

453

453

G. NATTA, G. CRESPI, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI

Nuovi terpolimeri a base di etilene e propilene

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 45 - GIUGNO 1963 - pag. 651

G. NATTA, G. CRESPI, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI

Nuovi terpolimeri a base di etilene e propilene

In questa nota vengono riportate le principali caratteristiche delle nuove gomme ottenute da terpolimeri costituiti prevalentemente da etilene e propilene e piccole quantità di cis-cis-1,5 cicloottadiene.

Questi nuovi elastomeri sono vulcanizzabili con l'impiego di mescole contenenti zolfo ed acceleranti e forniscono prodotti vulcanizzati aventi buone caratteristiche meccaniche e dinamiche ed un'ottima resistenza agli agenti di degradazione.

Vengono riportate in particolare le caratteristiche in funzione del contenuto in insaturazioni, la velocità di vulcanizzazione e l'influenza dei vari ingredienti di mescola sulla vulcanizzazione. In base alle proprietà dimostrate ed alle loro favorevoli prospettive economiche, queste nuove gomme potranno avere in futuro una notevole importanza commerciale.

Introduzione.

Le ricerche nel campo delle gomme sintetiche hanno portato nell'ultimo decennio a innovazioni di importanza rivoluzionaria, destinate a lasciare una lunga traccia negli sviluppi prossimi dell'industria della gomma sintetica, presso la quale sono già iniziate produzioni di nuove gomme o sono in costruzione impianti basati su nuovi processi.

Le nuove gomme possono suddividersi in due importanti categorie: quelle ottenute da diolefine (isoprene, butadiene) per polimerizzazione stereospecifica che presentando una struttura 1,4 *cis* come la gomma naturale possiedono ottime caratteristiche e che presentano (per lo meno quelle ottenute da isoprene) la possibilità di sostituzione immediata della gomma naturale per la maggior parte dei suoi usi. La seconda categoria comprende le gomme amorfe ottenute per copolimerizzazione di olefine da sole od in presenza di diolefine. Queste gomme pur differendo dalla gomma naturale per l'assenza o per la piccola quantità di doppi legami lungo la catena, presentano un notevole interesse sia per il basso costo e la disponibilità delle materie prime, sia per la notevole resistenza all'invecchiamento.

Le gomme della prima categoria potranno risentire della concorrenza della gomma naturale nel caso previsto che dovessero generalizzarsi i miglioramenti nella resa, già ottenuti in alcune piantagioni con piante selezionate che dovrebbero consentire, secondo il parere degli esperti un raddoppio della produzione unitaria e quindi notevoli

riduzioni nel costo di produzione. Invece le gomme della seconda categoria non dovrebbero risentire in modo notevole di tale concorrenza. Per tali ragioni la produzione industriale sintetica del poliisoprene 1,4 *cis* è giustificata in alcuni paesi per ragioni autarchiche o valutarie, ma potrebbe risultare discutibile in un regime di completa libertà economica.

Pur essendo stati noi tra i primi a studiare la polimerizzazione stereospecifica delle diolefine ed aver determinato la struttura dei nuovi polimeri stereoisomeri, da noi ottenuti ad un elevato grado di purezza sterica, non abbiamo mai tralasciato dal 1954 ad oggi di studiare gli alti polimeri atattici delle α -olefine ed i loro copolimeri amorfi. Noi infatti riteniamo che i copolimeri e terpolimeri contenenti principalmente unità monomeriche di etilene e di propilene, siano destinati ad assumere nei prossimi anni un'importanza predominante.

La sintesi dei copolimeri lineari amorfi dell'etilene col propilene è stata da noi ottenuta diversi anni fa, impiegando particolari tipi di catalizzatori in adatte condizioni di polimerizzazione (1). Già dall'inizio abbiamo studiato le loro proprietà elastomeriche e impiegato diversi metodi atti ad effettuare la loro vulcanizzazione (2,3). Tra i metodi di reticolazione studiati per i copolimeri etilene-propilene, quello oggi adottato su maggior scala è quello che impiega come iniziatori di vulcanizzazione i perossidi organici in presenza eventualmente di altri reattivi (per es. zolfo) (4). I prodotti vulcanizzati così ottenuti presentano proprietà fisiche e chimiche soddisfacenti per un gran numero di

applicazioni, specialmente quando è richiesta una ottima resistenza all'invecchiamento, all'ozono, ai reagenti chimici.

Contemporaneamente allo sviluppo della sintesi e dei metodi di reticolazione dei copolimeri etilene-propilene abbiamo indagato la possibilità di introdurre lungo le loro catene piccole quantità di doppi legami, in modo da renderli vulcanizzabili con gli ingredienti normalmente impiegati nell'industria della gomma, particolarmente per le gomme aventi basso contenuto di insaturazioni (6).

