

569

569

932

G. NATTA, M. COMPOSTELLA

Nuovi sviluppi delle fibre polipropileniche

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 50 - LUGLIO 1968 - pag. 784

SOC. P. AZ. EDITRICE DI CHIMICA - MILANO - PIAZZALE R. MORANDI, 2

Nuovi sviluppi delle fibre polipropileniche

Tra le nuove fibre sviluppate industrialmente nell'ultimo decennio, una particolare importanza presentano quelle polipropileniche, a causa del loro basso costo dovuto al basso prezzo della materia prima, propilene, alla semplicità dei metodi di polimerizzazione che consentono oggi di ottenere polimeri stericamente assai puri dotati di alta cristallinità, e alla facilità di filatura per estrusione del polimero fuso.

A seconda delle condizioni di filatura e di stiro e dei trattamenti termici è possibile ottenere prodotti aventi caratteristiche molto diverse, adatti ai più svariati campi di impiego.

Vengono in particolare descritte le proprietà delle fibre in rapporto ai fattori che le influenzano, i metodi usati per ottenere fili voluminosi ed inoltre i metodi per rendere tingibile la fibra polipropilenica che di per se stessa, a causa della sua natura paraffinica, presenterebbe scarsa affinità con i coloranti normali.

Viene anche esaminato l'impiego del fiocco di fibre polipropileniche in miscela con il cotone e con la lana, miscele che presentano migliori caratteristiche meccaniche rispetto alle fibre naturali pure.

In una precedente conferenza tenuta in occasione del Congresso « Industrielle Chemie » a Linz il 14 settembre 1960 (1) uno degli AA. aveva riferito sulle fibre di polipropilene, la cui produzione industriale era stata iniziata da poco in Italia nello stabilimento di Terni della Società « Polymer ».

In questi ultimi anni le fibre poliolefiniche hanno avuto notevole sviluppo ed hanno assunto una notevole importanza costituendo una quarta classe di fibre sintetiche, quelle idrocarburiche, accanto alle tre grandi classi precedentemente note (poliammidiche, poliesteri e poliaccriliche). Tale classe comprende, oltre al polipropilene isotattico, anche il polietilene lineare ad alta densità.

Mentre il polietilene viene impiegato quasi esclusivamente nel campo del monofilamento, in quanto la bassa temperatura di fusione ed il tatto ceroso non ne favoriscono l'impiego come fiocco e filo continuo, il polipropilene invece, che ha una temperatura di fusione più alta, permette di ottenere a seconda della purezza sterica, delle condizioni di lavorazione e dei trattamenti termici e meccanici, tutta una gamma di prodotti diversi che interessano campi di applicazione anche molto differenti tra di loro (ad esempio, come verrà esposto in seguito, tappeti, maglieria, funi, tessuti per abbigliamento e per impieghi industriali).

I motivi che hanno determinato il successo del polipropilene isotattico come materiale di partenza per la produzione di fibre sintetiche sono di ordine tecnico ed economico.

Le fibre di polipropilene posseggono un complesso di caratteristiche fisiche e chimiche che le rendono particolarmente indicate in varie applicazioni, per i motivi che verranno in seguito esposti.

Queste loro caratteristiche tecniche sono accompagnate da un basso prezzo di costo dovuto sia al costo del monomero di partenza sia all'alta resa del processo di polimerizzazione ed alla semplicità del processo di filatura che viene effettuato per estrusione del polimero fuso.

Si fa presente che il basso costo, di per se, non ba-

sterrebbe a giustificare i larghi impieghi del polipropilene, in quanto il costo di trasformazione delle fibre nel prodotto finito presenta un'incidenza sul prodotto finale tale da non renderne vantaggioso l'impiego se mancassero altri vantaggi di carattere tecnico.

La trasformazione del polipropilene isotattico in fibre di interesse tessile, mediante la tecnica della filatura per fusione, ha richiesto la risoluzione di numerosi problemi onde permettere di condurre sia tale operazione che le successive operazioni di stiro e finitura in condizioni tecnicamente ed economicamente vantaggiose.

A differenza di altri polimeri trasformati in fibre mediante filatura per fusione, il polipropilene isotattico non presenta né gruppi capaci di dare legami idrogeno (come le poliammidi) né gruppi polari che impartiscono (come nei poliesteri) particolari associabilità alle macromolecole. Per tali ragioni l'ottenimento di elevati carichi di rottura è reso possibile soltanto se si impiegano prodotti ad alto peso molecolare e ad elevata purezza chimica e sterica, che consentano alti orientamenti e alte cristallinità sul filo stirato (2).

La fig. 1 riporta, per prodotti a diverso peso molecolare viscosimetrico, la variazione della tenacità in funzione del peso molecolare medio numerico.

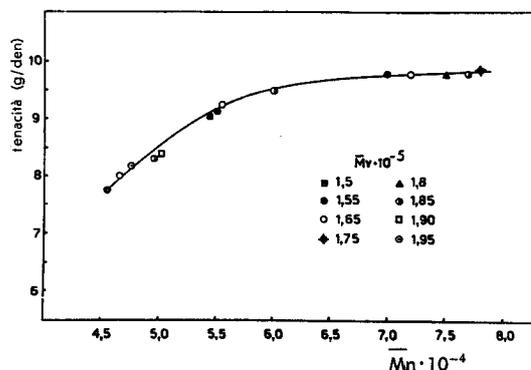


Fig. 1 - Dipendenza della tenacità della fibra dal peso molecolare medio numerico M_n (2).

