

364

# Polimeri ad innesto: polistirolo innestato su polibutene

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 42 - APRILE 1960 - pag. 348

## Polimeri ad innesto: polistirolo innestato su polibutene

*Viene descritto un metodo di perossidazione applicabile ai polibuteni lineari ad alto peso molecolare parzialmente cristallini per struttura isotattica. I polibuteni perossidati sono stati impiegati come iniziatori nella polimerizzazione dello stirolo.*

*I prodotti di reazione così ottenuti, costituiti da polistirolo innestato sul polibutene e da polistirolo omopolimero, sono caratterizzati da proprietà meccaniche antiurto accompagnate da una buona durezza.*

*Viene descritto inoltre un metodo di separazione del polimero innestato dall'omopolimero.*

La notevole fragilità del polistirolo, a temperature inferiori a quella di transizione del secondo ordine, limita certe applicazioni pratiche del polistirolo omopolimero. Sono noti dalla letteratura prodotti contenenti polistirolo aventi una maggiore resilienza, che vengono per lo più ottenuti per miscela meccanica di polistirolo ed elastomeri oppure per polimerizzazione dello stirolo in presenza di gomme non sature (ad es. gomma butadiene-stirolo).

I prodotti ottenuti secondo quest'ultimo metodo risultano alquanto reticolati data la presenza dei doppi legami nelle gomme impiegate.

Come già abbiamo accennato in un precedente lavoro (1) polimeri dello stirolo aventi elevata resilienza sono stati ottenuti da noi innestando polistirolo su polibutene sia atattico che isotattico. Nei prodotti così ottenuti è stata osservata una maggiore resistenza all'invecchiamento rispetto a certi polistiroli antiurto ottenuti con gomme non sature. Ciò è dovuto al fatto che il polibutene ad alto peso molecolare impiegato è un polimero praticamente saturo, a differenza delle gomme ottenute dalle diolefine.

Riferiamo in questo lavoro i risultati ottenuti innestando lo stirolo su polibutene residuo all'estrazione eterea, che presenta una notevole cristallinità dovuta a struttura isotattica e che, pur non essendo di per sé una gomma, ha consentito cionondimeno di ottenere prodotti innestati ad elevata resilienza e durezza.

Prima di riferire su come viene effettuato l'innesto premettiamo alcuni dati relativi alla perossidazione del polibutene isotattico.

### Perossidazione di polibuteni cristallini.

La presenza di un atomo di carbonio terziario per ogni unità monomerica, componente i polimeri lineari ad alto peso molecolare delle  $\alpha$ -olefine, rende l'idrogeno ad esso legato particolarmente reattivo. L'ossigeno reagisce fissandosi alle macromolecole formando gruppi idroperossidici ed anche perossidici in modo analogo a quanto — come è ben noto — accade per idrocarburi a numero minore di atomi di carbonio contenenti pure atomi di carbonio terziario, come per es. cumene, ecc.

La facilità di perossidazione può essere utilizzata per modificare le proprietà superficiali delle poli- $\alpha$ -olefine e per preparare una grande varietà di polimeri a innesto.

I polimeri delle  $\alpha$ -olefine cristallini e isotattici sono perossidabili allo stato secco, impiegando aria od ossigeno in presenza od assenza di un adatto iniziatore a temperature di 70-90°C, ma nel caso dei polimeri ad elevate temperature di fusione (ad es. polipropilene p.f. 170-176°C) l'ossigeno viene fissato soltanto alla superficie dei cristalli o nelle regioni amorphe intercrystalline vicine alla superficie esterna.

Nel caso del polibutene, che ha una temperatura di fusione più bassa (128°C per il polimero isotattico),

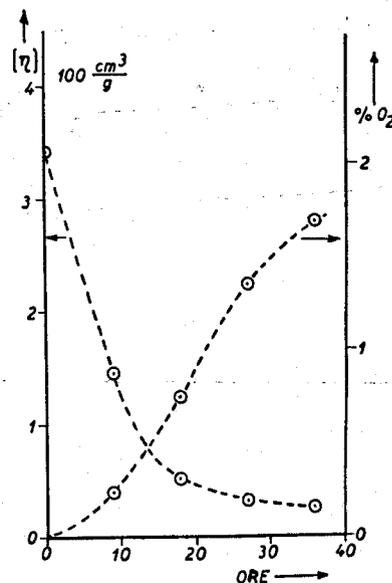


Fig. 1 - Perossidazione a secco a 90°C di polibutene isotattico insolubile in etere.

si ha una perossidazione più omogenea anche se si impiega un polimero esente da macromolecole completamente amorphe.