In questo studio noi abbiamo provato un grandissimo numero di composti diolefinici sia lineari con doppi legami coniugati (che forniscono terpolimeri aventi la massima parte dei doppi legami residui nella catena principale) sia diolefine aventi un doppio legame vinilico e un doppio legame non coniugato (che forniscono terpolimeri aventi un doppio legame non vinilico in corte catene laterali) sia diolefine cicliche di diverso tipo che portano alla formazione di terpolimeri nei quali tratti di catena lineari costituiti da unità monomeriche etileniche e propileniche sono collegati tra di loro da gruppi ciclici contenenti un doppio legame. Per molti di essi si è riusciti ad ottenere una distribuzione favorevole delle insaturazioni, tale da consentire l'ottenimento, per vulcanizzazione con zolfo, di gomme vulcanizzate aventi proprietà meccaniche e dinamiche e resistenza all'invecchiamento praticamente identiche a quelle dei copolimeri etilene-propilene vulcanizzati con perossidi.

Non tutti i composti diolefinici presentano lo stesso interesse dal punto di vista pratico per cause diverse (scarsa reattività, difficoltà di ottenere una buona distribuzione del terzo monomero, prezzo di costo, lavorabilità del terpolimero, proprietà dei prodotti vulcanizzati).

Il comonomero che ha fornito da molti punti di vista i risultati migliori è stato il *cis-cis* 1,5 cicloottadiene, composto facilmente ottenibile con alte rese per dimerizzazione del butadiene, con basso costo di trasformazione (6). Per tale ragione essendo giunto il momento opportuno per sviluppare industrialmente la produzione di terpolimeri abbiamo ora deciso di rendere noti i nostri risultati.

Preparazione dei terpolimeri.

I terpolimeri etilene-propilene-cicloottadiene sono stati da noi sintetizzati operando in presenza di particolari sistemi catalitici, agenti con un meccanismo anionico coordinato e preparati da composti organometallici e composti dei metalli di transizione. Sulla preparazione di questi terpolimeri è stato riferito più diffusamente in un nostro precedente lavoro in corso di pubblicazione (7); qui ne riportiamo solamente alcune considerazioni di carattere generale.

Come era già stato osservato per la copolimerizzazione statistica binaria dell'etilene col propilene, i migliori sistemi catalitici sono quelli basati su composti del vanadio solubili nel solvente di polimerizzazione. Infatti in presenza di questi catalizzatori si ottengono copolimeri e terpolimeri aventi una ristretta distribuzione sia di composizione che di pesi molecolari.

Sulla velocità globale di terpolimerizzazione in presenza di diolefine gli stessi fattori che hanno un'azione nel caso della copolimerizzazione binaria delle olefine (rapporto M/V , concentrazione del catalizzatore, concentrazione dei monomeri nella fase di reazione, temperatura) presentano all'incirca la stessa influenza.

Analogamente il peso molecolare e la composizione media dei terpolimeri sono influenzate dagli stessi parametri che hanno effetto sulla copolimerizzazione binaria. La quantità di cicloottadiene contenuta in questi terpolimeri è in genere piuttosto limitata; in questa nostra esposizione ci limiteremo ad un contenuto massimo del 3,5% in peso di cicloottadiene nel terpolimero. Infatti tali tenori sono sufficienti per ottenere un grado di vulcanizzazione più che sufficiente per gli scopi pratici.

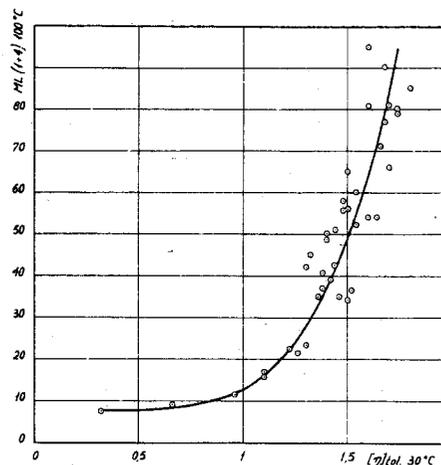


Fig. 1 - Relazione tra viscosità intrinseca in toluolo a 30 °C e viscosità Mooney a 100 °C.

Proprietà dei terpolimeri con cicloottadiene.

Scegliendo opportunamente il sistema catalitico e le condizioni di polimerizzazione, è possibile avere terpolimeri completamente amorfi, aventi diversi contenuti in insaturazioni distribuite omogeneamente in tutte le macromolecole. In modo analogo ai copolimeri binari etilene-propilene anche la composizione media dei terpolimeri può essere fatta variare entro un ampio intervallo; in genere però conviene, anche in questo caso, avere contenuti in etilene non superiori al 70% in moli, per ottenere prodotti sicuramente amorfi e che dimostrino buone proprietà elastomeriche.

