

310  
316

~~299~~

G. NATTA, G. CRESPI

---

# Proprietà elastomeriche dei copolimeri etilene-propilene

---

---

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO XLI - FEBBRAIO 1959 - pag. 123

Soc. p. Az. EDITRICE DI CHIMICA  
MILANO - VIA S. TOMASO, 3

G. NATTA, G. CRESPI

## Proprietà elastomeriche dei copolimeri etilene-propilene

*La sintesi di poliidrocarburi lineari sostanzialmente saturi, aventi buone proprietà elastomeriche, è stata resa possibile mediante la copolimerizzazione dell'etilene con le alfa-olefine. In questa nota vengono discusse in particolare le proprietà viscoelastiche dei copolimeri amorfi dell'etilene con il propilene, che differiscono notevolmente da quelle dei copolimeri cristallini e da quelle delle miscele meccaniche dei due omopolimeri.*

*Le proprietà dinamiche di tali copolimeri sono buone anche a temperature molto basse; la flessibilità delle macromolecole aumenta con il crescere del contenuto in etilene, che è accompagnato da un abbassamento della temperatura del minimo nella resa elastica.*

### Introduzione.

Il problema dell'ottenimento per via sintetica di macromolecole lineari idrocarburiche sature, aventi proprietà elastomeriche (in assenza di riempitivi rinforzanti) paragonabili a quelle della gomma naturale, e superiore resistenza chimica, era stato risolto in passato in modo quasi soddisfacente solo per quanto riguarda la fenomenologia degli allungamenti elastici lenti, sotto piccoli sforzi, ma rimaneva ben lontano dalla risoluzione per quanto riguarda le proprietà dinamiche. Ciò, che differisce la gomma naturale da tutti gli altri elastomeri puri, è la elevata resa energetica dei processi di deformazione rapida, ed in molti casi anche l'elevata resistenza a trazione con alti moduli elastici a forti allungamenti.

Le eccezionali proprietà elastiche della gomma naturale vengono generalmente attribuite alla grande lunghezza ed alla eccezionale flessibilità delle sue macromolecole lineari, che è connessa con la peculiare struttura della catena poliisoprenica con concatenamento 1,4 *cis* ed in particolare con la poco impedita rotazione dei legami semplici della catena, adiacenti ad un doppio legame. La facilità di rotazione di segmenti di catena, attorno a tali legami, rende la gomma naturale, allo stato non stirato, paragonabile, sotto certi punti di vista, ad un vero liquido privo di forze associative tra le singole molecole, avente altissima viscosità. Essa possiede, anche allo stato non vulcanizzato, la proprietà eccezionale che gli scorrimenti viscosi per opera di bruschi ed elevati sforzi possano risultare impediti dall'orientamento delle molecole aventi una elevata regolarità di struttura sterica e dalla conseguente cristallizzazione, indotta dalla sola applicazione di tali rapidi sforzi meccanici.

La contemporanea grande tendenza a comportarsi come un liquido e la sua capacità di cristallizzare, se le macromolecole sono parallelizzate dall'applicazione di uno sforzo meccanico, i conseguenti bassi moduli elastici sotto bassi carichi e gli alti moduli elastici sotto notevoli sforzi, apparivano proprietà peculiari della gomma naturale: proprietà non pienamente riproducibili con altri tipi di macromolecole.

Ciò spiega come i massimi sforzi, in oltre 50 anni di ricerca, per produrre delle gomme sintetiche, aventi proprietà che si avvicinino a quelle della gomma na-

turale, siano state indirizzate verso la polimerizzazione delle diolefine, per cercare di riprodurre il tipo di struttura della gomma naturale.

I risultati ottenuti non avevano però completamente risolto il problema e le più note gomme sintetiche diolefiniche (*Buna S, GRS*, ecc.) non corrispondevano che in parte ai requisiti voluti; deficienti erano la resa elastica ed il carico di rottura in assenza di rinforzanti. Tali deficienze erano dovute alla irregolarità, sia del tipo di concatenamento delle unità monomeriche che riducevano la flessibilità della catena, sia alle irregolarità steriche per le unità aventi lo stesso concatenamento.

Solo recentemente con i processi di polimerizzazione stereospecifica sono stati ottenuti dei polimeri dell'isoprene a concatenamento 1-4 *cis* <sup>(1)</sup>, che riproducono, assai fedelmente la struttura della gomma naturale e dei polimeri, pure 1-4 *cis*, del butadiene <sup>(2)</sup> aventi proprietà elastiche molto simili ed anche superiori nel campo delle basse temperature.

