

547 553

- 547

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI

SERIE NOUĂ

E X T R A S

POLYMERI DEL CLORURO DI VINILE INNESTATI
SU ELASTOMERI OLEFINICI DOTATI DI ELEVATA
RESISTENZA ALL'URTO (II)

DI

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

1 9 6 7

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

Nota II
RISULTATI SPERIMENTALI E DISCUSSIONE

DI

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

1. In una nostra Nota precedente, inserita nel medesimo *Bollettino* [1], gli AA., seguendo l'ordine delle idee della serie di loro lavori propri [2]...[5], e prendendo per il modello il loro lavoro [6], hanno descritto un metodo di preparazione di cloruro di polivinile innestato su un copolimero elastomerico etilenpropilene, 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.

In ciò che segue si presentano i risultati sperimentali e discussione, dalla quale risulta soprattutto il fatto di aver registrato come particolarmente elevata la resilienza dei prodotti contenenti il polimero innestato, anche a temperature inferiori a quella ambiente.

2. 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 [1, tabella 1], la quantità di elastomero che partecipa alla reazione di innesto rappre-

senta 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 di circa il 3 %. Cionondimeno i prodotti ottenuti nelle prove riportate in [1], 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

Cl
|

di trasferimento di catena del radicale $-\text{CH}^*$ con il copolimero C_2-C_3 , dato che è nota la relativamente elevata reattività del predetto radicale nelle reazioni di trasferimento con il monomero nel caso delle omopolimerizzazioni [7], [8].

Nel presente lavoro si descrivono e discutono le caratteristiche meccaniche dei copolimeri grezzi innestati ottenuti, come si è descritto nella Nota [1], [6], tal quali o miscelati con CPV (*Vipla*) e quelle di miscele meccaniche di CPV (*Vipla*) e di copolimero C_2-C_3 eseguite a scopo di confronto.

I grafici 1...7 e le tabelle 2...4 [1] 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*) $\sigma_{\max}$, il carico di rottura a trazione σ_R e a flessione σ_f , 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- C_2-C_3 e sono in accordo con i risultati ottenuti in analoghe ricerche eseguite da altri AA. [9] 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.

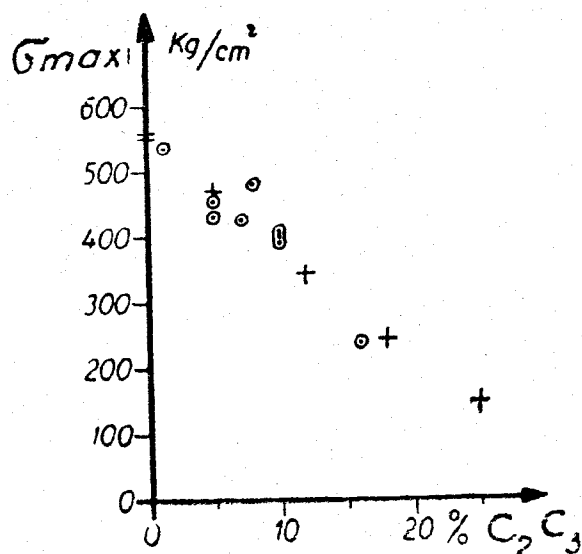


Fig. 1. - Carico di snervamento a trazione σ_{max} di miscele di CPV e di copolimero C_2-C_3 in funzione della percentuale di C_2-C_3 ;

a - in presenza di polimero innestato ○;
b - in assenza di polimero innestato +.

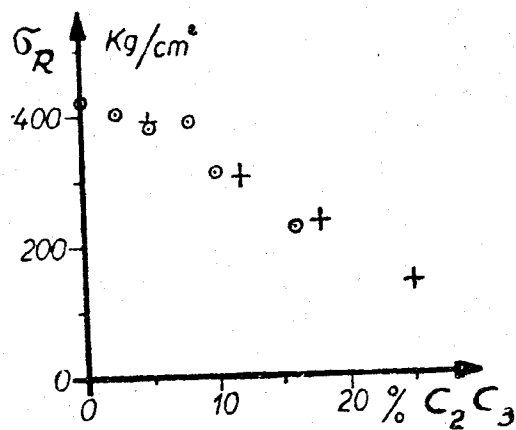


Fig. 2. - Carico di rottura a trazione σ_R di miscele CPV- C_2-C_3 in funzione della percentuale di C_2-C_3 ;

a - in presenza di polimero innestato ○,
b - in assenza di polimero innestato +.

