

517
Miglioramento della resistenza all'urto del polistirolo
per miscela con copolimeri ad innesto di stirolo
su copolimeri elastomerici etilene-propilene

Dopo aver esaminato da un punto di vista generale i metodi utilizzabili per migliorare la resilienza delle resine fragili, gli AA. descrivono la preparazione e le proprietà di un materiale ottenuto polimerizzando ad innesto lo stirolo in presenza di un copolimero etilene-propilene avente proprietà elastomeriche e di un iniziatore reticolante.

Questo materiale, mescolato con polistirolo, fornisce prodotti caratterizzati da valori della resilienza molto più alti di quelli posseduti dalle corrispondenti miscele meccaniche; ciò viene giustificato in base a considerazioni morfologiche.

Sono state studiate le proprietà meccaniche di mescole contenenti quantità di elastomero comprese tra 0 e 50%.

Certe applicazioni pratiche di alcune resine termoplastiche di uso comune sono limitate da talune proprietà meccaniche inadeguate, ad esempio la loro fragilità all'urto. Uno dei metodi più usati nella tecnica industriale per migliorare la resistenza all'urto (resilienza) delle resine fragili è quello di incorporare in esse piccole percentuali in peso di materiale elastomerico avente modulo elastico molto più basso di quello della resina. La produzione mondiale di miscele resine-elastomeri è fortemente salita in questi ultimi anni e le resine più frequentemente trattate con questa tecnologia sono il polivinilcloruro, il polistirolo ed i copolimeri stirolo-acrilonitrile.

Un altro metodo largamente usato è quello di aggiungere plastificanti alle resine termoplastiche così che ne risulti abbassata la temperatura di transizione di 2° ordine al di sopra della quale il polimero possiede proprietà elastomeriche.

Buoni risultati si ottengono anche copolimerizzando il monomero il cui omopolimero è fragile con un monomero il cui omopolimero presenta una bassa temperatura di transizione.

La resistenza all'urto delle resine termoplastiche dipende molto dalla temperatura e per quelle non cristalline si abbassa notevolmente quando si passa dallo stato gommoso allo stato vetroso in corrispondenza della temperatura di transizione vetrosa T_g . Al di sotto di questa temperatura, i polimeri assumono caratteristiche di fragilità, ma non tutti i polimeri presentano gli stessi valori della resilienza. In generale si osserva che si comportano meglio all'urto quei polimeri (per es. nitrato di cellulosa, policarbonati) che presentano al di sotto della T_g possibilità di transizioni secondarie (¹).

In questo lavoro vengono illustrati i risultati delle ricerche da noi eseguite su prodotti polimerici contenenti un copolimero amorfo C_2-C_3 e polistirolo.

In un prodotto polimerico contenente unità monomeriche diverse si possono distinguere due casi ti-

pici estremi e cioè a) il caso in cui le unità monomeriche diverse sono contenute nella stessa macromolecola e distribuite in modo casuale; la temperatura di transizione dipende allora dalla composizione ed assume valori intermedi tra quelle dei due omopolimeri (²) ed in molti casi è funzione lineare della composizione; b) il caso in cui le unità monomeriche diverse sono presenti solo come omopolimeri. Le loro miscele rivelano allora entrambe le temperature di transizione, ciascuna di esse ben poco abbassata dalla presenza dell'altro omopolimero soprattutto quando il peso molecolare è alto. Ciò nondimeno la presenza di una fase elastomerica, anche se immiscibile con l'altra fase polimerica presente, consente una maggiore deformabilità del complesso, a cui corrisponde un aumento della resilienza.

I migliori risultati per quanto riguarda le proprietà antiurto sono stati sempre ottenuti quando l'elastomero è presente come fase separata. Un metodo per ridurre la disperdibilità su scala molecolare della gomma nella resina fragile è quello di reticolarla rendendola così parzialmente o totalmente non migrabile.

Per ottenere buone proprietà antiurto è necessario che si raggiunga però una omogenea distribuzione delle due fasi in modo da avere un numero elevato di particelle di gomma ben disperse nella resina (³) così che il sistema si presenti come pseudoomogeneo. Ottime dispersioni vengono ottenute generalmente o per via meccanica con opportuni mescolatori o polimerizzando il monomero costituente le macromolecole della resina in presenza della gomma.

E' necessario inoltre che ci sia una buona adesione tra la gomma e la resina (⁴) come sarà dimostrato nella discussione del meccanismo di rottura.

Una reazione di innesto che unisca con legame covalente un polimero a bassa resilienza (per es. polistirolo) ad una gomma incompatibile con esso, consente di ottenere un'ottima adesione della particella di gomma ad una matrice circostante costituita dal polimero basso resiliente medesimo.

(*) Borsista del Ministero degli affari esteri italiano.

Molto studiate sono le miscele del polistirolo con diversi elastomeri (^{3,4}).

Miscele polimeriche del polistirolo dotate di alta resistenza all'urto possono per es. essere preparate polimerizzando lo stirolo monomero in presenza di piccole quantità di una gomma insatura come il copolimero butadiene-stirolo. Alcuni studi recenti (⁵) hanno dimostrato che la reazione di polimerizzazione procede con formazione di geli insolubili determinabili per estrazione del materiale con un adatto solvente.

