

# Comportamento elastico ed anelastico di alcuni polimeri isotattici

---

---

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO XLI - AGOSTO 1959 - Pag. 737

G. NATTA, M. BACCAREDDA, E. BUTTA

## Comportamento elastico ed anelastico di alcuni polimeri isotattici (\*)

*Sono state determinate le proprietà meccaniche dinamiche di polimeri lineari di  $\alpha$ -olefine (polipropilene, polibutilene, polistirene) contenenti frazioni cristalline di diversa purezza sterica.*

*Le transizioni determinate attraverso i punti singolari delle curve della velocità del suono e della dissipazione interna in funzione della temperatura assumono posizioni ed entità che dipendono dal contenuto in polimero amorfo e dalla purezza sterica del polimero cristallino.*

*Valori relativamente elevati della dissipazione interna in campi di temperatura abbastanza estesi si osservano solo in prodotti aventi un elevato tenore di parti non cristalline.*

L'influenza dei fenomeni di stereoisomeria sulle proprietà fisiche e specialmente sulle proprietà meccaniche dei polimeri vinilici è assai marcata e può manifestarsi in forma complessa, come è stato dimostrato nelle ricerche condotte nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

In effetti accanto ai polimeri isotattici, le cui macromolecole sono costituite da lunghe sequenze d'unità monomeriche, contenenti un atomo di carbonio terziario, aventi la stessa configurazione sterica, e ai polimeri atattici nei quali unità, aventi l'una o l'altra configurazione enantiomorfa, si succedono in modo disordinato, possono aversi dei polimeri a stereoblocchi costituiti da macromolecole costituite da tratti di catena isotattici intercalati da segmenti a diversa configurazione sterica (1).

Una variazione nella lunghezza dei singoli blocchi isotattici, dalle centinaia alle poche decine di Å, dà luogo a prodotti le cui proprietà variano in modo continuo restando comprese tra quelle dei polimeri isotattici altamente cristallini, aventi modulo e durezza elevati, e quelle dei polimeri atattici amorfi aventi le proprietà di un polimero gommoso caratterizzato da basso modulo e da deformazioni elastiche e plastiche elevate. E' possibile perciò avere tutta una gamma di prodotti capaci di orientamento e di cristallizzazione

parziale, che presentano, nello stato orientato, rilevanti deformazioni elastiche e nello stesso tempo carichi di rottura assai elevati. Le sole determinazioni del grado di cristallinità e della densità non sono sufficienti ad una caratterizzazione completa dei polimeri greggi delle alfa-olefine, perchè i medesimi valori della densità e della cristallinità, che sono caratteristici per certi polimeri a stereoblocchi, possono essere riscontrati in miscele meccaniche di polimeri isotattici ed atattici, che differiscono notevolmente nelle altre proprietà dai polimeri a stereoblocchi.

Alcune proprietà meccaniche, per esempio, possono risultare ben diverse per le diverse composizioni stereoisomere anche se corrispondenti a valori eguali della densità e della cristallinità.

I procedimenti di polimerizzazione ai quali è stato attribuito un meccanismo anionico coordinato (2) forniscono miscele di composizione stereoisomerica molto differente, a seconda del tipo di catalizzatore impiegato, della temperatura, del solvente e di altre condizioni di polimerizzazione (3).

I metodi impiegati finora per la determinazione della composizione stereoisomerica sono piuttosto laboriosi, esigendo dei lunghi frazionamenti per estrazione e la determinazione delle caratteristiche fisiche delle singole frazioni. Si è pertanto tentata, come mezzo di caratterizzazione di polimeri delle alfa-olefine l'applicazione della determinazione dei parametri ela-

