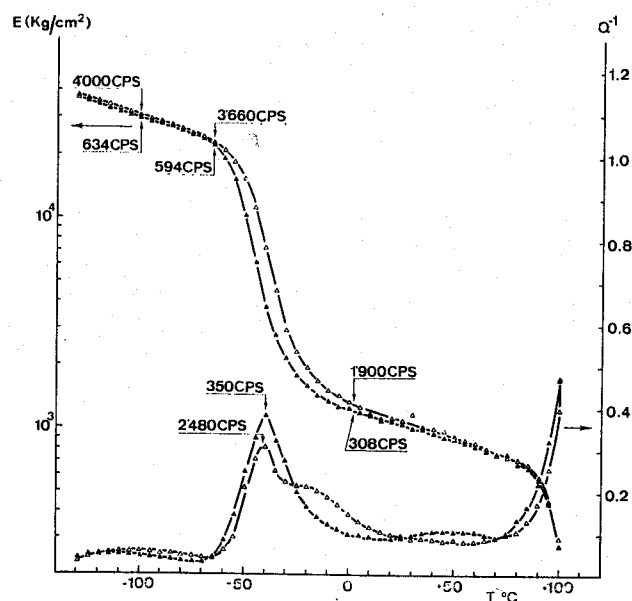


Fig. 6 - Andamento di  $E$  e  $Q^{-1}$  della miscela fisica I in funzione di  $T$ .

verse. Il modulo elastico è sempre inferiore a parità di  $T$  e di forma e dimensioni dei campioni a quello dell'innestato A isolato, mentre il picco  $Q^{-1}$  relativo alla transizione vetrosa della gomma è maggiore.

### Discussione dei risultati.

Nel lavoro citato (1) avevamo esaminato l'andamento delle principali grandezze meccaniche quali il modulo elastico statico a flessione, la durezza, il carico di snervamento e quello di rottura a trazione, il carico di rottura a flessione, sia di miscele polimeriche innestate che di miscele fisiche, in funzione della percentuale di elastomero presente e avevamo misurato valori decrescenti di queste grandezze con l'aumentare dell'elastomero.

Ci eravamo particolarmente soffermati sull'andamento della resilienza; avevamo constatato che essa è molto più elevata nel caso delle miscele polimeriche

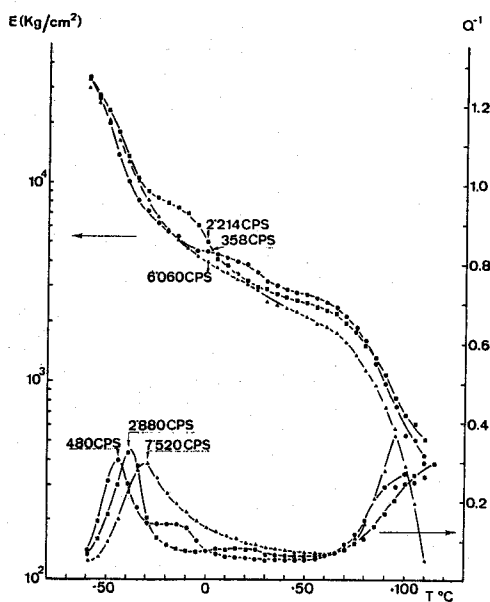


Fig. 5 - Andamento di  $E$  e  $Q^{-1}$  dell'innestato A (isolato) in funzione di  $T$ .

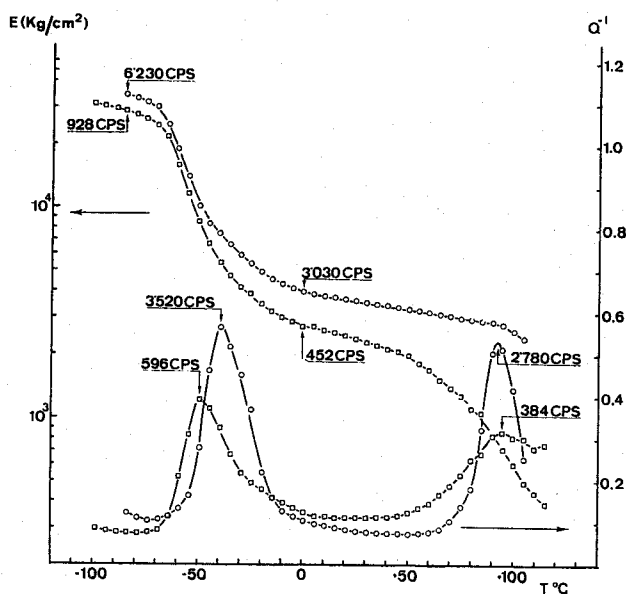


Fig. 7 - Andamento di  $E$  e  $Q^{-1}$  dell'innestato B (isolato) in funzione di  $T$ .

