

439
LMS

di G. Natta, G. Crespi e G. Mazzanti

Copolimeri etilene-propilene contenenti insaturazioni

Estratto da "L'Industria della Gomma" - febbraio 1963

Copolimeri etilene-propilene contenenti insaturazioni

di G. Natta
G. Crespi e G. Mazzanti

Introduzione.

Con questa comunicazione desideriamo presentare alcune caratteristiche di vulcanizzazione e le principali proprietà dei prodotti vulcanizzati ottenuti da elastomeri a basso contenuto in insaturazioni, le cui macromolecole sono costituite principalmente da etilene e propilene. Come è già stato descritto in precedenti lavori (1), i nuovi metodi di polimerizzazione anionica coordinata ci hanno consentito di realizzare la sintesi di nuove gomme sature (o prevalentemente sature), aventi proprietà meccaniche e dinamiche eccellenti, oltre che ottime caratteristiche di resistenza agli agenti di degradazione.

In precedenti lavori (2) sono state anche descritte le proprietà dei copolimeri lineari amorfi etilene- α -olefine, ad alto peso molecolare, e aventi una distribuzione statistica delle due unità monomeriche, vulcanizzati mediante l'impiego di diversi sistemi di reticolazione. Questi copolimeri rappresentano un nuovo tipo di gomme di impiego generale, le cui applicazioni si estendono a molti articoli che richiedono buone proprietà meccaniche e dinamiche oltre ad una buona resistenza all'invecchiamento e ai reagenti chimici.

Si può agevolmente effettuare la vulcanizzazione dei copolimeri etilene-propilene (*Dutral*) in presenza di perossidi organici e di piccole quantità di zolfo; le operazioni di mescolazione e di vulcanizzazione possono essere condotte con i macchinari già in uso nell'industria della gomma salvo tenere conto di alcuni accorgimenti nella scelta degli ingredienti di mescola.

La sintesi dei copolimeri costituiti prevalentemente da etilene e propilene e contenenti piccole quantità di doppi legami distribuiti convenientemente lungo le catene, fornisce un materiale gommoso che, conservando praticamente inalterate le proprietà fisiche e chimiche dei copolimeri etilene-propilene, può essere vulcanizzato con mescole (a base di zolfo e acceleranti) già in uso con le gomme a basso contenuto in insaturazioni.

La produzione di copolimeri contenenti insaturazioni può essere effettuata in modi diversi, in particolare per copolimerizzazione di monomeri contenenti più di una insaturazione per molecola (3). Solo operando con certi monomeri e in particolari condizioni si riescono ad ottenere copolimeri

aventi una composizione omogenea, corrispondente ad una distribuzione statistica dei doppi legami, necessaria per ottenere prodotti capaci di fornire vulcanizzati aventi un basso modulo elastico iniziale e elevate proprietà meccaniche.

Ci riserviamo di riferire successivamente sulla sintesi e sulla composizione chimica di tali copolimeri. In questa sede ci limitiamo a riferire sulle proprietà dei copolimeri contenenti insaturazioni, dato che le loro proprietà dipendono soltanto dal numero, dalla regolarità di distribuzione delle insaturazioni, e dalla loro reattività e, in prima approssimazione sono indipendenti dalla composizione del monomero usato nella preparazione di queste gomme.

Caratteristiche dei prodotti non vulcanizzati.

Analogamente ai copolimeri etilene-propilene, questi nuovi elastomeri contenenti piccole quantità di insaturazioni, possono essere preparati in un ampio intervallo di composizione e di pesi molecolari, agendo opportunamente sulle condizioni di polimerizzazione. Per semplicità, vengono qui esaminati solo copolimeri amorfi ai raggi X, contenenti lo stesso rapporto molare etilene-propilene.

Anche se il numero di doppi legami presenti nelle catene polimeriche può essere regolato in un ampio intervallo, noi abbiamo preferito, per scopi pratici, limitarci all'esame di elastomeri aventi un contenuto inferiore a 4 doppi legami per 100 unità monomeriche. Si è determinato il contenuto totale di insaturazioni per mezzo di spettrografia I.R. e analisi radiochimica.

