

Polimeri del cloruro di vinile innestati su elastomeri olefinici, dotati di elevata resistenza all'urto

Si descrive un metodo di preparazione di cloruro di polivinile innestato su un copolimero elastomerico etilene-propilene, mediante polimerizzazione in sospensione, ed il frazionamento delle miscele polimeriche ottenute.

Sono state studiate le proprietà meccaniche dei grezzi di polimerizzazione e delle loro miscele con CPV commerciale, confrontando i risultati con quelli ottenuti impiegando miscele meccaniche elastomero-CPV. Particolarmente elevata è la resilienza dei prodotti contenenti il polimero innestato, anche a temperature inferiori a quella ambiente.

Alcune resine termoplastiche di uso comune hanno delle limitazioni nelle loro applicazioni, a causa delle loro inadeguate proprietà meccaniche, in particolare della loro fragilità. Il cloruro di polivinile (CPV), che è una delle resine più usate in pratica, ha una temperatura di transizione vetrosa di circa 80°C e si trova perciò ordinariamente allo stato vetroso; presenta quindi, alla temperatura ambiente, l'inconveniente di essere caratterizzato da non troppo alti valori della resilienza e di perdere ogni capacità di resistenza all'urto, a temperature inferiori, come appare dalla letteratura sull'argomento (^{1,2}).

Ciò porta a gravi limitazioni nell'impiego del CPV rigido, specie sotto forma di tubi da impiegare nel campo dell'edilizia, dell'irrigazione, del trasporto di gas o di acqua, a temperature inferiori a 20-25°C.

Le tecniche impiegate per la preparazione di manufatti di CPV dotati di alta resistenza all'urto alla temperatura ambiente e alle basse temperature, si fondano sulla modificazione della temperatura di transizione vetrosa del polimero che viene convenientemente abbassata mediante plastificazione esterna o interna, oppure sulla addizione al CPV di elastomeri così da ottenere mescole bifasiche, caratterizzate dalle temperature di transizione vetrosa proprie dei due omopolimeri.

E' interessante osservare che tutti i polimeri lineari amorfi aventi una praticamente identica distribuzione dei pesi molecolari sono quasi equivalenti dal punto di vista delle proprietà meccaniche purchè esse siano confrontate a temperature corrispondenti (³), cioè con riferimento a una variabile ridotta, spesso assunta uguale al rapporto tra la temperatura considerata e quella di transizione vetrosa T_g del polimero.

In particolare si osserva che nella grande maggioranza dei casi il modulo elastico diminuisce nell'intervallo di una trentina di gradi centigradi sopra T_g da circa $10^{10.5}$ dine/cm² (stato vetroso) sino a $10^7 \div 10^{6.5}$ dine/cm² circa (stato gommoso elastico).

Per molti usi e in particolare per ottenere buoni materiali antiurto è desiderabile che i moduli elastici siano relativamente elevati e che il materiale sia abbastanza flessibile: in generale ciò si verifica per temperature comprese tra T_g e $T_g + 20^\circ\text{C}$; per temperature sopra $T_g + 20^\circ\text{C}$ il modulo è troppo basso; per temperature sotto T_g il polimero diventa fragile (⁴). La temperatura di transizione vetrosa

del CPV può essere convenientemente abbassata anche al di sotto della temperatura ambiente mediante l'impiego della plastificazione esterna, ma la relativa ristrettezza del campo di temperatura entro cui il polimero plastificato può mantenere buone caratteristiche antiurto (che peraltro non si mantiene così critica come nel caso di un omopolimero e di un copolimero) e numerosi altri inconvenienti, quali per es. la possibile migrazione per diffusione del plastificante, seguita dalla sua evaporazione, fanno sì che questa tecnica sia meno efficace di quella che impiega mescole di CPV e di elastomeri amorfi.

La plastificazione interna (copolimerizzazione) pur consentendo di abbassare T_g , non modifica in genere l'ampiezza dell'intervallo di temperatura entro cui il copolimero mantiene buone caratteristiche antiurto. Per es. è stata usata la copolimerizzazione del cloruro di vinile con esteri vinilici, esteri acrilici, esteri dell'acido maleico ecc.; essa permette di ottenere copolimeri plastificati internamente, dotati di buona resistenza all'urto, ma in genere caratterizzati da scarsa stabilità termica e da bassa resistenza rispetto ai solventi e ai reattivi chimici (⁵).

La tecnologia più recente prepara invece miscele del CPV con elastomeri; in tal caso si osservano elevati moduli elastici e buone flessibilità delle miscele; esse presentano due temperature di transizione vetrosa, purchè i due omopolimeri siano incompatibili. Una eccessiva incompatibilità non è però desiderabile poichè favorisce lo smistamento delle fasi costituite dai due omopolimeri che invece debbono essere intimamente disperse per formare sistemi pseudoomogenei aventi le stesse caratteristiche in ogni zona del materiale.