contenenti il polimero innestato che nel caso delle miscele fisiche a parità di contenuto in elastomero e che le migliori miscele sono quelle contenenti circa il 10% di  $C_2-C_3$ . Avevamo dato un'interpretazione del meccanismo fisico di rottura dei provini sollecitati alla prova di resilienza basata sulle teorie allora correnti che sono ancor oggi sostanzialmente valide se si eccettua quella di MERZ-CLAVER e BOER<sup>(8)</sup>.

Recenti esperienze<sup>(9,10,11)</sup> hanno permesso di accertare in maggior dettaglio il meccanismo della rottura. Risulta che la maggior parte del lavoro assorbito durante la rottura dei sistemi eterogenei costituiti da polimero rigido-elastomero è dovuta all'orientamento del materiale delle zone rigide; esso ha inizio alla superficie delle particelle di elastomero<sup>(12)</sup> là dove si verifica almeno inizialmente, la massima concentrazione di sforzi, e si propaga al resto del campione. Tale orientamento viene macroscopicamente rivelato dall'apparizione di striature (crazing) che pervadono il campione nella zona della matrice rigida e che KAMBOUR e BUCKNALL<sup>(9,11)</sup> hanno dimostrato essere costituite per il 50-60% da polimero orientato e per il resto da vuoti aventi diametro medio compreso tra 20 e 200 Å. E' evidente che non solo il processo di orientamento ma anche la formazione dei vuoti assorbe lavoro meccanico in quanto è accompagnata dalla formazione di superfici prima inesistenti. La rottura macroscopica si verifica quando l'estensione delle striature raggiunge il limite massimo ammissibile per il campione o quando esse incontrano durante la propagazione le inomogeneità presenti nel materiale. Le particelle di elastomero possono costituire tali inomogeneità (che danno inizio immediato alla rottura) nel caso almeno che esse non aderiscano bene alla matrice o che sia basso il carico di rottura della gomma cioè nel caso che praticamente esse provochino delle elevate discontinuità nello stato di tensione del materiale composito. Come è noto<sup>(13)</sup> durante la deformazione la gomma si trova sottoposta a una complessa sollecitazione triassiale e in queste condizioni il suo carico di rottura risulterebbe confrontabile con quello della matrice. E' quindi evidente l'importanza enorme che ha l'adesione tra le particelle elastiche e la matrice rigida che impedisce una rottura prematura. Un'ottima adesione può essere raggiunta nel caso che sulle molecole della gomma vengano innestate molecole del polimero che costituisce la matrice. Ciò giustifica la differenza nel comportamento all'urto di miscele polimeriche di CPV e  $C_2-C_3$  contenenti prodotti innestati e delle miscele fisiche aventi la stessa composizione che sono molto più scadenti<sup>(14)</sup>.

Uno dei fattori più importanti che sono da considerare nel fenomeno della rottura dei materiali antiurto è rappresentato dal confronto tra il tempo di applicazione della sollecitazione e il tempo  $\tau$  di rilassamento dello sforzo che è (a una prefissata temperatura) una proprietà intrinseca del materiale. Come è noto  $\tau$  è il tempo durante il quale lo sforzo (imposto da una certa deformazione) diminuisce a un valore uguale a  $1/e$  il suo valore iniziale.

Durante il rilassamento hanno luogo moti microbrowniani locali (generalmente rotazioni di diversi segmenti della catena principale o di suoi gruppi laterali) che non modificano la forma macroscopica del provino ma che permettono di diminuire il va-

lore medio e le punte locali della sollecitazione, diminuendo la probabilità di una rottura. Data l'eterogeneità del polimero (basti pensare ad es. alla distribuzione dei pesi molecolari) il fenomeno reale del rilassamento è complicato dal fatto della esistenza di una distribuzione continua di tempi di rilassamento che ammette però sempre un valore medio che è quello misurato in pratica.

