

G. NATTA, F. SEVERINI, M. PEGORARO, A. CRUGNOLA

Copolimeri ad innesto dell'acido poliacrilico su elastomeri etilene-propilene

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 47 - NOVEMBRE 1965 - pag. 1176

Copolimeri ad innesto dell'acido poliacrilico su elastomeri etilene-propilene

La polimerizzazione dell'acido acrilico sciolto in una emulsione acquosa di un copolimero etilene propilene (C₂-C₃) in presenza di benzoilperossido (Bz₂O₂) procede tra 70 e 90°C prevalentemente con formazione di copolimeri innestati. La quantità di acido acrilico innestata può raggiungere l'81% del monomero inizialmente presente. E' stata studiata l'influenza della temperatura, della quantità relativa rispetto al C₂-C₃ del monomero e del Bz₂O₂ iniziali sull'andamento della reazione. Viene descritto un metodo di frazionamento del grezzo di reazione.

Il copolimero innestato ottenuto dal frazionamento mostra il comportamento tipico di un elastomero vulcanizzato, come appare da misure della reazione elastica all'equilibrio, del coefficiente forza temperatura a lunghezza costante, e del grado di rigonfiamento.

La natura dei legami intercatena è di carattere labile (legami idrogeno) nel materiale non stampato ed anche di carattere chimico nel materiale stampato. Sono state studiate alcune delle reazioni che intervengono durante lo stampaggio.

Introduzione.

Lo studio dell'innesto dei polimeri C₂-C₃ con catene formate da monomeri idrofili presenta notevole interesse perchè tale innesto conferisce una adesività verso sostanze diverse (quali ad es. cellulosa, vetro, metalli, ecc.) che gli elastomeri idrocarburi saturi non posseggono.

Tra i metodi usati per innestare monomeri diversi sulle catene C₂-C₃ idrocarburi, uno dei più semplici ed efficaci è risultato quello fondato sulla polimerizzazione del monomero da innestare in emulsioni contenenti il copolimero C₂-C₃ emulsionato, insieme a certi iniziatori di polimerizzazione. In precedenti lavori (^{1,2}) è stato studiato l'innesto di monomeri ottenuto usando come iniziatore le stesse catene idrocarburi perossidate.

La preparazione di copolimeri ad innesto di monomeri vinilici per polimerizzazione di tali monomeri su polimeri idrocarburi in presenza di iniziatori perossidici a basso peso molecolare è stata largamente descritta ed esistono ampie rassegne sull'argomento (³).

La reazione di innesto può essere eseguita in blocco in soluzione o in emulsione. Impiegando i primi due sistemi si ottengono masse molto viscosi difficili da mantenere omogenee specie se si ha formazione di materiali insolubili nel solvente impiegato. Operando in emulsione alla fine della reazione si ottengono lattici che possono talvolta trovare direttamente un uso conveniente e dai quali è comunque facilmente separabile per coagulazione il grezzo di innesto. Impiegando lattici di gomma naturale (^{4,7}) o di gomme sintetiche (⁶) sono stati preparati copolimeri a innesto di acrilonitrile su gomma butadiene-stirololo, di metacrilato di metile, vinilpiridina, acrilammide, acetato di vinile su gomma naturale. Come iniziatori sono stati impiegati radiazioni ad alta energia ed iniziatori radicalici tra cui miscele redox. E' stato in certi casi riscontrato che la reazione di innesto in emulsione proce-

de con difficoltà se si impiegano monomeri solubili in acqua come per es. l'acido acrilico e se il polimero emulsionato è saturo. Per es. la reazione di innesto del metacrilato di metile attivata con raggi γ procede con alte rese di prodotto innestato in presenza di gomma naturale mentre fornisce scarsi risultati se eseguita in presenza di copolimero etilene-propilene (⁶).

Riassumiamo in questa nota i risultati da noi ottenuti studiando la reazione di innesto dell'acido acrilico sulla gomma satura, costituita da un copolimero amorfo etilene-propilene, e le proprietà dei prodotti di innesto preparati con impiego di iniziatori radicalici.

PARTE SPERIMENTALE

Prodotti impiegati.

Copolimeri amorfi etilene-propilene « Monteshell » privati delle impurezze per estrazione con acetone in Kumagawa per 172 ore ed aventi le caratteristiche riportate nella tabella 1.

Acido acrilico « Carlo Erba » R.P. distillato di fresco.

Benzoilperossido purificato per cristallizzazione del prodotto commerciale « Carlo Erba ».

Sodio esametafosfato « Kuhlmann ».

Fenopon Co 436, prodotto commerciale della « General Aniline & Film Corp. » (solfato di ammonio e di

TABELLA 1

	Copolimero 1	Copolimero 2
Viscosità intrinseca in toluene a 30°C cm ³ /g. 100	1,38	2
moli % propilene	45,5	66
ceneri %	1,7	1,3
acido stearico %	0,1	n.d.

alchilfenossipolietilenossietanolo in soluzione acquosa avente un titolo del 58%).

Azoto puro « SIO ».

Toluene « Carlo Erba » R.P. e acetone « Carlo Erba » R.P.

Preparazione dell'emulsione del copolimero idrocarburico.

E' stata eseguita disperdendo, in una soluzione acquosa del tensioattivo, con un emulsionatore meccanico, una pasta ottenuta ponendo il copolimero a contatto di un eccesso di toluene.

L'emulsione è stata privata del toluene per distillazione a pressione ridotta dell'azeotropo toluene-acqua ed è stata in qualche caso ulteriormente concentrata per distillazione di acqua.

In tutte le nostre esperienze per ogni 100 g di copolimero idrocarburico sono stati impiegati 12 g del tensioattivo al 58%.

Reazione di innesto.

In tutte le esperienze descritte le percentuali di acido acrilico e di perossido di benzoile sono espresse come g per 100 g di copolimero C_2-C_3 , mentre la percentuale di sodio esametrafosfato è stata mantenuta costante in tutte le prove con riferimento al monomero (5,5 g per

TABELLA 2

Contenuto di acido acrilico (A.A.) in prodotti innestati provenienti da diverse esperienze calcolato per titolazione e per analisi elementare.

% A.A. titolazione	% A.A. analisi elementare
15,9	17,2
12,6	15,6
22,0	22,7

100 g di monomero acido). Nel seguito del lavoro si indicherà con concentrazione la percentuale delle diverse sostanze espresse come sopra, rispetto al C_2-C_3 .