Anche il peso molecolare medio può essere fatto variare ampiamente a seconda delle modalità della sintesi. Come misura del peso molecolare medio, viene presa la viscosità intrinseca misurata in toluolo a 30 °C od il valore della viscosità Mooney misurata a 100 °C (ML 1 + 4). La relazione tra viscosità intrinseca e valore della viscosità Mooney viene riportata nella fig. 1. Aumentando il valore della viscosità Mooney diminuisce in genere la lavorabilità dell'elastomero; per contro diventa possibile l'aggiunta di notevoli quantitativi di olio plastificante che facilitano la lavorazione, senza danneggiare sensibilmente le proprietà del prodotto vulcanizzato.

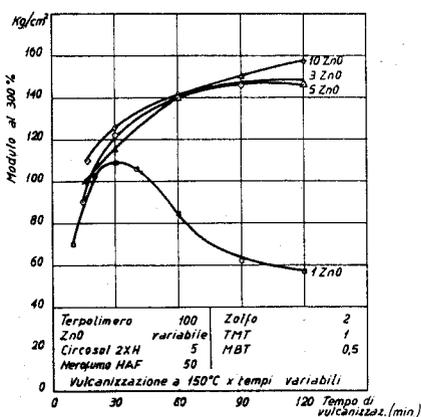


Fig. 2 - Influenza dell'ossido di zinco sulle caratteristiche dei vulcanizzati.

La vulcanizzazione di questi terpolimeri può essere fatta convenientemente sfruttando la reattività dei doppi legami presenti lungo le catene. La reticolazione infatti viene generalmente effettuata mediante l'impiego di mescole contenenti zolfo e acceleranti, in presenza di ossido di zinco come attivatore. Analogamente a quanto si fa per le altre gomme a basso contenuto in insaturazioni, gli acceleranti impiegati sono quelli di tipo ultrarapido, da soli od in combinazione con acceleranti secondari.

Tra i primi risultano particolarmente indicati il tetrametiluramedisolfuro (TMT), il tetrametiluramemonosolfuro (MS), lo zincodietilditiocarbammato (ZDC), il dipentametilurametetrasolfuro (Tetrone A), il selenio dietilditiocarbammato, il telluriodietilditiocarbammato; tra gli acceleranti secondari si possono impiegare il 2-mercaptobenzotiazolo (MBT) il dibenzotiazoldisolfuro (MBTS), la difenilguanidina (DPG). Con i nostri terpolimeri la presenza di ossido di zinco nella mescola risulta conveniente; nella fig. 2 è riportata l'influenza delle diverse quantità di ossido di zinco aggiunte alla mescola. Come si vede con 1 parte di ZnO si ottengono complessivamente moduli al 300% minori, che diminuiscono sensibilmente dopo un certo tempo di vulcanizzazione denotando il comparire delle reazioni di reversione. Con 3 parti di ZnO o con quantità maggiori i moduli al 300% aumentano e non si hanno reazioni di reversione

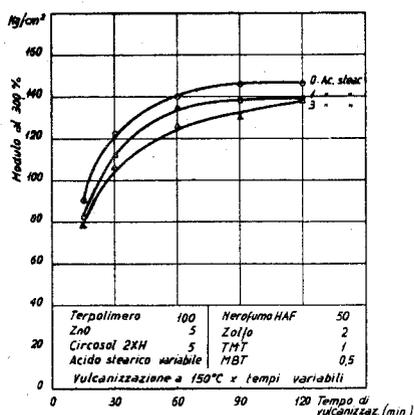


Fig. 3 - Influenza dell'acido stearico sulle caratteristiche dei vulcanizzati.

anche per tempi di vulcanizzazione di 4 ore a 150°C.

Diversamente da quanto accade per molte altre gomme (SBR, polibutadiene, gomma naturale) la presenza di acido stearico non è indispensabile per avere una buona vulcanizzazione. Anzi le migliori caratteristiche di vulcanizzazione dei terpolimeri contenenti unità monomeriche cicloottadieniche, si ottengono in assenza di acido stearico (fig. 3). La presenza di piccole quantità di acido stearico rallenta leggermente la velocità di vulcanizzazione; tuttavia queste piccole aggiunte facilitano la lavorabilità specialmente quando si vogliono realizzare mescole contenenti forti quantitativi di oliplastificanti e di cariche.

Proprietà dei vulcanizzati.

Le proprietà dei vulcanizzati sono influenzate dalle caratteristiche dei terpolimeri di partenza; i principali parametri sono il rapporto etilene/propilene, il peso molecolare medio ed il contenuto in cicloottadiene.