Contemporaneamente a questi risultati fondamentali nel campo dei polimeri diolefinici, che potranno rivoluzionare lo sviluppo futuro dell'industria delle gomme sintetiche, risultati non meno importanti, e si può dire inaspettati nell'ambiente dell'industria della gomma, sono stati ottenuti recentemente nel campo delle gomme poliidrocarburiche completamente o prevalentemente costituite da unità monomeriche sature. Esse presentano il vantaggio, rispetto alle polidiolefine, di una maggiore stabilità agli agenti atmosferici ed all'invecchiamento e di un minore costo delle materie prime monomeriche.

In questo caso i risultati più importanti sono stati ottenuti recentemente con la riuscita programmazione di ricerche nell'intento di ottenere macromolecole lineari aventi elevata flessibilità e praticamente esenti da gruppi polari.

Gli elastomeri precedentemente noti, costituiti da polimeri saturi idrocarburici, totalmente o prevalentemente saturi, che hanno avuto le maggiori applicazioni sono il poliisobutilene ed i suoi copolimeri ad alta percentuale di isobutilene (*gomma butile*). Essi posseggono, a temperatura ambiente, elevati allungamenti elastici lentamente reversibili, essendo i cicli di deformazioni rapide accompagnati da elevati assorbimenti

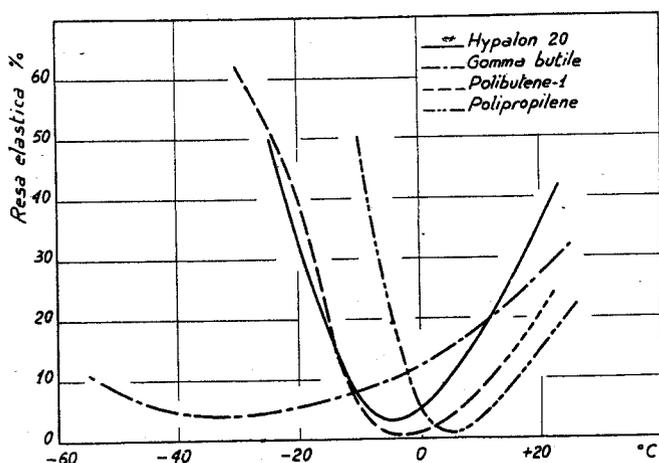


Fig. 1 - Resa elastica in funzione della temperatura di diversi elastomeri saturi.

menti di energia meccanica per isteresi. Tali gomme, pur presentando migliorate proprietà elastiche ad alta temperatura, differivano notevolmente a bassa temperatura dalla gomma naturale. La loro scarsa permeabilità ai gas (notevolmente inferiore a quella della gomma naturale) ha consentito cionondimeno larghi impieghi in certi campi speciali.

I tentativi di produrre gomme da catene più flessibili, quali quella del polietilene, trovavano un impedimento nell'elevata cristallinità del polietilene lineare, che si è cercato di superare creando delle irregolarità nelle catene, ad es. per clorurazione o per solfoclorurazione. Occorrevano però elevati tenori di cloro, (circa il 28-30 %) per distruggere la cristallinità del polietilene e le gomme così ottenute (*Hypalon* della Dupont) aventi buone proprietà elastiche per deformazioni lente, presentavano a causa dell'elevato tenore di cloro una elevata densità, minore flessibilità, ed una tendenza all'associazione tra i gruppi polari di catene diverse, con conseguente peggioramento delle proprietà dinamiche (bassa resa elastica energetica).

I nuovi processi di catalisi anionica coordinata, che da un lato, con l'impiego di catalizzatori eterogenei con supporti microcristallini, avevano consentito di ottenere i polimeri isotattici di alfa-olefine, aventi struttura regolare e perciò cristallizzabili, avevano d'altra parte permesso di ottenere invece, usando particolari catalizzatori amorfi, dei polimeri lineari atattici amorfi. Questi presentano proprietà elastomeriche, per quanto riguarda la resa elastica, che, a temperature vicine a quella ambiente, non sono superiori a quelle del poliisobutilene, malgrado il minore impedimento sterico alla rotazione dovuto alla presenza di un solo gruppo metilico laterale per unità monomerica (invece dei due gruppi metilici del poliisobutilene), a causa della più elevata temperatura di transizione del II ordine (vedi figura 1):

Le caratteristiche dinamiche degli elastomeri ottenuti da tali olefine atattiche non sono però ancora del tutto soddisfacenti, ed anche i carichi di rottura in assenza di rinforzanti sono piuttosto bassi.

E' stato allora programmato presso questo Istituto lo studio della sintesi di macromolecole poliolefiniche contenenti una catena prevalentemente polietilenica, povera di gruppi laterali, che consentono una elevata flessibilità della catena, la cui cristallinità (almeno allo stato non stirato) fosse impedita dalla sostituzione

statistica di atomi di idrogeno con gruppi sostanzialmente non polari per produrre le forze associative su catene diverse.