La trasformazione in fibra, in condizioni economicamente vantaggiose, di un polimero a peso molecolare così elevato e quindi a così elevata viscosità (fig. 2) è resa possibile grazie al favorevole comportamento reologico del polipropilene fuso (4,5). Si tenga presente che per avere sulla fibra un peso molecolare medio numerico di circa 60.000 è necessario partire da un polimero avente un peso molecolare medio viscosimetrico di circa 400.000, e ciò a causa della degradazione del polimero durante la fusione e la filatura.

Nella prima parte di questa rassegna verranno trattati i parametri su cui si deve agire per ottenere fibre che abbiano quelle proprietà che sono utili per vari campi di applicazione, dimostrando come per ognuno di essi opportuni tipi di fibra polipropilenica siano particolarmente indicati.

Nella seconda parte verranno trattati alcuni tipi particolari di fibre polipropileniche.

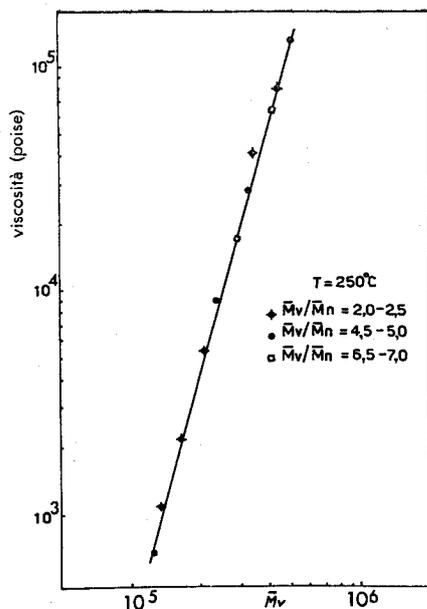


Fig. 2 - Viscosità newtoniana di polimeri a differente rapporto di eterogeneità, in funzione del peso molecolare medio viscosimetrico.

1) Proprietà delle fibre polipropileniche e fattori che le influenzano.

Le proprietà delle fibre polipropileniche possono per comodità di esposizione, essere suddivise in due categorie: quelle che dipendono principalmente dalla natura chimica del polipropilene e che sono indipendenti dal processo di trasformazione del polimero in fibra e quelle che invece dipendono in modo essenziale sia dalle caratteristiche chimico-fisiche (peso molecolare, purezza sterica, ecc.) del polipropilene utilizzato, sia dalle modalità con cui vengono condotte la filatura, lo stiro, ecc.

Alla prima categoria appartengono la densità, che è la più bassa fra quelle di tutte le fibre oggi impiegate, la resistenza agli acidi e alle basi, che è elevata anche in condizioni piuttosto drastiche di temperatura e concentrazione, la completa insensibilità all'azione dell'acqua, dalla quale deriva il fatto che le proprietà del filo asciutto sono uguali a quelle del filo bagnato, l'elevata resistenza a molti tipi di agenti sporcanti e la facilità di lavaggio, conseguenza della natura completamente paraffinica del polipropilene isotattico.

Ad alcune proprietà negative (conseguenza anch'esse della natura chimica del polipropilene), come la scarsa resistenza al calore ed alla luce e la mancanza di affinità per i diversi tipi di coloranti, si è già ovviato, o si sta ovviando, in modo soddisfacente.

Per quanto riguarda la stabilità alla luce e al calore si sono raggiunti livelli tali che molte applicazioni possono essere sviluppate con buoni margini di sicurezza.

Le proprietà della seconda categoria, cioè quelle che dipendono principalmente dalle proprietà chimico-fisiche del polimero e dal processo di fabbricazione, possono essere variate in un ampio intervallo, potendosi ottenere così proprietà diverse richieste dalle varie applicazioni.

a) PROPRIETÀ MECCANICHE E STABILITÀ DIMENSIONALE.

Questo argomento è già stato oggetto di numerose pubblicazioni (1, 2, 4-10). Un aspetto che non è stato diffusamente trattato e che è di grande importanza per le diverse applicazioni, è quello dell'influenza della tessitura cristallina del filo di filatura, del rapporto di stiro e del trattamento termico sulla curva carico-allungamento. Nella fig. 3 sono rappresentate le cur-

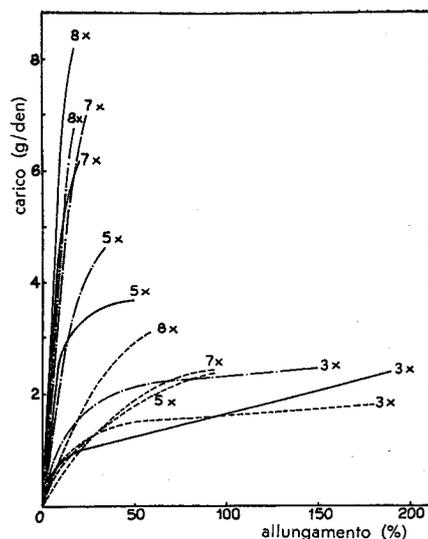


Fig. 3 - Curve carico/allungamento di fibre a diverso rapporto di stiro e trattamento termico (fili di filatura a struttura smettica) (11).