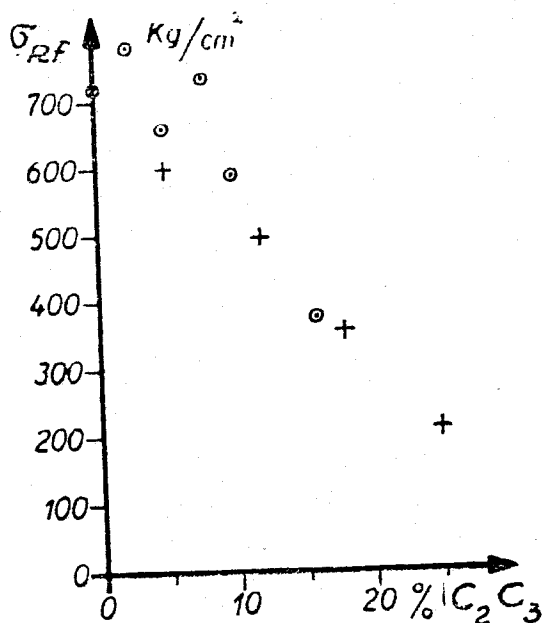


Fig. 3. - Carico di rottura a flessione σ_{Rf} di miscele CPV- C_2-C_3 in funzione della percentuale di C_2-C_3 ;

a - in presenza di polimero innestato ○,
b - in assenza di polimero innestato +.

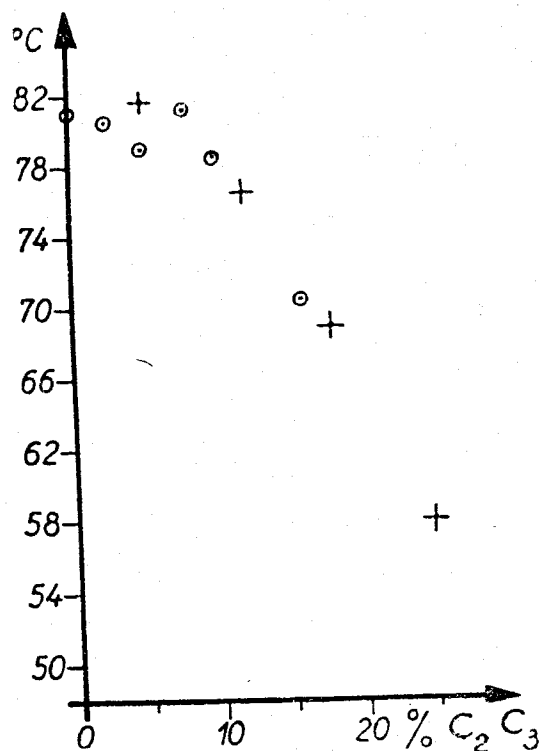


Fig. 4. - Temperatura di rammollimento secondo Vicat di miscele CPV- C_2-C_3 in funzione della percentuale di C_2-C_3 ;

a - in presenza di polimero innestato ○,
b - in assenza di polimero innestato +.

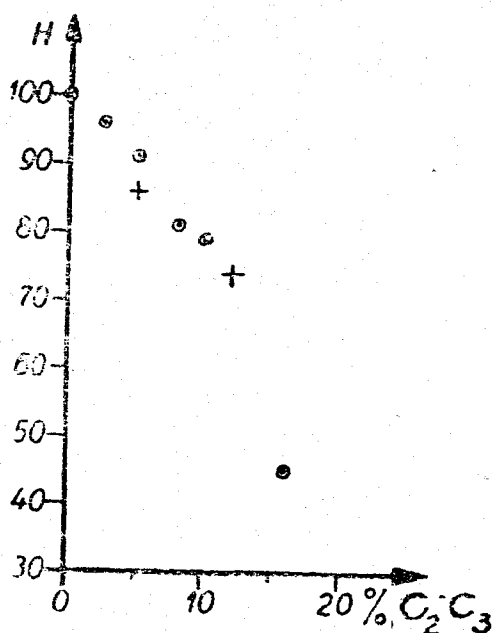


Fig. 5. — Durezza Rockwell scala L di miscele CPV- C_2 - C_3 in funzione della percentuale di C_2 - C_3 ;
a — in presenza di polimero innestato °,
b — in assenza di polimero innestato +.