La scarsa compatibilità del CPV con sostanze apolari non consente l'impiego del caucciù o di altri elastomeri idrocarburi come sostanze utili per migliorare la resilienza del prodotto, qualora essi siano usati in miscela meccanica, mentre buoni risultati sono stati ottenuti mescolando al polimero convenzionale sostanze elastomeriche contenenti gruppi polari come ad esempio gomme butadiene-acrilonitrile (⁶), policloroprene, polietileni clorurati o solfoclorurati (⁷) o polimeri acrilici modificati (⁸).

Noi abbiamo pensato di utilizzare elastomeri idrocarburi come il copolimero etilene-propilene, nonostante la loro notevole incompatibilità con il CPV, ricorrendo però a reazioni di innesto. Tale sistema

consente di legare tra di loro per mezzo di legami covalenti macromolecole incompatibili, migliorandone la disperdibilità interfascia. Il polimero innestato risulta facilmente e omogeneamente disperdibile nel CPV omopolimero formatosi durante la medesima reazione di innesto o addizionato successivamente al grezzo di innesto. I sistemi così ottenuti presentano ottime caratteristiche meccaniche e notevole stabilità di struttura nel tempo.

In questo lavoro esponiamo i risultati ottenuti studiando miscele di reazione preparate polimerizzando il cloruro di vinile in presenza di piccole quantità (5-15% rispetto al monomero iniziale) di un copolimero etilene-propilene avente proprietà elastomeriche. I risultati ottenuti sono confrontati con quelli delle miscele meccaniche corrispondenti preparate per precipitazione di soluzioni contenenti il copolimero e il CPV.

PARTE SPERIMENTALE

Materiali.

Copolimero etilene-propilene, prodotto « Monteshell » avente viscosità intrinseca (toluene, 30°C) di $1,65 \times 100$ cm³/g e % C₃ 67,5 (molare).

CPV commerciale: *Vipla KHO*, prodotto « Montecatini », avente una viscosità intrinseca di $0,69 \times 10^2$ cm³/g (cicloesano, 30°C).

Cloruro di vinile « Montecatini ».

Alcool polivinilico *Ewanol 50-42* della « Du Pont ».

Acqua deionizzata e bollita.

n-Eptano « Phillips ».

Cicloesano *RP* « Carlo Erba ».

Tetraidrofurano « Du Pont ».

Perossido di benzoile purificato per cristallizzazione del prodotto commerciale « Carlo Erba » da una soluzione cloroformica.

Reazione di innesto.

La reazione è stata eseguita ponendo in un'autoclave di acciaio inossidabile munito di agitatore a palette i reagenti nelle quantità indicate nella tabella 1. Si è posto inizialmente nell'autoclave un terzo del volume totale di acqua impiegato contenente disciolto l'alcool polivinilico e quindi il copolimero ridotto in granuli di $15 \div 20$ mm³. Si è eliminata l'aria presente nell'autoclave lavando ripetutamente con azoto puro e quindi si è introdotta la quantità voluta di cloruro di vinile. Si è lasciata la massa a riposo per quattro ore a temperatura ambiente; quindi tenendo la massa in agitazione si è portata la temperatura a 70°C.

In questo trattamento preliminare l'elastomero viene rigonfiato e parzialmente disciolto dal cloruro di vinile. Dopo due ore si è introdotta con una pompa nell'autoclave una sospensione dell'iniziatore (perossido di benzoile) in un volume di acqua distillata e bollita rappresentante i restanti due terzi dell'acqua totale impiegata. Si è riportata la temperatura della massa a 70°C e sempre tenendo la massa in agitazione si è lasciata procedere la reazione di polimerizzazione.

Dopo 16 ore il riscaldamento è stato interrotto e quando la temperatura si è abbassata a 25-30°C l'autoclave è stata scaricata.

Il polimero sotto forma di perle (aventi dimensioni comprese tra 20 e 70 micron) è stato separato per centrifugazione dal liquido sospendente, lavato con acqua abbondante per eliminare le piccole quantità di alcoole polivinilico trattenute dalla massa e successivamente essiccato. Il prodotto ottenuto è costituito da una miscela di omopolimero del cloruro di vinile, da copolimero ad innesto elastomero CPV e da copolimero etilene-propilene che non ha partecipato alla reazione di innesto.

Frazionamento.

La parte del grezzo di reazione solubile in cicloesano è costituita da CPV quasi esente da elastomero, mentre il residuo insolubile in cicloesano è costituito dall'elastomero innestato e da quella parte di copolimero che non ha partecipato alla reazione di innesto.

Il contenuto in cloruro di vinile innestato presente nel residuo insolubile in cicloesano non supera il 20% ma è già sufficiente per garantire la dispersione della gomma nella matrice di CPV. Il materiale estraibile dal grezzo di polimerizzazione con n-eptano è costituito dal copolimero che non ha partecipato alla reazione di innesto; è praticamente esente da cloruro di vinile e rappresenta in genere solo il 10-40% del materiale inizialmente posto a reagire (tabella 1).

La separazione del copolimero C₂-C₃ non innestato dal grezzo di reazione è stata effettuata estraendo 1 g del grezzo di reazione accuratamente seccato, con 100 g di n-eptano a 30°C in fiale disposte su un tamburo rotante immerso in un bagno di olio di vasellina termostato. La differenza di peso fra il materiale impiegato inizialmente e quello residuo all'estrazione separato per filtrazione e lavaggio con n-eptano su crogiolo di Gooch dalla soluzione, serve per calcolare il copolimero che non ha partecipato alla reazione di innesto. La determinazione del cloro nell'estratto eptanico ha indicato che il materiale è praticamente esente da cloruro di vinile o ne contiene tenori trascurabili.