Il peso molecolare di questi elastomeri è regolabile direttamente in sintesi; per assicurare una buona lavorabilità non sono stati superati i valori della viscosità Mooney (ML 1+4 a 100°C) di 70. E' tuttavia possibile preparare dei copolimeri contenenti insaturazioni, ad elevati valori di viscosità (valori Mooney superiori a 90), che possono essere estesi con notevoli quantità di olio plastificante e che forniscono, dopo vulcanizzazione, gomme di buone qualità meccaniche e dinamiche.

Mescolazione e vulcanizzazione.

Le mescole impiegate per la vulcanizzazione di questi materiali sono basate sull'uso di zolfo e di acceleranti del tipo ultrarapido, in analogia con quanto è già noto per le gomme a basso grado di insaturazione. Nella mescola è possibile aggiungere, oltre agli ingredienti di vulcanizzazione, anche cariche rinforzanti, olii plastificanti, ecc. La vulcaniz-

Questo articolo riprende la relazione presentata dal prof. Giulio Natta e dai suoi collaboratori alla Fourth Rubber Technology Conference - Londra 1962.

zazione è stata di regola effettuata in pressa alla temperatura di 150°C per tempi diversi, in modo da confrontare i diversi elastomeri tra di loro e le varie condizioni di mescola. Naturalmente, il tipo e la quantità degli ingredienti dalla mescola, la temperatura e i tempi di vulcanizzazione, possono essere variati opportunamente per copolimeri a diverso grado di insaturazione, in modo da raggiungere il grado di reticolazione desiderato.

Influenza del grado di insaturazione.

Usando la stessa mescola e mantenendo inalterate le condizioni di vulcanizzazione per copolimeri a diverso contenuto in doppi legami, si ottiene un grado di reticolazione che aumenta regolarmente con il crescere del grado di insaturazione. Tale variazione si rileva facilmente sia dai dati della *Tabella I* (vulcanizzati in assenza di cariche rinforzanti) che della *Tabella II* (vulcanizzati contenenti nerofumo HAF). Il valore dei moduli al 300% di allungamento dei vulcanizzati della *Tabella II* è direttamente proporzionale al contenuto in doppi legami presenti nel copolimero di partenza, quando si confrontino copolimeri aventi quasi lo stesso peso molecolare medio, come si vede dalla *Figura 1*.

Le caratteristiche meccaniche dei vulcanizzati in presenza di cariche rinforzanti sono simili a quelle delle più comuni gomme sintetiche, quando si raggiunga un grado di reticolazione conveniente.

Nella *Figura 2* vengono riportate le principali caratteristiche meccaniche di 3 copolimeri aventi all'incirca lo stesso peso molecolare medio (valori Mooney ML 1+4 a 100°C compresi tra 20 e 30), e diverso grado di insaturazione, in funzione del tempo di vulcanizzazione. Da questa figura si può dedurre che:

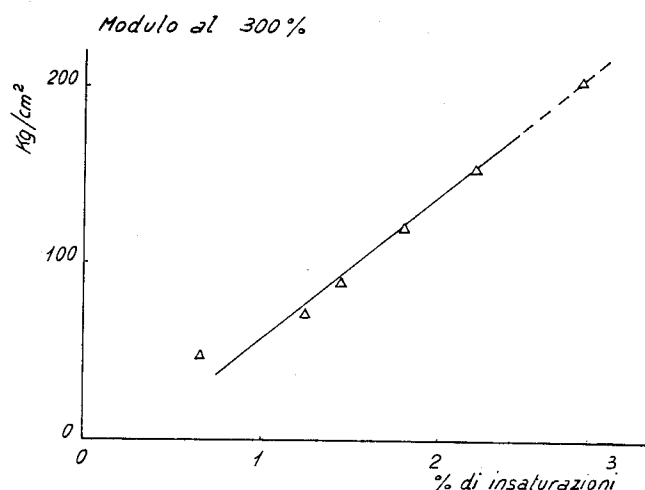


Fig. 1 - Modulo al 300% di allungamento in funzione del tenore in insaturazioni dei copolimeri.

a) il grado di vulcanizzazione aumenta regolarmente con l'aumentare del tenore in insaturazioni; b) non si notano apparenti reazioni di reversione, per tempi di vulcanizzazione anche maggiori di 3 ore; c) si possono ottenere vulcanizzati con proprietà meccaniche soddisfacenti anche con copolimeri a basso grado di insaturazioni.

Influenza degli ingredienti di vulcanizzazione.