Ad esempio si presta bene per la perossidazione a secco eseguita a pressione ambiente anche il polibutene, ottenuto quale residuo all'estrazione eterea di un prodotto grezzo di polimerizzazione, che risulta parzialmente cristallino contenendo macromolecole isotattiche.

I dati riportati in seguito si riferiscono ad un polibutene (residuo all'estrazione eterea) avente una viscosità intrinseca di  $3,43 \times 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

La figura 1 mostra l'andamento, in funzione del tempo, della perossidazione con aria a 90°C del polibutene in presenza di *terz*.butilidroperossido quale iniziatore.

La stabilità dei derivati perossidici del polibutene, in assenza di accettori di radicali liberi, è stata esaminata in soluzione in olio di vaselina a temperature comprese fra 100 e 160°C come risulta dalla figura 2.

In presenza però di adatti monomeri vinilici od acrilici polimerizzabili, che captano i radicali liberi, essi agiscono da iniziatori di polimerizzazione a temperature molto più basse (60-70°C) e sono perciò utilizzabili per la preparazione di una grande varietà di polimeri innestati.

### Copolimeri per innesto dello stirolo su polibutene.

La reazione di innesto può essere eseguita nella maniera più semplice sciogliendo il polimero perossidato nel monomero da innestare e riscaldando a 80-90°C fino a polimerizzazione praticamente completa, con l'ottenimento di una miscela di omopolimero

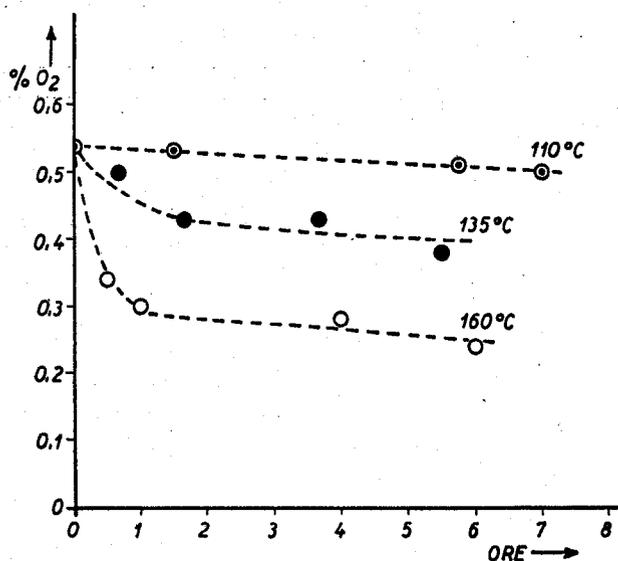


Fig. 2 - Diminuzione dell'ossigeno per decomposizione dei gruppi perossidici ed idroperossidici del polibutene sciolto in olio di vaselina a varie temperature in funzione del tempo.

del monomero aggiunto e di polimero innestato, in quantità che variano a seconda delle condizioni di reazione.

E' interessante notare che i risultati migliori, dal punto di vista delle proprietà del polimero innestato, sono stati ottenuti impiegando poli- $\alpha$ -butene perossidato contenente quantità di ossigeno perossidico comprese fra 0,2 e 0,4%, avente viscosità intrinseca compresa tra 0,9 e  $1,4 \times 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ossia pesi molecolari medi viscosimetrici compresi circa fra 140.000 e 250.000 (1).

(1) I pesi molecolari medi viscosimetrici qui riportati sono stati calcolati da misure della viscosità intrinseca a 75°C in toluolo impiegando la formula (4):

$[\eta] = 1,55 \cdot 10^{-4} M^{0,725}$  valevole a 30°C introducendo in essa il valore della  $[\eta]$  corretto in base alla sua variazione con la temperatura.

TABELLA 1

Composizione miscela di reazione		Estrazione con metililchetone, 67 h a 30°C		Analisi I.R. del contenuto in peso di unità monomeriche di stirolo %	
Polibutene %	stirolo %	estratto %	residuo %	estratto	residuo al M.E.K.
12	88	68	32	99,5	65
24	76	22,7	77,2	99,5	69,5

Le determinazioni I.R. sono state eseguite dal dott. D. MORENO di questo Istituto, che ringraziamo vivamente.