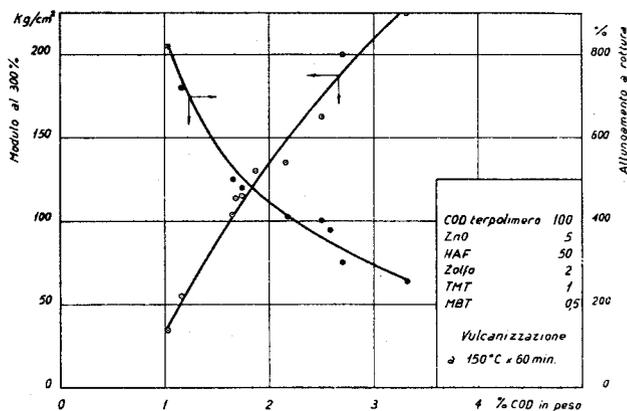


Fig. 4 - Influenza del contenuto di cicloottadiene nel terpolimero sulle proprietà del vulcanizzato.

Tra questi parametri quello che ha maggior influenza sulle proprietà finali del vulcanizzato è senza dubbio il contenuto in insaturazioni. Aumentando il tenore di cicloottadiene nel terpolimero, cresce il grado di reticolazione ottenibile come si può vedere (fig. 4) dall'aumento del modulo al 300% e dalla diminuzione dell'allungamento a rottura. Come si può notare dai dati della fig. 4, un contenuto del 3% in peso di cicloottadiene è sufficiente per fornire vulcanizzati aventi moduli al 300% molto elevati (intorno ai 200 kg/cm²); ciò può consentire in molti casi l'impiego di minori quantità di vulcanizzanti ed acceleranti o la possibilità di aggiunta alla mescola di notevoli quantità di oli plastificanti a basso prezzo, senza danneggiare notevolmente le proprietà fisiche del prodotto finale.

Sulle proprietà dei vulcanizzati il rapporto etilene-propilene non ha un'influenza apprezzabile, almeno per contenuti di etilene nel terpolimero inferiore a 75% in moli. Al di sopra di questo valore si possono avere talvolta moduli piuttosto elevati; ciò però è attribuibile alla presenza di piccole quantità di cristallinità di tipo polietilenico già nel terpolimero di partenza.

Anche il peso molecolare medio (valore della viscosità Mooney) ha una certa influenza sulle proprietà del vulcanizzato; infatti le proprietà meccaniche (carico di rottura, modulo al 300%) migliorano con l'aumentare del peso molecolare medio del prodotto di partenza.

Velocità di vulcanizzazione.

Le condizioni alle quali si effettua la vulcanizzazione (temperatura e tempo) dei terpolimeri dipendono principalmente dal tipo di mescola impiegata. I diversi acceleranti impiegati e la quantità usata rispetto ai vulcanizzanti (zolfo, datori di zolfo) influiscono sul tempo necessario a raggiungere il massimo di reticolazione, come è mostrato dai valori osservati nel modulo al 300% in funzione del tempo di vulcanizzazione.

Per raffrontare diverse gomme a basso grado di insaturazione abbiamo confrontato la vulcanizzazione con una mescola contenente 1,5 parti di zolfo, 1,5 parti di tetrametiltiuramediosolfuro e 0,5 parti di 2-mercaptobenzotiazolo. Come gomma di confronto sono state scelte una gomma butile a medio grado di insaturazioni (*Butyl 217*), un terpolimero contenente etilene-propilene e piccole quantità di dicitlopentadiene e il copolimero etilene-propilene mescolato con dicumilperossido.

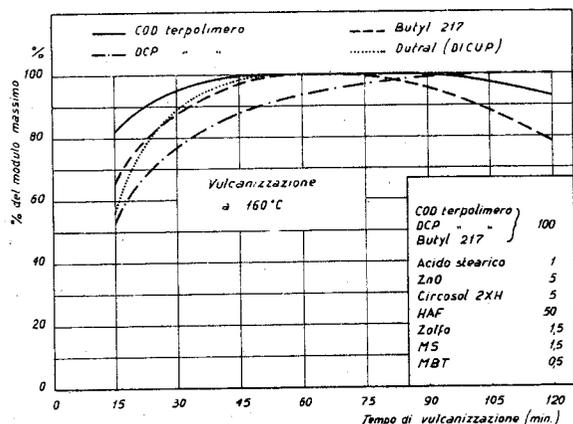


Fig. 5 - Velocità di vulcanizzazione di diverse gomme alla temperatura di 160°C.