Tali ricerche hanno portato alla sintesi di copolimeri (etilene-propilene, etilene-butilene, etilene-butadiene, ecc.) che hanno dimostrato di possedere proprietà elastomeriche interessantissime, anche per quanto riguarda le proprietà dinamiche (bassa isteresi).

In altre comunicazioni è stato riferito sui processi di sintesi di tali copolimeri (8). Riferiremo più dettagliatamente in questa nota le loro proprietà elastomeriche.

#### Caratteristiche della catena polietilenica.

Era già noto che la molecola libera del polietilene lineare possiede un'elevata flessibilità, dovuta alla relativamente limitata barriera di potenziale che si oppone alla rotazione del legame  $CH_2-CH_2$  ed è caratterizzata dalla facilità di coesistenza di conformazioni diverse dovute alla piccola differenza di energia tra di esse. Lo studio effettuato da FLORY sulle proprietà elastomeriche della catena polietilenica hanno dimostrato che tale differenza è di circa 450 cal/mole, notevolmente inferiore a quella della catena delle altre olefine, in particolare a quella del poliisobutilene. Gli studi di FLORY sono stati però effettuati (4) ad alte temperature, alle quali la cristallinità scompare.

La maggior parte degli studi sull'elasticità delle gomme sono stati infatti impostati sulla descrizione di modelli di catene libere, la cui lunghezza media viene prevista in base ad alcuni calcoli statistici ammettendo ad es. che ogni legame  $CH_2-CH_2$  sia libero di assumere una qualsiasi delle tre posizioni a  $120^\circ$  l'una dall'altra, corrispondenti alle posizioni di minor energia potenziale.

Tali conformazioni statistiche delle catene dovrebbero modificarsi per effetto di sforzi che portano ad allungamenti delle catene stesse, che tendono ad assumere una conformazione più lineare ed a parallelizzarsi.

I bassi moduli, che si osservano nelle piccole deformazioni, anche per certe catene alle cui rotazioni dei legami  $C-C$  si oppongono assai elevate barriere di potenziale, potrebbero essere attribuiti ad una ulteriore causa della flessibilità della catena.

Una notevole flessibilità della lunghissima catena di un polietilene perfettamente lineare può già manifestarsi per rotazioni del legame  $CH_2-CH_2$  molto mi-

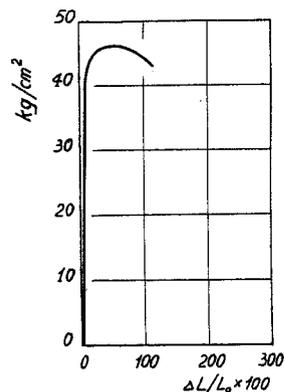


Fig. 2 - Diagramma sforzo-allungamento di una miscela meccanica 50:50 in peso di polietilene lineare (PM 90.000) e polipropilene atattico (PM 70.000).

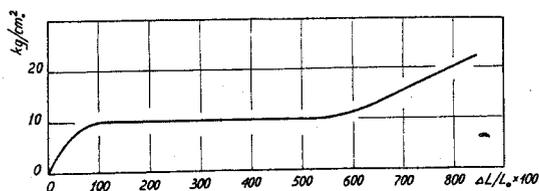


Fig. 3

Fig. 3 - Diagramma sforzo-allungamento di un copolimero etilene-propilene ad alto peso molecolare ( $[\eta] = 4,5$ ), contenente il 50% in moli di etilene (velocità di stiro 50 mm/min).

norì di quelle occorrenti per superare la barriera di potenziale che corrisponde alla rotazione di  $60^\circ$  oltre la quale si tende a passare dalla conformazione *trans* (zig-zag) planare a quella *gauche*. Indipendentemente da ciò, è da tener presente che nella catena libera del polietilene tutti i legami C—C presentano uguale, anche se non altissima, flessibilità, mentre nella molecola del poliisoprene 1-4 *cis* un'altissima flessibilità si ha solo per il legame =CH—CH<sub>2</sub> ed una flessibilità minore per gli altri tipi di legame.

Quanto si è detto sopra si riferisce alla molecola libera del polietilene lineare, esente da lunghe ramificazioni. A temperature inferiori a  $137^\circ\text{C}$  il polietilene lineare presenta però una elevata tendenza a cristallizzare, che ne preclude, se la catena non subisce particolari modificazioni che ne impediscono la cristallizzazione, il manifestarsi di proprietà elastomeriche.

Alla forte variazione di volume specifico durante la cristallizzazione corrisponde una elevata energia reticolare che costringe le catene a parallelizzarsi ed a irrigidirsi, malgrado la loro flessibilità intrinseca.