Abbiamo studiato in particolare la reazione di innesto per polimerizzazione in blocco a 90°C del polistirolo sul polibutene parzialmente cristallino perossidato, impiegando quest'ultimo in quantità del 12% rispetto al peso totale della sua miscela con stirolo monomero. Il prodotto così ottenuto risulta costituito da una miscela di polistirolo omopolimero e di polistirolo innestato sul polibutene.

La separazione dell'omopolimero è stata effettuata mediante l'impiego di solventi selettivi, come è descritto nella parte sperimentale, il solvente a tale scopo preferito è stato il metililchetone usato a temperatura di circa 30°C.

I granuli del materiale, dopo estrazione del polistirolo omopolimero, conservano inalterata la loro forma e osservati, dopo essiccamento, al microscopio mostrano di possedere una struttura ricca di interstizi formati nell'eliminazione del polistirolo omopolimero.

Il contenuto in polistirolo nei prodotti separati è stato determinato per analisi I.R. usando a scopo analitico la banda del polistirolo a 14,3  $\mu$  (tabella 1). L'estrazione fatta in queste condizioni può asportare sino a 2/3 del polimero grezzo ed il prodotto estratto risulta costituito per oltre il 99% da polistirolo. Malgrado la

TABELLA 2

Confronto delle proprietà del polistirolo con quelle delle miscele ottenute polimerizzando a 90°C per 50 ore lo stirolo in presenza di polibutene perossidati.

Polibutene perossidato impiegato per l'innesto		Proprietà dei prodotti grezzi di polimerizzazione			
% in peso gruppi —O—O—	$[\eta]$ toluolo 75°C (*)	Polibutene %	durezza Rockwell (**)	resilienza kg/cm (***)	$[\eta]$ toluolo 75°C (*)
—	—	0	97 L	6,5	0,95
0,32	1,09	12	59 L	41	1,79
0,29	1,66	12	66 L	51	1,77
0,31	1,49	12	50 L	61	1,67
0,39	n.d.	24	34 R	> 100	n.d.
0,42	1,00	24	48 R	> 100	n.d.

(\*) Le viscosità intrinseche sono espresse in  $100 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

(\*\*) La durezza viene misurata alla temperatura ambiente (20°C) ed espressa in unità delle varie scale Rockwell.

(\*\*\*) La resistenza all'urto delle miscele polimeriche preparate viene misurata alla temperatura ambiente (20°C) su provini non intagliati di  $3 \times 12,7 \times 125 \text{ mm}$  con una macchina a pendolo di CHARPY.

TABELLA 3

Materiale	Carico di rottura a trazione kg/cm <sup>2</sup> ASTM D638-58T	Allungamento a rottura % (trazione) ASTM D638-58T	Carico di rottura a flessione kg/cm <sup>2</sup> ASTM D790-58T	Modulo elastico a flessione kg/cm <sup>2</sup> UNI	Resilienza (CHARPY) kg/cm ASTM D256-56	Durezza ASTM D785-51	Punto di rammolimento VICAR (***)
Polistirolo (*) $[\eta] = 0,95$	300	1,2	460	31.100	6,5	L 97 Rockwell	95
Polibutene $[\eta] = 4,5$ (2)	310	300	non si rompe	n.d.	> 100	91 Shore A	n.d.
Miscela meccanica costituita dal 12% di polibutene perossidato ( $[\eta] = 1,2$ , % O <sub>2</sub> = 0,3) e da 88% di polistirolo ( $[\eta] = 0,82$ ) (**)	125	13	non si rompe	22.500	11	L 90 Rockwell	87,1
Polistirolo grezzo di innesto su polibutene perossidato (O <sub>2</sub> % = 0,43). Composizione globale: 12% polibutene, 88% polistirolo	380	2	non si rompe	24.000	35	L 81 Rockwell	92,5
Polistirolo, innestato su polibutene perossidato (O <sub>2</sub> % = 0,3), esente da omopolimero ( $[\eta] = 1,7$ ); composizione: 26,5% polibutene, 73,5% polistirolo	245	3	non si rompe	8.100	> 100	L 24 Rockwell	92,2

(\*) Polimerizzazione in blocco eseguita a 90 °C per 50 h in presenza di 0,2% di perossido di benzoile.

(\*\*) Le viscosità intrinseche espresse in 100 cm<sup>3</sup>/g sono state determinate: per i polibuteni e per i polimeri innestati, in toluolo a 75 °C e per i polistiroli in toluolo a 30 °C.