La copresenza di due materiali polimerici distinti di natura chimica e stato fisico diverso (nel nostro caso il CPV allo stato vetroso e il  $C_2-C_3$  allo stato gommoso) introduce nel sistema l'esistenza di due tempi medi di rilassamento aventi a parità di temperatura ordine di grandezza ben diverso. Abbiamo già messo in evidenza<sup>(1)</sup> che l'eterogeneità dei tempi di rilassamento rende possibile l'estensione del volume interessato dalla sollecitazione meccanica d'urto e quindi l'assorbimento di un maggior lavoro di deformazione. Per quanto le deformazioni che si verificano durante il fenomeno della rottura all'urto superino il limite di validità della teoria viscoelastica che vale solo per piccole deformazioni del campione, è tuttavia vero che almeno nei primi istanti cioè per piccole deformazioni, essa è valida. Ciò rende possibile l'uso delle misure meccanico dinamiche per una valutazione quantitativa dei tempi di rilassamento in modo assai semplice. Quando il materiale esaminato può essere considerato come un solido che segue le leggi della viscoelasticità lineare e che abbia un sol tempo di rilassamento si dimostra che il massimo di  $\text{tg } \delta (= Q^{-1})$  si ha quando  $\omega \tau = 1$ <sup>(15)</sup> ove  $\omega$  è la frequenza angolare di sollecitazione. Ciò indica che per il calcolo di  $\tau$  si può, a temperatura costante (e quindi a  $\tau$  costante) variare la frequenza sino a raggiungere il valore per il quale  $\text{tg } \delta$  è massimo, ovvero si può variare (a frequenza costante) la temperatura (e cioè anche  $\tau$ ) sino alla temperatura per la quale  $\text{tg } \delta$  è massimo. Nota la  $\omega$  corrispondente si ha allora  $\tau = 1/\omega$ . Un terzo metodo di misura è quello che misura  $\text{tg } \delta$  max variando contemporaneamente  $\omega$  e  $T$ . Infatti servendosi come noi abbiamo fatto del metodo della risonanza si è costretti ad operare a temperatura variabile, non essendo possibile per limiti di carattere strumentale misurare con lo stesso provino le frequenze corrispondenti ai diversi modi di vibrazione poichè esse sono disperse in un amplissimo intervallo; inoltre la frequenza varia di necessità (variando il modulo elastico) al variare della temperatura. Tuttavia è sempre valida per  $\text{tg } \delta$  max la relazione  $\omega \tau = 1$  che consente il calcolo di  $\tau$ .

Quando il materiale anzichè essere semplice è costituito come nel nostro caso, da una miscela di due materiali distinti e incompatibili non interagenti, ciascuno avente, quando valutato da solo, un proprio tempo di rilassamento  $\tau_1$  (e  $\tau_2$ ) di ordine di grandezza ben diverso, si può in prima approssimazione ritenere che nella miscela si ritroveranno i due picchi di  $\text{tg } \delta$  dai quali sarà possibile calcolare  $\tau_1$  e  $\tau_2$  sempre per mezzo della  $\omega_i \tau_i = 1$  ( $i = 1,2$ ). Come abbiamo detto sopra il tempo di rilassamento è funzione della temperatura  $T$ : si ammette generalmente la correlazione  $\tau = \tau_0 \exp E/RT$  in cui  $\tau_0$  esprime il tempo di rilassamento a  $T = \infty$  ed  $E$  è l'energia apparente di attivazione del moto del segmento medio di catena macromolecolare che produce il rilassamento considerato. L'energia di attivazione non

è tuttavia una costante, ma diminuisce al crescere della temperatura <sup>(13)</sup>. La sua valutazione può essere effettuata, in un campo di temperature non troppo esteso con la equazione  $\omega = \omega_0 \exp -E/RT$  che si ottiene facilmente dalla condizione di massimo di  $\text{tg } \delta$  e cioè dalla  $\omega \tau = \omega_0 \tau_0$  ove  $\omega_0$  è la frequenza angolare in corrispondenza della quale  $\omega_0 \tau_0 = 1$ .