— stirato
 - - - - - stirato e trattato a 130 °C a retrazione impedita
 - · - · - stirato e trattato a 130 °C a retrazione libera.

ve carico-allungamento di fili variamente stirati, trattati sia a retrazione libera che a retrazione impedita, quando si parte da un filo di filatura a struttura smettica (*) e disorientato. In tali condizioni il filo stirato possiede una cristallinità nulla o limitata (a seconda delle condizioni di stiro): il trattamento termico permette di raggiungere cristallinità abbastanza alte che variano a seconda che il trattamento sia a retrazione libera o impedita e che si tratti di alti o bassi rapporti di stiro. Si è trovato che la cristallizzazione nel filo libero di retrarsi è più rapida ed estesa che non nel filo in cui la retrazione è impedita: inoltre tale cristallizzazione è tanto maggiore quanto minore è il rapporto di stiro, come illustrato nella tabella 1, relativa ad una temperatura di stiro di 90 °C.

Tab. 1.

| Rapporto di stiro | Cristallinità % | | |
|-------------------|-----------------|---------------------|-------------------|
| | iniziale | retrazione impedita | retrazione libera |
| 1:3 | 40 | 70 | 70 |
| 1:5 | nulla | 50 | 66 |
| 1:7 | nulla | 44 | 62 |
| 1:8 | nulla | 46 | 60 |

Il trattamento termico a retrazione libera induce sempre una diminuzione di tenacità e di modulo elastico, come è comprensibile tenendo conto che esso è accompagnato da una perdita di orientamento: tale diminuzione è tanto più rilevante quanto maggiore è il rapporto di stiro in quanto al crescere di tale grandezza aumenta la retrazione (e quindi la diminuzione di orientamento). Sebbene il trattamento termico a retrazione libera sia accompagnato da un aumento di cristallinità, tuttavia l'effetto della diminuzione di orientamento prevale su quello dell'aumento di cri-

(*) L'ottenimento e le caratteristiche della struttura smettica sono descritti in un precedente lavoro (1).

stallinit  e la tenacit  ed il modulo elastico diminuiscono.

Nel caso del trattamento termico a retrazione impedita la situazione   pi  complessa. Per quanto riguarda la tenacit  si nota che essa aumenta, tranne che nel caso di fili molto stirati, mentre il modulo elastico diminuisce, tranne che nel caso di fili poco stirati (1:3). Per spiegare tale comportamento bisogna tenere presente che anche nel caso di un trattamento termico a retrazione impedita, ha luogo un processo di rilassamento interno, con diminuzione di orientamento delle zone amorfe (11). Naturalmente tale diminuzione   di gran lunga minore di quella che si verifica a parit  di altre condizioni quando si esegue il trattamento a retrazione libera. Inoltre in base alla dipendenza della retrazione dal rapporto di stiro gli AA. sono indotti a ritenere che tale diminuzione sar  tanto maggiore quanto pi  alto   il rapporto di stiro. Poich  il trattamento termico   accompagnato da un aumento di cristallinit , se l'effetto della diminuzione di orientamento non   completamente compensato da quello dell'aumento di cristallinit , la tenacit  ed il modulo elastico diminuiscono. (E' questo il caso dei fili stirati 1:8, 1:7 e 1:5 per quanto riguarda il modulo elastico e del solo filo stirato 1:8 per quanto riguarda la tenacit ). Invece se l'effetto dell'aumento di cristallinit  prevale su quello della diminuzione di orientamento, tenacit  e modulo elastico aumentano. (E' questo il caso dei fili stirati 1:7, 1:5 e 1:3 per quanto concerne la tenacit  e del filo stirato 1:3 per quanto concerne il modulo elastico, che rimane pressoch  costante).

La figura 3 mostra come si possano raggiungere alte tenacit , impiegando un alto stiro e controllando il trattamento termico, tenendo naturalmente presente che tale risultato   reso possibile dall'alto peso molecolare medio numerico della fibra impiegata.

E' interessante osservare come si possano ottenere fibre che presentano lo stesso carico di rottura, ma che sono caratterizzate da moduli elastici e allungamenti a rottura completamente diversi: questo   un esempio delle ampie possibilit  che si presentano (variando opportunamente il processo di fabbricazione) di ottenere fibre che, ferme restando alcune propriet , possono essere diverse, anche notevolmente, per altre caratteristiche.

Se anzich  partire da un filo di filatura a struttura smettica e disorientata, si parte da un filo di filatura moderatamente cristallino si ottengono, variando il rapporto di stiro e le modalit  di trattamento termico, fili le cui curve carico-allungamento sono riportate nella fig. 4. In tal caso la situazione   ben diversa da

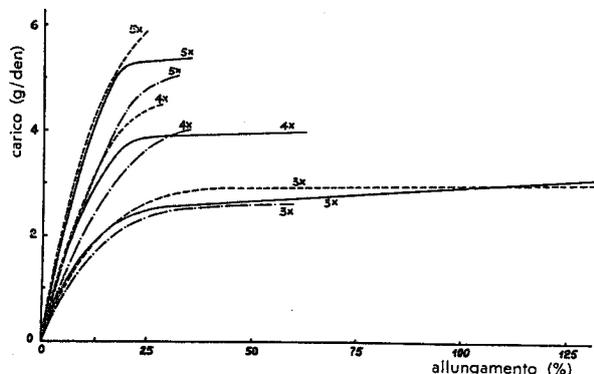


Fig. 4 - Curve carico/allungamento di fibre a diverso rapporto di stiro e trattamento termico (fili di filatura col 50% di cristallinit ) (11).