(\*\*\*) Eseguito con un carico di 5 kg. in aria.

bassa percentuale di polibutene impiegato e la presenza di notevoli quantità di polistirolo omopolimero, le proprietà meccaniche del prodotto grezzo di innesto sono assai interessanti.

#### Proprietà meccaniche dei prodotti innestati.

La tabella 2 riporta le proprietà di alcuni prodotti innestati grezzi, da noi preparati, contenenti l'omopolimero.

I risultati esposti sono stati ottenuti impiegando come innestanti derivati perossidici del polibutene, aventi viscosità intrinseca  $> 1 \times 100$  cm<sup>3</sup>/g ed un contenuto di gruppi —O—O— compreso fra 0,2 e 0,4%.

I prodotti innestati con stirolo presentano una resilienza molto superiore a quella del polistirolo.

E' sufficiente impiegare per l'innesto una miscela del 12% di polibutene e dell'88% di stirolo per ottenere prodotti aventi elevati valori della resilienza e valori della durezza molto vicini a quelli descritti nella letteratura per i più usati polistiroli antiurto (ottenuti in generale per copolimerizzazione dello stirolo con gomme elastiche sintetiche).

Raddoppiando il contenuto in polibutene sono stati da noi ottenuti prodotti dotati di elevatissima resilienza, ma la loro durezza diminuisce in modo eccessivo e tale da diminuirne l'interesse pratico.

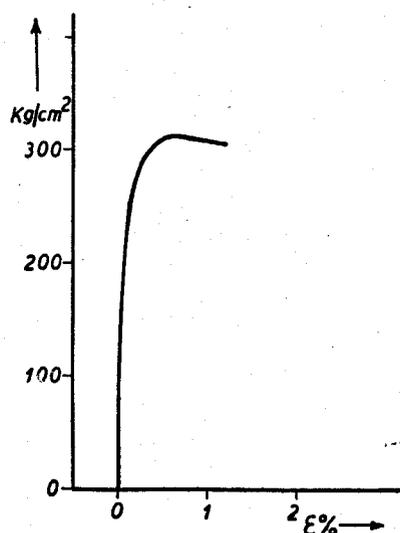


Fig 3 - Curva sforzi-allungamenti del polistirolo omopolimero (vedi tabella 3).

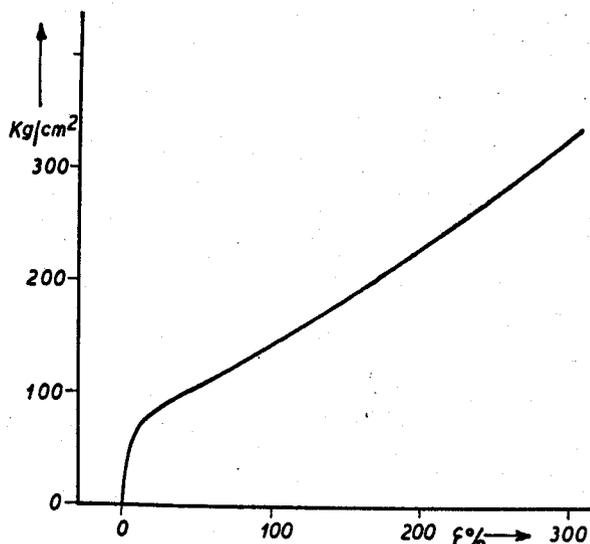


Fig 4 - Curva sforzi-allungamenti del polibutene, prima della perossidazione (vedi tabella 3).

La tabella 3 riassume le principali caratteristiche meccaniche dei prodotti ottenuti e per ogni prodotto è dato il grafico sforzo-allungamento (fig. 3, 4, 5, 6, 7) che illustra il comportamento di questi materiali caratterizzati da valori bassi dell'allungamento e da elevati carichi di rottura.

I dati riportati nelle tabelle sono esemplificativi e derivano da numerose prove eseguite su prodotti ottenuti per polimerizzazioni effettuate in condizioni paragonabili.

## PARTE SPERIMENTALE

### Materiali usati.

a) *Polibutene*, residuo all'estrazione eterea di un grezzo, ottenuto per polimerizzazione stereospecifica del butene-1, avente una cristallinità isotattica determinata ai raggi X, di circa 50%.

b) *Idroperossido di terz.butile* al 98% (che per brevità indicheremo *TBI*) ottenuto per distillazione del prodotto commerciale *Trigonox A 75* (miscela di perossido 25% e idroperossido di terz. butile 75%).

c) *Stirol* Montecatini ridistillato di fresco.