Al lattice tenuto in lenta agitazione si è aggiunta una soluzione di sodio esametrafosfato e successivamente l'iniziatore impiegato, miscelato con una parte che era circa metà del suo peso di tensioattivo e infine l'acido acrilico.

La reazione è stata eseguita ponendo il pallone contenente la miscela in un bagno termostatico e agitando a velocità costante la miscela reagente. Tutte le reazioni di innesto sono state eseguite in atmosfera di azoto praticamente puro.

L'andamento della reazione di innesto è stato seguito prelevando di tempo in tempo piccole aliquote della miscela reagente e determinando la quantità di acido acrilico e poli-acrilico presenti.

E' risultato che l'acido acrilico che si innesta non è più titolabile per via diretta nell'emulsione mentre sono titolabili per via diretta il monomero e l'omopolimero operando secondo STAUDINGER (8) la titolazione dell'acidità con $NaOH$ N/10 in presenza di cloruro sodico e impiegando la fenolftaleina come indicatore.

La quantità di acido acrilico innestato è calcolabile per differenza tra l'acidità iniziale e quella determinata dopo un certo tempo di reazione espressa come acido acrilico. I risultati ottenuti sono stati corretti per tener conto dell'acidità proveniente dalla decomposizione del perossido di benzoile determinata approssimativamente a parte in esperienze identiche a quelle di innesto, ma eseguite in assenza di monomero.

Le percentuali di acido acrilico innestato ottenute per titolazione diretta sono di poco inferiori ai valori otte-

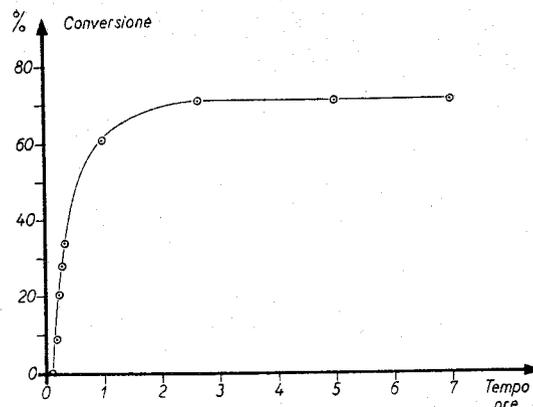


Fig. 1 - Andamento della conversione del monomero in polimero innestato rispetto al tempo. Temperatura 83,5 °C; acido acrilico 20%; Bz_2O_2 4%.

nuti esprimendo come acido acrilico il contenuto di ossigeno determinato per analisi elementare nei copolimeri a innesto studiati.

I risultati ottenuti con i due metodi sono confrontati nella tabella 2.

Separazione dei componenti la miscela di reazione.

Il copolimero C_2-C_3 innestato con acido acrilico ed il copolimero idrocarburico che non ha partecipato alla reazione di innesto vengono separati dal mezzo acquoso in cui sono dispersi precipitandoli per miscelazione con acetone. Il prodotto così ottenuto viene separato dalle impurezze solubili per ulteriore lavaggio all'ebollizione con acqua e con acetone e quindi seccato a pressione ridotta alla temperatura di 40-45 °C.

La separazione del copolimero innestato da quello idrocarburico non innestato è stata effettuata per estrazione con toluene bollente del residuo solido proveniente dal precedente trattamento. L'acido acrilico innestato si trova praticamente tutto nel materiale insolubile in toluene; infatti il materiale estratto con toluene risulta costituito praticamente da solo copolimero C_2-C_3 che non ha reagito; infatti esso contiene quantità legate di acido acrilico comprese tra 0,2 e 0,7%. La determinazione del contenuto in monomero innestato presente nella frazione solubile in toluene è stata eseguita per salificazione, con potassa alcolica in eccesso all'ebollizione, del materiale sciolto o rigonfiato in xilene e titolazione della potassa che non ha reagito con HCl N/10 usando come indicatore blu di timolo.

Risultati ottenuti.

La reazione di innesto eseguita nelle nostre condizioni operative a temperature scelte nell'intervallo fra 70 e 90 °C procede, dopo un periodo di induzione inferiore a 20', molto rapidamente nella prima ora e si completa in 6-7 ore. La reazione è esoter-

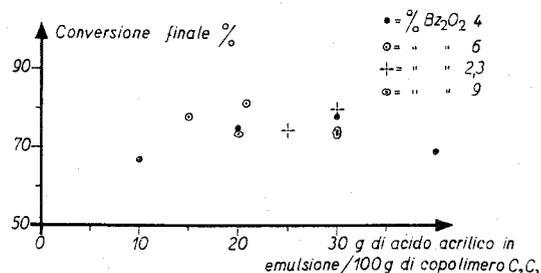


Fig. 2 - Conversione finale percentuale del monomero in polimero innestato in funzione della percentuale iniziale del monomero. Temperatura 82,5 °C.

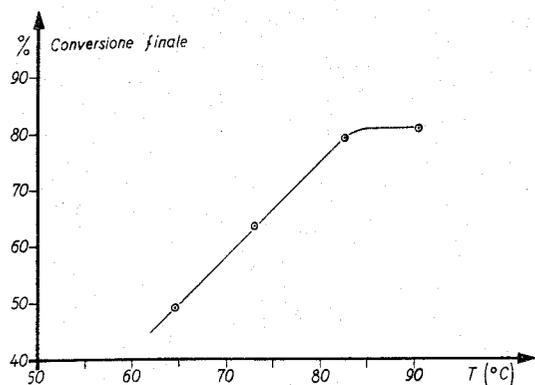


Fig. 3 - Conversione finale percentuale del monomero in polimero innestato in funzione della temperatura di reazione. Bz_2O_2 4%; acido acrilico 20%.

mica come è rilevabile dall'aumento della temperatura della massa reagente.

La reazione procede però a temperatura praticamente costante se viene eseguita impiegando emulsioni poco concentrate ad es. aventi un titolo in elastomero C_2-C_3 compreso tra il 10 ed il 18%. Per le successive considerazioni cinetiche ci siamo serviti di dati ottenuti operando in tali condizioni.