Nella fig. 5 sono confrontate le diverse velocità di vulcanizzazione ottenute ponendo come valore 100, il valore massimo del modulo ottenibile in tutto il campo dei tempi considerato; tale figura che si riferisce alla temperatura di 160°C mostra come il terpolimero contenente cicloottadiene abbia una velocità di vulcanizzazione alquanto maggiore di quella della gomma butile e di molto superiore a quella dei terpolimeri ottenuti con dicitlopentadiene. La fig. 6 riporta dati analoghi per una temperatura di vulcanizzazione di 170°C ed anche in questo caso si ha un analogo comportamento. Dalle figg. 5 e 6 si può anche notare come per tempi di vulcanizzazione lunghi il terpolimero sia molto meno sensibile alle reazioni di reversione rispetto a quanto accade per la gomma butile.

Influenza degli ingredienti di vulcanizzazione.

Come è stato prima accennato le condizioni di vulcanizzazione (temperatura e tempo) dipendono sensibilmente dal tipo di mescola impiegato (tipo e quantità degli acceleranti e dei vulcanizzanti). Variando opportunamente il tipo di mescola si possono agevolmente raggiungere ottime caratteristiche dei vulcanizzati con tempi di vulcanizzazione piuttosto brevi.

Per la valutazione di questi terpolimeri, si prestano bene i dati rilevati con mescole che contengono il sistema vulcanizzante costituito da zolfo, tetrametiltiuramediosolfuro e 2-mercaptobenzotiazolo in presenza di ossido di zinco come attivatore ed in assenza di acido stearico.

Per questi vulcanizzati sono stati rilevati il modulo al 300% come misura del grado di reticolazione, con una mescola contenente 50 parti di nerofumo *HAF*, ottenuta a partire da un terpolimero contenente il 3,1% in peso di cicloottadiene ed avente un valore di viscosità Mooney (*ML 1+4* a 100°C) di 52.

Nella fig. 7 è riportata l'influenza sul grado di reticolazione della quantità di zolfo presente nella mescola per tre diversi tempi di vulcanizzazione a 150°C; come si vede lo zolfo influisce sensibilmente sulle caratteristiche fino ad un tenore di

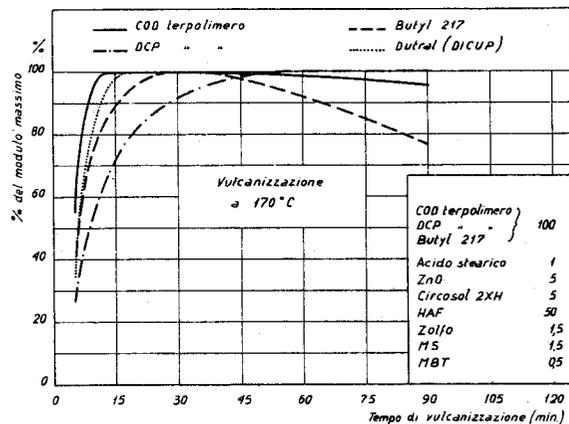


Fig. 6 - Velocità di vulcanizzazione di diverse gomme alla temperatura di 170°C.

1,5÷2 parti, al di là del quale un ulteriore aumento non provoca sensibili variazioni.

Nella fig. 8 è riportata l'influenza della quantità di tetrametiltiuramediosolfuro; il tenore optimum è intorno a 1÷1,25 parti. Un ulteriore aumento abbassa le caratteristiche anche per lunghi tempi di vulcanizzazione.

Nella fig. 9 viene mostrata l'influenza del mercaptobenzotiazolo; un aumento di questo ingrediente oltre 0,5 parti provoca un peggioramento delle caratteristiche del prodotto vulcanizzato. Questo ingrediente però si mostra particolarmente utile nel prodotto vulcanizzato, in quanto agisce da protettore contro gli agenti di degradazione specialmente a temperatura elevata.

Come agenti vulcanizzanti lo zolfo può essere sostituito da altri composti, come ad esempio dal

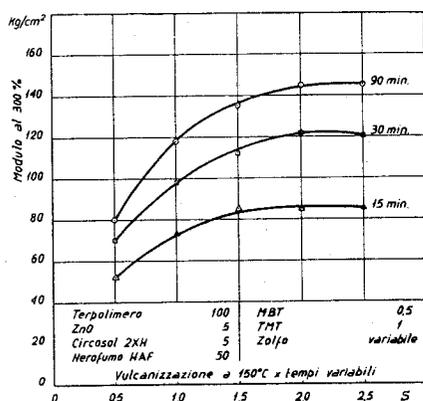


Fig. 7 - Influenza della quantità di zolfo sul grado di reticolazione.

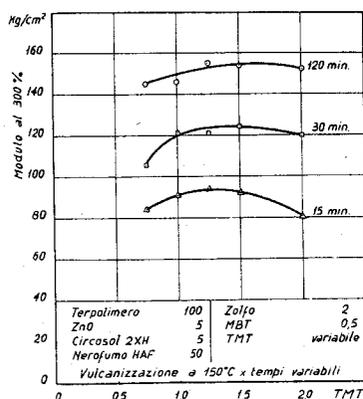


Fig. 8 - Influenza della quantità di tetrametiltiurame sul grado di reticolazione.