La separazione del CPV e di prodotti ad altissimo contenuto in cloruro di vinile dal grezzo di reazione viene effettuata secondo le modalità descritte per le estrazio-

TABELLA 1

Polimerizzazione a innesto del cloruro di vinile in sospensione acquosa a 70°C in presenza di perossido di benzoile come iniziatore.

Composizione miscela di reazione				Grezzo di polimerizzazione								
iniziatore g	copolimero C ₂ -C ₃ g	cloruro di vinile g	alcool polivinilico g	acqua g	polimero grezzo ottenuto g	% cloruro di vinile nel grezzo	% estratto eptanico	% cloruro di vinile nell'estr. eptanico	% estratto cicloesano	% cloruro di vinile nell'estr. cicloesano	% cloruro di vinile nel residuo cicloesano	[η] in cicloesano a 30°C dell'estratto cicloesano cm ³ g 10 ²
1,67	33	340	4,4	900	330	90	4	1,5	88,3	98,0	18,2	0,67
0,75	15	320	3,0	810	215	93	1	n.d.	93,0	100	20,4	0,64

TABELLA 2

Proprietà meccaniche di grezzi di innesto e di miscele del grezzo b con CPV.

Composizione % C_2-C_3	Carico di snervamento (^c) a trazione kg/cm ² ASTM D 638-61 T	Carico di rottura a trazione kg/cm ² ASTM D 638-61 T	Carico di rottura a flessione kg/cm ² ASTM D 790-63	Modulo elastico a flessione ASTM D 790-63 kg/cm ²	Resilienza Izod ASTM D 256-56 kg cm/cm intaglio	Durezza ASTM D 785-62 (^d)	Temp. di rammolimento Vicat (^e) ASTM D 1525-58 T °C
16 (^a)	225	225	375	15.000	35,7	45	70,5
10 (^b)	400	310	590	21.500	36	79	78,5
8	490	390	735	25.500	11	81	81,2
5	460	380	660	25.500	9	91	79,0
2,5	540	402	780	24.700	5,2	96	80,5
0	560	420	720	29.500	4,4	100	81

(^{a, b}) Grezzi di polimerizzazione. (^c) Velocità di prova 9 mm per minuto primo. (^d) Durezza ROCKWELL misurata in unità della scala (L). (^e) Eseguito con un carico di 5 kg in aria.

ni con *n*-eptano impiegando però come solvente selettivo il cicloesano. Il polimero disciolto nel cicloesano può essere recuperato per precipitazione della soluzione in metanolo freddo.

DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI UNITÀ MONOMERICHE DI CLORURO DI VINILE NEI PRODOTTI POLIMERICI OTTENUTI.

Viene effettuata riscaldando lentamente fino a 700 °C 0,1÷1 g della sostanza da analizzare mescolata con un forte eccesso di miscela di ESCHKA. Dopo raffreddamento la massa viene ripresa con acido nitrico 6 N e nella soluzione si determina il cloro presente per via volumetrica con nitrato di argento.

PROVE MECCANICHE.

Sono state eseguite secondo le norme ASTM indicate nelle tabelle 2, 3 e 4. Per la preparazione dei provini il materiale grezzo ottenuto in perle dalla reazione di innesto o la miscela preparata per aggiunta di polivinilcloruro commerciale (*Vipla*) al grezzo di innesto, è stata stabilizzata per aggiunta di 1% di stagno dibutillaurato e del 2% di stearato bibasico di piombo in un mescolatore meccanico operante a temperatura ambiente. Si è quindi omogeneizzato il materiale in un mescolatore a rulli alla temperatura di 170 °C. Il materiale ottenuto sotto forma di fogli è stato successivamente stampato in lastre con una pressa idraulica operante a 170÷180 °C e con una pressione di 50 kg/cm². Dopo raffreddamento le lastre sono state utilizzate per ricavarne i provini necessari per le prove meccaniche.

Le prove di confronto eseguite su miscele meccaniche di CPV e di C_2-C_3 sono state eseguite su materiali ottenuti sciogliendo separatamente i due polimeri in tetra-

drofurano, mescolando le due soluzioni e precipitando rapidamente la miscela in metanolo. Il materiale precipitato è stato seccato, stabilizzato, omogeneizzato e stampato operando secondo le modalità già sopra indicate.

Risultati sperimentali e discussione.

L'effettivo meccanismo della reazione di innesto non è stato da noi appositamente indagato. Si può però ritenere che esso sia connesso alla formazione di un radicale libero sulla catena dell'elastomero (verosimilmente per trasferimento di idrogeno legato all'atomo di carbonio terziario) e successiva reazione del radicale libero così formato, con il monomero o con una catena di accrescimento. E' possibile anche che abbia luogo un trasferimento di radicali tra le catene di CPV in accrescimento (formatesi per opera dell'iniziatore radicalico) e la catena polimerica dell'elastomero. In ogni caso si ha formazione di ramificazioni sulla catena dell'elastomero costituita da catene di CPV.