La fig. 1 rappresenta un esempio tipico di andamento, in funzione del tempo, della reazione di innesto a temperatura costante, per una data concentrazione di Bz_2O_2 e di monomero iniziale. Essa illustra la percentuale di monomero inizialmente presente convertita in polimero innestato. L'andamento della curva è caratterizzato da un primo tratto praticamente rettilineo ad alta pendenza. La tangente all'origine rappresenta la velocità iniziale di conversione. La curva mostra successivamente una curvatura verso l'asse delle ascisse che si raccorda con un asintoto praticamente orizzontale. Il valore asintotico rappresenta la quantità totale espressa come percentuale del monomero impiegato iniziale che si è legata chimicamente al copolimero idrocarburico a fine reazione.

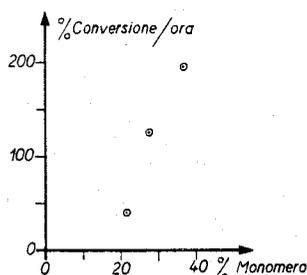


Fig. 4 - Velocità della conversione percentuale in funzione della percentuale iniziale del monomero. Temperatura $82,3^\circ C$; Bz_2O_2 4%.

Dalle esperienze risulta che i valori asintotici così espressi sono indipendenti dalla concentrazione iniziale del monomero e da quella del Bz_2O_2 , come risulta dalla fig. 2. La fig. 2 illustra a temperatura costante la relazione tra il rapporto asintotico suddetto e la concentrazione iniziale del monomero per reazioni eseguite in presenza di quantità di iniziatore diverse. Il rapporto asintotico suddetto è funzione della temperatura come risulta dalla fig. 3.

Facciamo osservare che la quantità di acido acri-

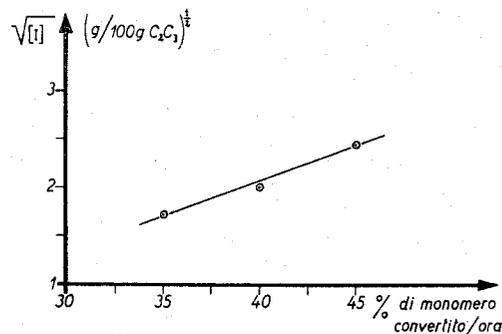


Fig. 5 - Andamento della velocità della conversione percentuale in funzione della percentuale di iniziatore. Temperatura $79,7^\circ C$; acido acrilico iniziale 20%.

lico che partecipa alla reazione di innesto è sempre molto elevata: essa raggiunge a $90^\circ C$ il valore dell'81% del monomero inizialmente posto a reagire. Tali risultati potrebbero essere spiegati ammettendo che l'innesto in parte avvenga anche per trasferimento di catena che porti l'attacco del macroradiale dell'omopolimero in accrescimento al supporto idrocarburico.

I dati rappresentati nella fig. 3 sono stati ottenuti polymerizzando miscele contenenti il 20% di acido acrilico ed il 4% di Bz_2O_2 rispetto al copolimero idrocarburico in una emulsione a titolo 27% di quest'ultimo.

La velocità iniziale di conversione misurata come tangente all'origine delle curve conversione tempo (vedi per es. fig. 1) varia al variare della concentrazione iniziale del monomero (fig. 4) ed al variare della concentrazione del Bz_2O_2 (fig. 5) a temperatura costante. Si osserva che la velocità iniziale di conversione è proporzionale alla radice quadrata della concentrazione dell'iniziatore.

I dati della fig. 4 sono stati ottenuti alla temperatura di $82,3^\circ C$ con miscele aventi titolo in C_2-C_3 inferiore al 14% e contenenti il 4% di Bz_2O_2 (riferito al C_2-C_3); i dati della fig. 5 sono stati ottenuti alla temperatura di $79,7^\circ C$ e con miscele aventi un contenuto iniziale di monomero del 20% riferito al C_2-C_3 ed un titolo di polimero idrocarburico del 13,6%.

L'influenza della temperatura sulla velocità iniziale di conversione è stata studiata con miscele aventi composizione eguale a quella riferita a proposito della fig. 5. Applicando la formula di ARRHENIUS si otterrebbe un valore di 46 kcal/mole dell'energia di attivazione. Evidentemente non si tratta del calore di attivazione della reazione di innesto che in quest'ultima reazione dipende da più stadi che non possono essere espressi con una unica costante.

La tabella 3 riporta i risultati di prove eseguite a $83,5^\circ C$ impiegando miscele contenenti il 4% di iniziatore ed il 20% di acido acrilico ma caratterizzate da valori crescenti della diluizione espressa come % di acqua nel lattice finale. Si osserva che la diluizione non influenza nè la velocità di conversione nè la quantità di monomero convertito in copolimero a innesto.

Misure della tensione superficiale eseguite alla

TABELLA 3

Influenza della diluizione sulla velocità di conversione e sulla resa in polimero innestato misurata a 83,5°C con miscele contenenti il 4% di iniziatore ed il 20% di monomero.

% acqua nel lattice finale	% conversione in innestato/h	% monomero iniziale trasf. in polimero innestato
61,8	175	72
74,8	171	75
81,9	167	75

TABELLA 4

Contenuto di acido acrilico in prodotti provenienti da polimerizzazioni del monomero disciolto nell'emulsione acquosa del copolimero C₂-C₃ eseguite a 82°C in presenza di diversi iniziatori.

Iniziatore	% iniziatore	% monomero	% A.A. nel copolimero innestato
Bz ₂ O ₂	4	20	12
AIBN (*)	1	20	tracce
assente	—	20	assente

(*) Azobisisobutirronitrile.

temperatura di 23°C con un tensiometro semiautomatico « Fisher » mod. 21, indicano che la tensione superficiale della massa reagente non varia in modo significativo nel corso della reazione di innesto dal valore iniziale di 37-38 dine/cm.

La tabella 4 illustra i risultati ottenuti polimerizzando l'acido acrilico in presenza di iniziatori diversi o in assenza di essi.

Proprietà meccaniche e struttura dei copolimeri innestati.

Indicheremo con A.R. il residuo all'estrazione acquosa e con T.R. il residuo all'estrazione toluenica. Ricordiamo che A.R. è costituito da una miscela di C₂-C₃ e di acido poliacrilico innestato su C₂-C₃, e che T.R. è costituito dal solo copolimero innestato.