L'esame al microscopio di polistiroli modificati ha dimostrato che nei prodotti dotati di elevati valori della resilienza la fase gommosa non è dispersa molecolarmente nella matrice di polistirolo, trovandosi allo stato di gelo, ma è dispersa in quest'ultima sotto forma di particelle discrete. Riassumendo, secondo quanto indicato dalla letteratura (⁶) le condizioni necessarie perchè una composizione polistirolo-elastomero sia dotata di elevata resistenza all'urto, sono le seguenti:

- 1) l'elastomero deve avere una temperatura di transizione vetrosa inferiore a quella della sua temperatura di impiego;
- 2) l'elastomero deve essere intimamente disperso nella massa e le sue particelle devono essere piccole;
- 3) l'elastomero deve aderire sufficientemente alla matrice di polistirolo. Ciò è possibile se esiste una interazione attrattiva molecolare tra i due polimeri o una somiglianza di natura chimica.

Alla luce delle precedenti considerazioni abbiamo preparato e studiato un sistema bifasico costituito da una matrice di polistirolo in cui sono disperse particelle discrete di un copolimero etilene-propilene innestato con polistirolo.

Il copolimero innestato risulta essere parzialmente reticolato; infatti sebbene la reticolazione del copolimero C_2-C_3 , con perossidi abbia luogo solo a temperature superiori a 140-150°C, ciò non di meno, durante la reazione di innesto come da noi eseguita, si ha una piccola reticolazione rilevabile dall'esame della solubilità, senza però che venga ridotta la lavorabilità (che sarebbe impossibile per un polimero vulcanizzato con alta densità di reticolazione).

Noi abbiamo usato una gomma satura al posto di una non satura anche per ridurre il fenomeno di reticolazione e per ottenere migliori proprietà per quanto riguarda la resistenza all'invecchiamento delle miscele polimeriche. La scarsa diffusibilità del copolimero etilene-propilene nel polistirolo omopolimero viene assicurata dalle reazioni di reticolazione dell'elastomero che si verificano in presenza dei particolari tipi di iniziatori da noi usati. La buona adesione del copolimero etilene-propilene al polistirolo è assicurata dalla reazione di innesto che permette di ottenere un sistema in cui si passa in modo continuo dalla fase elastomerica alla fase vetrosa. Il copolimero etilene-propilene ha una temperatura di transizione vetrosa che è molto al di sotto della temperatura ambiente. Esistono quindi le condizioni richieste per ottenere un buon materiale antiurto.

PARTE SPERIMENTALE

Materiali impiegati.

COPOLIMERO AMORFO ETILENE-PROPILENE.

Prodotto « Montecatini » ottenuto con catalizzatori solubili avente le seguenti caratteristiche: viscosità intrinseca in toluene a 30°C di $2,3 \times 100 \text{ cm}^3/\text{g}$, percentuale molare di propilene 72%.

Abbiamo usato un copolimero C_2-C_3 ricco di propilene poichè i polimeri ricchi in etilene presentano dei tratti di catena costituiti dai soli gruppi metilenici che hanno tendenza ad associarsi in zone a struttura regolare che cristallizzano; ciò non succede per le sequenze di unità monomeriche propileniche data la mancanza di stereoregolarità dei polimeri ottenuti con catalizzatori solubili. Ciò accade anche per gli omopolimeri del propilene ottenuti con i sistemi catalitici usati per la preparazione dei copolimeri da noi impiegati trattandosi di catalizzatori solubili negli idrocarburi costituenti la miscela dei monomeri e nel solvente idrocarburoso usato nella polimerizzazione.

POLISTIROLO COMMERCIALE.

Stiroplasto DL-AF « Montecatini » avente una viscosità intrinseca in toluene a 30°C di $0,91 \times 100 \text{ cm}^3/\text{g}$, corrispondente ad un peso molecolare medio viscosimetrico di 260.000.

terz.BUTILPEROSSIDO.

Ottenuto per rettifica di *Trigonox A 75* prodotto commerciale della « Noury & van der Lande », che è una miscela contenente il 25% di idroperossido di *terz.*butile e il 75% di perossido.

DICUMILPEROSSIDO.

Ottenuto per estrazione con etere etilico del prodotto commerciale *Dicup 40* della « Hercules Powder », che è una miscela di dicumilperossido 40% e carbonato di calcio 60%.

TOLUENE E METILETILCHETONE.

Prodotti « Carlo Erba » RP.

STIROLO MONOMERO.

Prodotto « Montecatini », da noi ridistillato di fresco.

Preparazione del prodotto innestato.

Il copolimero etilene-propilene ridotto in piccoli granuli viene posto in una fiala insieme ad un egual peso di stirolo contenente disciolto il composto perossidico impiegato. La massa viene agitata fino ad ottenere una dispersione omogenea dello stirolo nel copolimero, quindi la fiala viene saldata in atmosfera di azoto puro e lasciata per 16 ore a temperatura ambiente. Successivamente la fiala viene scaldata a 135°C fino a polimerizzazione completa del monomero.

In genere, dopo 3-4 ore la polimerizzazione è completa e dopo raffreddamento si estrae dalla fiala una massa tenace, elastica, apparentemente omogenea di colore grigiastro che viene ridotta in piccoli grumi per macinazione in un mulino. La macinazione viene eseguita in atmosfera di gas inerte aggiungendo al materiale abbondante ghiaccio secco la cui presenza, indurendo il materiale, favorisce la riduzione in piccoli grumi per frantumazione. Il materiale così preparato che chiameremo materiale A, è costituito da una miscela di polistirolo omopolimero, di copolimero etilene-propilene che non ha partecipato alla reazione di innesto, del polimero innestato, e del polimero reticolato e innestato. A parte, e sempre in atmosfera di anidride carbonica, viene macinato il polistirolo commerciale (materiale B).