Sfruttando la precedente equazione e i dati sperimentali della fig. 5 abbiamo calcolato il valore di circa 22 kcal/mole per l'energia di attivazione del processo principale di rilassamento dell'elastomero contenuto nell'innestato A. Il tempo di rilassamento

$$\tau = \frac{1}{2\pi \cdot 480} = 3,3 \times 10^{-4} \text{ sec a } -45^\circ\text{C}$$

si abbasserebbe a circa  $6 \times 10^{-9}$  sec a temperatura ambiente (20°C) se l'energia di attivazione mantenesse costante il suo valore. Non abbiamo eseguito misure dell'energia di attivazione della transizione vetrosa del CPV poichè esso è un polimero già ormai completamente studiato <sup>(16)</sup>. Per il CPV si calcola a 20°C  $\tau = 4 \times 10^9$  sec circa nell'ipotesi  $E = 77$  kcal/mole valida a  $T = 104^\circ\text{C}$  in corrispondenza del massimo di  $Q^{-1}$  a 294 cps (figura 2).

Pur essendo questi calcoli validi nel grossolano limite delle approssimazioni su accennate è facile osservare l'enorme differenza dei due tempi medi di rilassamento caratteristici dei costituenti il materiale composito alla temperatura di prova. In una sollecitazione d'urto (CHARPY o Izod) eseguita secondo le più comuni norme in uso (ASTM, UNI, DIN) il tempo medio  $t_m$  di applicazione del carico risulta <sup>(17)</sup> compreso tra 0,1 e 5 millisecondi a seconda della modalità della prova. Questo tempo corrisponde in

una prova ciclica a una frequenza  $\frac{1}{2\pi t_m}$  cioè compresa tra 30 e 1600 cps circa. Il tempo  $t_m$  risulta quindi ben superiore al tempo di rilassamento  $\tau_1$  (a 20°C) dell'elastomero  $C_2-C_3$ , ma assai inferiore al corrispondente tempo di rilassamento principale  $\tau_2$  del CPV (a 20°C). Dal confronto di questi tempi risulta che solo l'elastomero ha quindi il modo di intervenire rilassando (in parte) gli sforzi presenti e consentendo una maggiore deformabilità del sistema composito e quindi un elevato assorbimento di energia prima che si pervenga alla rottura.

Il mancato rilassamento principale del CPV è utile in quanto consente al sistema di mantenere un elevato modulo elastico il che è vantaggioso dal punto di vista delle applicazioni pratiche. Il processo di rilassamento secondario del CPV scoperto da SCHMIEDER e WOLFF <sup>(5)</sup> avente un massimo di  $\text{tg } \delta$  a  $-30^\circ\text{C}$  a 8,5 cps e studiato recentemente in modo assai completo da PEZZIN <sup>(6)</sup> è poco rilevante come risulta anche dalle nostre esperienze (fig. 2) ed è attribuito a moti secondari della catena principale.

L'esperienza dimostra che esso non risulta sufficiente <sup>(18)</sup> a impartire una elevata resistenza all'urto al CPV (almeno nelle condizioni più severe di prova e cioè con provini intagliati).

Le misure dinamiche forniscono oltre che la misura dei tempi di rilassamento caratteristici dei sistemi polimerici esaminati, anche altre importanti informazioni sulla loro costituzione e natura. Infatti consentono di misurare la temperatura di transizione vetrosa degli omopolimeri (CPV fig. 2) e dei copolimeri ( $C_2-C_3$  fig. 3) in corrispondenza dei mas-

simi di  $Q^{-1}$  per il CPV =  $104^\circ\text{C}$  a 294 cps e per il  $C_2-C_3 = -50^\circ\text{C}$  a 364 cps o secondo altri AA. <sup>(7)</sup> in corrispondenza dell'inizio dei processi di rilassamento rilevati dalla variazione di pendenza della curva  $E, T$ .

Le prove dinamiche permettono inoltre di constatare l'incompatibilità di due materiali polimerici: in tal caso <sup>(19)</sup> le loro miscele fisiche presentano due massimi di  $Q^{-1}$  in corrispondenza delle temperature  $T_{s1}$  e  $T_{s2}$  che sono le temperature di transizione vetrosa misurate per ciascuno dei due materiali polimerici. Nel caso da noi esaminato sia le miscele fisiche di CPV e di  $C_2-C_3$ , sia i grezzi di innesto (fig. 8) presentano i due massimi di  $Q^{-1}$  caratteristici del CPV e dell'elastomero dimostrandone l'incompatibilità cioè l'impossibilità dell'esistenza di una soluzione solida. Si confrontino a tale proposito anche le figg. 5 e 6. L'ampiezza del massimo di  $Q^{-1}$  che si ha in corrispondenza della transizione vetrosa della gomma è funzione della quantità di elastomero presente. Si confronti ad es. la fig. 5 e la fig. 7 che illustrano il comportamento di due innestati puri