Preciudendo dall'inconveniente dell'elevata cristallinità, che, come vedremo, può essere eliminata per opportuna introduzione statistica di sostituenti, vi è un'altra proprietà delle catene polietileniche che risulta estremamente importante, quella della eccezionalmente bassa temperatura di transizione di 2° ordine (da  $-70$  a  $-80^\circ\text{C}$ ).

Le modifiche della catena devono perciò essere effettuate con sostituenti che provochino da un lato una elevata diminuzione della temperatura di cristallizzazione (sino alla sua completa scomparsa) e d'altra parte elevino il meno possibile la temperatura di transizione del 2° ordine.

La sostituzione statistica di atomi di idrogeno con sostituenti diversi può essere confrontata con una copolimerizzazione tra etilene e monomeri etilenici contenenti tali sostituenti.

Una copolimerizzazione statistica di unità monomeriche non isomorfe porta ad un abbassamento della temperatura di fusione calcolabile a mezzo dell'espressione di FLORY (6), mentre la temperatura di transizione assume per lo più valori intermedi a quelli dei singoli omopolimeri.

Come conseguenza di tali risultati confrontiamo le transizioni di 1° e 2° ordine dei diversi sostituenti:

	Temperatura di transizione, °C	
	dilatometrica	dinamica
cloruro di polivinile	77	> 100
polipropilene	-33	+ 4
polibutilene	-43	- 5

Le nostre ricerche sono state effettuate allo scopo di distruggere la cristallinità della catena polietilenica, cercando di innalzare il meno possibile la temperatura di transizione di 2° ordine. Tale risultato è stato ottenuto copolimerizzando l'etilene con altre alfa-olefine lineari, per es. propilene o butilene.

#### Proprietà viscoelastiche dei copolimeri etilene-propilene.

Il copolimero etilene-propilene, come viene ora preparato su scala di impianto pilota dalla società «Montecatini», si presenta normalmente sotto forma di fiocchi gommosi, facilmente agglomerabili tra loro. Sul mescolatore a cilindri forma un foglio rugoso, di forte nervo, non plastificandosi in modo sensibile neanche per lunghi tempi di lavorazione. Si possono ottenere facilmente, per stampaggio a compressione, lamine aventi una bassa durezza superficiale ed una ottima flessibilità anche a temperature molto basse.

Il comportamento del copolimero etilene-propilene all'azione di sforzi esterni (rilassamento dello sforzo ad allungamento costante, scorrimento sotto l'azione di un carico costante), a temperatura ordinaria, è perfettamente analogo a quello di altri elastomeri, come il poliisobutilene, la gomma naturale non vulcanizzata, ecc. Esso è nettamente diverso dal comportamento viscoelastico delle miscele meccaniche dei due omopolimeri. Infatti queste miscele presentano nel loro insieme una coesione intermolecolare elevata, dovuta essenzialmente alle parti cristalline presenti. I moduli elastici iniziali di tali miscele risultano piuttosto elevati come si può notare facilmente sottoponendo un provino di questo materiale a sforzi di trazione (vedi figura 2).

La differenza di comportamento viscoelastico tra le miscele meccaniche ed il copolimero risulta molto evidente, se si confronta la figura 2 con il diagramma sforzo-allungamento di copolimeri contenenti il 50% circa in moli di etilene (figura 3) aventi peso molecolare elevato ( $[\eta] > 4 \div 5$ ). Da questo diagramma si possono notare i bassi valori dei moduli elastici iniziali e la deformazione a rottura elevata. La deformazione è in gran parte reversibile, secondo il meccanismo dell'elasticità configurazionale ritardata.

La misura del modulo elastico può anche essere eseguita dalla lettura dell'affondamento della sfera di un penetratore, sotto un carico noto, secondo i metodi usuali per le misure di durezza. Tale affondamento, nel caso di un copolimero etilene-propilene, è una funzione continua, crescente con il tempo di applicazione

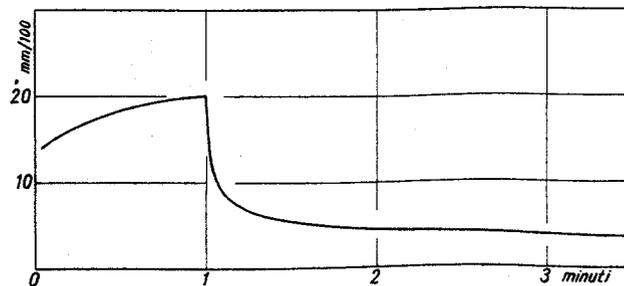


Fig. 4 - Affondamento della sfera di un penetratore in funzione del tempo di applicazione (1 minuto) e successivo recupero della deformazione al cessare del carico (diametro della sfera 0,4 mm, carico applicato 15,7 g).