— stirato
 - - - - - stirato e trattato a 130 °C a retrazione impedita
 ······ stirato e trattato a 130 °C a retrazione libera.

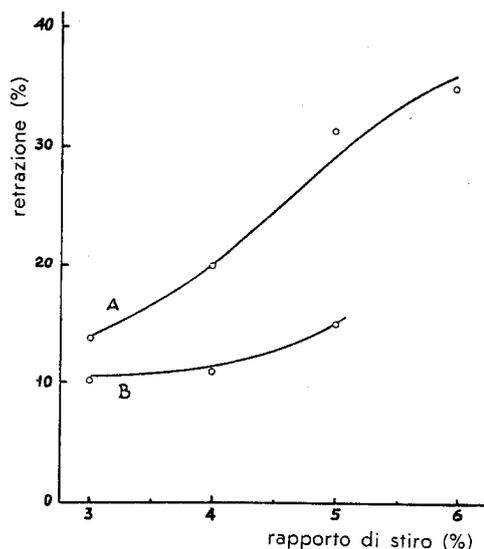


Fig. 5 - Dipendenza della retrazione a 130 °C dal rapporto di stiro (11):

A) Fili di filatura a struttura smettica; B) Fili di filatura a struttura cristallina.

quella illustrata nella fig. 3: innanzitutto la differenza fra i fili stirati e i fili trattati a retrazione libera   minore, in quanto minore risulta la loro retrazione (e quindi minore la diminuzione di orientamento che accompagna il trattamento termico). Nella fig. 5 sono riportate le retrazioni a 130 °C dei fili stirati, in funzione del rapporto di stiro: da tale figura si vede chiaramente come a parit  di rapporto di stiro, le retrazioni dei fili stirati, di cui alla fig. 4, siano nettamente inferiori di quelle di cui alla fig. 3.

Tab. 2.

| Rapporto di stiro | Cristallinit  % | | |
|-------------------|-----------------|---------------------|-------------------|
| | iniziale | retrazione impedita | retrazione libera |
| 1:3 | 50 | 60 | 60 |
| 1:4 | 30 | 45 | 55 |
| 1:5 | nulla | 35 | 45 |

La spiegazione di questa diversa retrazione non   facile, in quanto anche quando si parte da un filo di filatura cristallino, i fili stirati presentano cristallinit  praticamente uguali (o di poco superiori) a quelle che si ottengono nei fili stirati ottenuti da un filo di filatura a struttura smettica, come illustrano i dati della tabella 2 in confronto con quelli della tabella 1.

Bisogna in realt  tener presente che quando si stira un filo cristallino ha luogo una rottura e una distruzione di cristalliti (e quindi una diminuzione di cristallinit ), ma   presumibile che rimangano sempre dei cristalliti, anche se piccoli, i quali agiscono da legami di natura fisica fra le diverse macromolecole, riducendone la mobilit  e quindi riducendo la retrazione. La presenza di questi legami incrociati se da un lato riduce la retrazione del filo stirato, dall'altro si oppone ad un alto grado di parallelizzazione fra le macromolecole e quindi al raggiungimento di un'alta tenacit .

Le differenze di retrazione fra fili stirati provenienti da fili di filatura diversi sussistono non solo a

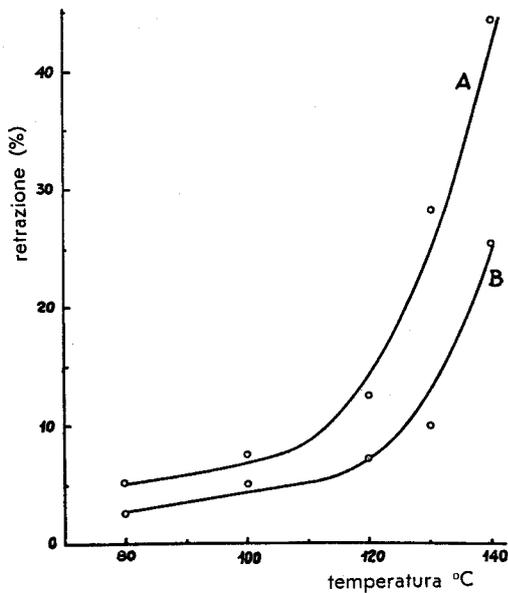


Fig. 6 - Dipendenza della retrazione dalla temperatura (11). A) Fibra stirata 1:5 (filo di filatura a struttura smettica); B) Fibra stirata 1:4 (filo di filatura a struttura cristallina).