Dai dati sperimentali risulta che nelle condizioni da noi usate (vedi tabella 1) la quantità di elastomero che partecipa alla reazione di innesto rappresenta il 60-90% del peso di elastomero presente all'inizio della reazione; che il materiale innestato contiene una percentuale di cloruro di vinile non superiore al 21%. Risulta inoltre che l'efficienza di innesto definita come rapporto cloruro di vinile innestato/cloruro di vinile totale polimerizzato, è solo

TABELLA 3

Proprietà meccaniche di miscele meccaniche di CPV e di C_2-C_3 .

Composizione % C_2-C_3	Carico di snervamento (^a) a trazione kg/cm ² ASTM D 638-61 T	Carico di rottura a trazione kg/cm ² ASTM D 638-61 T (^a)	Carico di rottura a flessione kg/cm ² ASTM D 790-63	Modulo elastico a flessione ASTM D 790-63 kg/cm ²	Resilienza Izod ASTM D 256-56 kg cm/cm intaglio	Durezza ASTM D 785-62 (^b)	Temp. di rammolimento Vicat (^c) ASTM D 1525- 58 T °C
25	142	140	210	8.500	3,3	50 (R)	58,2
18	235	235	355	13.000	3,3	78 (R)	69,0
12	360	305	495	n.d.	7,2	74 (L)	76,5
5	465	390	600	23.500	5,7	86 (L)	81,6
0	560	420	720	29.500	4,4	100 (L)	81,0

(^a) Velocità di prova 9 mm per minuto primo. (^b) Durezza ROCKWELL misurata in unità (R) ed (L). (^c) Eseguito con carico di 5 kg in aria.

TABELLA 4

Resilienza Izod (ASTM D 256/56) kg cm/cm di intaglio di diverse composizioni polimeriche a base di CPV in funzione della temperatura.

Temp. °C	CPV	Grezzo di innesto 10% C ₂ -C ₃	Grezzo di innesto+CPV 5% C ₂ -C ₃
23	2,8	35,5	6
0	2,7	11	4,6
-40	2,4	6,4	3,5

di circa il 3%. Cionondimeno i prodotti ottenuti nelle prove riportate in questo lavoro, malgrado il basso tenore di monomero innestato possono essere sufficienti a produrre miglioramenti sostanziali delle proprietà antiurto del materiale grezzo risultante. Ciò non toglie che modificando le condizioni operative la resa di innesto possa migliorare.

La bassa resa di innesto può essere attribuita o alla bassa percentuale del perossido di benzoile presente o prevalentemente alle limitate reazioni di

trasferimento di catena del radicale —CH^* con il copolimero C₂-C₃, dato che è nota la relativamente elevata reattività del predetto radicale nelle reazioni di trasferimento con il monomero nel caso delle omopolimerizzazioni (8,9).

Nel presente lavoro si descrivono e discutono le caratteristiche meccaniche dei copolimeri grezzi innestati ottenuti come sopra tal quali o miscelati con CPV (Vipla) e quelle di miscele meccaniche di CPV (Vipla) e di copolimero C₂-C₃, eseguite a scopo di confronto.

I grafici da 1 a 7 e le tabelle 2, 3 e 4 illustrano i risultati da noi ottenuti.

Per tutte le miscele grezzo di innesto-polivinilcloruro da noi preparate si osserva che il carico di snervamento a trazione (yield point) σ_{max} , il ca-

rico di rottura a trazione σ_R e a flessione σ_{Rf} , la durezza H , la temperatura di rammollimento secondo VICAT ed il modulo elastico flessionale E , decrescono al crescere del contenuto di elastomero nella miscela. Simili andamenti si ritrovano nel caso delle semplici miscele meccaniche CPV-C₂C₃, e sono in accordo con i risultati ottenuti in analoghe ricerche eseguite da altri AA. (10) nel caso di prodotti antiurto ottenuti da altri elastomeri e CPV. Dal confronto si osserva l'analogia di comportamento dei due tipi di materiale; valori leggermente più elevati del modulo elastico, del carico di rottura a trazione e flessione caratterizzano le miscele contenenti il polimero innestato. Particolarmente interessante e differenziata è la variazione della resilienza R in funzione del contenuto di copolimero etilene-propilene nelle miscele studiate (fig. 7). In questo caso si osserva che impiegando miscele contenenti il copolimero innestato la resilienza cresce notevolmente al crescere del contenuto in elastomero. Miscele meccaniche del polimero convenzionale con elastomero non innestato forniscono invece valori della resilienza che aumentano fino a raggiungere il valore massimo di 8 kg cm/cm di intaglio per miscele contenenti il 12% di elastomero e quindi decrescono fino a raggiungere, per un contenuto di copolimero del 25%, un valore inferiore a quello proprio del CPV.

Miscele contenenti il copolimero innestato hanno buoni valori della resilienza anche al di sotto di 0°C (vedi tabella 4), e risultano quindi essere buoni materiali anche per impieghi alle basse temperature.