(\*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

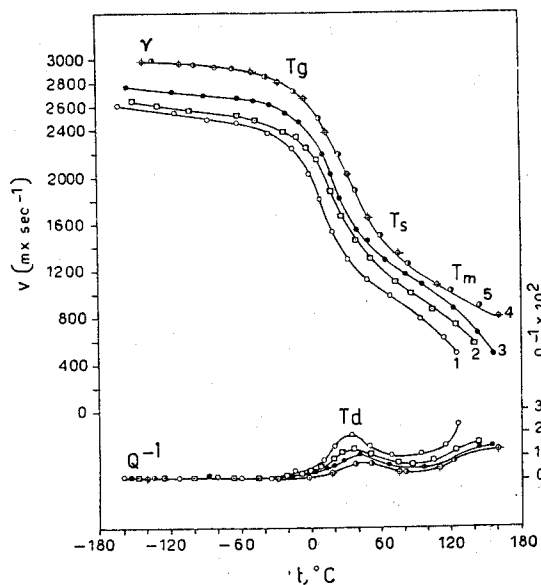


Fig. 1 - Velocità del suono e dissipazione interna in polipropilene isotattici.

- 1) Polimero greggio non frazionato  $M = 150.000$  contenente circa 80% di frazione isotattica.
- 2) e 3) Residui di parziali estrazioni con eptano di polimeri grezzi.
- 4) Estratto con ottano di un residuo dell'estrazione eptanica all'ebollizione.
- 5) Residuo dell'estrazione con ottano all'ebollizione.

stici ed anelastici (velocità del suono e dissipazione interna) per mezzo di un metodo dinamico a media frequenza precedentemente descritto (4) e che ha già fornito risultati interessanti nello studio di vari tipi di alti polimeri (5).

Sono stati esaminati polipropilene, polibutilene e polistireni di differente composizione stereoisomerica. L'elevata temperatura di rammollimento dei prodotti isotattici ha permesso di spingere le determinazioni fino a temperature elevate.

#### Polipropilene.

Nella fig. 1 sono riportate in funzione della temperatura la velocità del suono  $v$  e la dissipazione interna  $Q^{-1}$  in prodotti di diversa composizione sterica, ottenuti per frazionamento di campioni diversi di polipropilene. Il frazionamento era stato eseguito per estrazione con solventi idrocarburici a temperature diverse.

Risulta che nei polipropilene isotattici la velocità del suono, e per conseguenza il modulo elastico, assume dei valori molto più elevati per i prodotti di maggior purezza sterica. I polimeri a stereoblocchi (solubili in eptano bollente ed insolubili in etere) presentano velocità intermedie tra quelle dei polimeri isotattici e quelli atattici (fig. 2). Inoltre mentre la curva  $v-t$  di questi ultimi indica solamente il punto  $T_g$  molto evidente a circa  $-20^\circ\text{C}$ , le curve dei prodotti isotattici indicano, sia pure meno nettamente, tre punti singolari  $T_g$ ,  $T_s$ ,  $T_m$ , seguendo l'andamento tipico dei polimeri contenenti delle regioni cristalline accanto a regioni amorphe o mesomorfe (5).

Il punto  $T_g$  rappresenta evidentemente l'inizio della transizione dallo stato vetroso. Esso nei polipropilene

isotattici appare spostato di circa  $10^\circ$  verso le alte temperature in confronto di quello del prodotto amorfo. Precedentemente NATTA, DANUSSO, MORAGLIO (6), con il metodo dilatometrico, avevano osservato che tutti i polipropilene, indipendentemente dal grado di cristallinità, presentano un medesimo valore di  $T_g$  ( $-35^\circ\text{C}$  circa), ma è ben noto che punti singolari per la medesima transizione corrispondono a temperature diverse a seconda del metodo impiegato per la loro determinazione e, nel caso dei metodi dinamici, a seconda della frequenza impiegata. Le discrepanze tra i valori di  $T_g$  determinati in base ai diversi metodi (calori specifici, velocità del suono, volumi specifici, risonanza magnetico-nucleare, indice di rifrazione, ecc.) sono più marcate nel caso dei polimeri ad elevato grado di cristallinità, nei quali i moti dei segmenti di molecola delle regioni amorphe sono ostacolati dall'azione di costrizione esercitata dalle cristalliti che si comportano come legami trasversali termolabili.

Lo spostamento dei punti di transizione, determinati in base al comportamento meccanico dinamico in funzione del grado di cristallinità e della densità dei legami trasversali, è stato già osservato in altri tipi di alti polimeri (5).