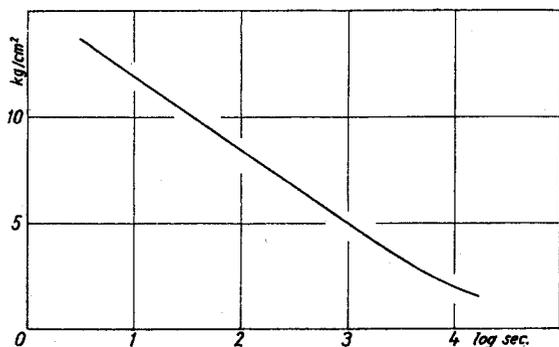


Fig. 5 - Rilassamento dello sforzo in funzione del tempo di un copolimero etilene-propilene avente il 45% in moli di etilene ( $[\eta] = 3,5$ ).

del carico e perciò i moduli elastici calcolati secondo la formula di Scott (6)

$$G = \frac{P}{0,00051 \cdot R^{0,65} H^{1,25}} \quad [1]$$

(dove  $G$  è il modulo in  $\text{kg/cm}^2$ ,  $P$  il carico applicato alla sfera in kg,  $R$  il raggio della sfera in cm,  $H$  l'affondamento della sfera in centesimi di mm) devono essere riferiti ad uno stesso tempo della applicazione del carico. Eseguendo la lettura dopo 3 secondi dal caricamento della sfera, i copolimeri etilene-propilene hanno in media moduli compresi tra 8 e 14  $\text{kg/cm}^2$ , confermando così i bassi valori delle forze di coesione intermolecolari. L'andamento della curva di affondamento ed il successivo ricupero della deformazione sono riportati nella figura 4.

Un esperimento semplice per valutare il comportamento viscoelastico dei polimeri amorfi è la misura del rilassamento dello sforzo ad allungamento costante. Nella figura 5 è riportato il diagramma di rilassamento dello sforzo per un copolimero etilene-propilene al 45% in moli di etilene.

Un diagramma analogo può anche essere ricavato, come è noto (7), dalle curve sforzo-allungamento eseguite a diverse velocità di stiro. Nella figura 6 lo sforzo è stato riferito alla sezione attuale, moltiplicando per  $\alpha$  (rapporto tra lunghezza attuale e lunghezza iniziale) i valori sperimentali corrispondenti ad un dato allun-

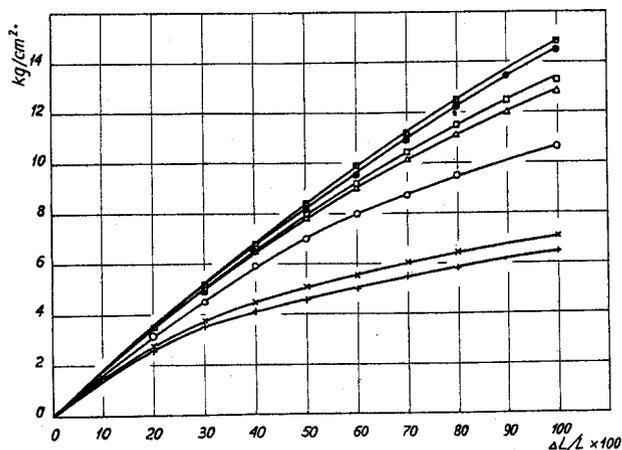


Fig. 6 - Diagrammi sforzo-allungamento di un copolimero etilene-propilene al 45% in moli di etilene ( $[\eta] = 3,5$ ), a diverse velocità di stiro rispettivamente dall'alto in basso a 500, 300, 180, 50, 25, 15, 9 mm/min. (sforzo riferito alla sezione attuale).

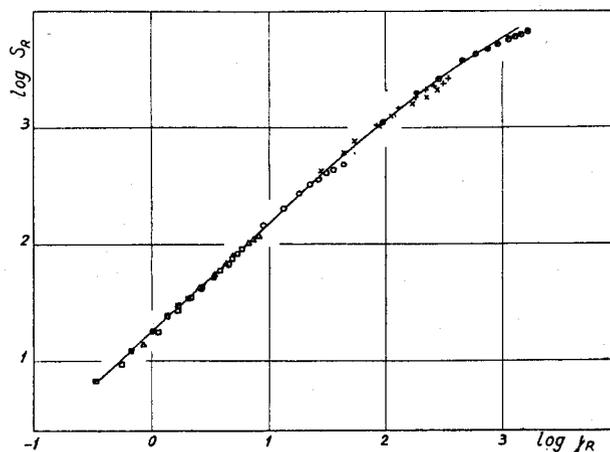


Fig. 7 - Rappresentazione dello sforzo ridotto ( $S_R$ ) in funzione della deformazione ridotta ( $\gamma_R$ ).

gamento di campioni di cui è nota la sezione iniziale. Questa conversione è basata sull'assunzione che il rapporto di Poisson sia uguale a 0,5, ciò che si verifica in buona approssimazione per gli elastomeri amorfi.