Le prove normalmente effettuate per caratterizzare le proprietà antiurto dei polimeri sono, come è noto, eseguite con martelli a pendolo standardizzati che colpiscono il provino (prove CHARPY e Izod). Nel caso del CPV gli AA. di solito usano provini con intaglio: esso consente di localizzare una concentrazione di sforzi tale da far partire la frattura da una stretta zona che è la stessa per tutti i provini: si è dimostrato inoltre (11) che i valori così

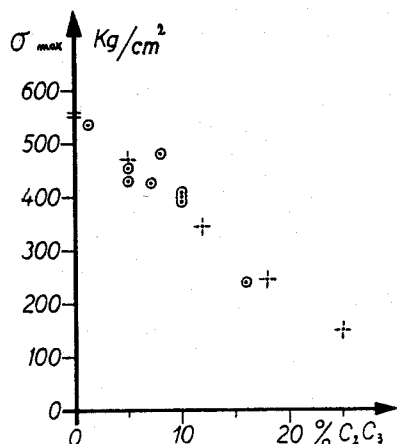


Fig. 1 - Carico di snervamento a trazione σ_{max} di miscele di CPV e di copolimero C₂-C₃ in funzione della percentuale di C₂-C₃. a) in presenza di polimero innestato ○ b) in assenza di polimero innestato +

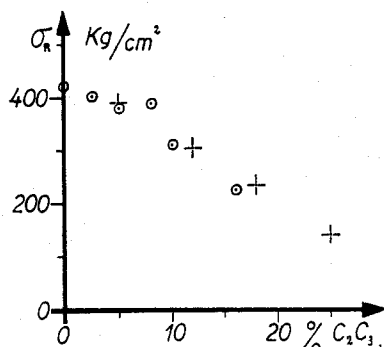


Fig. 2 - Carico di rottura a trazione σ_R di miscele CPV-C₂-C₃ in funzione della percentuale di C₂-C₃. a) in presenza di polimero innestato ○ b) in assenza di polimero innestato +

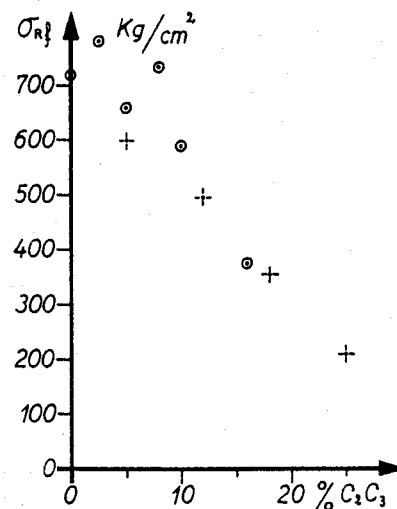


Fig. 3 - Carico di rottura a flessione σ_{Rf} di miscele CPV-C₂-C₃ in funzione della percentuale di C₂-C₃. a) in presenza di polimero innestato ○ b) in assenza di polimero innestato +

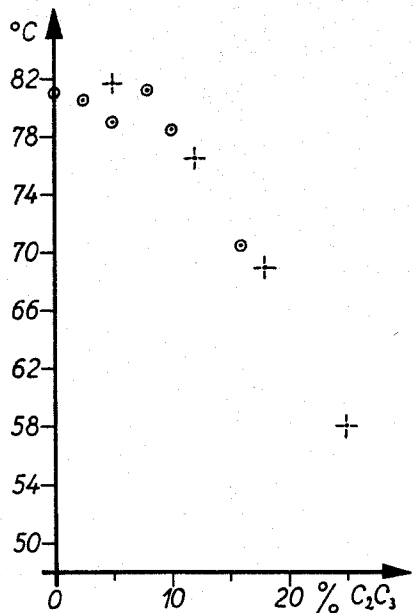


Fig. 4 - Temperatura di rammollimento secondo Vicat di miscele CPV-C₂-C₃ in funzione della percentuale di C₂-C₃.
a) in presenza di polimero innestato ○
b) in assenza di polimero innestato +

ottenuti danno indicazioni che sono in buon accordo con i risultati che si hanno nell'impiego pratico in strutture di forma anche complessa. Nelle nostre prove noi abbiamo usato il metodo Izod secondo le norme ASTM D 256-56.

L'interpretazione in base alla struttura molecolare, delle proprietà meccaniche dei composti e delle miscele da noi preparate, caratterizzate dalla presenza di due componenti polimerici aventi temperature di transizione vetrosa distinte e molto diverse, è oltremodo complesso. Secondo le moderne teorie⁽¹²⁾ le inclusioni di un materiale eterogeneo (nel nostro caso C₂-C₃) nel materiale considerato (CPV) provocano una concentrazione di sforzi; essi raggiungono quindi valori locali molto superiori al valor medio dello sforzo applicato e tali da provocare localmente