130°C, ma anche a temperature inferiori. Nella fig. 6 è riportata la retrazione in funzione della temperatura per due fili aventi proprietà meccaniche simili, ma provenienti dai due diversi tipi di filo di filatura. Un filo di tipo A è senz'altro idoneo per quelle applicazioni (es. filati « high bulk » per maglieria) per le quali è richiesta un'alta retraibilità: un filo tipo B è invece idoneo, una volta retratto (*) per quelle applicazioni in cui è richiesta un'elevata stabilità dimensionale.

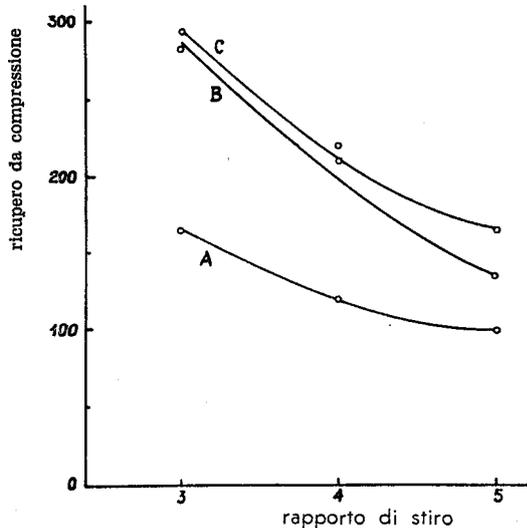


Fig. 7 - Ricupero dopo compressione a 300 atm in funzione del rapporto di stiro per fibre a diverso trattamento termico. A) Fibra stirata; B) Fibra stirata trattata a 130°C a retrazione impedita; C) Fibra stirata trattata a 130°C a retrazione libera.

b) RICUPERO ELASTICO IN COMPRESSIONE.

Oltre che le proprietà di trazione e di retrazione è interessante considerare un'altra caratteristica che interessa in particolare il campo dei tappeti: si trat-

(*) La retrazione libera di un filo tipo A ad una temperatura di 130°C non è praticamente utilizzabile, essendo accompagnata da una forte diminuzione di tenacità, mentre è invece possibile per un filo tipo B, come illustrato dalle figg. 3 e 4.

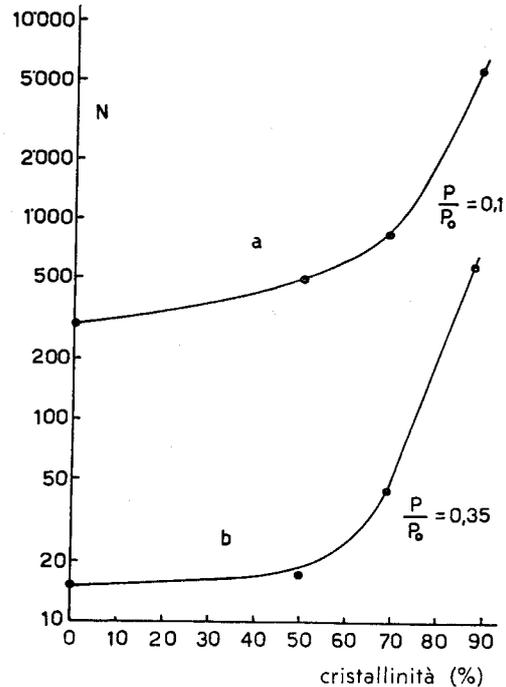


Fig. 8 - Resistenza all'abrasione di fibre polipropileniche in funzione della cristallinità, per due diversi valori del carico applicato (8).

ta del ricupero elastico in compressione sotto alti carichi. Tale grandezza dipende dal grado di orientamento e dalla cristallinità, e quindi per quanto detto sopra, dalla tessitura cristallina del filo di filatura, nonché dal rapporto di stiro e dal successivo trattamento termico.

Nella fig. 7 è riportata la dipendenza del ricupero elastico in compressione (*) dal rapporto di stiro per i vari tipi di fibra di cui alla fig. 4. Tale ricupero è tanto migliore quanto più alta è la cristallinità e minore il grado di orientamento.

c) RESISTENZA ALL'ABRASIONE.

Concludiamo questa breve esposizione sull'influenza del processo di fabbricazione sulle proprietà delle fibre, trattando una proprietà che presenta una importanza rilevante per le applicazioni della fibra polipropilenica, vale a dire la resistenza all'abrasione (12). Su tale grandezza una grande influenza è esercitata dalla cristallinità, come illustra la fig. 8, nella quale è riportata per diversi carichi, la dipendenza della resistenza all'abrasione dalla cristallinità (13).

2) Impieghi delle fibre poliolefiniche.

Poichè lo sviluppo delle fibre polipropileniche era stato preceduto in molti campi da quello delle fibre polietileniche, si espongono alcune notizie anche su queste ultime fibre, per meglio valutare l'interesse delle fibre polipropileniche.

Le caratteristiche di alta resistenza alla trazione, il basso allungamento alla rottura e l'estrema leggerezza permettevano alle fibre di polietilene di inserirsi

(*) Il ricupero da compressione viene determinato misurando il volume specifico apparente (V_0) di un campione di 2,4 g compresso ad una pressione di 300 atm per 1 min., e il volume specifico apparente dello stesso campione, dopo 30 minuti dal momento in cui è stato tolto il carico (V_1). La capacità del materiale a recuperare la deformazione è data da:

$$R.C. = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \times 100$$

in molti settori sin qui tenuti da altre fibre naturali e sintetiche.