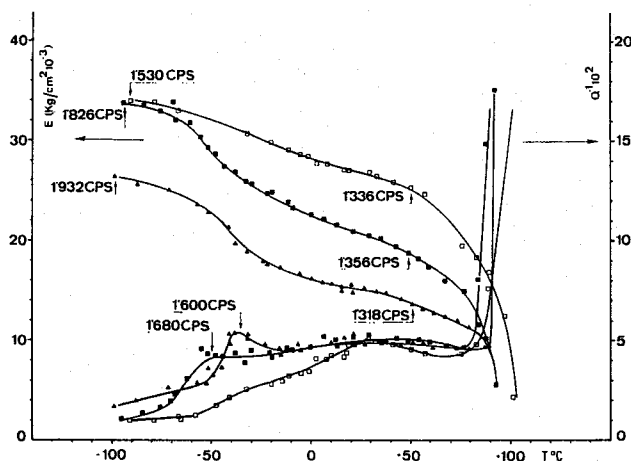


Fig. 8 - Andamento di  $E$  e  $Q^{-1}$  di un CPV «KMM» (□) di un grezzo innestato (■) e di una miscela fisica corrispondente (▲) in funzione di  $T$ .

contenenti rispettivamente il 64,5 e il 74,9% di  $C_2-C_3$ . Esso è in accordo con le osservazioni fatte da altri AA. <sup>(20)</sup>.

I moduli elastici dei materiali da noi esaminati nel campo di temperatura studiato (da  $-120$  a  $+120^\circ\text{C}$ ) risultano decrescenti nell'ordine CPV, grezzo polimerizzazione, innestato isolato, miscela fisica,  $C_2-C_3$ . A parità di composizione l'innestato isolato ha modulo elastico maggiore della miscela fisica corrispondente (fig. 5 e 6). A temperatura ambiente la dipendenza dei moduli elastici dalla composizione non è lineare (fig. 9). Ciò è indice della incompatibilità dei due polimeri CPV e  $C_2-C_3$ . I fattori di dissipazione  $Q^{-1}$  a  $-50^\circ\text{C}$  risultano decrescenti nell'ordine  $C_2-C_3$ , miscela fisica, innestato isolato avente la stessa composizione, grezzo polimerizzazione, CPV. I fattori di dissipazione a  $100^\circ\text{C}$  sono decrescenti nell'ordine CPV, grezzo di polimerizzazione, innestato isolato, cioè sono praticamente decrescenti al crescere della percentuale di CPV. Non è stato invece possibile misurare con buona precisione, a questa temperatura,  $Q^{-1}$  per l'elastomero  $C_2-C_3$ .

Nel campo compreso tra  $T_{s1}$  e  $T_{s2}$  i fattori di dis-

sipazione sono decrescenti nell'ordine miscela fisica, innestato puro, grezzo polimerizzazione, CPV, ma non hanno valori molto diversi. Interessante osservare il fatto che i prodotti innestati (isolati) hanno moduli elastici più elevati e fattori di dissipazione più bassi delle miscele polimeriche fisiche aventi uguale composizione.

Anche i grezzi di polimerizzazione hanno moduli più elevati delle miscele fisiche corrispondenti (fig. 8 e tab. 1). Ciò è in relazione alla struttura fisica dei due tipi di materiali polimerici e in particolare

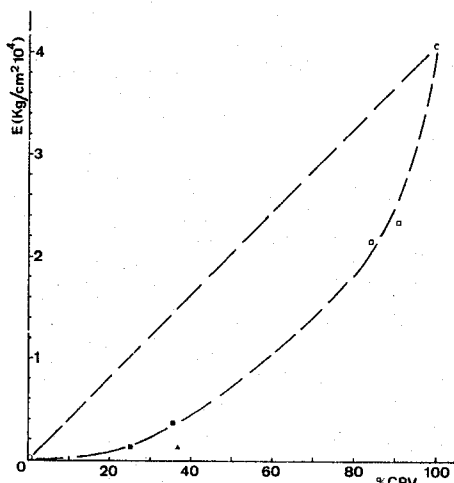


Fig. 9 - Andamento del modulo elastico di miscele polimeriche CPV—C<sub>7</sub>—C<sub>8</sub> a temperatura ambiente in funzione della composizione: ■ Innestati puri, □ Grezzi di polimerizzazione, ▲ Miscela fisica.

con la interdispersione delle due fasi elastomerica e vetrosa che risulta molto più regolare nel caso del polimero innestato.