TABELLA 1

| Composizione miscela di reazione | | | Estrazione del grezzo con metiltilchetone 24 h Kumagawa | | Estrazione del grezzo con toluene 24 h Kumagawa | | Analisi I.R. del contenuto in peso di unità monomeriche di stirolo % | |
|----------------------------------|-----------|------------------------|---|-----------|---|-----------|--|------------------------------|
| copolimero % | stirolo % | iniziatore % | estratto % | residuo % | estratto % | residuo % | estratto toluenico | estratto con metiltilchetone |
| 50 | 50 | 2 DTBP ⁽¹⁾ | 43 | 57 | 59 | 41 | 62,2 | 86 |
| 50 | 50 | 4 DICUP ⁽²⁾ | 46,5 | 53,5 | 60,5 | 39,5 | 59,5 | 83 |

⁽¹⁾ DTBP = diterz.butilperossido.

⁽²⁾ DICUP = dicumilperossido.

La miscela del materiale B (polistirolo) e del materiale A (grezzo di polimerizzazione) ridotti in granuli viene omogeneizzata per 8 minuti su un mescolatore a cilindri alla temperatura di 160°C ed il materiale ottenuto viene successivamente stampato per compressione alla pressione di 50 kg/cm² e alla temperatura di 160°C. Le lastre piane stampate a caldo vengono raffreddate a temperatura ambiente e da esse vengono ricavati i provini per le prove meccaniche. Lo stesso metodo di calandratura e stampaggio è stato seguito nel caso della preparazione delle miscele meccaniche del polistirolo e del solo copolimero etilene-propilene preparate a scopo di confronto.

Tutte le determinazioni delle proprietà meccaniche sui provini stampati sono state eseguite in camera termostatica alla temperatura di 23°C con umidità relativa del 45-50% seguendo le norme ASTM indicate nelle tabelle 2 e 3.

Il frazionamento del materiale A macinato è stato eseguito a scopo analitico con la seguente tecnica:

— la separazione del polistirolo omopolimero e dei prodotti innestati ad alto contenuto in polistirolo è stata eseguita estraendo in Kumagawa con metiltilchetone per 24 ore il grezzo di polimerizzazione;

— la separazione della somma del polistirolo omopolimero, del copolimero etilene-propilene che non ha reagito e dei prodotti innestati solubili, è stata effettuata per estrazione con toluene in Kumagawa per 24 ore del grezzo di polimerizzazione.

Il contenuto in polistirolo nei prodotti estratti è stato determinato per analisi I.R. usando a scopo analitico la banda a 14,3 μ.

L'estrazione con toluene può asportare fino al 50-60% in peso della miscela iniziale e l'estratto contiene fino al 60-65% di polistirolo (vedi tab. 1).

Il materiale residuo all'estrazione toluenica si presenta sotto forma di una massa gelatinosa insolubile che è caratterizzata da un rapporto

$$\frac{\text{peso del gelo rigonfiato}}{\text{peso del gelo secco}} = 20 \div 30$$

La prova della esistenza di eterofasi nel polimero innestato è stata ottenuta estraendo dal grezzo A tutto il polistirolo omopolimero e sottoponendo il residuo, dopo stampaggio, a misure della velocità di propagazione delle onde elastiche e della dissipazione di energia elastica.

TABELLA 2

Proprietà meccaniche di miscele di polistirolo ⁽¹⁾ e copolimero etilene-propilene ⁽²⁾.

| Composiz. miscele meccaniche, % copolimero C ₂ -C ₃ | Carico di rottura a trazione σ _R kg/cm ² ⁽⁶⁾ ASTM D 638-58 T | Allungamento a rottura per trazione % ⁽⁶⁾ ε _R ASTM D 638-58 T | Carico di rottura a flessione σ _{Rf} ⁽⁶⁾ kg/cm ² ASTM D 790-58 T | Allungamento a rottura per flessione % ⁽⁶⁾ ε _{Rf} ASTM D 790-58 T | Resilienza (CHARPY) kg/cm ASTM D 256-56 ⁽³⁾ | Durezza ASTM D 785-51 D 676-49 T | Modulo elastico a flessione E, kg/cm ² ASTM D 790-58 T |
|---|---|---|---|---|--|----------------------------------|---|
| 0 | 263 | — | 423 | 1,4 | 1,5 | 75,3 ⁽³⁾ | 30400 |
| 3 | 318 | 11,8 | 499 | 1,9 | 1,58 | 74 ⁽³⁾ | 26200 |
| 6 | 349 | 5,7 | 425 | 2,8 | 6 | 62 ⁽³⁾ | 28100 |
| 8 | 212 | 6,7 | 473 | 4,7 | 8 | 60 ⁽³⁾ | 28000 |
| 9 | — | — | 495 | 4,3 | 10,5 | 62 ⁽³⁾ | 28000 |
| 12 | 168 | 5 | 451 | 4,7 | 13 | 58 ⁽³⁾ | 24200 |
| 15 | — | — | 423 | 6,5 | 14 | 54 ⁽³⁾ | 21500 |
| 17,5 | 128 | 4 | 371 | 6 | 11 | 36 ⁽³⁾ | 20800 |
| 20 | 113 | 3 | 355 | 4,9 | 8,7 | 31 ⁽³⁾ | 18800 |
| 35 | 97 | 3 | 168 | 0,4 | 4,5 | 97 ⁽⁴⁾ | 7680 |
| 50 | 17 | 21 | 246 | 3,5 | 6,6 | 91 ⁽⁴⁾ | — |
| 100 | 2,8 | 2250 | si flette | si flette | > 100 | 42 ⁽⁴⁾ | si flette |

⁽¹⁾ Viscosità in toluene a 30°C = 0,91 100 cm³/g.