Nella tabella 5 sono riportate le composizioni delle frazioni A.R. e T.R. da noi esaminate e le con-

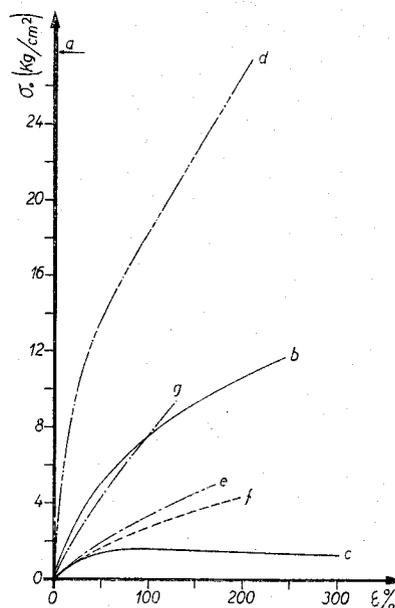


Fig. 6 - Curve sforzo deformazione di: a) acido poliacrilico; b) C₂-C₃ vulcanizzato; c) C₂-C₃ non vulcanizzato; d) lattice 213 evaporato; e) A.R. 186; f) grezzo 186; g) T.R. 186.

dizioni di polimerizzazione dei grezzi da cui sono state ottenute.

In generale le proprietà meccaniche sono state esaminate su provini ottenuti per stampaggio dei materiali a 165°C per 5 minuti ed alla pressione di 50 kg/cm².

Allo scopo di studiare le proprietà dei grezzi di polimerizzazione e delle frazioni A.R. e T.R. da essi ottenute, abbiamo anzitutto eseguito a temperatura ambiente (23°C e 50% di umidità) prove di trazione rappresentate in fig. 6, con una velocità di deformazione del 10% al minuto.

Per confronto nel detto grafico sono riportate anche le corrispondenti curve dell'acido poliacrilico e del copolimero C₂-C₃, sia non vulcanizzato (e quindi paragonabile al materiale impiegato come reagente nella reazione di innesto) che vulcanizzato con benzoilperossido (con densità di reticolazione $n = 1,65 \times 10^{-4}$ moli/cm³). La vulcanizzazione è stata ottenuta per riscaldamento in assenza di sostanze quali l'acido acrilico monomero, capaci di captare i radicali liberi.

L'andamento delle curve sforzo deformazione è

TABELLA 5

Prova	Acido acrilico, g/100 g di copolimero C ₂ -C ₃ (*)	Iniziatore, g/100 g C ₂ -C ₃ (*)	Acido poliacrilico nel residuo all'acqua, g/100 g di A.R.	Materiale insol. in toluene presente nel residuo all'acqua	Acido poliacrilico nel residuo al toluene, %	Stampabilità del residuo	
						A.R.	T.R.
129	20	4,5	10,5	86	12,2	con difficoltà	
130	20	2,3	6,0	57	10,5	si	si
145	15	2,3	8,4	50	16,8	si	si
186	15	2,3	8,4	59	14,2	si	si
187	20	2,3	8,0	78	10,2	si	si
183	20	0,5	7,1	30	23,7	si	si
207	20,3	2,3	9,4	50,6	18,6	si	si
178	20,3	4,5	9,5	62,2	15,3	con difficoltà	
179	20,3	6,0	9,0	55,6	16,2	con difficoltà	
182	20,3	10,0	9,6	76,5	12,6	con difficoltà	

(*) Condizioni all'inizio della reazione.

in accordo con quanto è noto sulle proprietà dei polimeri amorfi. L'acido poliacrilico (curva *a*) è caratterizzato da un elevato modulo elastico, dato che si trova molto al disotto della sua temperatura di transizione vetrosa (115-120°C), mentre il copolimero C_2-C_3 (curve *b* e *c* corrispondenti all'elastomero vulcanizzato e non vulcanizzato) è un tipico elastomero; gli altri prodotti studiati hanno proprietà meccaniche intermedie.

I provini ottenuti per evaporazione dell'acqua dal lattice e contenenti perciò acido poliacrilico, copolimero C_2-C_3 e il copolimero innestato, (curva *d*), sono più rigidi dei campioni ottenuti per stampaggio dopo precipitazione in acetone del lattice di polimerizzazione (curva *f*), in quanto contengono maggiori quantità di acido poliacrilico, che risulta infatti nel secondo caso solubilizzato dall'acetone. I campioni A.R. (curva *e*) non si distinguono molto dai grezzi precipitati in acetone (curva *f*), mentre i residui al toluene T.R. (curva *g*) sono più rigidi dei due tipi di materiale precedenti poichè l'estrazione col toluene ha per conseguenza l'allontanamento del C_2-C_3 chimicamente non legato avente un basso modulo elastico.

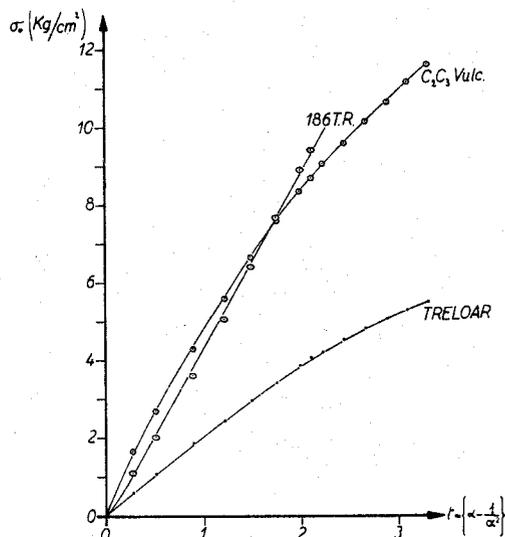


Fig. 7 - Corrispondenza delle curve sperimentali di trazione all'equazione [I] (vedi testo).

I campioni T.R. sono confrontabili con i C_2-C_3 vulcanizzati (curve *g* e *b*).