### Conclusioni.

Le misure meccaniche dinamiche eseguite sui prodotti polimerici innestati costituiti da catene di CPV legate chimicamente a catene dell'elastomero C<sub>7</sub>—C<sub>8</sub>, isolati per frazionamento dai prodotti grezzi di reazione, si sono rivelate utili per uno studio della struttura e delle proprietà del materiale stesso, più approfondito di quanto sia stato possibile fare con le altre misure meccaniche tradizionali da noi già eseguite (<sup>1</sup>). In particolare è stato possibile dimostrare che esistono nel materiale due fasi (vetrosa ed elastomerica) distinte e incompatibili, ciascuna contraddistinta da una propria temperatura di transizione vetrosa e da un proprio tempo di rilassamento.

E' stato possibile misurare i tempi medi dei due rilassamenti che avvengono nelle due fasi ed estrapolarli in base a misure di energia di attivazione, per quanto in modo approssimato, alla temperatura ambiente per confrontarli con i tempi di sollecitazione usuali per le prove d'urto. Anche in base a queste misure è risultato che la presenza dell'elastomero è indispensabile per il miglioramento delle proprietà antiurto del CPV.

Abbiamo confermato il fatto già noto dalla letteratura che l'ampiezza del massimo di Q<sup>-1</sup> in corrispondenza di T<sub>g</sub> è funzione della quantità di elastomero presente: ciò potrebbe essere utile a scopi analitici.

E' stato inoltre possibile accertare che il modulo elastico dei grezzi di polimerizzazione, pur essendo a temperatura ambiente minore di quello del CPV, è ancora abbastanza elevato per l'utilizzazione pratica, come termoplastico, del materiale.

Concludendo, le misure dinamiche danno un importante ausilio per l'interpretazione e la conoscenza del comportamento dei materiali antiurto, ma non sono sufficienti per poter classificare un materiale come antiurto o non antiurto. Ciò è in relazione con il fatto che i metodi dinamici studiano i materiali nel campo di validità della teoria viscoelastica lineare (piccole deformazioni), mentre invece le prove d'urto superano tali limiti: la matrice vetrosa infatti è soggetta a sforzi che superano il carico di snervamento. Ciò spiega la relativa indifferenza del metodo dinamico rispetto ai materiali costituiti da prodotti innestati e costituiti da semplici miscele fisiche aventi la stessa composizione media, nel caso almeno di un elastomero e di un polimero vetroso quale il CPV: la differenza più notevole tra i due casi è il diverso valore del modulo, più elevato per i prodotti contenenti i polimeri innestati e del fattore di dissipazione minore per i materiali contenenti il polimero innestato. Ciò è probabilmente in relazione alla migliore interdispersione delle fasi che si verifica nel caso delle miscele polimeriche contenenti il polimero innestato e della più elevata adesione che si verifica tra fase elastomerica e matrice vetrosa, fattori questi che sono tra i più importanti per impartire buone proprietà antiurto ai materiali esaminati.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico; A.I.C.M.O. Associazione italiana caratterizzazione materiali organici, Centro nazionale delle macromolecole del C.N.R. - Sez. I; Centro Ricerche della Soc. «Montecatini Edison», Milano.