Sul grado di reticolazione ottenibile con questi copolimeri ha influenza non solo il grado di insaturazione dei copolimeri, ma, ovviamente anche il tipo e la quantità degli

Tabella I

Caratteristiche dei copolimeri vulcanizzati in assenza di cariche rinforzanti. Vulcanizzazione effettuata a 150°C per 60 minuti.

Caratteristiche dei polimeri non vulcanizzati		Caratteristiche dei vulcanizzati				
Contenuto in doppi %	Viscosità Mooney ML 1-4	Carico di rottura kg/cm²	Allungamento a rottura, %	Modulo al 300% kg/cm²	Resa elastica a 20°C %	% Q _m
0,65	70	58	700	11,4	77	3,45
1,15	—	15	350	11,7	75	3,27
1,25	66	31	510	13,4	75	3,22
1,45	—	22	400	14,4	70	3,20
1,8	51	26	365	17,8	79	2,87
2,2	22	20	360	15,7	71	3,27
2,2	35	28	370	19,0	81	2,77
2,8	54	24	285	—	80	2,69

Q_m = rapporto di rigonfiamento in benzolo a 30°C

Mescola: copolimero 100; ossido di zinco 5; acido stearico 2; fenil-β-naftilammina 1; zolfo 2; TMTD 1; MBT 0,5.

Tabella II

Caratteristiche dei copolimeri vulcanizzati in presenza di cariche rinforzanti. Vulcanizzazione effettuata a 150°C per 30 minuti.

Caratteristiche dei polimeri non vulcanizzati		Caratteristiche dei vulcanizzati				
Contenuto in doppi %	Viscosità Mooney ML 1-4	Carico di rottura kg/cm²	Allungamento a rottura, %	Modulo al 300% kg/cm²	Durezza Shore A	Resa elastica 20°C, %
0,65	70	175	590	47	75	55
1,25	66	240	620	71	73	53
1,45	—	224	530	89	71	45
1,8	51	230	430	120	75	54
2,2	22	196	440	121	73	43
2,2	35	227	400	154	74	54
2,8	54	191	280	—	78	54

Mescola: copolimero 100; Ossido di zinco 5; acido stearico 2; fenil-β-naftilammina 1; zolfo 2,5; TMTD 1,25; MBT 0,75; nero HAF 50.

Tabella III

Quadrato Greco-Latino.

	0,75	1,0	1,25	1,5 TMT
MBT zolfo	2,5	2,0	1,5	1,0
0,5 tempo min.	60	90	120	30
0,75 zolfo	2,0	2,5	1,0	1,5
tempo min.	30	120	90	60
1,0 zolfo	1,0	1,5	2,0	2,5
tempo min.	120	30	60	90
1,25 zolfo	1,5	1,0	2,5	2,0
tempo min.	90	60	30	120

(ML 1 + 4 (100°C) = 20 — % di insaturazioni = 3,4)

Mescola: copolimero 100; acido stearico 2; ossido di zinco 5; zolfo, come indicato; TMT, come indicato; MBT, come indicato, nero HAF 50; vulcanizzazione a 150°C per i tempi indicati.

ingredienti di vulcanizzazione impiegati. La scelta dei vari acceleranti e vulcanizzanti dovrà essere fatta tenendo conto delle condizioni di vulcanizzazione (temperatura, tempo) e degli usi finali del prodotto vulcanizzato.

Impiegando mescole a base di tetrametiluramedisolfuro (TMT), 2-mercaptobenzotiazolo (MBT) e zolfo, è stata esaminata l'influenza dei vari parametri sul grado di reticolazione (modulo al 300%) e sulle caratteristiche meccaniche, con una serie di prove in un quadrato greco-latino, riportato in Tabella III. In Tabella IV sono riportate le principali caratteristiche dei vari prodotti vulcanizzati. L'influenza degli agenti vulcanizzanti e del tempo di vulcanizzazione è riportata nella Fig. 3: da questa si può osservare che: a)

Tabella IV

Caratteristiche fisiche dei vulcanizzati ottenuti come indicato nel quadrato Greco-Latino di Tabella III.