⁽²⁾ Viscosità in toluene a 30°C = 2,3 100 cm³/g; % molare C₃ = 72.

⁽³⁾ Espressa in unità L della scala ROCKWELL.

⁽⁴⁾ Espressa in unità SHORE A.

⁽⁵⁾ Distanza appoggi: 5 cm.

⁽⁶⁾ Velocità di prova: 9 mm/minuto primo.

TABELLA 3

Proprietà meccaniche di miscele di polistirolo e copolimero etilene-propilene innestato con polistirolo.

| Composiz. miscele meccaniche, % copolimero C_2-C_3 | Carico di rottura a trazione σ_R kg/cm ² ⁽²⁾ ASTM D 638-58 T | Allungamento a rottura per trazione % ϵ_R % ⁽²⁾ ASTM D 638-58 T | Carico di rottura a flessione kg/cm ² σ_{Rf} ⁽²⁾ ASTM D 790-58 T | Allungamento a rottura per flessione % ϵ_{Rf} ASTM D 790-58 T | Resilienza (CHARPY) kg/cm ASTM D 256-56 ⁽⁴⁾ | Durezza ASTM D 785-51 D 676-49 T | Modulo elastico a flessione E kg/cm ² ASTM D 790-58 T |
|--|---|--|---|--|---|--|---|
| 10 | 218 | 2,1 | 419 | 7 | 20 | 45 ⁽³⁾ | 25950 |
| 15 | 178 | 2,0 | 355 | — | 20 | 34 ⁽³⁾ | — |
| 20 | 156 | 1,9 | 290 | 6 | 21 | 7 ⁽³⁾ | 16800 |
| 35 | 40 | 0,0 | 85 | 0,34 | > 100 | 95 ⁽²⁾ | — |
| 50 ⁽¹⁾ | 27 | 6,5 | si flette | si flette | > 100 | 87 ⁽²⁾ | si flette |

⁽¹⁾ Grezzo di polimerizzazione ad innesto.⁽²⁾ Espressa in gradi SHORE A.⁽³⁾ Durezza espressa in unità L della scala ROCKWELL.⁽⁴⁾ Distanza appoggi: cm 5.⁽⁵⁾ Velocità di prova: 9 mm/minuto.

I risultati ottenuti da BACCAREDDA e BUTTA e gentilmente comunicati ⁽⁵⁾ hanno indicato l'esistenza di due zone di dispersione a -40 e a $+90$ °C, caratteristiche dei due omopolimeri; e ciò dimostra l'eterofasicità del materiale.

Discussione dei risultati sperimentali.

I risultati ottenuti sono riportati nelle tabelle 2 e 3 ed illustrati nelle figure da 1 a 6 che vengono qui di seguito discusse.

Nelle fig. 1 e 2 vengono indicati, in funzione della percentuale in peso di elastomero, il carico di rottura σ_R a trazione e σ_{Rf} a flessione e i relativi allungamenti ϵ_R ed ϵ_{Rf} delle miscele meccaniche da noi preparate per calandratura a 160 °C di un copolimero

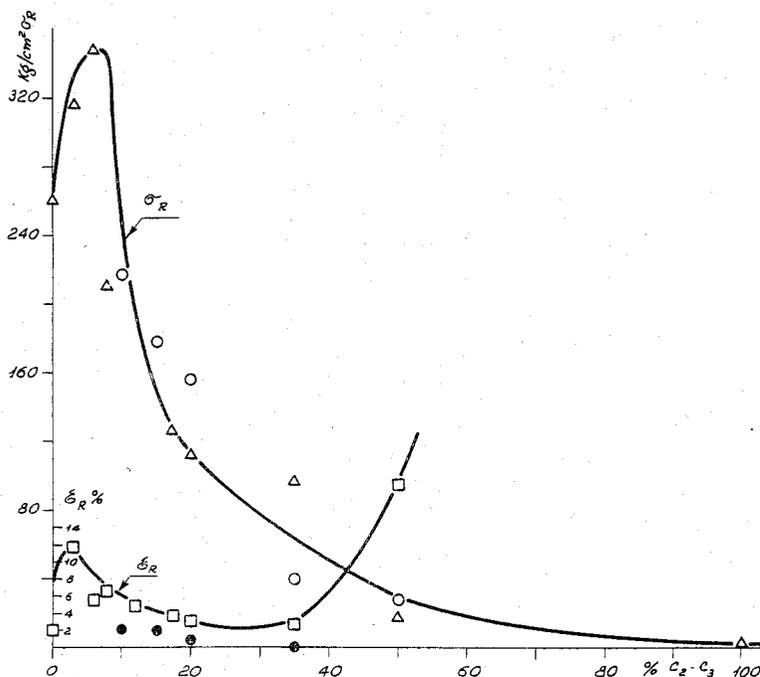


Fig. 1 - Influenza della percentuale di elastomero C_2-C_3 sul carico di rottura σ_R e sull'allungamento percentuale a rottura ϵ_R in prove di trazione su:

a) Δ (σ_R); \square (ϵ_R) miscele meccaniche polistirolo-elastomero;

b) \circ (σ_R); \bullet (ϵ_R) miscele del prodotto A (vedi testo) contenente il polimero innestato, e del polistirolo.

etilene-propilene e di un polistirolo commerciale (curve continue) e della miscela del prodotto A contenente il polimero innestato e del polistirolo commerciale.

Il copolimero ad innesto è stato preparato secondo le modalità già descritte nella parte sperimentale impiegando come iniziatore dicumilperossido. Le caratteristiche del prodotto ottenuto e la composizione della miscela di reazione sono indicate nella tabella 1.