La dissipazione interna dei polipropilene isotattici è sempre inferiore a quella del prodotto amorfo. La curva  $Q^{-1}-t$  mostra un debole aumento di pendenza in corrispondenza alla temperatura  $T_g$ , raggiunge un massimo alla temperatura  $T_d$  press'a poco in corrispondenza della temperatura  $T_s$  della curva  $v-t$  e, dopo avere assunto un valore minimo relativo a  $80-100^\circ\text{C}$ , tende a salire ancora con l'avvicinarsi alla temperatura  $T_m$  di completa fusione delle parti cristalline,

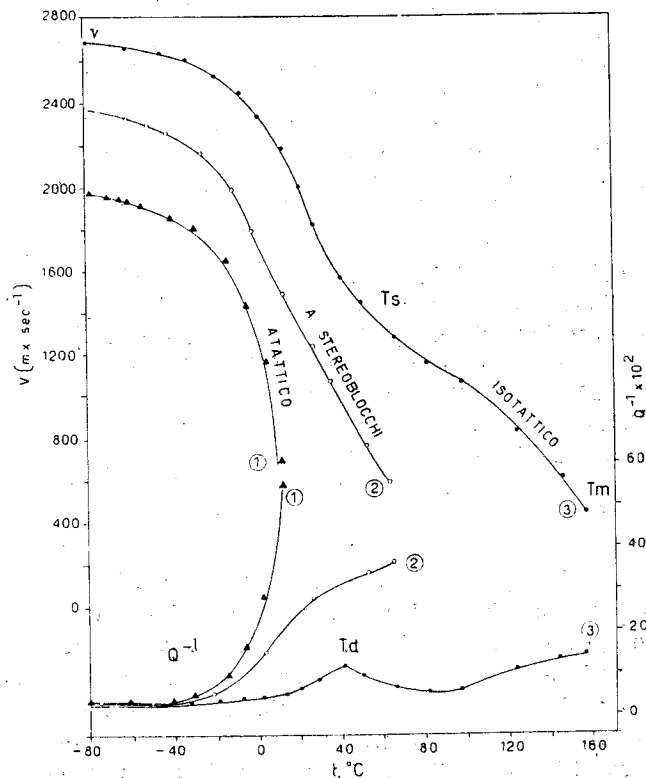


Fig. 2 - Velocità del suono e dissipazione interna nei diversi tipi di polipropilene.

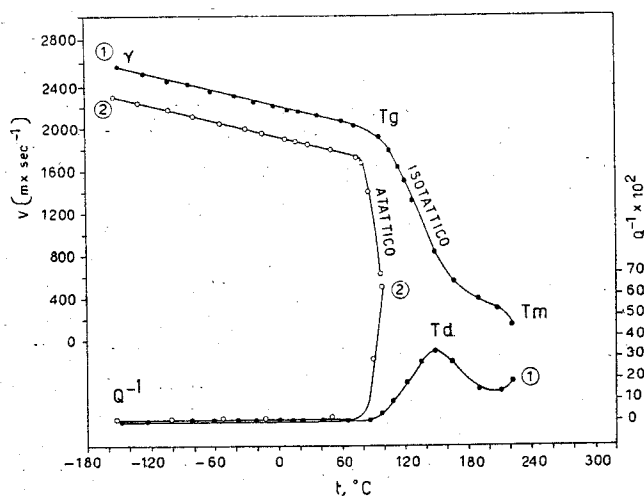


Fig. 3 - Velocità del suono e dissipazione interna nel polistirolo atattico e isotattico.

Questo comportamento è spiegato nell'ipotesi che il punto  $T_a$  corrisponda al completamento della transizione vetrosa della parte amorfa.

Un massimo nella dissipazione verrebbe raggiunto quando il suo aumento con la temperatura, dovuto al graduale rammollimento delle parti vetrose, viene compensato dalla rapida diminuzione di viscosità delle parti già fluidificate.