207	190	184	184
100	148	179	73
540	380	320	660
159	177	190	184
54	177	101	140
700	300	500	420
196	174	180	173
86	63	140	—
560	680	380	280
228	208	184	180
105	84	93	180
580	600	560	300

Carico di rottura
Modulo al 300%
Allungamento a rottura

Kg/cm²
Kg/cm²
%

un aumento dello zolfo porta ad un aumento sensibile del grado di vulcanizzazione passando da 1 a 2 phr; un ulteriore aumento non ha una grande influenza sul modulo al 300%; b) aumentando il TMT da 0,75 a 1,5 phr si provoca un aumento continuo del modulo al 300%; c) l'influenza del MBT, aumentando da 0,5 a 1,25 phr, non è molto significativa, e il modulo al 300% tende a diminuire progressivamente; d) l'aumento del tempo di vulcanizzazione da 30 minuti a 2 ore provoca un continuo e sensibile aumento del grado di reticolazione.

Influenza dell'ossido di zinco e dell'acido stearico.

Si sono effettuate diverse prove sull'azione di questi due ingredienti sulla vulcanizzazione, mantenendo costanti gli altri ingredienti di mescola e le condizioni di vulcanizzazione. Nella Fig. 4 sono riportate le caratteristiche dei vulcanizzati ottenuti con quantità diverse di ossido di zinco. Come si può osservare, la vulcanizzazione non ha luogo in assenza di ossido di zinco. Si ha una vulcanizzazione piuttosto scarsa con 1 phr di ossido di zinco, mentre impie-

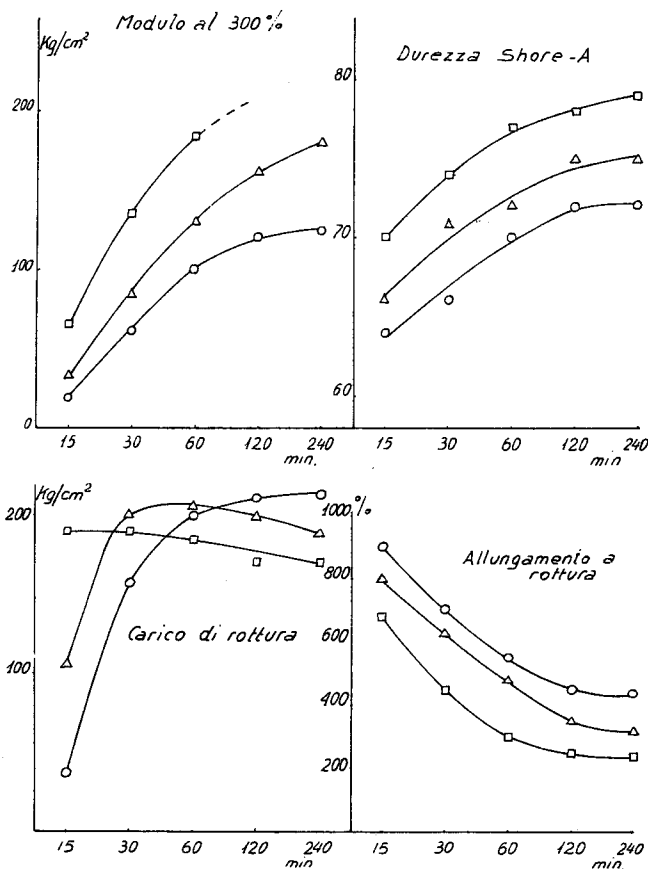


Fig. 2 - Caratteristiche dei vulcanizzati in funzione del tempo di vulcanizzazione (a 150°C) per copolimeri diversi. ○ 1,4% di insaturazioni; △ 2,2% di insaturazioni; □ 2,7% di insaturazioni. Mescola di vulcanizzazione come indicato in Tabella II.