Abbiamo accertato che l'esistenza di legami idrogeno gioca un ruolo importante nel determinare le interazioni intermolecolari e quindi il comportamento meccanico macroscopico dei polimeri da noi esaminati eccezion fatta per il solo elastomero C_2-C_3 , per il quale non è possibile un simile tipo di legame. I legami idrogeno sono possibili tra i gruppi $-COOH$ del poliacido; essi sono, come è noto, influenzati dalla presenza di acqua, che ne riduce l'intensità. Anche le proprietà meccaniche dell'acido poliacrilico dipendono dalla quantità di acqua ad esso fisicamente associata. In condizioni ordinarie cioè quando è in equilibrio con la temperatura e l'umidità ambiente esso contiene l'8-10% di acqua ed è relativamente deformabile, ma diventa un vetro rigido, dopo essiccamento a 40°C e a pressione ridotta. Anche nel caso dei residui all'acqua e dei residui al toluene abbiamo osservato un aumento di rigidità come

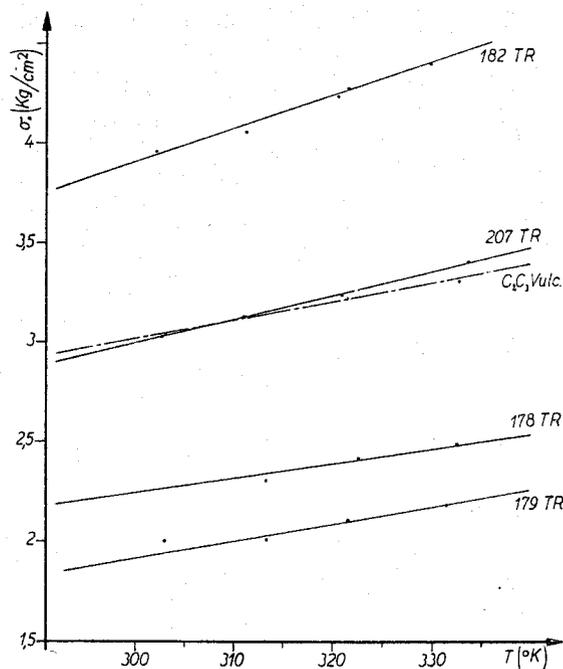


Fig. 8 - Curve sforzo temperatura a lunghezza costante, per diversi residui al toluene e per il C_2-C_3 vulcanizzato.

conseguenza dell'essiccamento; tale aumento deve essere attribuito al comportamento sopra descritto della frazione di acido poliacrilico in essi contenuta, poichè la disidratazione non ha alcun effetto pratico sull'elastomero.

Vista l'analogia del comportamento meccanico di C_2-C_3 reticolati per vulcanizzazione con benzoilperossido e dei copolimeri innestati (fig. 6) abbiamo tentato di determinare la lunghezza media dei tratti di catena di elastomero compresi tra due punti successivi di innesto utilizzando la teoria cinetica della gomma e prendendo in considerazione frazioni residue al toluene (T.R.) costituite dal solo polimero innestato.

I campioni costituiti da tali frazioni sono stati da noi considerati in tutto paragonabili a sistemi elastomerici reticolati. Ciò è giustificato in base alla completa corrispondenza (fig. 7 e 8) delle loro proprietà elastiche a quanto è prevedibile dalla teoria dell'elasticità degli elastomeri reticolati. Nei ragionamenti che seguono si suppone quindi di essere in presenza di un sistema costituito da catene

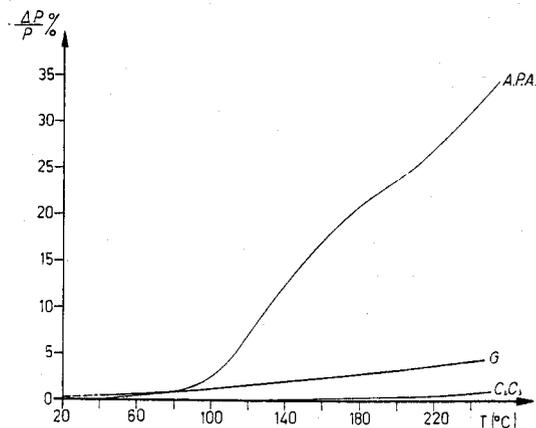


Fig. 9 - Perdita in peso % in funzione della temperatura. APA acido poliacrilico; G grezzo della reazione di innesto; C_2-C_3 copolimero etilene propilene.

elasticamente efficaci di C_2-C_3 , vincolate in corrispondenza delle zone rigide costituite dall'acido poliacrilico innestato. Vengono quindi considerati come tratti elasticamente efficaci quelli costituiti dal solo elastomero C_2-C_3 interposti tra due punti successivi di innesto. Secondo la teoria cinetica della gomma per determinare le moli di catene elasticamente efficaci per unità di volume di un elastomero, si può ricorrere alla nota (9) equazione

$$[I] \quad f = RTnA_0 (\alpha - \alpha^{-2})$$

ove f = forza agente sul campione; R = costante dei gas; T = temperatura assoluta, A_0 = sezione iniziale del campione; $\alpha = L/L_0$, rapporto tra la lunghezza del campione sotto la forza f e la lunghezza iniziale a $f = 0$, n = numero di moli di catene elasticamente efficaci per unità di volume dell'elastomero. Dalla fig. 7, ottenuta trasformando i dati della fig. 6, appare che sia il C_2-C_3 vulcanizzato che i campioni ottenuti per stampaggio da residui al toluene seguono con buona approssimazione la legge suddetta. Per confronto è stata riportata anche la curva di un campione di gomma naturale vulcanizzata, secondo TRELOAR (10).

Tuttavia il calcolo di n riportato nella tabella 6 è stato effettuato in base ai dati della fig. 8, non essendo le misure state effettuate in condizioni di vero equilibrio.

Abbiamo invece calcolato n misurando le reazioni elastiche a 23°C per $\alpha = 1,25$ (fig. 8) e inoltre misurando la variazione della forza con la temperatura di campioni tenuti a lunghezza costante operando in condizioni di quasi equilibrio e cioè dopo aver permesso i rilassamenti alla temperatura massima di prova (60°C) per 12 ore.