la rottura che si estende poi a tutto il campione. Ciò provoca una diminuzione del carico di rottura apparente del materiale che viene calcolato in base agli sforzi medi e non a quelli locali. Questa diminuzione appare tanto maggiore quanto maggiore è, a parità di altre condizioni, la percentuale del concentratore di sforzi (C₂-C₃). Ciò è in buon accordo con l'andamento sperimentale decrescente con il crescere della percentuale di C₂-C₃ del carico di rottura a trazione e a flessione e dell'allungamento a rottura, riscontrato sia nel caso delle miscele meccaniche che nel caso dei materiali contenenti il polimero innestato (fig. 2, 3). Anche la sensibile diminuzione del modulo elastico con la percentuale di elastomero (fig. 6) è prevedibile secondo la teoria di KERNER⁽¹³⁾ essendo il modulo elastico dell'elastomero molto inferiore a quello del CPV. L'andamento della durezza è simile a quello del modulo elastico in quanto con il metodo di prova dettato dalla norma ASTM D 785-62 si misura una proprietà che è principalmente determinata dal modulo elastico del materiale⁽¹⁴⁾. L'andamento del punto di rammollimento secondo Vicat anche se intuitivo è però difficilmente interpretabile in base alle teorie esistenti. Tutte le determinazioni da noi eseguite, devono essere considerate prove di lunga durata. Ricordiamo che nelle prove meccaniche eseguite su materiali viscoelastici, si deve confrontare il tempo *t* di applicazione del carico, con quello di rilassamento τ caratteristico della transizione vetrosa \rightarrow gommosa. Come è noto⁽¹⁵⁾ i materiali viscoelastici si comportano come materiali di Hooke (fragili) se *t* è inferiore di un certo limite a τ . Questo è il caso delle prove d'urto eseguite sul CPV omopolimero, che è caratterizzato da un tempo di rilassamento τ molto elevato [10⁶ sec a 60°C⁽¹⁶⁾]. Il tempo di rilassamento è funzione del tipo di moto molecolare considerato e della temperatura⁽¹⁷⁾; a basse temperature si osservano tempi di rilassamento più lunghi.

Il copolimero C₂-C₃ si comporta a temperatura ambiente da elastomero anche nel caso di sollecitazioni di brevissima durata: da ciò si deduce che per esso τ ha valori molto piccoli. I materiali misti co-

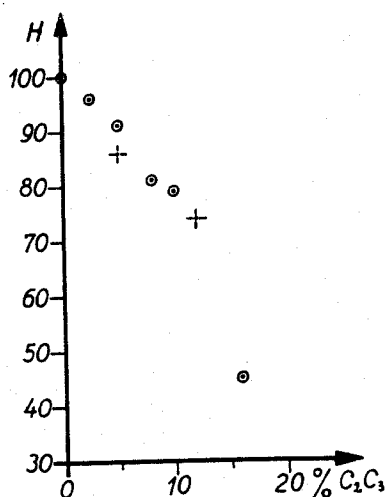


Fig. 5 - Durezza Rockwell scala L di miscele CPV-C₂-C₃ in funzione della percentuale di C₂-C₃.
a) in presenza di polimero innestato ○
b) in assenza di polimero innestato +

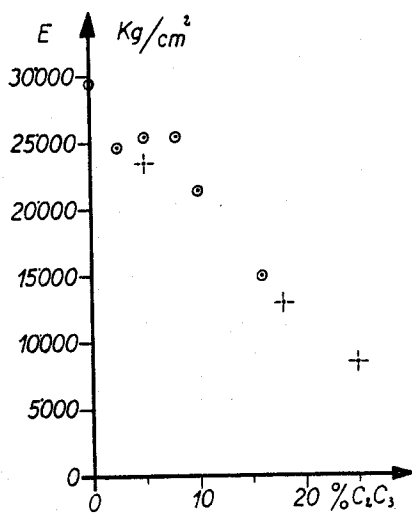


Fig. 6 - Modulo elastico a flessione di miscele CPV-C₂-C₃ in funzione della percentuale di C₂-C₃.
a) in presenza di polimero innestato ○
b) in assenza di polimero innestato +

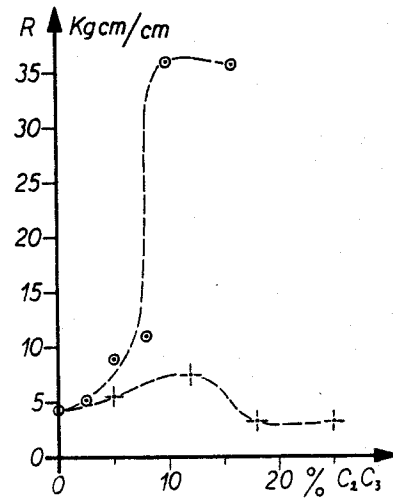


Fig. 7 - Resilienza Izod con intaglio di miscele CPV-C₂-C₃ in funzione della percentuale di C₂-C₃.
a) in presenza di polimero innestato ○
b) in assenza di polimero innestato +

stituiti da PVC e da C_2C_3 , sono caratterizzati dalla coesistenza dei due tempi medi di rilassamento caratteristici dei due polimeri, di cui uno brevissimo. Tutte le prove da noi eseguite su di essi hanno superato in durata il tempo τ caratteristico dall'elastomero e hanno trovato perciò il materiale in condizioni di viscoelasticità.