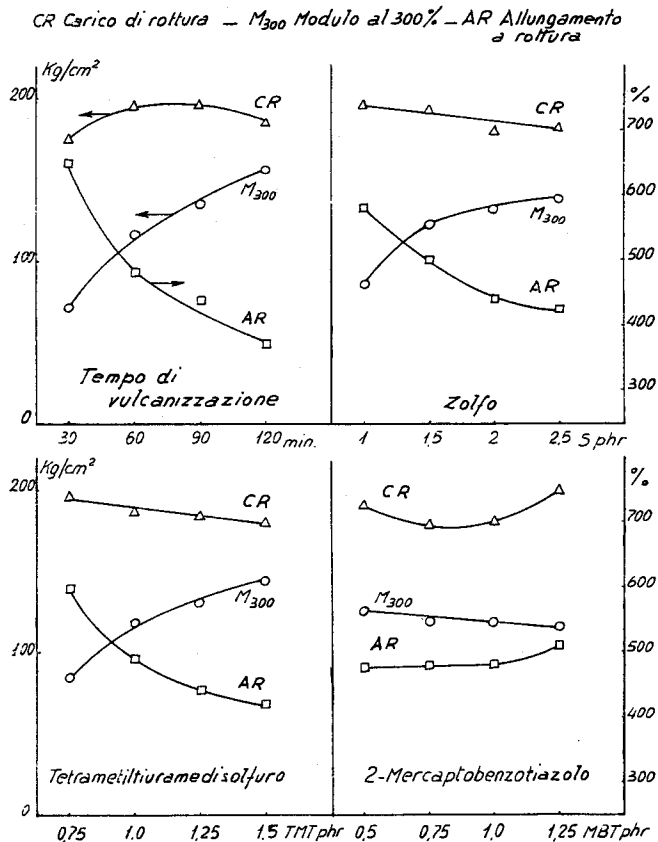


Fig. 3 - Influenza dei vari ingredienti e del tempo di vulcanizzazione sulle caratteristiche dei vulcanizzati, secondo il quadrato Greco-Latino di Tabella III.

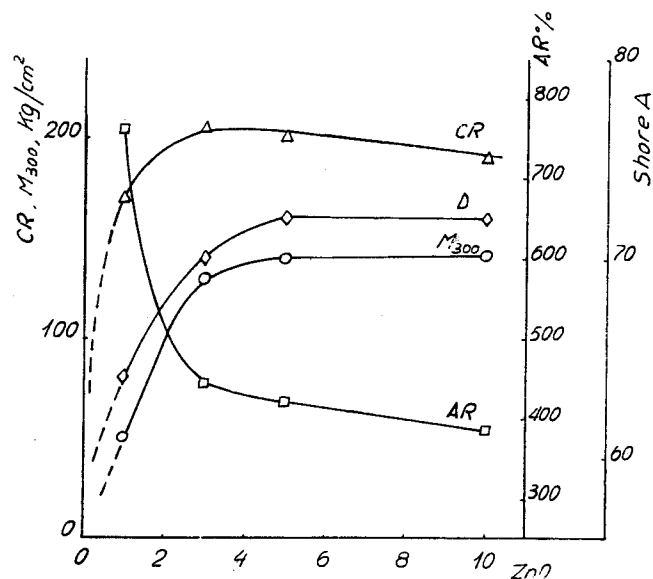


Fig. 4 - Influenza dell'ossido di zinco sulle caratteristiche dei vulcanizzati (copolimero avente viscosità Mooney 20, 1,5% di insaturazioni). Miscela: copolimero 100; acido stearico 2,5; ossido di zinco, come indicato; zolfo 2,5; TMT 1,25; MBT 0,75; Nero HAF 50; vulcanizzazione a 150° C per 45 minuti.

gando ossido di zinco in quantità superiore a 3 phr, non si ha una sensibile variazione delle proprietà.

Invece l'aggiunta di acido stearico agisce in modo sostanzialmente opposto (Fig. 5); i risultati migliori si ottengono in assenza di acido stearico nella miscela. Aumentando l'acido stearico, si ha un progressivo abbassamento del grado di reticolazione del prodotto vulcanizzato.

Di conseguenza si può agire sulla velocità di vulcanizzazione ed anche sulle proprietà finali del vulcanizzato, con opportune variazioni del rapporto acido stearico/ossido di zinco. Nelle Figure 6 e 7 sono riportate prove progressive di vulcanizzazione effettuate con diversi rapporti acido stearico/ossido di zinco. Si può notare che con poco ossido di zinco (Fig. 6) si possono avere reazioni di reversione, che sono invece praticamente assenti quando l'ossido di zinco è presente in forte eccesso rispetto all'acido stearico.

Influenza degli altri ingredienti di miscela.

Il tipo di nerofumo aggiunto influisce sulle proprietà del vulcanizzato in modo analogo a quanto avviene per le più comuni gomme sintetiche. I nerofumo tipo Channel tendono a ritardare la vulcanizzazione, a causa del loro pH acido. Gli oli plastificanti sono, in genere, ben compatibili con questi elastomeri; un'aggiunta di 10 phr di olio dà luogo ad un migliorata lavorabilità, mentre non ha una influenza sensibile sulle caratteristiche meccaniche del vulcanizzato.