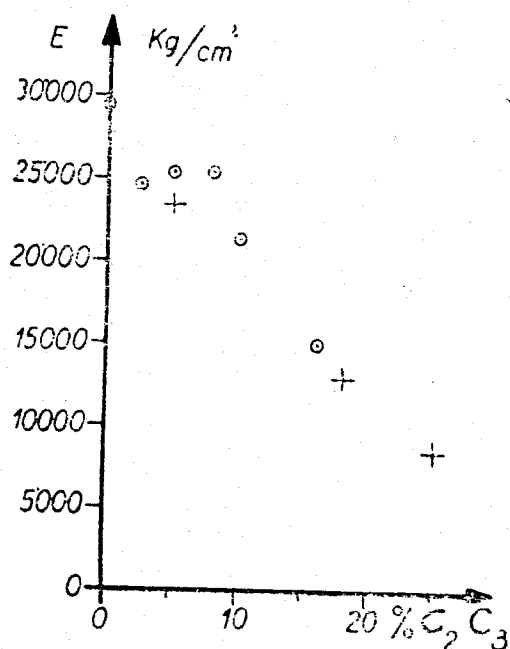


Fig. 6. — Modulo elastico a flessione di miscele CPV- C_2 - C_3 in funzione della percentuale di C_2 - C_3 ;
a — in presenza di polimero innestato °,
b — in assenza di polimero innestato +.

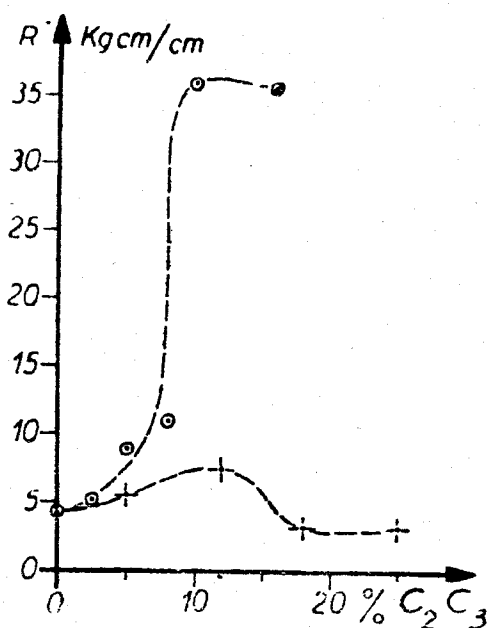


Fig. 7. — Resilienza Izod con intaglio di miscele CPV- C_2 - C_3 in funzione della percentuale di C_2 - C_3 ;
a — in presenza di polimero innestato °,
b — in assenza di polimero innestato +.

Miscele contenenti il copolimero innestato hanno buoni valori della resilienza anche al di sotto di 0°C [1, 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 [10] che i valori così 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 [11] le inclusioni di un materiale eterogeneo (nel nostro caso C_2-C_3) 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 (C_2-C_3). Ciò è in buon accordo con l'andamento sperimentale decrescente con il crescere della percentuale di C_2-C_3 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 e 3). Anche la sensibile diminuzione del modulo elastico con la percentuale di elastomero (fig. 6) è prevedibile secondo la teoria di Kerner [12], 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 [13]. 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 sui 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 [14] 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 (10^6 sec a 60°C , [15]). Il tempo

di rilassamento è funzione del tipo di moto molecolare considerato e della temperatura [16]; a basse temperature si osservano tempi di rilassamento più lunghi.

Il copolimero C_2-C_3 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 costituiti da PVC e da C_2-C_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 [16]. 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_2-C_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 [17] 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 micro-rotture in virtù della presenza di alte concentrazioni locali di sforzo. Altri AA. [18] 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 esplicata dall'elastomero innestato aumentando la resistenza all'urto della matrice può essere spiegata ammettendo che data l'elevata incompatibilità del polivinil cloruro 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 mescole 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 elastomeroche porta una diminuzione del valore della superficie interfascica. Ciò spiega l'andamento a massimo della resilienza delle miscele meccaniche (fig. 7). Nel caso di mescole 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 circostanze di elastomero da noi sperimentate.