M. Pegoraro, L. Szilágyi, G. Locati,  
A. Ballabio, F. Severini, G. Natta

### Bibliografia

- (1) G. NATTA, F. SEVERINI, M. PEGORARO, E. BEATI, G. AURELIO, S. TOFFANO, *Chimica e Industria* 47, 960 (1965).
- (2) P. G. BORDONI, *Nuovo Cimento* 4, 177 (1947).
- (3) L. SZILÁGYI, G. LOCATI, M. PEGORARO, *Kolloid Zeits. und Zeits. für Polymere* 223, [2], 97 (1968).
- (4) R. F. BOYER, *J. Polymer Sci.*, C, n. 14, 3 (1966).
- (5) K. SCHMIEDER, K. WOLF, *Kolloid Zeits.* 134, [2/3] 157 (1953).
- (6) G. PEZZIN, A. PAGLIARI, *Chimica e Industria* 48, 458 (1966).
- (7) M. BACCAREDDA, Corso di Chimica macromolecolare C.N.R., Varenna 1961. C.N.R., Roma 1963, p. 318.
- (8) E. H. MERZ, G. C. CLAVER, M. BOER, *J. Polymer Sci.* 22, 325 (1956).
- (9) R. SMITH, B. BUCKNALL, *Polymer* 6, 437 (1965).
- (10) M. MATSUO, *Polymer* 7, 421 (1966).
- (11) R. P. KAMBOUR, *J. Polymer Sci. A2*, 4159 (1964).
- (12) P. ZITEK, S. MYSK, J. ZELINGER, Preprint 50 C, Conferenza sulle modificazioni chimiche dei polimeri, Bratislava 1968.
- (13) S. NEWMAN, S. STRELLA, *J. Appl. Polym. Sci.* 9, 2297 (1965).
- (14) N. G. McCRUM, *J. Polym. Sci.* 27, 555 (1958).
- (15) M. L. WILLIAMS, F. R. LANDEL, J. D. FERRY, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3701 (1955).
- (16) G. W. BECKER, *Kolloid Z.* 140, 1 (1955).
- (17) H. OBERST, *Kunststoffe* 53, [1], 4 (1963).
- (18) J. ZELINGER, *J. Polymer Sci.*, Conferenza di Praga, in corso di stampa (Part C, 1967).
- (19) L. E. NIELSEN: «Mechanical Properties of Polymers». Reinhold, New York 1962, p. 132.
- (20) E. B. ATKINSON, R. F. EAGLING: «The Physical Properties of Polymers». Soc. of Chemical Industry, Londra 1958, p. 197.

Ricevuto il 7 settembre 1968.

**Proprietà meccanico-dinamiche  
di composizioni polimeriche contenenti CPV  
innestato su copolimeri elastomerici  
etilene-propilene, in relazione alla loro  
resistenza all'urto**

Sono stati esaminati tra  $-120$  e  $+120^\circ\text{C}$  i moduli elastici e i fattori di smorzamento di polimeri costituiti da cloruro di polivinile (CPV) innestato su elastomeri etilene-propilene ( $\text{C}_2-\text{C}_3$ ), del CPV, dell'elastomero  $\text{C}_2-\text{C}_3$  usato per l'innesto di prodotti grezzi di reazione, di miscele fisiche di CPV e  $\text{C}_2-\text{C}_3$  aventi composizioni brute identiche a quelle dei grezzi di reazione e di innestati esaminati.

Nei polimeri innestati sono stati individuati due principali processi di rilassamento uno dovuto alla presenza delle catene elastomeriche e l'altro alla presenza del CPV innestato. Ciò dimostra l'eterofasicità dei prodotti polimerici ottenuti con le reazioni di innesto.

Sono stati misurati i relativi tempi medi di rilassamento che sono stati poi confrontati con il tempo di applicazione del carico che si ha nelle normali prove di urto. È stata misurata l'energia di attivazione della transizione vetrosa dell'elastomero innestato.

M. Pegoraro, L. Szilágyi, G. Locati, A. Ballabio, F. Severini, G. Natta

**Mechanic-Dynamic Properties  
of Polymer Composition,  
Containing PVC Grafted on E-P  
Elastomeric Copolymers, With Reference  
to Shock Resistance**

We examined, between  $-120$  and  $+120^\circ\text{C}$ , elastic moduli and damping factors of polymers consisting of polyvinylchloride (PVC) grafted on ethylene-propylene elastomers ( $\text{C}_2-\text{C}_3$ ), of polyvinylchloride, of the  $\text{C}_2-\text{C}_3$  elastomer used for grafting, of crude reaction products, of physical mixtures of PVC and  $\text{C}_2-\text{C}_3$  having raw compositions identical with those of the crude reaction products and of the grafted products examined.

Two main relaxation processes were singled out in grafted polymers: one due to the presence of elastomeric chains and the other to the presence of grafted PVC. This demonstrates that the polymeric products obtained from reactions of grafting are heterophasic.

We measured the relating average relaxation times, which were then compared with the times of the normally used impact tests. The energy of activation of the glass transition of the grafted elastomer was also measured.

M. Pegoraro, L. Szilágyi, G. Locati, A. Ballabio, F. Severini, G. Natta