I dati della figura 6 possono essere sovrapposti in una unica curva che riporta il logaritmo dello sforzo ridotto  $S_R$  (ottenuto dividendo lo sforzo attuale  $S$  per la velocità di stiro  $R$ ) in funzione della deformazione ridotta  $\gamma_R$  (ottenuta dividendo la deformazione  $\gamma$  per la velocità di stiro  $R$ ) (figura 7). Da tale curva si può facilmente ricavare la curva di rilassamento dello sforzo, applicando la seguente relazione

$$E_r(t) = \frac{S_R}{\gamma_R} \frac{d \log S_R}{d \log \gamma_R} \quad [2]$$

I dati ottenuti da questa relazione danno una curva di rilassamento (figura 8) in buon accordo con i dati sperimentali della figura 4.

#### Resa elastica.

Una proprietà degli elastomeri, molto importante dal punto di vista pratico, è la loro capacità di immagazzinare e restituire l'energia di deformazione, in un tempo breve. Infatti una gomma che presenti bassa isteresi durante una deformazione lenta non è necessariamente un buon elastomero nel caso sia sottoposto a deformazioni rapide.

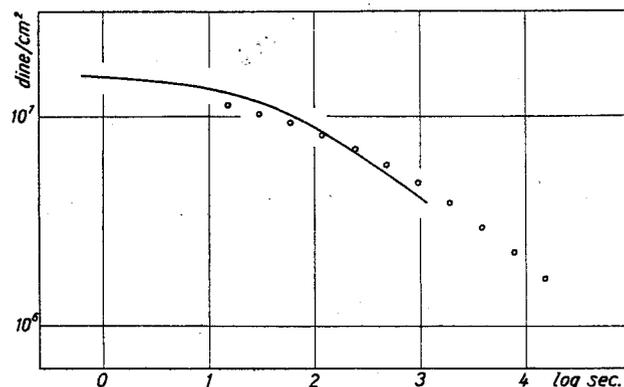


Fig. 8 - Curva di rilassamento calcolata in base alla formula [2] del testo in confronto con i dati sperimentali (o).

In pratica uno dei metodi più usati per la misurazione dell'energia, restituita da un elastomero dopo una deformazione rapida, è la misura della resa elastica, definita di solito, come misura percentuale dell'altezza di rimbalzo di un pendolo che cade da una altezza prefissata. Il valore numerico della resa elastica per uno stesso elastomero, può variare da un tipo di apparecchio all'altro, secondo le caratteristiche dell'apparecchio stesso.

Tale proprietà, però, è dipendente dalla capacità dell'elastomero di porsi rapidamente in equilibrio con le condizioni di deformazione imposta e quindi dalla flessibilità della catena del polimero in esame. Al disopra della temperatura di transizione di 2° ordine, aumentando la temperatura aumenta la flessibilità delle macromolecole e quindi anche la resa elastica.

Nella catena del copolimero etilene-propilene sono presenti tratti di macromolecole abbastanza flessibili dovuti a sequenze di gruppi metilenici. La flessibilità

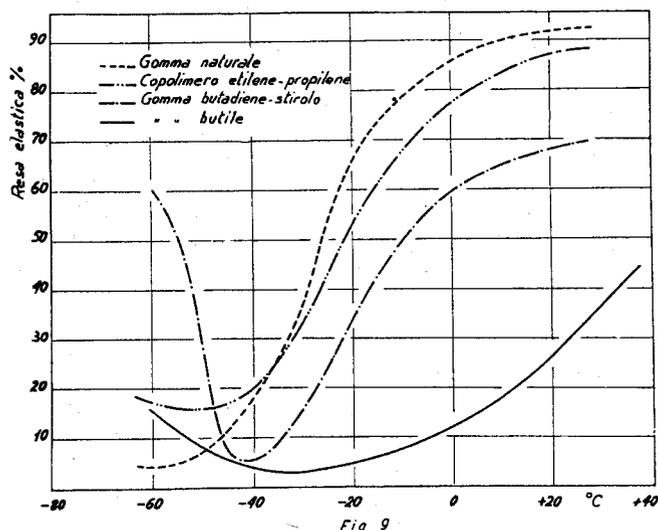


Fig. 9 - Resa elastica in funzione della temperatura di elastomeri diversi, confrontati con un copolimero etilene-propilene contenente il 63% in moli di etilene ( $[\eta] = 5$ ).

di questi tratti di catena si mantiene ancora abbastanza elevata, anche a temperature sensibilmente inferiori a quella ambiente. Ne consegue che i copolimeri etilene-propilene presentano una buona flessibilità e quindi ottime proprietà elastiche. Nella figura 9 riportiamo le curve di resa elastica, in funzione della temperatura, del copolimero etilene-propilene in confronto con vari elastomeri; il comportamento del copolimero è migliore di quello della gomma butadiene-stirolo e molto vicino a quello presentato dalla gomma naturale. Il minimo della resa elastica può trovarsi per copolimeri contenenti più del 45% di etilene, a temperature inferiori a  $-40^{\circ}\text{C}$ , ciò che permette l'impiego del copolimero come gomme elastiche, anche per temperature assai inferiori a  $0^{\circ}\text{C}$ .