E' possibile aggiungere alla miscela altri tipi di cariche (come silice, argilla, ecc.) ottenendo effetti del tutto paragonabili a quelli che si hanno con i copolimeri etilene-propilene.

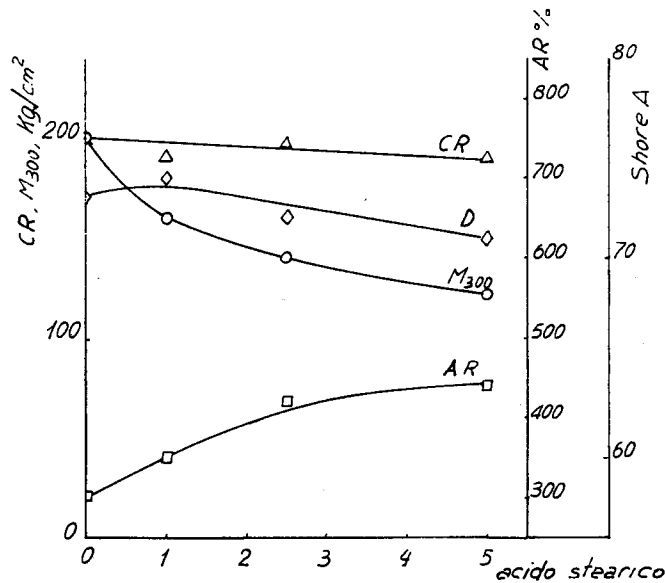


Fig. 5 - Influenza dell'acido stearico sulle caratteristiche dei vulcanizzati (lo stesso copolimero di Figura 4). Miscela: copolimero 100; acido stearico come indicato; ossido di zinco 5; TMT 1,25; MBT 0,75; zolfo 2,5; Nero HAF 50; vulcanizzazione a 150° C per 45 minuti.

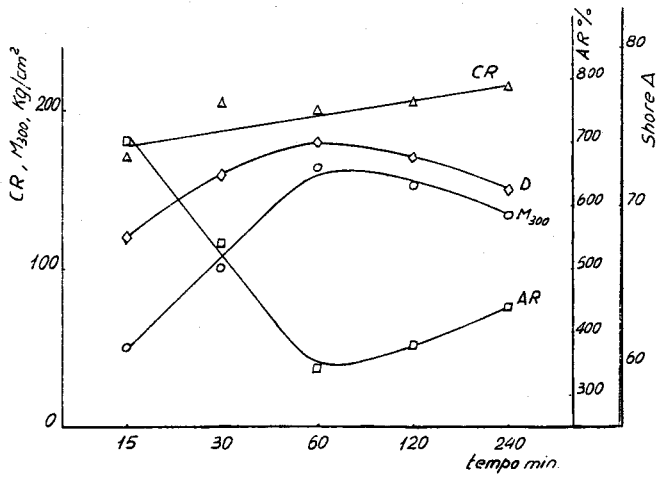


Fig. 6 - Influenza del tempo di vulcanizzazione sulle caratteristiche dei vulcanizzati a basso rapporto ossido di zinco/acido stearico (lo stesso copolimero di Figura 4). Mescola: copolimero 100; acido stearico 2,5; ossido di zinco 3; zolfo 2,5; TMT 1,25; MBT 0,75; Nero HAF 50; vulcanizzazione a 150° C per i tempi indicati.

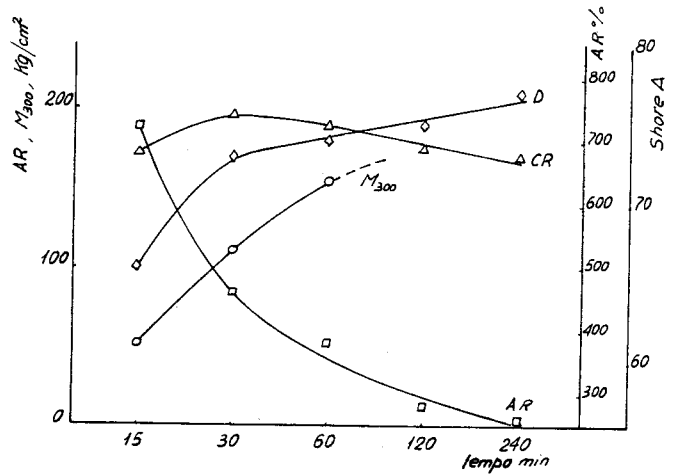


Fig. 7 - Influenza del tempo di vulcanizzazione sulle caratteristiche dei vulcanizzati ad alto rapporto ossido di zinco/acido stearico (lo stesso copolimero di Figura 4). Mescola: copolimero 100; acido stearico 2,5; ossido di zinco 10; zolfo 2,5; TMT 1,25; MBT 0,75; Nero HAF 50; vulcanizzazione a 150° C per i tempi indicati.