Dall'equazione precedente per derivazione di f rispetto a T ad $\alpha =$ costante si ottiene

$$[II] \quad \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_\alpha = RA_0 n (\alpha - \alpha^{-2}) = K n.$$

Ciò indica che la forza è funzione lineare della temperatura. Ciò appare confermato dai risultati sperimentali della fig. 8, ove sono rappresentati i comportamenti di diversi campioni residui al toluene provenienti da polimerizzazioni diverse (vedi tab. 5), mantenuti a lunghezza uguale a 1,25 volte la loro lunghezza a 23°C. La differenza tra i risultati di misure effettuate a L o ad α costante è trascurabile

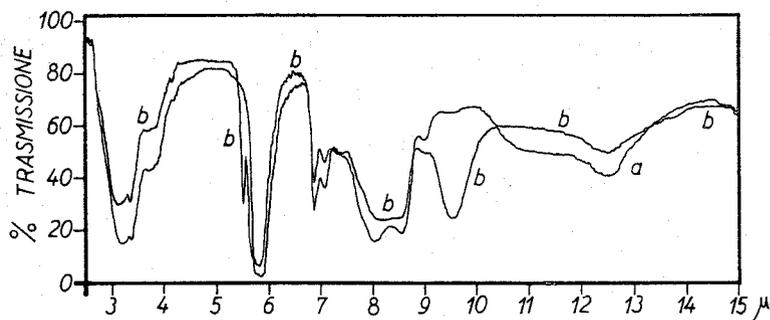


Fig. 10 - Spettro I.R. dell'acido poliacrilico; a) prima dello invecchiamento; b) dopo l'invecchiamento.

essendo il coefficiente di dilatazione lineare dei polimeri esaminati molto piccolo: ad es. per il C_2-C_3 vulcanizzato abbiamo trovato un valore di $8,4 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Infine abbiamo calcolato n (tabella 6), eseguendo misure del grado di rigonfiamento in benzene, utilizzando la nota equazione di FLORY-HUGGINS (11) modificata da FLORY (12)

$$\ln(1 - v_2) - v_2 - \mu v_2^2 = n V_2 \left(v_2^{-\frac{1}{3}} - \frac{v_2}{2} \right)$$

ove v_2 è il reciproco del grado di rigonfiamento e cioè la frazione in volume di elastomero nel sistema costituito dall'elastomero rigonfiato in un solvente prescelto, all'equilibrio, V_2 è il volume molare del solvente, μ il coefficiente di HUGGINS determinato per il C_2-C_3 da CRESPI e BRUZZONE (13) in benzene.

Nella tabella 6 sono anche riportati i pesi molecolari medi numerali M dei tratti di catena elasticamente efficaci compresi tra due legami trasversali successivi, calcolati con la relazione $M = d/n$ ove d è la densità dell'elastomero ($0,867 \text{ g/cm}^3$), utilizzando i valori di n calcolati con i tre metodi precedenti. Da un esame comparativo risulta che i tre metodi forniscono ordini di grandezza della densità di reticolazione n tra loro paragonabili e all'incirca uguali a quelli che si ottengono vulcanizzando il copolimero C_2-C_3 con alte percentuali (5-10%) di benzoilperossido (13). I più bassi valori di n si ottengono con il metodo del rigonfiamento: ciò può essere attribuito alla sparizione di quella parte dei legami intermolecolari dovuta all'intreccio delle macromolecole elastomeriche che viene tagliata, durante lo stampaggio, dalla reazione di demolizione del C_2-C_3 , e che diventa del tutto elasticamente inefficace nel solo caso del rigonfiamento, in quanto i tratti di catena non più legati alla struttura prin-

TABELLA 6

Campione stampato	n moli/cm ³			M , peso molecolare numerico medio		
	metodo a) forze	metodo b) della pendenza	metodo c) rigonfiamento	metodo a)	metodo b)	metodo c)
179 T.R.	$1,26 \times 10^{-4}$	$1,67 \times 10^{-4}$	$1,17 \times 10^{-4}$	6090	5190	6560
178 T.R.	$1,45 \times 10^{-4}$	$1,41 \times 10^{-4}$	$1,40 \times 10^{-4}$	5980	6150	5480
207 T.R.	$1,97 \times 10^{-4}$	$2,30 \times 10^{-4}$	$0,62 \times 10^{-4}$	4400	3770	13980
182 T.R.	$2,56 \times 10^{-4}$	$3,23 \times 10^{-4}$	$0,95 \times 10^{-4}$	3390	2680	9130
C_2-C_3 vulcanizz.	$1,98 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^{-4}$	$1,65 \times 10^{-4}$	4380	4790	5250

cipale vengono solubilizzati dal benzolo. Infatti il materiale estratto durante le prove di rigonfiamento è caratterizzato da un peso molecolare molto basso che diminuisce col tempo di prova fino a diventare corrispondente a quello di polimeri liquidi e viscosi.

Dato che 37 è il peso molecolare medio di un copolimero C_2-C_3 , contenente il 75% in peso di C_3 , noto dalla tabella 6, il peso molecolare medio numerale dei tratti di catena elasticamente efficaci, è possibile apprezzare il numero di unità monomeriche di elastomero comprese tra successivi punti di innesto. Esso è risultato variabile a seconda dei casi tra 90 e 380. Nota dalla tabella 5 la percentuale di acido poliacrilico innestato e il peso molecolare della sua unità monomerica (72) è possibile calcolare il grado medio di polimerizzazione dei tratti di poliacido innestati, che risulta mediamente attorno alle 15 unità. La lunghezza dei rami innestati risulta quindi molto minore di quella dei tratti di catena di C_2-C_3 , elasticamente efficaci, e ciò spiega l'analogia di proprietà dei polimeri innestati col C_2-C_3 , vulcanizzato.

Le teorie dell'elasticità e quelle del rigonfiamento pur consentendo di determinare quale sia la lunghezza media dei tratti di catena elasticamente efficaci, non possono però dare indicazioni sulla natura (fisica o chimica) dei legami intermolecolari. Sono già note vulcanizzazioni dovute ad interazioni fisiche e nel nostro caso la presenza di legami idrogeno potrebbe far supporre l'esistenza di una reticolazione soltanto apparente.

Un ulteriore approfondimento dello studio della struttura del polimero è stato possibile con la scoperta di un solvente ternario (90% in volume di tetraidrofuran, 5% di tetracloruro di carbonio, 5% di alcool etilico) capace di solubilizzare le miscele costituite da C_2-C_3 e da acido poliacrilico nei rapporti ponderali che di solito sono presenti nei residui al toluene (tabella 5).