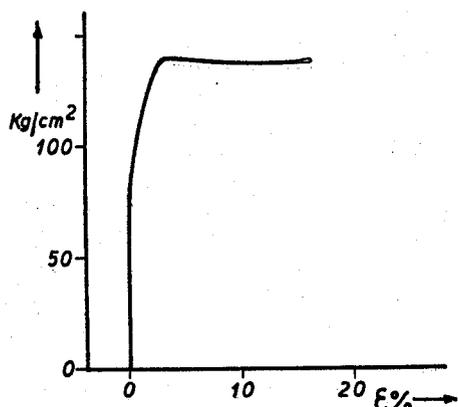


Fig. 5 - Curva sforzi-allungamenti della miscela meccanica polibutene perossidato-polistirolo (vedi tabella 3).

### Reazione di perossidazione.

La reazione di perossidazione è stata eseguita a 90 °C facendo passare attraverso il polimero, sotto forma di grumi aventi dimensioni di 2-3 mm, una corrente di aria (30 litri/h) che contiene piccole quantità di *TBI* evaporate per gorgogliamento dell'aria attraverso tale composto tenuto a una temperatura molto vicina a quella di congelamento (3-5 °C). Dopo 7 ore circa il contenuto in ossigeno attivo raggiunge il 0,3% circa e poiché questa quantità è sufficiente per i nostri scopi, si sospende la reazione, e il prodotto perossidato, dopo lavaggio con acetone ed essiccamento sotto vuoto, è pronto per l'uso.

L'ossigeno dei gruppi perossidici ed idroperossidici è stato determinato per via iodometrica ed espresso come contenuto % di gruppi —O—O—.

### Reazione di innesto per polimerizzazione in blocco.

In una fiala di vetro si pongono il polimero perossidato e lo stirol, quindi si elimina completamente l'aria a pressione ridotta con successivi lavaggi con azoto e si salda mantenendo sempre una lievissima sovrappressione del gas inerte. Le fiale così preparate vengono poste in un apparecchio a scosse in un bagno di olio di vasellina e mantenute per 50 ore a temperatura costante di 90 °C.

I prodotti così ottenuti sono opachi, di colore bianco e lucidi in superficie.

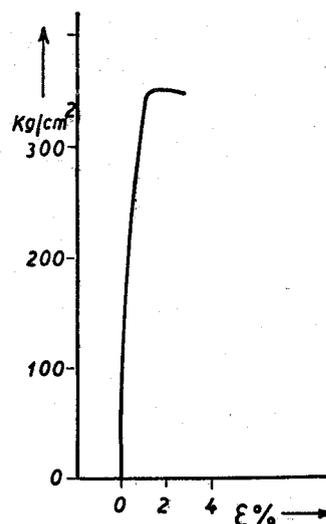


Fig. 6 - Curva sforzi-allungamenti di un polistirolo grezzo di innesto, miscela di polimero innestato e omopolimero (vedi tabella 3).

### Separazione del polistirolo omopolimero dal copolimero innestato.

Solvente usato: metiletilchetone RP « Carlo Erba ».

Le estrazioni del polistirolo omopolimero sono state eseguite in un pallone munito di agitatore a palette e refrigerante in cui si pone il solvente (400 cm³) ed il materiale (2 g) in granuli, contenuto in un involucro di rete di acciaio inossidabile con 3.000 maglie per cm². Il pallone era immerso in un bagno di acqua termostata a 30 °C e l'estrazione è stata protratta per un tempo di circa 70 ore.

### Conclusioni.

Viene descritto un metodo di perossidazione a secco applicabile al polibutene lineare a struttura isotattica.

I prodotti grezzi ottenuti per polimerizzazione in blocco dello stirol, contenente disciolto o rigonfiato del polibutene debolmente perossidato, risultano costituiti da una miscela di polistirolo innestato su polibutene e di omopolimero polistirolo.

Il polistirolo omopolimero è separabile da quello innestato sul polibutene per estrazione con solventi selettivi (ad es. metiletilchetone a 30 °C).