La teoria della resistenza dei materiali polimerici e delle loro miscele meccaniche è ben lungi dall'essere perfetta e non consente una completa interpretazione dei risultati illustrati nelle fig. 1 e 2.

I carichi di rottura calcolati in base all'energia di legame ed alle forze intermolecolari hanno in generale valori che sono circa 100 volte maggiori di quelli sperimentali ⁽⁶⁾. Le discrepanze vengono spiegate generalmente ammettendo la presenza di concentratori di sforzo anche invisibili quali i vuoti, gli intagli, le inclusioni ecc., che esaltano lo sforzo locale ben al di sopra dello sforzo medio applicato al provino causando così la rottura. Nelle miscele polistirolo-elastomero, l'elastomero che costituisce la fase dispersa agisce da concentratore di sforzi e quindi riduce il carico di rottura del materiale tanto più quanto maggiore è la sua percentuale. Ciò è in accordo sostanzialmente con quanto è indicato nelle figure citate.

Nel solo caso delle miscele elastomero-polistirolo abbiamo studiato il campo delle piccole percentuali di elastomero; si osserva per basse percentuali di elastomero un lieve miglioramento delle proprietà meccaniche esaminate nelle figure 1 e 2. Ciò è stato osservato anche in altri casi, per es. nel caso di addizione di piccole percentuali di plastificanti al po-

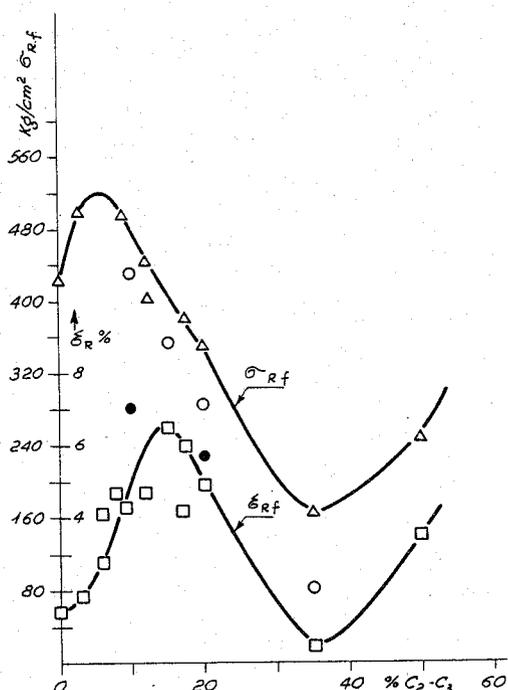


Fig. 2 - Influenza della percentuale di elastomero C_2-C_3 sul carico di rottura σ_{Rf} e sull'allungamento percentuale a rottura ϵ_{Rf} in prove di flessione su:

a) Δ (σ_{Rf}); \square (ϵ_{Rf}) miscele meccaniche polistirolo-elastomero; b) \circ (σ_{Rf}); \bullet (ϵ_{Rf}) miscele del prodotto A (vedi testo) contenente il polimero innestato e del polistirolo.

livinilcloruro ed al polimetilmetacrilato (7). Sebbene una spiegazione rigorosa del fenomeno non sia sinora stata data, cionondimeno riteniamo che l'aggiunta di piccole percentuali di elastomero consenta una maggior libertà di moti microbrowniani e una migliore possibilità di parallelizzazione delle macromolecole durante lo stiro.

Gli allungamenti a rottura a trazione (fig. 1) delle miscele polistirolo-elastomero esaminate presentano valori dispersi ma nel complesso si nota dopo un massimo iniziale, una diminuzione dei valori sino al 35% di elastomero, seguita da un successivo aumento. Gli allungamenti a rottura per flessione (fig. 2) presentano un andamento analogo.

La curva sforzo σ — deformazione ϵ dedotta da prove di trazione del polistirolo omopolimero (figura 3 a) è tipica di un materiale fragile: si osserva dalla tabella 2 che il lavoro di deformazione che può essere assorbito e che è proporzionale all'area compresa tra la curva e l'asse delle ascisse è piccolo essendo piccola la deformazione a rottura.

La corrispondente curva di trazione (fig. 3 b) dell'elastomero (non vulcanizzato) etilene-propilene è tipica di un polimero altamente deformabile e notevolmente capace di assorbire lavoro di deformazione dati i suoi elevati allungamenti. Il polimero grezzo proveniente dalla reazione di innesto e costituito per il 50% da polistirolo e per il 50% da copolimero etilene-propilene, presenta una curva di trazione (fig. 3 c) con un andamento intermedio tra quello dei due omopolimeri, ma notevolmente diverso da quello della semplice miscela meccanica dei due omopolimeri avente la stessa composizione (fig. 3 d). Quest'ultima è in grado di assorbire un

lavoro di deformazione molto minore raggiungendo allungamenti a rottura inferiori.

Ciò indica che ha grande influenza sulle proprietà il modo in cui è realizzata la dispersione della fase polistirolica vetrosa e della fase gommosa elastica: nel caso di miscele contenenti polimero innestato si può affermare che è molto più facile ottenere una distribuzione omogenea delle due fasi su scala microscopica essendo le ramificazioni polistiroliche innestate ben compatibili con la matrice polistirolica: di conseguenza si verifica una migliore adesione tra le fasi ed aumenta il lavoro di deformazione, necessario per la rottura. Il lavoro di deformazione ricavato con le curve di trazione può dare, come è noto, soltanto un indizio della buona o cattiva resilienza dei materiali esaminati, dato che sono ben diverse la velocità di prova e le condizioni di sollecitazione. In genere si osserva che più forti assorbimenti di energia di deformazione misurati nelle prove di trazione corrispondono a valori più elevati della resilienza e viceversa.