E' stato così possibile stabilire che i materiali residui all'estrazione toluenica (prodotti innestati) sono in generale solubili, fatta eccezione per quelli provenienti da polimerizzazioni effettuate in presenza di forti quantità di iniziatore; ciò è in accordo con la difficile stampabilità di questi ultimi materiali (vedi tabella 5); infatti la loro insolubilità è indice di reticolazione, già intervenuta durante la polimerizzazione ad innesto. Abbiamo inoltre accertato che campioni residui al toluene solubili nel solvente ternario predetto, diventano insolubili dopo lo stampaggio: ciò significa che reazioni di reticolazione vere e proprie avvengono durante lo stampaggio. Un'ulteriore evidenza dell'intervento di reazioni chimiche di reticolazione durante lo stampaggio ci è fornita dalle curve di trazione di provini di uno stesso materiale grezzo di polimerizzazione ottenuti rispettivamente per filtratura (conseguente a filtrazione) da una emulsione dopo suo smiscelamento oppure ottenuti per stampaggio; gli ultimi sono nettamente più rigidi. Ciò dimostra che la densità apparente di reticolazione n è più elevata nel secondo caso: vedi equazione [I].

Per concludere da quanto detto sopra risulta che nelle condizioni di polimerizzazione ad innesto da noi di solito seguite, si formano molecole innestate di acido poliacrilico relativamente corte rispetto ai

tratti di catena di elastomero compresi tra due successivi punti di innesto; che i tratti di catena di poliacido appartenenti a diverse catene elastomeriche sono inizialmente distinti e i legami intercatena sono quindi di carattere labile; che lo stampaggio a temperature elevate provoca complesse reazioni di demolizione ma anche prevalentemente di reticolazione, che hanno per conseguenza un irrigidimento della struttura e la formazione di legami covalenti di natura chimica più stabili.

Reazioni che intervengono durante lo stampaggio.

Il copolimero C_2-C_3 subisce per riscaldamento specialmente in presenza di ossigeno, reazioni di demolizione che sostanzialmente portano a una diminuzione del suo peso molecolare: abbiamo trovato ad es. che il peso molecolare di un campione di C_2-C_3 , avente valore iniziale di 269.000, dopo trattamento a 175°C per 30 minuti a pressione ridotta era sceso a 227.000.

Per un campione di acido poliacrilico avente peso molecolare 515.000 trattato in simili condizioni abbiamo constatato invece che si verifica un aumento del peso molecolare per reticolazione che ha per conseguenza l'insolubilità del campione.

Lo sviluppo di sostanze volatili (fig. 9) è ben maggiore nel caso del poliacido che nel caso del C_2-C_3 . Un comportamento intermedio hanno i polimeri provenienti dalle reazioni di innesto. Le esperienze della fig. 9 sono state eseguite alla pressione di 0,1 mm Hg circa, con una termobilancia « Adamel » tipo 2 n. 59 caratterizzata da una velocità di riscaldamento di 7°C/minuto. Esperienze isoterme eseguite sempre con la termobilancia sull'acido poliacrilico a 100, 120, 140, 160 e 180°C, hanno indicato che sino a 120°C non interviene praticamente altro che l'essiccamento del polimero e che le reazioni che ne modificano la struttura hanno luogo a temperature più elevate. Si è constatato inoltre che le reazioni occorrono per il 70-80% entro i primi 5 minuti.

Abbiamo analizzato i prodotti gassosi e quelli condensabili provenienti dalla decomposizione eseguita tenendo a 175°C per 30' vari campioni polimerici. I risultati raggiunti sono i seguenti: nel caso di campioni residui all'acqua (contenenti il polimero innestato) si è trovato nei gas con l'analisi I.R. presenza di CO; con l'apparecchio di ORSAT è stata constatata l'assenza di CO₂, di olefine e di acetilene; la frazione condensabile analizzata per cromatografia in fase gassosa era costituita da acqua contenente tracce di 5 sostanze non individuate tra cui probabilmente acido formico. Non è stata trovata traccia di acido acrilico.

Procedendo in simile modo all'analisi dei prodotti volatili provenienti dalla decomposizione termica dell'acido poliacrilico omopolimero, non abbiamo trovato CO nei gas; il condensato era costituito essenzialmente da acqua. Abbiamo poi esaminato all'I.R. i residui solidi delle reazioni di decomposizione termica. La fig. 10 mostra lo spettro I.R. di un campione di acido poliacrilico prima (curva a) e dopo (curva b) il riscaldamento a 165°C in aria per 20 minuti. Si nota a 5,5 e 9,6 μ l'apparizione di bande caratteristiche dell'anidride, poichè il cam-

pione diventa insolubile bisogna dedurre che almeno una parte dei legami anidride sono intermolecolari. Anche nel caso di residui al toluolo costituiti dal copolimero innestato abbiamo osservato la formazione di legami anidride rilevata dall'apparizione di bande di assorbimento a 5,5 e 9,6 μ .

Concludendo si può affermare che tra tutte le possibili reazioni che possono portare a una reticolazione dei polimeri innestati durante lo stampaggio si trova con certezza quella di formazione dei legami anidride a partire da gruppi carbossilici che appartengono a macromolecole vicine e distinte. E' invece altamente improbabile qualsiasi reazione di reticolazione che interessi le molecole del copolimero etilene propilene costituente la catena principale del polimero innestato, in quanto non si ottiene reticolazione da un semplice riscaldamento o stampaggio del solo copolimero C_2-C_3 . La reticolazione occorrerebbe quindi nelle zone delle macromolecole costituite da acido poliacrilico. Data l'incompatibilità del C_2-C_3 e dell'acido poliacrilico, essi tendono a smistarsi in fasi separate persino quando sono presenti allo stato di molecole innestate: infatti usando un calorimetro differenziale « Perkin Elmer » *mod. I*, abbiamo trovato nel caso di un residuo al toluene le due distinte temperature di transizione vetrosa (-55 e $+117^\circ\text{C}$) caratteristiche dei due omopolimeri. Ciò è una dimostrazione che il materiale è eterofasico (¹⁴). Si deve quindi concludere

che topologicamente le reazioni di reticolazione si verificano nelle zone contenenti tratti di catena dell'acido poliacrilico.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.

G. NATTA, F. SEVERINI, M. PEGORARO,
A. CRUGNOLA

BIBLIOGRAFIA

- (1) E. BEATI, F. SEVERINI, *Chimica e Industria* 45, 10 (1963).
- (2) E. BEATI, S. TOFFANO, F. SEVERINI, *Chimica e Industria* 45, 690 (1963).
- (3) R. J. CERESA: « Block and Graft Copolymers ». Butterworths, Londra 1962.
- (4) W. COOPER, G. VAUGHAN, S. MILLER, M. FIELDEN, *J. Polymer Sci.* 34, 651 (1959).
- (5) W. COOPER, G. VAUGHAN, *J. Polymer Sci.* 37, 241 (1959).
- (6) W. COOPER, P. R. SEWELL, G. VAUGHAN, *J. Polymer Sci.* 41, 167 (1959).
- (7) G. F. BLOOMFIELD, P. McSWIFT, *J. Appl. Chem.* 5, 609 (1955).
- (8) H. STAUDINGER: « Die Hochmolekularen organischen Verbindungen ». Springer, Berlino 1932, p. 371-2.
- (9) A. V. TOBOLSKY: « Properties and Structure of Polymers ». Wiley, New York 1960, p. 95.
- (10) L. R. G. TRELOAR: « The Physics of Rubber Elasticity ». Oxford Clarendon Press, Londra 1958.
- (11) P. J. FLORY, J. REHNER, *J. Chem. Phys.* 11, 512 (1943).
- (12) P. J. FLORY, *J. Chem. Phys.* 18, 108 (1950).
- (13) G. CRESPI, G. BRUZZONE, *Chimica e Industria* 41, 741 (1959).
- (14) E. B. ATKINSON, R. F. EAGLING, Symposium on the Physical Properties of Polymers, Soc. Chem. Ind., Londra 1958.

Ricevuto il 15 ottobre 1965.

Copolimeri ad innesto dell'acido poliacrilico su elastomeri etilene-propilene

La polimerizzazione dell'acido acrilico sciolto in una emulsione acquosa di un copolimero etilene propilene (C_2-C_3) in presenza di benzoilperossido (Bz_2O_2) procede tra 70 e 90°C prevalentemente con formazione di copolimeri innestati. La quantità di acido acrilico innestata può raggiungere l'81% del monomero inizialmente presente. È stata studiata l'influenza della temperatura, della quantità relativa rispetto al C_2-C_3 del monomero e del Bz_2O_2 iniziali sull'andamento della reazione. Viene descritto un metodo di frazionamento del grezzo di reazione.

Il copolimero innestato ottenuto dal frazionamento mostra il comportamento tipico di un elastomero vulcanizzato, come appare da misure della reazione elastica all'equilibrio, del coefficiente forza temperatura a lunghezza costante, e del grado di rigonfiamento.

La natura dei legami intercatena è di carattere labile (legami idrogeno) nel materiale non stampato ed anche di carattere chimico nel materiale stampato. Sono state studiate alcune reazioni che intervengono durante lo stampaggio.

G. Natta, F. Severini, M. Pegoraro, A. Crugnola

Copolymères greffés de l'acide polyacrylique sur des élastomères éthylène-propylène

La polymérisation de l'acide acrylique, dissous dans une émulsion aqueuse d'un copolymère éthylène-propylène (C_2-C_3) à la présence du benzoil-péroxyde (Bz_2O_2) a lieu entre 70 et 90°C prévalamment avec la formation de copolymères greffés.

La quantité greffée de l'acide acrylique peut atteindre 81% du monomère présent au commencement de l'opération.

On a étudié l'influence de la température, de la quantité relative, par rapport à C_2-C_3 , du monomère et du Bz_2O_2 initiaux sur le comportement de la réaction.

On a décrit aussi une méthode de fractionnement du brut de réaction. Le copolymère greffé, obtenu par fractionnement, se comporte comme un élastomère vulcanisé, comme il résulte de quelques mesures sur la réaction élastique à l'équilibre, sur le coefficient force-température à longueur constante, et sur le degré de gonflement.

Les liaisons interchaîne ont une nature labile (liaisons de hydrogène) dans le matériel qui n'est pas moulé et aussi une nature chimique dans le matériel moulé. On a étudié, enfin, des réactions qui ont lieu pendant l'opération de moulage.

G. Natta, F. Severini, M. Pegoraro, A. Crugnola

Graft Copolymers of Polyacrylic Acid on Ethylene-Propylene Elastomers

The polymerization of acrylic acid dissolved in aqueous emulsion of an ethylene-propylene copolymer (C_2-C_3) in the presence of benzoyl peroxide (Bz_2O_2) occurs between 70 and 90°C, predominantly with formation of grafted copolymers. The amount of grafted acrylic acid can reach 81% of the initially present monomer. The influence of temperature and of the relative amount of initial monomer and of Bz_2O_2 with respect to C_2-C_3 on the behavior of the reaction was studied. A method for the fractionation of the crude reaction product is described.

The grafted copolymer obtained from the fractionation has the typical behavior of a cured elastomer, as it appears from measurements of the elastic reaction at equilibrium, of the stress temperature coefficient at constant length and of the degree of swelling.

The interchain bonds are of a labile nature (hydrogen bonds) in the non-moulded material and also of the chemical nature in the moulded material. Some of the reactions occurring on moulding were also studied.

G. Natta, F. Severini, M. Pegoraro, A. Crugnola

Mischpolymere durch Einpfropfen von Polyacrylsäure auf Äthylen-Propylen-Elastomere

Die Polymerisierung der Acrylsäure, in einer wässrigen Emulsion eines Äthylen-Propylen-Mischpolymers (C_2-C_3) gelöst und in Gegenwart von Benzoylperoxyd (Bz_2O_2) geht zwischen 70 und 90°C vor sich, überwiegend mit Bildung von eingepfropften Mischpolymeren. Die Menge der eingeführten Acrylsäure kann 81% des anfangs vorhandenen Monomers erreichen. Der Einfluss der Temperatur, der entsprechenden Monomermenge und des Bz_2O_2 auf den Verlauf der Reaktion sind untersucht worden. Es wird eine Fraktionierungsmethode für das Reaktionsrohprodukt beschrieben.

Das eingepfropfte Mischpolymer aus der Fraktionierung zeigt das typische Verhalten eines vulkanisierten Elastomers, wie es aus Messungen der am Gleichgewicht elastischen Reaktion, des Koeffizienten Kraft Temperatur bei konstanter Länge und dem Aufblähungsgrad erscheint. Die Art der Zwischenkettenbindungen ist labil (Wasserstoffbindungen) im nicht gedruckten Material und auch chemisch im gedruckten Material. Es sind einige der Reaktionen untersucht worden, die während des Druckens stattfinden.

G. Natta, F. Severini, M. Pegoraro, A. Crugnola