Tale massimo può scomparire nei polimeri a stereoblocchi, come in effetti si verifica nel prodotto di questo tipo da noi esaminato (fig. 2), poichè questi ultimi prodotti presentano un ampio intervallo di fusione a temperature molto più basse ( $T_f$ ) della temperatura di fusione dei polimeri isotattici, con conseguente avvicinamento di  $T_m$  a  $T_g$  e scomparsa di  $T_s$ . La sovrapposizione dei due fenomeni di transizione vetrosa e di fusione delle cristalliti è favorita dalla presenza nella stessa catena, di tratti con struttura atattica intercalati a tratti isotattici.

Nel campo invece di polimeri altamente isotattici si osserva un fenomeno assai interessante, quello cioè dello spostamento graduale di  $T_s$  e di  $T_a$  verso una temperatura più alta col crescere della isotatticità e del contemporaneo abbassamento del valore della massima dissipazione interna in corrispondenza a  $T_a$ . Ciò dimostra che la transizione vetrosa non è limitata alle macromolecole atattiche, ma investe anche le parti isotattiche non cristallizzate a causa della eccessiva lunghezza delle macromolecole.

E' da tenere presente che nella fig. 1 la curva 2 corrisponde ad un prodotto che ha subito un processo di estrazione parziale e che presenta un peso molecolare circa il doppio di quello cui corrisponde la curva 3, relativa ad un prodotto che ha subito un analogo trattamento.

Si deve perciò ritenere che i tratti di catene isotattiche non cristalline, che si trovano nei prodotti esaminati intercalate con parti cristalline, raggiungono la mobilità corrispondente al completamento della transizione dallo stato vetroso a temperature tanto più elevate quanto maggiore è l'azione di costrizione

che esse subiscono per effetto del collegamento con le parti cristalline.

Questa interpretazione spiega anche come i polimeri contenenti frazioni atattiche presentino i massimi della dissipazione a temperatura  $T_a$  più bassa.

E' interessante confrontare le proprietà meccaniche dei polimeri ottenuti dalla frazione insolubile in eptano bollente per ulteriore frazionamento con ottano bollente (fig. 1).

Risulta come l'estratto ottanico ed il residuo ottanico presentino, malgrado il diverso peso molecolare, lo stesso comportamento meccanico. Ciò è dovuto al fatto che la composizione sterica delle due frazioni è praticamente la stessa, in accordo con la irrilevante differenza delle temperature di fusione (173-175 °C).

Mentre i solventi a più basso punto di ebollizione, come pentano, esano, eptano, separano via via frazioni di purezza sterica crescente, a cui corrispondono cristallinità e temperature di fusione crescenti, il residuo all'eptano è costituito dal prodotto di maggiore purezza sterica e non è praticamente più frazionabile se non in funzione del peso molecolare ( $M_w$ ). Che il metodo usato per separare il polimero isotattico da quello di minor purezza sterica, basato sull'insolubilità in eptano bollente, si possa ritenere efficace dal punto di vista pratico, viene confermato ora anche dal comportamento meccanico delle frazioni.

Si noti che il comportamento del polimero a stereoblocchi della fig. 2, solo sotto certi aspetti può apparire intermedio tra quelli dei polimeri isotattici e quelli atattici; infatti al di sopra di una certa temperatura si può osservare nel prodotto a stereoblocchi un abbassamento del coefficiente di temperatura della dissipazione (rispetto a quello dell'amorfo), sul significato del quale ritorneremo ben presto a proposito del polibutilene.