La validità di questa affermazione è confermata dalle misure di resilienza da noi eseguite (fig. 4) sulle miscele contenenti il polimero innestato che presentano più elevata resilienza delle corrispondenti miscele di ugual composizione dei due omopolimeri.

La resilienza delle miscele del solo elastomero col polistirolo in funzione della percentuale di elastomero presenta un andamento a massimo (fig. 4) (tabella 2) ed indica un netto miglioramento delle proprietà antiurto rispetto al caso del solo polistirolo. L'uso del prodotto innestato al posto del solo elastomero consente di ottenere valori della resilienza in ogni caso superiori per tutte le composizioni e indica l'esistenza di un esteso gradino, prima della risalita che si verifica oltre il 20% di elastomero. Non si osserva minimo in corrispondenza del 35% di elastomero ma il raggiungimento di valori elevatissimi.

Secondo le moderne teorie (8) le particelle di elastomero agiscono da distributori di sforzi che si con-

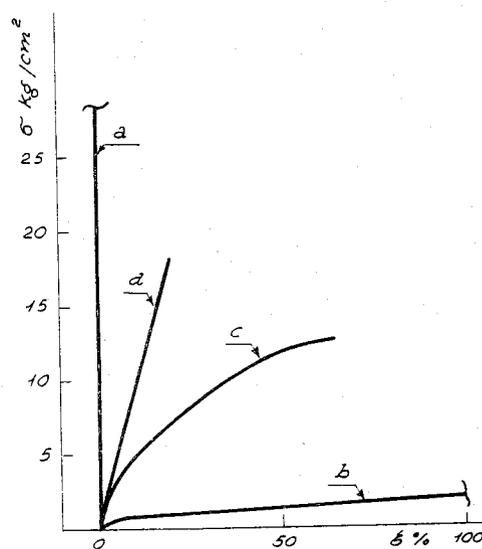


Fig. 3 - Curve di trazione σ , ϵ di:

a) polistirolo (curva parziale); b) elastomero C_2-C_3 (curva parziale); c) prodotto A (vedi testo) contenente il polimero innestato; d) miscela meccanica polistirolo 50% C_2-C_3 , 50%.

centrano nella fase polistirolica generando così in essa numerose microrotture al posto di quelle poche che esisterebbero nel sistema monofasico (polistirolo).

Secondo GRIFFITH (7) l'energia elastica assorbita nella propagazione delle microfessure è proporzionale alla grandezza della superficie nuova sviluppata dalla frattura e quindi è maggiore nel caso dei sistemi eterofasici caratterizzati dall'esistenza di numerose microrotture.

Secondo altri AA. (8) l'azione di rinforzo sarebbe dovuta al fatto che una volta verificatasi una rottura locale vetrosa nel polistirolo l'elastomero in esso inglobato, e attraversante la fessura, verrebbe sollecitato a trazione ed assorbirebbe energia di deformazione sino a che non interviene il suo distacco dalla matrice circostante. Secondo questa teoria la forza di adesione elastomero-resina è quindi determi-

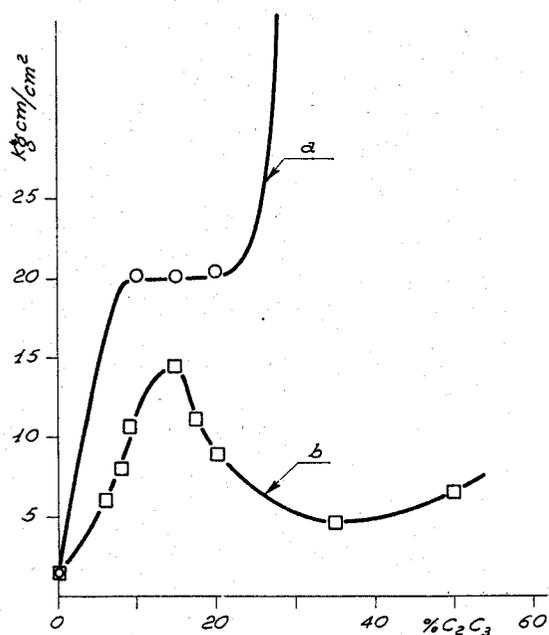


Fig. 4 - Resilienza CHARPY di:

- a) miscele del prodotto A (vedi testo) contenente il polimero innestato e del polistirolo;
- b) miscele dell'elastomero C_2-C_3 e del polistirolo.

nante, essa è proporzionale alla superficie del contatto interfascico e cioè anche al prodotto del numero delle particelle di elastomero presenti nel sistema per la superficie di ciascuna particella.

Ambedue le teorie precedenti interpretano bene l'aumento della resilienza con il crescere della percentuale di elastomero e riescono a spiegare anche come nel caso delle miscele tra il solo elastomero e il polistirolo al disopra di una certa percentuale di gomma la resilienza delle miscele torni a diminuire. Infatti al crescere del numero delle particelle di elastomero nel sistema cresce la possibilità che esse si raggruppino diminuendo così il numero delle microrotture (prima teoria) o la superficie disponibile per l'adesione (seconda teoria). Superata una elevata percentuale di elastomero (circa il 35%) (fig. 4) la resilienza delle miscele torna a crescere. Il sistema può essere considerato in questo caso eterofasico

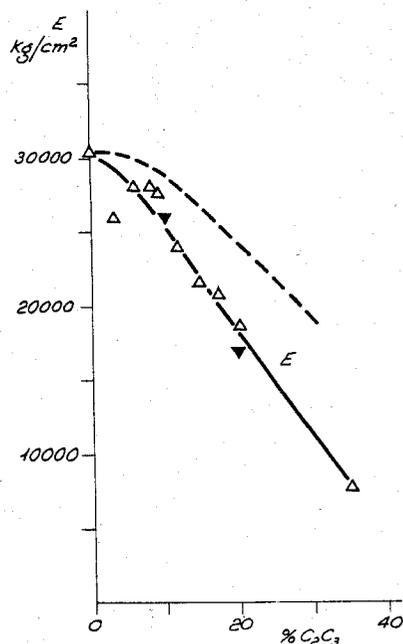


Fig. 5 - Modulo elastico flessionale di miscele elastomero-polistirolo Δ , e di miscele del prodotto A (vedi testo) e del polistirolo ∇ .
Curva tratteggiata: modulo secondo KERNER.

con fasi macroscopicamente distinte e i provini sono paragonabili a travi costituite da tratti rigidi (zone polistiroliche) alternate a zone elastiche elastomeriche capaci di assorbire molta energia di deformazione: non sono quindi applicabili le teorie precedenti che presuppongono l'esistenza di una fase omogeneamente e perfettamente dispersa nell'altra ed è prevedibile che le zone polistiroliche restino praticamente indeformate.

I migliori risultati e la mancanza di minimo che si ottengono usando il polimero innestato al posto del solo copolimero etilene-propilene sono bene in-

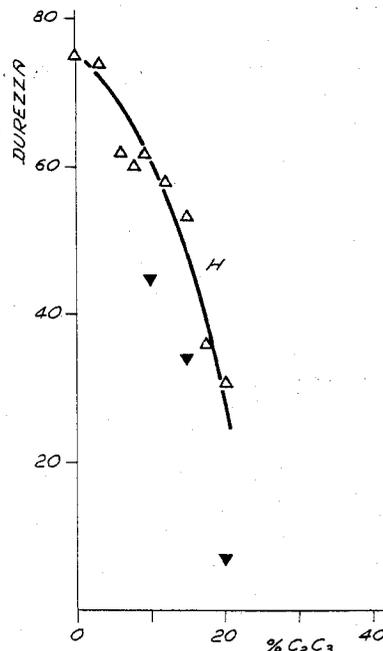


Fig. 6 - Durezza ROCKWELL, scala L di: Δ miscele elastomero-polistirolo; ∇ miscele del prodotto A (vedi testo) contenente il polimero innestato e del polistirolo.

terpretabili in accordo alla seconda teoria in base alla migliorata aderenza tra la matrice e l'elastomero, ed alla impossibilità di coalescenza di grandi quantità di nuclei elastomerici data la perfetta disperdibilità dei medesimi dovuta alla coesistenza nella molecola innestata di un tratto polistirolico affine alla matrice e di un tratto elastomerico affine alla fase gommosa.

Il modulo elastico a flessione delle miscele polistirolo-elastomero e polistirolo-elastomero innestato decresce in modo continuo (fig. 5) al crescere della percentuale di elastomero. Tra le teorie più importanti che permettono di calcolare i moduli elastici di miscele, noti i moduli delle sostanze costituenti la miscela stessa, citiamo quella di HASHIN, ⁽¹⁰⁾ e quella di KERNER ⁽¹¹⁾.

Abbiamo applicato le equazioni di KERNER nel caso semplificato di un elastomero avente modulo torsionale $G = 10,2 \text{ kg/cm}^2$, molto piccolo rispetto a quello della matrice polistirolica.

Per il polistirolo abbiamo assunto i dati sperimentali $E = 30500 \text{ kg/cm}^2$ e ν (coefficiente di Poisson) = 0,3.

La curva teorica dei moduli di Young tratteggiata nella fig. 5 è abbastanza ben confrontabile con quella dei moduli elastici flessionali sperimentali.

La durezza di ambedue i tipi di miscela va anche essa regolarmente decrescendo al crescere della percentuale di elastomero (fig. 6). Come è noto la durezza non è una proprietà fondamentale della sostanza esaminata ma è una combinazione di varie singole proprietà fisiche e dipende dal tipo di apparecchio usato per la sua determinazione. Usando una sfera come penetratore secondo le norme ASTM D 785-51 si misura una proprietà che è principalmente determinata dal modulo elastico del materiale ⁽¹²⁾. Si osserva nella fig. 6 che i valori della durezza diminuiscono al crescere della percentuale di elastomero, cioè l'andamento, come prevedibile, in base a quanto detto, è simile a quello del modulo elastico.

Conclusioni.

I copolimeri etilene-propilene aventi buone proprietà elastomeriche si prestano molto bene a migliorare la resistenza all'urto di materiali polimerici fragili come per es. il polistirolo.

Per ottenere buoni risultati la percentuale di copolimero da aggiungere deve essere scelta in modo che la resilienza della miscela risultante sia la più alta possibile compatibilmente però con i valori praticamente ammissibili della durezza e del modulo elastico, che decrescono regolarmente al crescere della percentuale di elastomero.

I migliori risultati a parità di percentuale di elastomero si ottengono quando si miscela il polistirolo con polistirolo innestato su copolimero etilene-propilene anziché con il solo copolimero etilene-propilene. Ciò è stato da noi attribuito alla migliore dispersione dell'elastomero nella matrice polistirolica che si verifica nel caso dell'uso del polimero innestato. Si ha così formazione di microfasi vetrose ed elastomeriche anziché di macrofasi e si ha una migliore adesione fra esse.