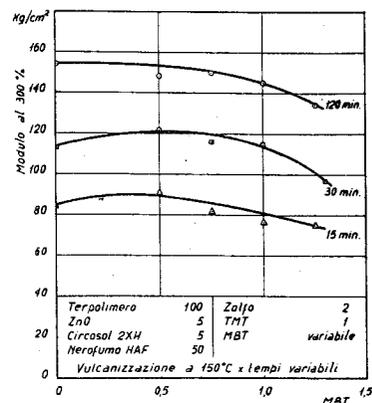


Fig. 9 - Influenza del mercaptoben-zotiazolo sul grado di reticolazione.

telluriodietilditiocarbammato, dal dipentametilentiurametetrasolfuro (*Tetrone A*), e dallo stesso tetrametiltiuramedisolfuro usato come accelerante. Con questi vulcanizzanti si hanno buone caratteristiche meccaniche accompagnate da una superiore resistenza all'invecchiamento specialmente ad alta temperatura.

Influenza delle cariche e degli oli.

I terpolimeri etilene-propilene-cicloottadiene, analogamente ai copolimeri etilene-propilene, richiedono l'aggiunta delle cariche rinforzanti normalmente impiegate nell'industria della gomma (nerofumo, silice finemente dispersa, etc.) per fornire vulcanizzanti aventi ottime proprietà meccaniche.

Nella tabella 1 sono riportate le principali caratteristiche meccaniche ottenute da questi elastomeri in presenza di diversi nerofumi; esse sono praticamente identiche a quelle ottenute dalle migliori gomme sintetiche di uso più comune. In particolare si possono rilevare gli elevati valori del modulo al 300% e del carico di rottura accompagnati da buoni valori delle proprietà dinamiche (resa elastica).

Una caratteristica piuttosto interessante dal punto di vista economico di questi terpolimeri è la

possibilità di aggiunta di notevoli quantitativi di olio plastificante. Particolarmente adatti a questa estensione con olio, risultano i terpolimeri a peso molecolare medio elevato (viscosità Mooney superiore a 80) e contenenti un tenore di cicloottadiene superiore a 2,5 parti in peso.

Anche con terpolimeri aventi un valore di viscosità Mooney non troppo elevato si possono ottenere buone caratteristiche meccaniche, anche in presenza di notevoli quantità di olio. Nella tabella 2 sono riportate le principali caratteristiche meccaniche di vulcanizzati ottenuti a partire da un terpolimero avente una viscosità Mooney 52; qui si vede anche con quantitativi di olio (in questo caso un olio prevalentemente naftenico) piuttosto elevati si riescono a conservare carichi di rottura sufficientemente elevati per molte applicazioni. Per questi elastomeri è preferibile impiegare oli di tipo naftenico o di tipo paraffinico; gli oli aromatici in genere deprimono le caratteristiche dinamiche e peggiorano le proprietà a bassa temperatura.

Resistenza all'invecchiamento.

Nei terpolimeri etilene-propilene-cicloottadiene vulcanizzati si può considerare che le insatura-

TABELLA 1

Influenza di vari tipi di nerofumo.

Nerofumo		Carico di rottura kg/cm ²	Allungamento a rottura %	Modulo al 300% kg/cm ²	Durezza I.H.R.D.	Resa elastica %
Tipo	Quantità					
HAF	50	197	440	132	75	54
ISAF	50	236	460	136	75	52
MPC	50	240	640	80	73	53
SRF	80	117	320	112	78	57
FEF	70	180	300	180	72	48
MT	100	69	360	62	75	63

Ricetta: Terpolimero 100 (ML 1 + 4 a 100 °C = 52; COD 3,1% in peso)
 Nerofumo come indicato
 Circosol 2XH 5
 Ossido di zinco 5
 Zolfo 2
 MBT 0,5
 TMT 1
 Vulcanizzazione a 150 °C per 60'

TABELLA 2
Influenza dell'aggiunta di olio.

Olio Circosol 2XH parti	Carico di rottura kg/cm ²	Allunga- mento a rottura %	Modulo al 300% kg/cm ²	Durezza I.H.R.D.
—	208	340	187	78
5	203	360	169	81
10	197	440	134	75
30	177	540	81	70
50	148	620	53	59
70	89	660	33	53
100	65	700	21	43

Ricetta: Terpolimero 100 (ML 1 + 4 a 100 °C = 52;
COD 3,1% in peso)

Nerofumo HAF 60
Circosol 2XH come indicato
Ossido di zinco 5
Zolfo 2
MBT 0,5
TMT 1

Vulcanizzazione a 150 °C per 60'

zioni non facciano parte della catena principale; quando questi doppi legami vengono aggrediti dagli agenti di degradazione non si ha una diminuzione del peso molecolare della catena principale.