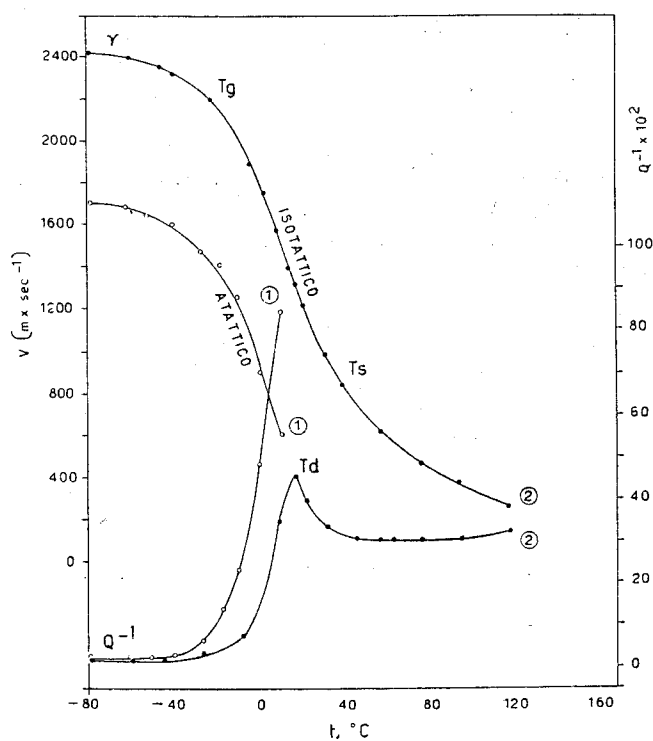


Fig. 4 - Velocità del suono e dissipazione interna nel polibutilene atattico e isotattico.

### Polistirene.

Nel diagramma della fig. 3 sono rappresentati i risultati dell'esame di un polistirene avente cristallinità di circa il 40% ed un peso molecolare elevato ( $\sim 600.000$ ) accanto ai corrispondenti dati del polistirene atattico (7).

Anche in questo caso si hanno dei valori di  $v$  più elevati e valori di  $Q^{-1}$  più bassi per il prodotto isotattico; quest'ultimo presenta un massimo nella dissipazione a  $150^\circ\text{C}$  circa, mentre il punto  $T_s$  della curva  $v-t$  è a  $170^\circ\text{C}$  circa.

A  $210^\circ\text{C}$  circa si ha un punto singolare, sia nella curva  $v-t$ , sia nella  $Q^{-1}t$ , che corrisponde evidentemente alla transizione del primo ordine di fusione dei cristalli.

A temperature superiori a  $T_s$  la pendenza della curva  $v-t$  riprende valori press'a poco uguali a quelli del tratto anteriore a  $T_s$ , come se l'effetto della transizione vetrosa fosse limitato all'intervallo di temperature compreso fra le due temperature di inizio ( $T_g$ ) e di fine ( $T_s$ ).

### Polibutilene.

Nel diagramma della fig. 4 sono riportati i dati relativi ad un polibutilene ad alto tenore di macromolecole aventi struttura isotattica (8), paragonati con i corrispondenti d'un polibutilene atattico.

Anche in questo caso si hanno delle velocità del suono più elevate e delle dissipazioni più basse nel prodotto isotattico. Il punto di transizione  $T_g$  di circa  $-30^\circ\text{C}$  del prodotto atattico sale a circa  $-24^\circ\text{C}$  nell'isotattico; è da notare che la determinazione con il metodo dilatometrico ha dato  $T_g = -45^\circ\text{C}$  (9).

La curva della dissipazione del prodotto isotattico mostra un massimo  $T_d$  ben marcato a  $+18^\circ\text{C}$  circa, al quale corrisponde un abbassamento di pendenza della curva  $v-t$ . Questo massimo deve essere considerato, come nel caso del polipropilene, la temperatura alla quale si verifica praticamente il completamento della transizione dallo stato vetroso iniziata a  $T_g$ .

Al disopra di  $T_g$  si nota che la curva  $Q^{-1}t$  mostra un andamento particolare, ossia, invece di discendere sino a dei valori molto bassi dopo il massimo, si ferma a dei valori elevati di dissipazione e resta pres-

s'a poco costante fino ad una temperatura molto vicina a quella di fusione.

Questo comportamento, che è analogo al comportamento del polipropilene a stereoblocchi, può essere attribuito alla presenza di stereoblocchi nel polibutilene esaminato ed al fatto che la temperatura di fusione del polibutilene isotattico è più bassa di quella del polipropilene. La tendenza della dissipazione a diminuire a causa del completo rammollimento delle parti amorfe può essere compensata, nell'intervallo di temperatura considerato, dalla tendenza opposta ad aumentare a causa della iniziata fusione di tratti cristallini.