Prove di invecchiamento.

Questi elastomeri essendo sostanzialmente saturi hanno una resistenza agli agenti di invecchiamento molto buona. Infatti i vulcanizzati sottoposti ad invecchiamento accelerato hanno fornito risultati eccellenti, come mostrano le Figure 8, 9, e 10 che si riferiscono a prove di invecchiamento in

stufa a circolazione d'aria alle temperature di 100°C, 125°C e 150°C rispettivamente. Come si può notare da queste figure, l'invecchiamento agisce nel senso di un ulteriore progredire della vulcanizzazione, fenomeno questo che risulta tanto più accentuato quanto più elevata è la temperatura di invecchiamento. Da questi dati risulta che la presenza di piccole quantità di doppi legami, che si possono ritenere

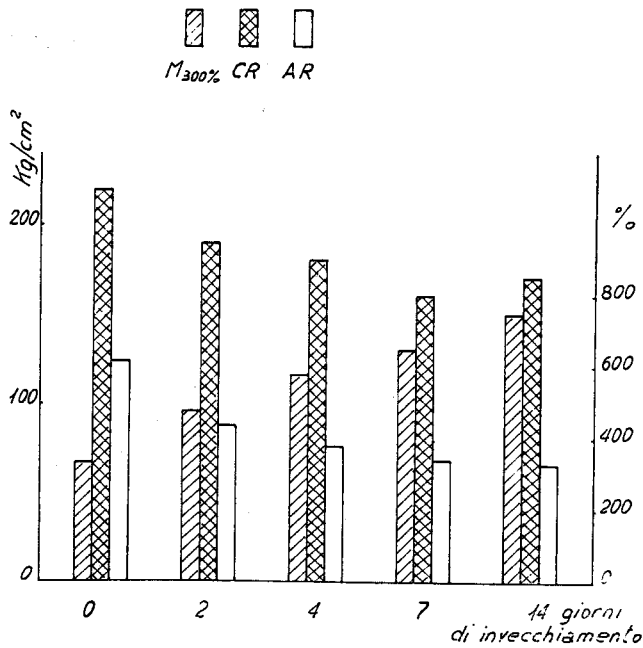


Fig. 8 - Caratteristiche all'invecchiamento a 100° C di copolimeri vulcanizzati (viscosità Mooney del copolimero non vulcanizzato 30; 1,85% di insaturazioni).

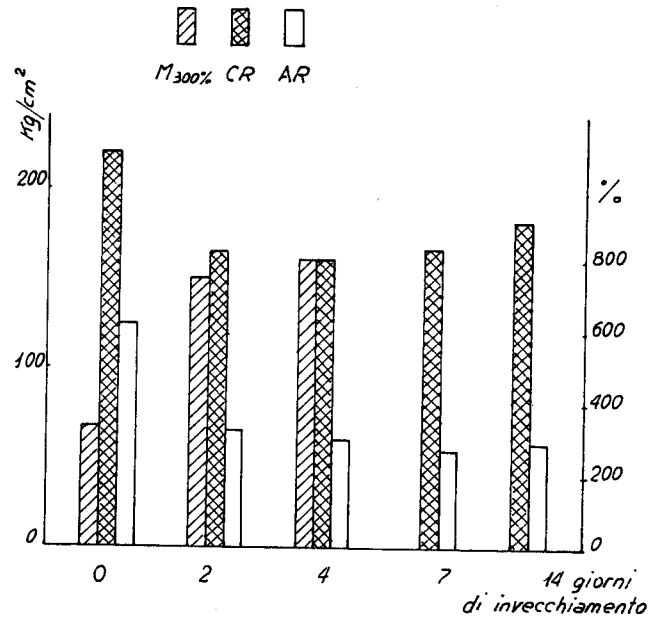


Fig. 9 - Caratteristiche all'invecchiamento a 125° C di copolimeri vulcanizzati (lo stesso copolimero di Figura 8).