Per questa ragione questi elastomeri presentano una resistenza all'invecchiamento, ed agli agenti di degradazione, molto elevata, praticamente uguale a quella dimostrata dai copolimeri etilene-propilene completamente saturi.

Nella tabella 3 vengono riportati i dati sulla resistenza all'invecchiamento, effettuata in stufa a circolazione d'aria alla temperatura di 150 °C su terpolimeri vulcanizzati. Come si vede dopo 12 giorni a tale temperatura i vulcanizzati mantengono il 60% circa del loro carico di rottura iniziale e circa il 50% dell'allungamento a rottura.

Anche la resistenza all'ozono, agli agenti atmosferici e ai più comuni reattivi chimici è eccellente e praticamente pari a quella dei copolimeri etilene-propilene.

Conclusioni.

I terpolimeri essenzialmente costituiti da etilene e propilene e contenenti piccole quantità di cicloottadiene sono degli elastomeri che presentano una eccellente combinazione di buone proprietà meccaniche e dinamiche e dotati di una elevata resistenza all'invecchiamento.

Essi possono essere facilmente sintetizzati a partire da materie prime disponibili in grande quantità ed a prezzo relativamente basso nell'industria petrolchimica.

Il loro impiego nell'industria della gomma può risultare vantaggioso per molti articoli tenendo conto in particolare dei seguenti fattori che influiscono sul prezzo del prodotto finito:

- 1) basso peso specifico del terpolimero (densità 0,86 kg/litro) minore del 10% circa delle gomme sintetiche maggiormente impiegate;
- 2) possibilità di aggiunta di notevoli quantitativi

TABELLA 3
Invecchiamento a 150 °C in stufa a circolazione d'aria.

Proprietà	Proprietà originali	Dopo 6 giorni	Dopo 12 giorni
Carico di rottura kg/cm ²	195	170	113
Allungamento a rottura %	620	400	280
Modulo al 300% kg/cm ²	87	126	—
Durezza I.H.R.D.	76	77	71

Ricetta: Terpolimero 100 (ML 1 + 4 a 100 °C = 52;
COD 3,1% in peso)

Nerofumo HAF 50
Circosol 2XH 5
Acido stearico 1
Ossido di zinco 5
Zolfo 0,5
MBT 0,75
TMT 1

Vulcanizzazione a 150 °C per 60'

di oli plastificanti e di cariche, senza notevole detrimento delle proprietà meccaniche del prodotto vulcanizzato;

- 3) i vulcanizzati posseggono una buona resistenza all'invecchiamento e all'ozono, anche senza l'aggiunta alla miscela di costosi agenti di protezione (antiozonanti).

Istituto di Chimica industriale del Politecnico e Istituto di Ricerche della Divisione Petrochimica della Soc. Montecatini, Milano.

G. NATTA, G. CRESPI, G. MAZZANTI
A. VALVASSORI, G. SARTORI

BIBLIOGRAFIA

- (1) *Brev. Ital.* n. 545.333 (18 marzo 1955); *Brev. Ital.* n. 554.803 (23 dicembre 1955); *Brev. Ital.* n. 565.323 (27 giugno 1956); G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO, *Chimica e Industria* 39, 733 (1957); G. NATTA, *Rubber and Plastics Age* 38, 493 (1957); *Chimica e Industria* 39, 653 (1957); G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO, *Chimica e Industria* 39, 743 (1957); 39, 825 (1957); G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI, *Chimica e Industria* 40, 717 (1958); G. NATTA, A. VALVASSORI, G. MAZZANTI, G. SARTORI, *Chimica e Industria* 40, 896 (1958); G. NATTA, *J. Polymer Sci.* 34, 531 (1959); G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI, D. MORERO, *Chimica e Industria* 42, 125 (1960); G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI, A. BARBAGALLO, *J. Polymer Sci.* 51, 429 (1961); G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI, D. FIUMANI, *J. Polymer Sci.* 51, 411 (1961).
- (2) G. NATTA, G. CRESPI, *Chimica e Industria* 41, 123 (1959); *Rubber Age* 87, 459 (1960).
- (3) G. CRESPI, M. BRUZZONE, *Chimica e Industria* 41, 741 (1959); G. NATTA, G. CRESPI, M. BRUZZONE, *Chimica e Industria* 42, 463 (1960); G. NATTA, G. CRESPI, M. BRUZZONE, *Kautschuk u. Gummi*, 14, 3, 54 (1961); G. CRESPI, M. BRUZZONE, *Chimica e Industria* 43, 137 (1961).
- (4) G. NATTA, G. CRESPI, E. DI GIULIO, G. BALLINI, M. BRUZZONE, *Rubber and Plastics Age* 42, 53 (1961).
- (5) G. NATTA, G. CRESPI, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI, P. SCAGLIONE, *Rubber Age* 89, 636 (1961); G. NATTA, G. CRESPI, G. MAZZANTI, IV Rubber Tech. Conference, Londra 22-25 maggio 1962; G. NATTA, G. CRESPI, *J. Polymer Sci.* 61, 83 (1962).
- (6) W. B. REED, *J. Chem. Soc.* 1931 (1954); G. WILKE, *Angew. Chemie* 75, 10 (1963).
- (7) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, A. VALVASSORI, G. SARTORI, comunicazione presentata al Meeting of the Division of Rubber Chemistry of the Am. Chem. Soc., Toronto 8-10 maggio 1963.