Il primo settore di applicazione fu quello delle corde, particolarmente nel settore della nautica sportiva e commerciale.

Il polietilene ha molte altre applicazioni di carattere tecnico: è usato per filtri, là dove si lavora in presenza di acidi particolarmente forti che intaccherebbero qualsiasi altra fibra; è usato come rete da setacci, nelle confezioni di nastri trasportatori e di cintine per tapparelle; è talvolta accoppiato con fibre naturali per dare a queste ultime una maggiore resistenza, ecc.

Gli impieghi del monofilo di polipropilene sono più o meno gli stessi del polietilene a bassa pressione, là dove non esistono particolari esigenze di resistenza alla luce.

La possibilità di ottenere fibre caratterizzate da una tenacità di 8-9 g/den, da un'alta resistenza all'abrasione, più leggere dell'acqua e tali che le proprietà ad umido siano uguali a quelle a secco, rende il polipropilene isotattico un materiale molto indicato per la preparazione di filo continuo da impiegare nel campo delle corde e delle reti da pesca.

Si può dire che fra tutte le corde oggi ottenibili, sia a partire da fibre naturali che da fibre sintetiche, quelle polipropileniche sono le più leggere (anche rispetto alle fibre polietileniche ad alta cristallinità) e le più resistenti ad umido; a secco esse presentano carichi di rottura paragonabili a quelli ottenuti con fibra poliamicca ad alta tenacità (fig. 9).

Le modalità per l'ottenimento di un filo continuo ad alta tenacità prevedono, in base a quanto detto in precedenza, l'uso di alti rapporti di stiro e l'impiego di fili di filatura ad alto peso molecolare e con una tessitura di tipo smettico disorientato.

TESSUTI PER ARREDAMENTO.

L'elevata resistenza all'abrasione, la resistenza allo sporco e la facilità di eliminare eventuali macchie e la possibilità di disporre di un'ampia gamma di colori, ottenuti mediante tintura in massa, rendono la fibra polipropilenica particolarmente idonea per tessuti per arredamento.

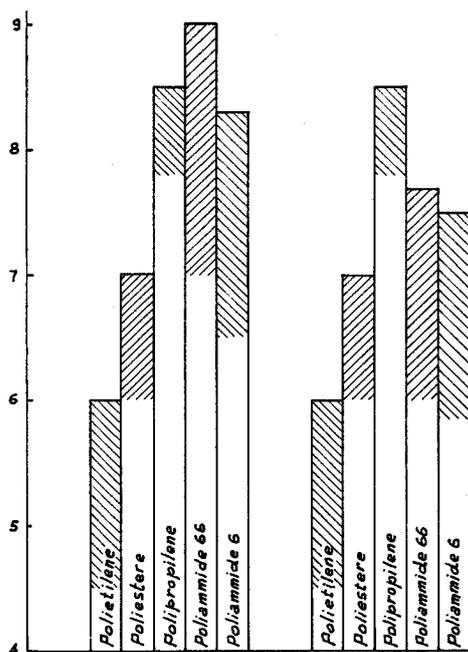


Fig. 9 - Tenacità a secco e ad umido di diverse fibre (la zona tratteggiata indica l'intervallo di variazione). (Dai quaderni « Fibre polipropileniche n. 15 e 18 », « Polymer S.p.A. »).

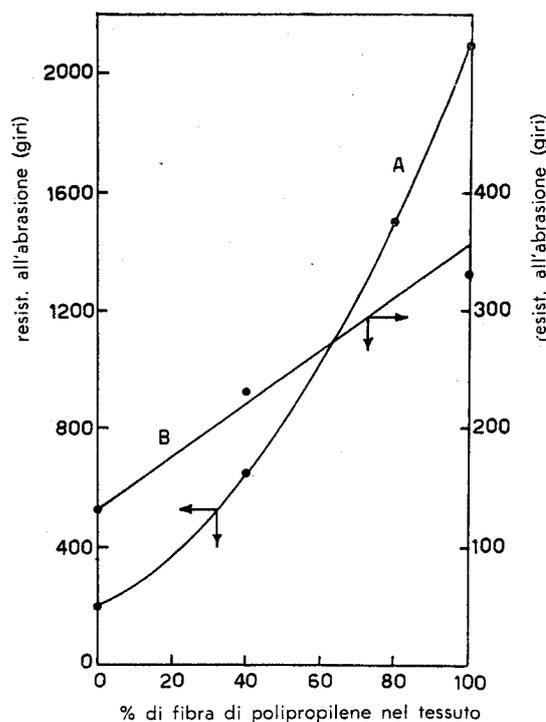


Fig. 10 - Resistenza all'abrasione di tessuti misti, in funzione della quantità di fibra polipropilenica. A) Tessuto misto lana/fibra polipropilenica (250 g/m²); B) Tessuto misto cotone/fibra polipropilenica (180 g/m²). (ASTM D-1175-64T, Inflated Diaphragm Method Stoll Quartersmaster-Scheifpaper 500 A).

Nella fig. 10 è riportata la resistenza all'abrasione di tessuti misti lana-fibra polipropilenica, e cotone-fibra polipropilenica; da questi dati appare evidente l'entità del vantaggio arrecato dalla presenza della fibra polipropilenica.