Pervenuta il 28 XI 1966

*Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Milano, Italia*

B I B L I O G R A F I A

1. Natta G., Severini F., Pegoraro M., Beati E., Aurello G., Toffano S., *Bul. Inst. polit. Iași*, 1967, **XIII (XVII)**, 1-2, pp. 233-240.
2. Natta G., Zambelli A., Pasquon I., *La Chimica e l'Industria*, 1966, **48**, 12, pp. 1298-1306.
3. — *La Chimica e l'Industria*, 1966, **48**, 12, pp. 1307-1315.
4. Danusso F., Ferruti P., Peruzzo G., Natta G., *La Chimica e l'Industria*, 1966, **48**, 5, pp. 466-470.

5. Natta G., Pegoraro M., Szilágyi L., *La Chimica e l'Industria*, 1967, 49, 1, pp. 1-6 e 7-15.
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. Danusso F., Sianesi D., *La Chimica e l'Industria*, 1955, 37, p. 695.
8. Nozaki, *Disc. Faraday Soc.*, 1947, 2, p. 337.
9. Wich G., König H., *Kunststoffe*, 1959, 49, 10, S. 506.
10. Reid D. R., Horsley R. A., *British Plastics*, 1959, 4, p. 156.
11. Condon E. V., *Am. J. Phys.*, 1954, 22, p. 224.
12. Kerner E. H., *Proc. Phys. Soc. London*, 1956, 693, p. 808.
13. Nielsen L. E., *Mechanical Properties of Polymers*. Reinhold, New York, 1962, p. 132.
14. Stuart H. A., *Die Physik der Hochpolymeren*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-Göttingen, 1956, S. 34.
15. Sommer W., *Koll. Z.*, 1959, 167, S. 97.
16. Morey D. R., *Ind. Eng. Chem.*, 37, p. 255.
17. Griffith A. A., *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, 1920, 221A, p. 163.
18. Merz E. H., Claver G. C., Boer M., *J. Polymer Sci.*, 1956, 22, p. 325.

POLIMERI DIN CLORURĂ DE VINIL GREFAȚI PE ELASTOMERI OLEFINICI, CU REZISTENȚĂ LA ȘOC

Nota II

Rezultate experimentale și discuție

(Rezumat)

Se prezintă unele rezultate experimentale referitoare la polimerii din clorură de vinil grefați pe elastomeri olefinici, cu rezistență înaltă la șoc.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Sarcina limită la tracțiune $\sigma_{\max}$ a amestecului de CPV și a copolimerului $C_2 - C_3$ în funcție de proporția de $C_2 - C_3$; o — în prezența polimerului injectat, + — în absența polimerului injectat.

Fig. 2. — Sarcina de rupere la tracțiune σ_R a amestecului CPV — $C_2 - C_3$ în funcție de proporția de $C_2 - C_3$; o — în prezența polimerului injectat, + — în absența polimerului injectat.

Fig. 3. — Sarcina de rupere la încovoiere σ_{Rf} a amestecului CPV — $C_2 - C_3$ în funcție de proporția de $C_2 - C_3$; o — în prezența polimerului injectat, + — în absența polimerului injectat.

Fig. 4. — Temperatura de înmuiere (după Vicat) a amestecurilor CPV — $C_2 - C_3$, în funcție de proporția de $C_2 - C_3$; o — în prezența polimerului injectat, + — în absența polimerului injectat.

Fig. 5. — Duritatea Rockwell, scara L, a amestecurilor de CPV — $C_2 - C_3$ în funcție de proporția de $C_2 - C_3$; o — în prezența polimerului injectat, + — în absența polimerului injectat.

Fig. 6. — Modulul elastic de încovoiere al amestecurilor CPV — $C_2 - C_3$ în funcție de proporția de $C_2 - C_3$; o — în prezența polimerului injectat, + — în absența polimerului injectat.

Fig. 7. — Reziliența Izod cu tăiere a amestecurilor CPV — $C_2 - C_3$ în funcție de proporția de $C_2 - C_3$; o — în prezența polimerului injectat, + — în absența polimerului injectat.