Ricevuto il 15 maggio 1963.

Nuovi terpolimeri a base di etilene e propilene

In questa nota vengono riportate le principali caratteristiche delle nuove gomme ottenute da terpolimeri costituiti prevalentemente da etilene e propilene e piccole quantità di *cis-cis*-1,5 cicloottadiene.

Questi nuovi elastomeri sono vulcanizzabili con l'impiego di mescole contenenti zolfo ed acceleranti e forniscono prodotti vulcanizzati aventi buone caratteristiche meccaniche e dinamiche ed un'ottima resistenza agli agenti di degradazione.

Vengono riportate in particolare le caratteristiche in funzione del contenuto in insaturazioni, la velocità di vulcanizzazione e l'influenza dei vari ingredienti di mescola sulla vulcanizzazione. In base alle proprietà dimostrate ed alle loro favorevoli prospettive economiche, queste nuove gomme potranno avere in futuro una notevole importanza commerciale.

G. Natta, G. Crespi, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori

Nouveaux terpolymères à base d'éthylène et propylène

Dans cette note on reporte les caractéristiques principales des nouveaux élastomères obtenus à partir de terpolymères constitués en prévalence d'éthylène et propylène et de petites quantités de *cis-cis*-1,5 cyclooctadiène.

Ces nouveaux élastomères sont vulcanisés par l'emploi de mélanges contenant du soufre et d'accélérateurs; ils fournissent des produits vulcanisés ayant de bonnes caractéristiques mécaniques et dynamiques et une excellente résistance aux agents de dégradation. On reporte en particulier les caractéristiques en fonction du contenu en insaturations, la vitesse de vulcanisation et l'influence des différents ingrédients de mélange sur la vulcanisation. Sur la base des propriétés démontrées et de leurs perspectives économiques favorables, ces nouveaux élastomères pourront avoir dans le futur une importance commerciale remarquable.

G. Natta, G. Crespi, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori

New Terpolymers Based on Ethylene and Propylene

This paper reports the main properties of the new rubbers obtained from terpolymers consisting mainly of ethylene, propylene and small amounts of *cis-cis*-1,5 cyclooctadiene. These new elastomers can be vulcanized with the use of recipes containing sulphur and accelerators, and give vulcanized products having good mechanical and dynamic properties and an excellent resistance to the degradation agents.

The properties vs. the content of unsaturations, the vulcanization rate and the influence of the various recipe ingredients on the vulcanization are particularly reported. On the basis of the properties shown, and of the favourable economic views, these new rubbers will acquire a considerable commercial importance.

G. Natta, G. Crespi, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori

Neue Terpolymere aus Äthylen und Propylen

In dieser Mitteilung werden die wichtigsten Merkmale neuer Gummitypen beschrieben, die aus Terpolymeren, bestehend aus Äthylen, Propylen und kleinen Mengen an *cis-cis*-1,5-Cyclooctadien, gewonnen werden. Diese neuen Elastomere sind durch Verwendungen von Mischungen auf Schwefel- und Beschleuniger-Basis vulkanisierbar und liefern Vulkanisate mit guten mechanischen und dynamischen Eigenschaften und ausgezeichneter Beständigkeit gegen abbauende Agentien. Insbesondere werden die Eigenschaften in Funktion des Gehalts an ungesättigten Doppelbindungen, die Vulkanisationsgeschwindigkeit und der Einfluss der verschiedenen Komponenten der Vulkanisiermischung auf die Vulkanisation wiedergegeben. Auf Grund der gezeigten Merkmale und der günstigen wirtschaftlichen Ausblicke können diese neuen Gummitypen zukünftig eine bedeutsame technisch-wirtschaftliche Stellung einnehmen.

G. Natta, G. Crespi, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori