546 552

546

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

SERIE NOUĂ

Tomul XIII (XVII) Fasc. 1—2

EXTRAS

POLIMERI DEL CLORURO DI VINILE INNESTATI SU ELASTOMERI OLEFINICI DOTATI DI ELEVATA RESISTENZA ALL'URTO. I. PARTE SPERIMENTALE

DI

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

1967

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
SERIE NOUĂ
Tomul XIII (XVII), Fasc. 1—2, 1967

C. D. 678.76

POLIMERI DEL CLORURO DI VINILE INNESTATI SU ELASTOMERI OLEFINICI, DOTATI DI ELEVATA RESISTENZA ALL'URTO

Nota I

PARTE SPERIMENTALE

DI

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

I. Introduzione

1. In una serie dei nostri lavori del tutto recenti consacrati al meccanismo di polimerizzazione stereospecifica delle α-olefine a polimeri isostatici in presenza di sistemi catalitici bimetallici, alla sintesi di alcune poliacrilammidi *N, N*-disostituite di natura basica e di diversa struttura steria, all'esame termodinamico della transizione polimorfa del polibutadiene 1,4 *trans*, si è studiata la cinetica di propagazione di catena nella polimerizzazione del butene-1 a polimero isostatico, si è effettuato uno studio comparativo della stereospecificità di alcuni sistemi catalitici eterogenei Ziegler-Natta nella polimerizzazione del propilene, si son preparati polimeri di acrilamidi *N, N*-disostituite, nelle quali il primo sostituente è il gruppo metilico, etilico o isopropilico ed il secondo sostituente il gruppo (4-morfolin) etilico e si è esaminata, per una fibra ideale, la possibilità di trasformare energia termica in lavoro meccanico in modo ciclico [1]...[4], mentre, nel quadro della chimica biologica macromolecolare, si è studiata, nell'ambito della prevenzione della silicosi, l'azione citoprotettiva di alcune classi di polimeri sintetici [5].

In ciò che segue, riproducendo da vicino l'ordine di idee del nostro lavoro pubblicato nella rivista *La Chimica e l'Industria* [6], 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. Si studiano poscià 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. Nella nostra Nota susseguente si discuteranno i risultati sperimentali della presente.

2. 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 [7], [8].

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 [9], 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/cm^2 (stato vetroso) sino a 10^7...$10^{6,5}$ dine/cm^2 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 $T_g + 20$°C; per temperature sopra $T_g + 20$°C il modulo è troppo basso; per temperature sotto T_g il polimero diventa fragile [10]. 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 [11].

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 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 idrocarburici 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 [12], policloroprene, polietileni clorurati o solfoclorurati [7] o polimeri acrilici modificati [13].

Noi abbiamo pensato di utilizzare elastopolimeri idrocarburici 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 interfasica. 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.

Come si è già accennato cui sopra, in questo lavoro ed in quello successivo esponiamo, seguendo [6], 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.

II. Parte sperimentale

3. *Materiali.* Copolimero etilene-propilene, prodotto „Monteshell" avente viscosità intrinseca (toluene, 30°C) di $1{,}65 \times 100$ cm^3/g e % C_3 67,5 (molare).

CPV commerciale: *Vipla KHO,* prodotto „Montecatini", avente una viscosità intrinseca di $0{,}69 \times 10^2$ cm^3/g (cicloesanone, 30°C).

Cloruro di vinile „Montecatini".

Alcool polivinilico *Elvanol 50-42* della „Du Pont".

Acqua deionizzata e bollita.

n-Eptano „Phillips".

Cicloesanone RP „Carlo Erba".
Tetraidrofurano „Du Pont".
Perossido di benzoile purificato per cristallizzazione del prodotto commerciale „Carlo Erba" da una soluzione cloroformica.

4. *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...20 mm^3. 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...70 μ) 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.

5. *Frazionamento.* La parte del grezzo di reazione solubile in cicloesanone è costituita da CPV quasi esente da elastomero, mentre il residuo insolubile in cicloesanone 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 cicloesanone 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 $C_2 - C_3$ 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 termostatato. La

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 ottenutto g	% cloruro di vinile nel grezzo	% estratto eptanico	% cloruro di vinile nell'estr. eptanico	% estratto cicloesanonico	% cloruro di vinile nell'estr. cicloesanonico	% cloruro di vinile nel residuo cicloesanonico	η in cicloesanone a 30°C dell'estratto cicloesanonico $\frac{cm^3}{g}$ 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/cm² ASTM D 638-61 T	Carico di rottura a trazione kg/cm² ASTM D 638-61 T	Carico di rottura a flessione kg/cm² ASTM D 790-63	Modulo elastico a flessione ASTM D 790-63 kg/cm²	Resilienza Izod ASTM D 256-56 kg cm/cm intaglio	Durezza ASTM D 785-62 (d)	Temp. di rammollimento 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.

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/cm² ASTM D 638-61 T	Carico di rottura a trazione kg/cm² ASTM D 638-61 T (a)	Carico di rottura a flessione kg/cm² ASTM D 790-63	Modulo elastico a flessione ASTM D 790-63 kg/cm²	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 polimere a base di CPV in funzione della temperatura

Temperatura °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

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 cel CPV e di prodotti ad altissimo contenuto in cloruro di vinile dal grezzo di reazione viene effettuata secondo le modalità descritte per le estrazioni con *n*-eptano impiegando però come solvente selettivo il cicloesanone. Il polimero disciolto nel cicloesanone può essere recuperato per precipitazione della soluzione in metanolo freddo.

III. Determinazione del contenuto di unità monomeriche di cloruro di vinile nei prodotti polimerici ottenuti

6. 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.

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

Pervenuta il 28 XI 1966

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano, Italia

BIBLIOGRAFIA

1. Natta G., Zambelli A., Pasquon I., La Chimica e l'Industria, 1966, **48**, *12*, pp. 1298—1306.
2. — La chimica e l'Industria, 1966, **48**, *12*, pp. 1307—1315.

3. Danusso F., Ferruti P., Peruzzo G., Natta G., La Chimica e l'Industria, 1966, **48**, *5*, pp. 466—470.
4. Natta G., Pegorara M., Szilàgyi L., La Chimica e l'Industria (in stampa).
5. Natta G., Vigliani E. C., Danusso F., Pernis B., Ferruti P., Marchisio M. A., Rend. Accad. Naz. dei Lincei, s. VIII, 1966, **XL**, *1*, pp. 11—19.
6. Natta G., Severini F., Pegoraro M., Beati E., Aurello G., Toffano S., La Chimica e l'Industria, 1965, **47**, *9*, pp. 960—965.
7. Toole J. S., Reventas A. A., Von Toerne T. R., Modern Plastics, 1964, **3**, p. 149.
8. Musso P., Ronzoni I., Materie Plastiche ed Elastomeri, 1965, p. 173.
9. Tobolsky A. B., Rubber Chem. Techn., 1957, **30**, p. 437.
10. — *Properties and Structure of Polymers*. J. Wiley, New York, 1960, p. 81.
11. Frey H. H., Kunststoffe, 1959, **49**, *2*, S. 50.
12. Sharp J. J., British Plastics, 1959, **9**, p. 431.
13. Hopkins R. P., SPE Journal, 1960, **3**, p. 304.

POLIMERI DIN CLORURĂ DE VINIL GREFAŢI PE ELASTOMERI OLEFINICI CU REZISTENŢĂ ÎNALTĂ LA ŞOC

Nota I

Partea experimentală

(Rezumat)

Autorii, luînd ca punct de plecare, paralel cu seria de lucrări cu totul recente proprii [1]...[6], literatura universală din domeniul polimerilor din clorură de vinil, prezintă partea experimentală a problemei indicată în titlu.