L'uso di un polimero innestato impedisce in pratica i fenomeni di migrazione e smistamento delle fasi e garantisce il mantenimento nel tempo di una struttura microfasica. L'uso di un elastomero saturo, come quello da noi usato, permette inoltre un miglioramento della resistenza all'invecchiamento rispetto ai materiali tradizionali costituiti da miscele di polistirolo ed elastomeri non saturi.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico,
Milano.

G. NATTA, M. PEGORARO,
F. SEVERINI, S. DABHADE

BIBLIOGRAFIA

- (1) E. G. BOBALEK, R. M. EVANS, *Trans. Soc. Plastics Eng.* 1, 93 (1961).
- (2) E. B. ATKINSON, R. F. EAGLING, Symposium on the Physical Properties of Polymers, Soc. of Chem. Industry, Londra, aprile 1958.
- (3) N. E. DAVENPORT, L. W. HUBBARD, M. R. PETTIT, *British Plastics* 549 (1959).
- (4) E. H. MERZ, G. C. CLAVER, M. BAER, *J. Polymer Sci.* 22, 325 (1956).
- (5) M. BACCAREDDA, E. BUTTA, comunicazione privata.
- (6) E. V. CONDON, *Am. J. Phys.* 22, 224 (1954).
- (7) P. GHERSA, *Modern Plastics* 135 (1958).
- (8) L. E. NIELSEN: « Mechanical Properties of Polymers ». Reinhold, New York 1962, p. 132.
- (9) A. A. GRIFFITH, *Philos. Trans. Roy. Soc. London* 22 1 A, 163 (1920).
- (10) Z. HASHIN, *J. Appl. Mechanics* 143, 29 (1962).
- (11) E. H. KERNER, *Proc. Phys. Soc. London* 69 B, 808 (1956).
- (12) L. E. NIELSEN, *loc. cit.*, p. 220.

Ricevuto il 26 febbraio 1965.

**Miglioramento della resistenza all'urto
del polistirolo per miscela con copolimeri
ad innesto di stirolo su copolimeri etilene-propilene**

Dopo aver esaminato da un punto di vista generale i metodi utilizzabili per migliorare la resilienza delle resine fragili, gli A.A. descrivono la preparazione e le proprietà di un materiale ottenuto polimerizzando ad innesto lo stirolo in presenza di un copolimero etilene-propilene avente proprietà elastomeriche e di un iniziatore reticolante.

Questo materiale, mescolato con polistirolo, fornisce prodotti caratterizzati da valori della resilienza molto più alti di quelli posseduti dalle corrispondenti miscele meccaniche; ciò viene giustificato in base a considerazioni morfologiche.

Sono state studiate le proprietà meccaniche di mescole contenenti quantità di elastomero comprese tra 0 e 50%.

G. Natta, M. Pegoraro, F. Severini, S. Dabhade

**Amélioration de la résistance au choc
du polystyrène pour les mélanges
avec les copolymères à greffage de styrolène
sur des copolymères éthylène-propylène
ayant des propriétés élastomériques**

Après avoir examiné en général les méthodes suivies pour améliorer la résistance au choc des résines fragiles, les auteurs décrivent la préparation et les propriétés d'un matériel obtenu en polymérisant par greffage le styrolène en présence d'un copolymère éthylène-propylène ayant des propriétés élastomériques et un initiateur capable de former des liaisons transversales. Ce matériel, mélangé au polystyrène, donne des produits caractérisés par des valeurs de résistance au choc plus élevées que celles rencontrées dans les correspondants mélanges mécaniques; cela est justifié sur la base de considérations morphologiques. On a étudié les propriétés mécaniques des mélanges contenant des quantités d'élastomères comprises entre le 0 et le 50%.

G. Natta, M. Pegoraro, F. Severini, S. Dabhade

**Improvement of the Impact Strength
of Polystyrene by Compounding
with Styrene-Grafted Ethylene-Propylene
Elastomeric Copolymers**

After a general examination of the methods used to improve the resilience of fragile resins, the Authors describe the preparation and properties of a material obtained by graft polymerization of styrene in the presence of an ethylene-propylene elastomeric copolymer and of a cross-linking initiator.

This material, mixed with polystyrene, yields products characterized by higher resilience values than those of the corresponding mechanical mixtures; this is justified on the basis of morphological considerations.

Mechanical properties have been determined on blends containing amounts of elastomer ranging from 0 to 50%.

G. Natta, M. Pegoraro, F. Severini, S. Dabhade

**Verbesserung der Schlagfestigkeit des Polystyrols
durch Vermischen mit Pfropf-Copolymeren
durch Aufpfropfen von Styrol
auf Äthylen-Propylen-Copolymere
mit elastomerischen Eigenschaften**

Nach einer allgemeinen Übersicht über die Methoden, die sich zur Verbesserung der Schlagfestigkeit von spröder Harzen eignen, beschreiben die Autoren die Herstellung und die Eigenschaften eines Materials, das durch Pfropf-Polymerisation des Styrols auf ein Äthylen-Propylen-Copolymer mit elastomerischen Eigenschaften in Gegenwart eines vernetzenden Initiators erhalten wurde. Dieses Material liefert, wenn es mit Polystyrol vermischt wird, Produkte mit Schlagfestigkeits-Eigenschaften, die höher sind als die der entsprechenden mechanischen Mischungen. Dies wird auf Grund von Morphologie-Betrachtungen erklärt. Die mechanischen Eigenschaften von Mischungen mit Elastomergehalten zwischen 0 und 50% werden untersucht.

G. Natta, M. Pegoraro, F. Severini, S. Dabhade