Il prodotto grezzo di innesto presenta proprietà meccaniche interessanti rispetto al normale polisti-

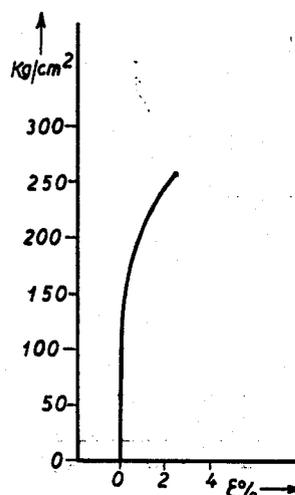


Fig. 7 - Curva sforzi-allungamenti di polistirolo, innestato su polibutene, esente da omopolimero (vedi tabella 3).

rolo per i molto più elevati valori della resilienza accanto a buoni valori della durezza.

La natura radicalica del processo di innesto determina la formazione di strutture ramificate con maggiori probabilità di reticolazione in confronto a quanto generalmente avviene con iniziatori a basso peso molecolare. Tale reticolazione e la presenza di una debole cristallinità ai raggi X, dovuta a zone microcristalline di polibutene, agiscono entrambe da agenti vulcanizzanti, e determinano le peculiari proprietà meccaniche dei prodotti malgrado la presenza di omopolimero dello stirolo.

E' da rilevare che dalla letteratura <sup>(2,3)</sup> non sono noti miglioramenti della resilienza ottenuti polimerizzando lo stirolo in presenza di polimeri cristallini e sono descritti solo polistiroli antiurto ottenuti per polimerizzazione dello stirolo in presenza di gomme.

L'elevata resilienza dovuta alla presenza di polistirolo innestato sul polibutene aumenta ulteriormente, se si estrae il polistirolo omopolimero presente, dai prodotti grezzi di innesto.

*Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.*

**G. NATTA, E BEATI, F. SEVERINI, M. PEGORARO**

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, E. BEATI, F. SEVERINI, *J. Polymer Sci.* 34, 685 (1959).
- (2) E. H. MERZ, G. C. CLAVER, M. BAER, *J. Polymer Sci.* 22, 325 (1956).
- (3) N. E. DAVENPORT, L. W. HUBBARD, M. R. PETTIT, *British Plastics* 32, 549 (1959).
- (4) G. MORAGLIO, G. GIANOTTI, *Istituto Lombardo (Rend. Sc.) A* 93, 683 (1959).

Ricevuto il 9 marzo 1960.

### **Polymères greffés: polystyrène greffé sur polybutène**

Les Auteurs décrivent une méthode de peroxydation applicable aux polybutènes linéaires à haut poids moléculaire partiellement cristallins, à structure isotactique.

Les polybutènes peroxydés ont été employés comme initiateurs dans la polymérisation du styrène.

Les produits de réaction ainsi obtenus, constitués par du polystyrène greffé sur le polybutène et par du polystyrène homopolymère, sont caractérisés par des propriétés mécaniques antichoc, accompagnées par une bonne dureté.

On décrit en outre une méthode de séparation du polymère greffé de l'homopolymère.

**G. NATTA, E. BEATI, F. SEVERINI, M. PEGORARO**

### **Graft Polymers: Polystyrene Grafted upon Polybutene**

The Authors describe a peroxidation method which can be applied to high molecular weight linear polybutenes, which are partly crystalline owing to the isotactic structure.

Peroxidized polybutenes have been used as initiators in the polymerization of styrene.

The reaction products thus obtained, constituted of polystyrene grafted upon polybutene and of polystyrene homopolymer, are characterized by high impact mechanical properties accompanied by a good hardness.

It is moreover described a separation method of the graft polymer from the homopolymer.

**G. NATTA, E. BEATI, F. SEVERINI, M. PEGORARO**

### **Pfropf-Polymer: Polystyrol auf Polybuten**

Eine Peroxydations-Methode, anwendbar für lineare, hochmolekulare Polybutene, die infolge isotaktischer Struktur kristallin sind, wird beschrieben. Die peroxydierten Polybutene sind als Initiatoren bei der Polymerisation des Styrols verwandt worden.

Die so erhaltenen Reaktions-Produkte, die aus auf Polybuten aufgepfropftem Polystyrol und aus Styrol-Homopolymerem bestehen, besitzen hohe Werte der Schlagfestigkeiten und der Härte. Es wird ausserdem eine Methode zur Trennung des Pfropfpolymeren vom Homopolymeren beschrieben.

**G. NATTA, E. BEATI, F. SEVERINI, M. PEGORARO**