L'eterogeneità dei tempi di rilassamento in una miscela ha per conseguenza un aumento della sua resistenza all'urto in quanto rende possibile l'estensione del volume interessato dalla sollecitazione meccanica d'urto e quindi l'assorbimento di un maggiore lavoro di deformazione (17). Infatti quando in seguito all'urto si rompono i legami secondari intermolecolari (è improbabile una rottura dei legami covalenti) le zone caratterizzate da brevi tempi di rilassamento (C_2C_3) possono rapidamente riformare legami secondari efficienti con zone vicine, non ancora investite dalla rottura, mentre quelle che hanno lunghi tempi di rilassamento (CPV) non possono fare altrettanto, aprendo così una via preferenziale alla rottura stessa. Essendo statistica la distribuzione delle suddette zone, la rottura procede in direzioni casuali, interessando così un ampio volume. La concentrazione degli sforzi si mantiene in tal caso bassa. Se il materiale fosse caratterizzato invece da legami intermolecolari del tutto omogenei e quindi da un tempo di rilassamento identico in tutto il volume, i legami secondari o non avrebbero il tempo di riformarsi o lo farebbero in modo simmetrico, permettendo alla frattura di procedere su uno stretto fronte con alta concentrazione di sforzi.

L'interpretazione precedente è in accordo con la teoria di GRIFFITH (18) secondo cui l'energia elastica assorbita durante l'urto è proporzionale alla grandezza della superficie di rottura generatasi ed è quindi maggiore nel caso di sistemi eterofasici caratterizzati dall'esistenza di numerose microrotture in virtù della presenza di alte concentrazioni locali di sforzo. Altri AA. (19) hanno proposto un meccanismo di rottura che si fonda sull'assorbimento di lavoro di deformazione da parte dell'elastomero inglobato nel materiale rigido, una volta che questo abbia subito delle rotture locali (fessure); l'elastomero può assorbire energia, sino a che non interviene il suo distacco dalla matrice circostante.

Secondo queste due ultime teorie e in accordo coi risultati sperimentali è possibile elevare la resilienza di un materiale fragile incorporando in esso un materiale elastomerico a condizione che il materiale elastomerico si trovi uniformemente disperso nella matrice sotto forma di particelle discrete e quindi in modo da non formare un sistema omogeneo su scala molecolare (soluzione solida); tra i sistemi di questo tipo è stato particolarmente studiato il polistirolo antiurto. Composizioni polimere dello stirolo dotate di elevata resilienza sono costituite infatti da una dispersione microscopica nella matrice rigida, di geli insolubili costituiti verosimilmente da materiali elastomerici reticolati ed innestati con catene di polistirolo. In questo caso la disperdibilità dell'elastomero a livello molecolare è impedita dalla parziale reticolazione del materiale rinforzante, mentre l'adesione alla matrice resta garantita dalle catene di polistirolo presenti e legate chimicamente all'elastomero. I materiali grezzi ottenuti polimerizzando il cloruro di vinile in presenza del copolimero

etilene-propilene non sono praticamente reticolati e sono solubili ad esempio in tetraidrofurano. In questo caso l'azione di rinforzo esplicita dall'elastomero innestato aumentando la resistenza all'urto della matrice può essere spiegata ammettendo che data l'elevata incompatibilità del polivinilcloruro e dell'elastomero, quest'ultimo sebbene innestato e non reticolato, non si disperde nella matrice a livello molecolare ma sottoforma di minuscoli globuli che aderiscono tenacemente alla matrice per mezzo delle catene laterali innestate di CPV. Per le miscele meccaniche del copolimero non modificato con il CPV non si osservano miglioramenti sensibili della resistenza all'urto. Infatti essendo i due polimeri poco compatibili l'elastomero tende a separarsi dalla matrice rigida di CPV; quindi la superficie interfascica, da cui dipende il lavoro di deformazione assorbito nell'urto, risulta ridotta rispetto a quella ottenibile nel caso di miscele contenenti i prodotti innestati, ma risulta crescente col crescere della percentuale e quindi del numero delle particelle di elastomero, sino a che, per elevate percentuali di elastomero, la coalescenza delle particelle elastomeriche porta a una diminuzione del valore della superficie interfascica. Ciò spiega l'andamento a massimo della resilienza delle miscele meccaniche (fig. 7). Nel caso di miscele contenenti il polimero innestato esiste una ottima ed omogenea disperdibilità dei nuclei elastomerici nella matrice rigida, che ha il pregio di mantenersi col tempo a differenza delle miscele meccaniche, come conseguenza dell'esistenza di catene di CPV innestate sulle catene elastomeriche; inoltre le possibilità di coalescenza di tali nuclei sono molto ridotte. Ciò spiega i più alti valori della resilienza delle miscele contenenti il polimero innestato e la mancanza di un massimo apprezzabile, nei limiti delle concentrazioni di elastomero da noi sperimentate.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.