Tale comportamento potrebbe risultare caratteristico per una interessante classe di prodotti, che si dovrebbero considerare come degli elastomeri fisicamente vulcanizzati, termolabili, capaci di presentare allo stato orientato delle proprietà elastiche elevate in un determinato intervallo di temperatura prossimo alla temperatura di massima dissipazione.

Il polibutilene esaminato presenterebbe queste proprietà a temperature vicine alla temperatura ordinaria.

Abbiamo ora in corso di studio altri prodotti a composizione sterica più accuratamente caratterizzata al fine di approfondire la conoscenza delle correlazioni che sussistono fra la struttura molecolare e le proprietà meccaniche dinamiche in funzione della composizione e della purezza sterica.

*Istituti di Chimica Industriale del Politecnico di Milano e dell'Università di Pisa, maggio 1959.*

G. NATTA, M. BACCAREDDA, E. BUTTA

### BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO, *Chimica e Industria* 39, 275 (1957); G. NATTA, G. CRESPI, *ibid.* 41, 123 (1959).
- (2) G. NATTA, *Experientia* Suppl. VII, 21 (1957).
- (3) G. NATTA, *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8) 24, 246 (1958).
- (4) P. G. BORDONI, *Nuovo Cimento* 4, 177 (1947); *Ric. Scientifica* 18, 103 (1948).
- (5) M. BACCAREDDA, E. BUTTA, *Chimica e Industria* 40, 6, 983 (1958).
- (6) G. NATTA, F. DANUSSO, G. MORAGLIO, *J. Polym. Sci.* 25, 119 (1957); *Rend. Accad. Naz. Lincei*, (8) 24, 254 (1958).
- (7) G. NATTA, F. DANUSSO, *Chimica e Industria* 40, 445 (1958); G. NATTA, P. CORRADINI, *Makrom. Chemie* 16, 77 (1955).
- (8) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Makrom. Chemie* 21, 240 (1956).

### Comportement élastique et non élastique de certains polymères isotactiques

On a déterminé les propriétés mécaniques dynamiques de polymères linéaires d'alpha-oléfines (polypropylène, polybutylène, polystyrène) contenant des fractions cristallines ayant une pureté stérique différente.

Les transitions déterminées à travers la position des points singuliers des courbes de la vitesse du son et de la dissipation interne en fonction de la température prennent des positions et des identités qui dépendent du contenu en polymère amorphe et de la pureté stérique du polymère cristallin.

On remarque des valeurs relativement élevées de la dissipation interne en des intervalles de température assez larges seulement en des produits ayant une teneur élevée de parties non cristallines.

G. NATTA, M. BACCAREDDA, E. BUTTA

### Elastic and Anelastic Behaviour of Some Isotactic Polymers

The dynamic mechanic properties of linear polymers of alpha-olefins (polypropylene, polybutylene, polystyrene) containing crystalline fractions having different steric purity, have been determined.

The transitions determined by means of the positions of the curve singular points of the sound velocity and of the damping factor as a function of the temperature, have values depending on the content of amorphous polymer and on the steric purity of the crystalline polymer.

Fairly high values of the damping factor in wide temperature ranges are observed only examining products having a high content of non crystalline fractions.

G. NATTA, M. BACCAREDDA, E. BUTTA

### Elastisches und anelastisches Verhalten einiger isotaktischer Polymerer

Die mechanisch-dynamischen Eigenschaften linearer Polymerer von alpha-Olefinen (Polypropylen, Polybutylen, Polystyrol), die kristalline Fraktionen verschiedenen sterischen Reinheitsgrades enthalten, wurden bestimmt.

Die Umwandlungen, die durch die Lage spezieller Punkte der Kurven der Schallgeschwindigkeit und der inneren Streuung in Funktion der Temperatur bestimmt werden, haben eine Lage und eine Grösse, die vom Gehalt an amorphem Polymerem und von der sterischen Reinheit des kristallinen Polymeren abhängen.

Relativ hohe Werte der inneren Streuung in einem recht ausgedehnten Temperaturbereich beobachtet man lediglich bei Produkten, die einen hohen Gehalt an nicht kristallinen Anteilen besitzen.

G. NATTA, M. BACCAREDDA, E. BUTTA