Per i tessuti per arredamento si devono usare fibre ad alta cristallinità, le cui modalità di ottenimento dipenderanno dal tipo di filo di filatura che si impiega.

TAPPETI.

L'elevata resistenza all'abrasione, la resistenza allo sporco, la facilità di lavaggio, gli elevati recuperi elastici dopo compressione sotto alti carichi e la possibilità di disporre di un'ampia gamma di colori, ottenuti mediante tintura in massa, rendono la fibra polipropilenica molto indicata per questo impiego.

In base a quanto detto prima, per questa applicazione va impiegata la fibra polipropilenica ad alta cristallinità e a basso orientamento: è inoltre necessario che la fibra sia dimensionalmente stabile, fino a quelle temperature cui normalmente viene sottoposto il tappeto durante la sua fabbricazione.

MAGLIERIA.

L'impiego della fibra polipropilenica nel campo della maglieria, sia esterna che intima, viene realizzato sia con la fibra pura sia in mischia con la lana.

Nei confronti della lana, la maglia in fibra polipropilenica presenta una maggiore resistenza all'abrasione e una migliore resistenza alla perforazione, come illustrato nella fig. 11, dove sono riportate tali grandezze in funzione della percentuale di fibra polipropilenica nella maglia.

Inoltre le maglie in fibra polipropilenica sono resistenti a insetti e muffa e possono essere lavate anche a temperatura abbastanza elevata, senza presentare il tipico inconveniente di infeltrimento frequente nella lana. Nella fig. 12 è riportata la retrazione dopo 5 lavaggi a 45°C di tessuti a maglia, misti fibra polipro-

polipilenica-lana in funzione del percento di fibra polipropilenica.

Per l'impiego nel campo della maglieria si usa fibra ad elevata cristallinità, dimensionalmente stabile nei tipi a medio o basso orientamento a seconda del tipo di maglia.

Le maglie fino ad oggi realizzate sono tutte di tipo normale: si sta adesso studiando la possibilità di impiegare miste di fibra polipropilenica ad alta retrazione e lana, secondo la tecnica ben nota dei filati « high bulk », impiegati nel campo delle fibre acriliche. In tal caso si ottengono, dopo trattamento termico, dei filati e delle maglie a maggior voluminosità e di migliori caratteristiche elastiche, che dovrebbero permettere un più ampio impiego delle fibre polipropileniche nel campo della maglieria (11).

3) Filo voluminoso.

Un tipo molto importante di fibra polipropilenica, per il quale si possono prevedere interessanti sviluppi è costituito dal filo continuo autovoluminoso.

Come è ben noto accanto ai tradizionali tipi di filo continuo a bave parallele (o ritorti), da alcuni anni si stanno sviluppando dei tipi di filo continuo voluminoso, nei quali le bave non sono più fra loro parallele, ma presentano delle ondulazioni di varia forma e frequenza: questi fili continui posseggono una voluminosità assai elevata e possono essere considerati come prodotti intermedi fra il filo continuo normale e il filato da fiocco.

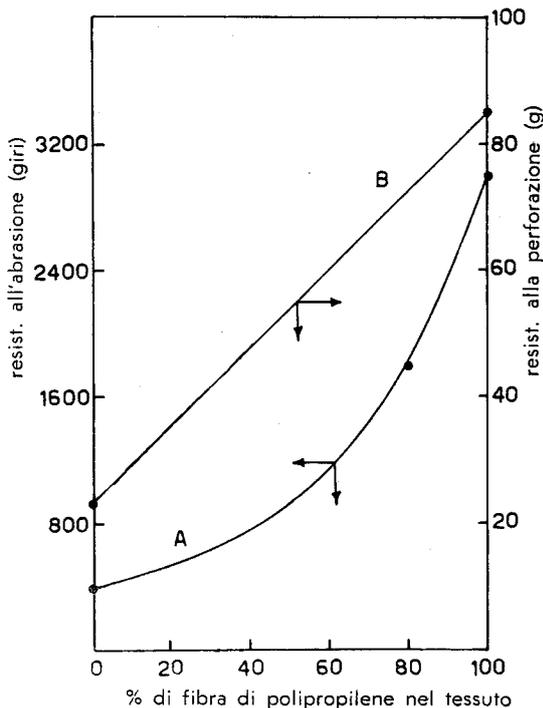


Fig. 11 - Resistenza all'abrasione (curva A) e resistenza alla perforazione (UNI 424) (curva B) di tessuti misti con lana [la curva A è stata riportata in (14)].

L'ottenimento di fili continui voluminosi è in genere un processo piuttosto complesso e costoso, che può essere realizzato o per via meccanica (falsa torsione, stuffer-box, edge-crimping, ecc.) o facendo investire il filo da un getto d'aria (processo *Taslan*) o ricorrendo alla tecnica delle fibre « bi-component ».

I processi di voluminizzazione di tipo meccanico sono normalmente i più impiegati: il tipo di dispositivo varia a seconda che si lavorino fili a basso titolo oppure fili a grosso titolo per tappeti (15).