La flessibilità delle catene dipende sostanzialmente dalle sequenze di gruppi metilenici, come può essere dimostrato variando la composizione del copolimero. Aumentando il tenore di etilene nel copolimero aumenta la lunghezza di tali sequenze ed il loro numero. Le curve di resa elastica in funzione della temperatura per vari tenori di etilene (figura 10) mostrano come

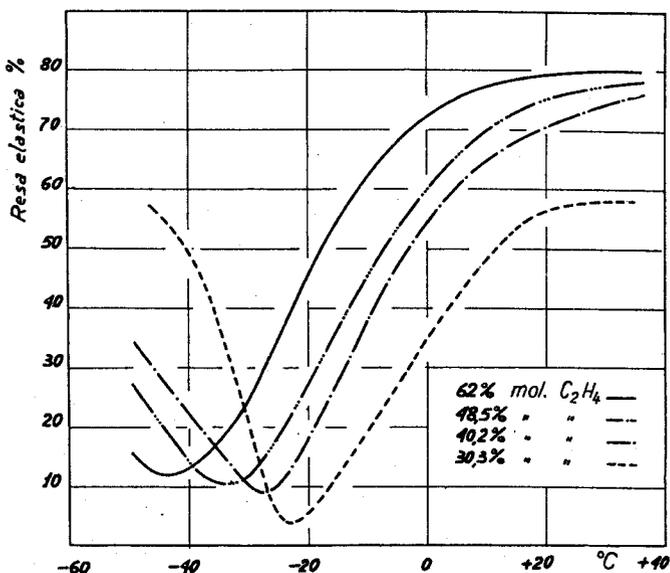


Fig. 10 - Resa elastica in funzione della temperatura di copolimeri etilene-propilene aventi diverso contenuto in etilene e viscosità intrinseche comprese tra 2 e 4,5.

la flessibilità della catena sia migliore nel caso di alti contenuti di etilene.

La temperatura a cui si ha il minimo di resa elastica (per una frequenza dell'ordine dei 100 Hz) è riportata nella figura 11. Tale temperatura dipende dalla temperatura di transizione che si eleva per copolimeri in cui è presente in maggior proporzione il componente avente più alta temperatura di transizione. La posizione e l'altezza del minimo confermano quanto si era previsto, e cioè che la catena del polietilene è teoricamente molto adatta per l'ottenimento di buoni elastomeri.

### Conclusioni.

Le alfa-olefine, i cui omopolimeri presentano temperatura di transizione del 2° ordine inferiore alla temperatura ambiente, se vengono copolimerizzate con etilene forniscono copolimeri aventi buone proprietà elastomeriche, la loro proporzione è tale da impedire la cristallizzazione dei tratti di catena polietilenica.

Dallo studio in particolare dei copolimeri etilene-propilene e dal loro confronto con altri tipi di catene poliidrocarburiche più o meno modificate risulta che la temperatura di minima resa elastica è com-

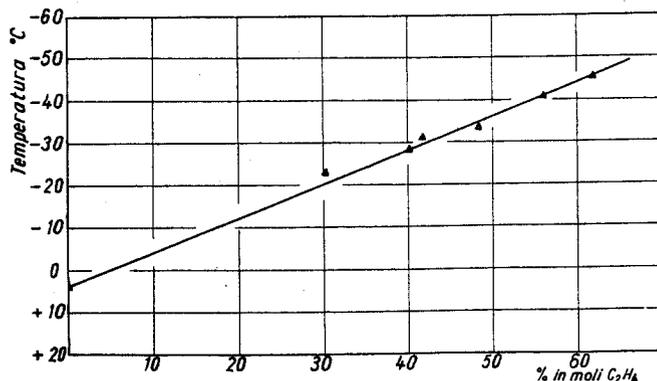


Fig. 11 - Temperatura di minima resa elastica in funzione del contenuto in etilene dei copolimeri etilene-propilene.

presa tra quelle dei due omopolimeri ed è tanto più bassa quanto più è alto il tenore di etilene nel copolimero. Anche a temperature superiori la flessibilità della catena è tanto maggiore quanto più è alto il tenore di etilene.