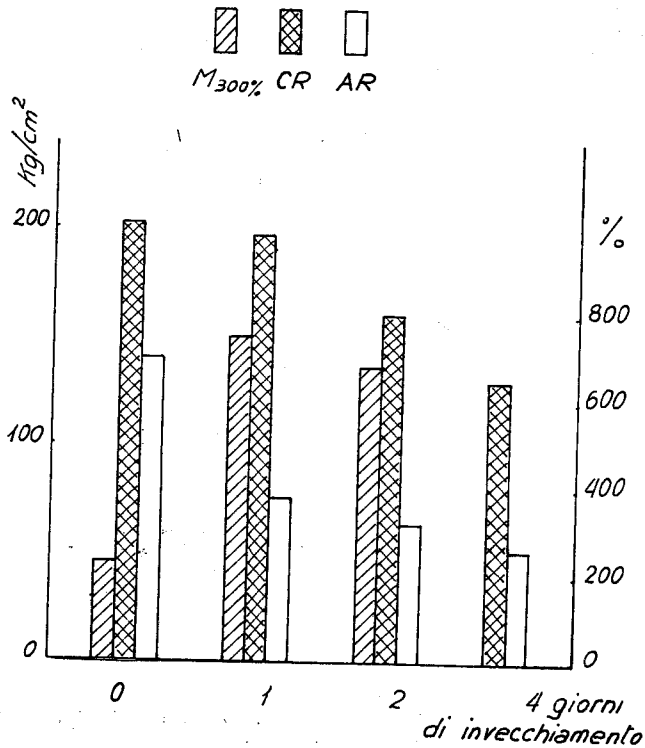


Fig. 10 - Caratteristiche all'invecchiamento a 150° C di copolimeri vulcanizzati (viscosità Mooney del copolimero non vulcanizzato 20; 1,7% di insaturazioni).

parzialmente impegnati nella vulcanizzazione, non abbassa in modo sensibile le ottime caratteristiche all'invecchiamento, tipiche delle gomme sature costituite da copolimeri etilene- α -olefine. Si possono ottenere risultati ancora mi-

gliori di quelli qui riportati mediante l'impiego di quantità maggiori di antiossidante e mediante opportune variazioni della mescola di vulcanizzazione.

Conclusioni.

In base a quanto sopra riportato, si può ritenere che i copolimeri etilene-propilene contenenti piccole quantità di insaturazioni, rappresentino un nuovo tipo di gomma aventi caratteristiche che lasciano prevedere una larga possibilità di sviluppo.

Rispetto alle gomme sintetiche a basso grado di insaturazione finora note, essi rappresentano il vantaggio di avere buone proprietà di isteresi, dello stesso ordine di copolimeri etilene-propilene e della SBR. Rispetto a quest'ultima presentano però anche il vantaggio di una notevole resistenza agli agenti di degradazione.

Si può anche ritenere che il prezzo di questi elastomeri, essendo essenzialmente costituiti da etilene e propilene, sarà sufficientemente basso da poter competere con le altre gomme sintetiche e assicurare una loro vasta diffusione nei più diversi tipi di manufatti.

- 1) G. NATTA, *Rubber and Plastics Age*, **38** 495 (1957); G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI e G. PAJARO, *Chimica e Industria*, **39** 733 (1957); G. NATTA e G. CRESPI, *Chimica e Industria*, **41** 123 (1959); G. NATTA e G. CRESPI, *Rubber Age*, N. Y., **87** 459 (1960).
- 2) G. NATTA, G. CRESPI e M. BRUZZONE, *Kaut. u. Gummi*, **14**, 54 WT (1961); E. DI GIULIO e G. BALLINI, *Deutsche Kautschuk Gesellschaft*, Berlin 4-8 Ottobre 1960; G. NATTA, G. CRESPI, E. DI GIULIO, G. BALLINI, M. BRUZZONE, *Rubber and Plastics Age*, **42**, 53 (1961).
- 3) G. NATTA, G. CRESPI, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI e M. SCAGLIONE, *Rubber Age*, N. Y., **89**, 636 (1961); G. NATTA, G. MAZZANTI e G. BOSCHI, Brevetto belga 558728 e 559111.