G. NATTA, F. SEVERINI, M. PEGORARO,
E. BEATI, G. AURELLO, S. TOFFANO

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. S. TOOLE, A. A. REVENTAS, T. R. VON TOERNE, *Modern Plastics*, mar. 1964, 149.
- (2) P. MUSSO, I. RONZONI, *Materie Plastiche ed Elastomeri*, 173 (1965).
- (3) A. B. TOBOLSKY, *Rubber Chem. Techn.* 30, 437 (1957).
- (4) A. B. TOBOLSKY: « Properties and Structure of Polymers ». J. Wiley, New York 1960, p. 81.
- (5) H. H. FREY, *Kunststoffe* 49, [2] 50 (1959).
- (6) J. J. SHARP, *British Plastics*, set. 1959, 431.
- (7) R. P. HOPKINS, *SPE Journal*, mar. 1960, 304.
- (8) F. DANUSSO, D. SIANESI, *Chimica e Industria* 37, 695 (1955).
- (9) NOZAKI, *Disc. Faraday Soc.* 2, 337 (1947).
- (10) G. WICH, H. KÖNIG, *Kunststoffe* 49, [10] 506 (1959).
- (11) D. R. REID, R. A. HORSLEY, *British Plastics*, apr. 1959, 156.
- (12) E. V. CONDON, *Am. J. Phys.* 22, 224 (1954).
- (13) E. H. KERNER, *Proc. Phys. Soc. London* 693, 808 (1956).
- (14) L. E. NIELSEN: « Mechanical properties of polymers ». Reinhold, New York 1962, p. 132.
- (15) H. A. STUART: « Die Physik der Hochpolymeren ». Springer Verlag, Heidelberg 1956, p. 34.
- (16) W. SOMMER, *Koll. Z.* 167, 97 (1959).
- (17) D. R. MOREY, *Ind. Eng. Chem.* 37, 255.
- (18) A. A. GRIFFITH, *Philos. Trans. Roy. Soc. London* 221 A, 163 (1920).
- (19) E. H. MERZ, G. C. CLAVER, M. BOER, *J. Polymer Sci.* 22, 325 (1956).

Ricevuto il 21 luglio 1965.

**Polimeri del cloruro di vinile
innestati su elastomeri olefinici,
dotati di elevata resistenza all'urto**

Si descrive un metodo di preparazione di cloruro di polivinile innestato su un copolimero elastomerico etilene-propilene, mediante polimerizzazione in sospensione, ed il frazionamento delle miscele polimeriche ottenute.

Sono state studiate le proprietà meccaniche dei grezzi di polimerizzazione e delle loro miscele con CPV commerciale, confrontando i risultati con quelli ottenuti impiegando miscele meccaniche elastomero-CPV. Particolarmente elevata è la resilienza dei prodotti contenenti il polimero innestato, anche a temperature inferiori a quella ambiente.

G. Natta, F. Severini, M. Pegoraro, E. Beati, G. Aurello, S. Toffano

**Les polymères du chlorure de vinyle greffés
sur des élastomères oléfiniques
ayant une résistance au choc élevée**

On décrit une méthode de préparation de polyvinylchlorure greffé sur un copolymère élastomérique éthylène-propylène, à partir de la polymérisation en suspension, et le fractionnement des mélanges polymériques obtenus.

On a étudié les propriétés mécaniques des produits de polymérisation bruts et leurs mélanges avec le polyvinylchlorure commercial, en comparant les résultats à ceux que l'on obtient en employant des mélanges mécaniques élastomère-polyvinylchlorure.

Particulièrement élevée paraît la résilience des produits contenant le polymère greffé, même à des températures inférieures à la température ambiante.

G. Natta, F. Severini, M. Pegoraro, E. Beati, G. Aurello, S. Toffano

**Vinyl Chloride Polymers Grafted
on Olefin Elastomers,
Having High Impact Strength**

A method is described for the preparation of polyvinyl chloride grafted on an ethylene-propylene elastomeric copolymer by suspension polymerization. The fractionation of the polymeric mixtures obtained is also reported.

The mechanical properties of the polymerization crude products and of their mixtures with commercial polyvinyl chloride have been studied and the results compared with those obtained by using elastomer-polyvinyl chloride mechanical mixtures. The resilience of the polymer containing the grafted polymer is particularly high, even below room temperature.

G. Natta, F. Severini, M. Pegoraro, E. Beati, G. Aurello, S. Toffano

**Vinylchloridpolymere,
eingefropft auf olefinische Elastomere
von erhöhter Schlagfestigkeit**

Es wird die Herstellungsmethode des Polyvinylchlorids beschrieben, das auf ein elastomerisches Äthylen-Propylen Mischpolymer eingefropft wird, und zwar durch Polymerisierung in Suspension; ferner wird die Fraktionierung der erhaltenen Polymermischungen beschrieben.

Es sind die mechanischen Eigenschaften der unverarbeiteten Polymerisierungsstoffe und ihrer Mischungen mit handelsüblichem CPV untersucht worden, wobei die erhaltenen Ergebnisse mit denen verglichen wurden, die aus der Verwendung mechanischer Elastomer-CPV-Mischungen stammen. Besonders hoch ist die Widerstandsfähigkeit der Produkte, die das eingefropfte Polymer enthalten, und zwar auch bei Temperaturen unter der Raumtemperatur.

G. Natta, F. Severini, M. Pegoraro, E. Beati, G. Aurello, S. Toffano