Tali proprietà lasciano prevedere vaste possibilità di impiego di tali copolimeri come materie prime per la produzione di gomme vulcanizzate qualora si impieghi un metodo conveniente di reticolazione. Tali previsioni vengono suffragate, come verrà esposto in prossime note, dalle caratteristiche che sono state rilevate sperimentalmente su mescole, preparate in presenza ed in assenza di cariche rinforzanti, vulcanizzate con processi diversi.

*Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano,*  
12 dicembre 1958.

**G. NATTA, G. CRESPI**

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) G. ALLIGER, J. M. WILLIS, W. A. SMITH, J. J. ALLEN, *Rubber World* 67, 549 (1956).  
F. W. STAVELY e coll., *Ind. Eng. Chem.* 48, 778 (1956).  
S. E. HORNE e coll., *Ind. Eng. Chem.* 48, 784 (1956).  
R. T. MAYOR e coll., *Rubber and Plastics Age* 39, 938 (1958).
- (2) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, *Brev. Ital.* 566.940.  
G. KRAUS, *Rubber and Plastics Age* 38, 880 (1957).
- (3) G. NATTA, *Rubber and Plastics Age* 38, 6 (1957).  
G. NATTA, *Chimica e Industria* 39, 653 (1957).  
G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO, *ibid.* 39, 733 (1957).  
G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO, *ibid.* 39, 743 (1957).  
G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO, *ibid.* 39, 825 (1957).  
G. NATTA, A. VALVASSORI, G. MAZZANTI, G. SARTORI, *ibid.* 40, 717 (1958).  
G. NATTA, A. VALVASSORI, G. MAZZANTI, G. SARTORI, *ibid.* 40, 896 (1958).
- (4) P. J. FLORY, A.S.C., Division of Polymer Chemistry, Chicago Meeting, 7-12 settembre 1958.
- (5) P. J. FLORY: «Principles of Polymer Chemistry». Cornell Univ. Press, 570 (1953).
- (6) P. SCOTT e coll., *Journ. Rubber Research* 12, 117 (1943); 13, 19 (1944); 17, 1 (1948); 17, 145 (1948); 18, 12 (1949).
- (7) T. L. SMITH, *Journ. Polymer Sci.* 20, 89 (1956).

### Propriétés élastomériques des copolymères éthylène-propylène

La synthèse des polyhydrocarbures linéaires substantiellement saturés, ayant de bonnes propriétés élastomériques, vient d'être rendue possible au moyen de la copolymérisation de l'éthylène avec les alpha-oléfinés. Dans cette communication on discute en particulier sur les propriétés viscoélastiques des copolymères amorphes de l'éthylène avec le propylène qui se différencient considérablement de celles des copolymères cristallins et de celles des mélanges mécaniques des deux homopolymères.

Les propriétés dynamiques de ces copolymères sont bonnes même à température très basse; la flexibilité des macromolécules augmente avec l'accroissement du contenu en éthylène qui est accompagné d'un abaissement de la température à laquelle correspond le minimum du rendement élastique.

G. NATTA, G. CRESPI

Chimica Industria 41, 123 (1959)

### Elastomeric Properties of Ethylene-Propylene Copolymers

Substantially saturated linear polyhydrocarbons, of good elastomeric properties, have been prepared by copolymerization of ethylene with alpha-olefins. The present paper refers in detail on the viscoelastic properties of ethylene-propylene amorphous copolymers, which differ remarkably from those of crystalline copolymers and of mechanical mixtures of the two homopolymers.

These copolymers have good dynamical properties also at very low temperatures; the flexibility of the macromolecules increases with increasing ethylene content, which is accompanied by a decrease of the minimum rebound temperature.

G. NATTA, G. CRESPI

Chimica Industria 41, 123 (1959)

### Elastomerische Eigenschaften der Aethylen-Propylen-Copolymeren

Die Synthese von linearen, praktisch vollständig gesättigten Kohlenwasserstoffen mit guten elastomerischen Eigenschaften ist durch die Copolymerisation des Aethylens mit den alpha-Olephinen möglich geworden. In dieser Mitteilung werden insbesondere die viskoelastischen Eigenschaften der amorphen Copolymeren des Aethylens mit dem Propylen, die sich erheblich von denen der Kristallinen Copolymeren und der mechanischen Gemenge der beiden Homöopolymeren unterscheiden, diskutiert.

Die dynamischen Eigenschaften dieses Copolymeren sind auch bei sehr tiefen Temperaturen gut; die Biegsamkeit der Makromoleküle nimmt mit Zunahme des Aethylen-Gehalts zu; sie wird dabei von einer Erniedrigung der Temperatur des Minimums der Rückprallelastizität begleitet.

G. NATTA, G. CRESPI