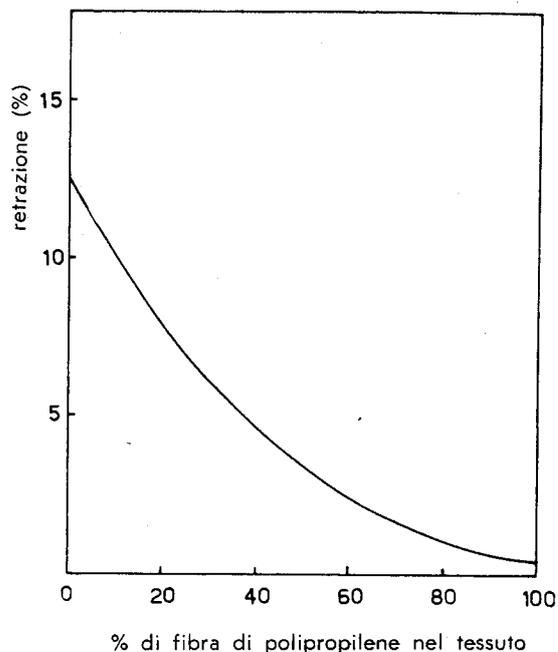


Fig. 12 - Retrazione di tessuti a maglia misti lana, in funzione della percentuale di fibra polipropilenica (14).

I fili continui « bi-component » sono attualmente allo studio presso numerose società: va comunque tenuto presente che la loro preparazione richiede teste di filatura complesse e che il processo per la loro fabbricazione è piuttosto critico.

Impiegando polipropilene isotattico, accanto ai fili continui voluminosi di vario tipo, si possono ottenere anche dei fili continui autovoluminosi, cioè dei fili continui che si presentano già voluminosi dopo lo stiro (oppure dopo un trattamento termico successivo allo stiro) senza ricorrere a processi di voluminizzazione meccanica ed impiegando le normali teste di filatura, con ovvi vantaggi di carattere economico. L'ottenimento di tali fili voluminosi è condizionato dalle modalità con cui si eseguono le operazioni di filatura e stiro (16).

Mentre per i normali tipi di fiocco e filo continuo è necessario che il filo di filatura sia a struttura smettica, o comunque ad un modesto livello di cristallinità, per l'ottenimento di un filo continuo autovoluminoso è essenziale che il filo di filatura sia molto cristallino e che esso possieda un particolare tipo di orientamento, come adesso illustreremo (17).

Quando si impiegano condizioni di estrusione e di tempra tali da ottenere un filo cristallino si possono avere fili di filatura diversamente orientati: si può andare da un filo praticamente disorientato ad un filo caratterizzato da un tipo particolare di orientamento (orientamento incrociato). Nella fig. 13 sono riportati gli spettri ai raggi X di un filo cristallino disorientato (a), di un filo cristallino ad orientamento incrociato (b) e per confronto quello di un filo cristallino molto orientato (c) (*).

Nel primo caso i cristalli sono distribuiti uniformemente in tutte le direzioni, nel terzo caso essi sono distribuiti preferenzialmente con l'asse c parallelo all'asse della fibra, nel secondo caso invece si hanno sia cristalli che presentano l'asse c tendenzialmente parallelo all'asse di fibra, sia cristalli che invece presentano tendenzialmente l'asse a parallelo all'asse di fibra.

Questa particolare tessitura cristallina, già riscontrata

(*) Un filo di tale tipo non è ottenibile direttamente in filatura, ma può essere ottenuto mediante trattamento termico da un filo amorfo molto orientato mediante stiro.

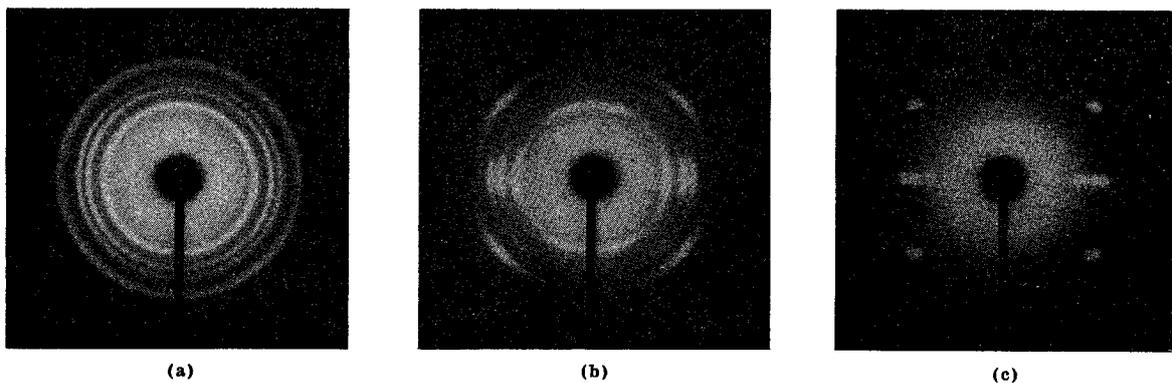


Fig. 13 - Spettri di diffrazione con i raggi X - a) cristallina, non orientata; b) cristallina con orientamento incrociato; c) cristallina, fortemente orientata.

ta anche in altri polimeri (ad esempio polietilene) può risultare dall'orientamento, secondo l'asse di fibra, di cristalliti che, cresciuti preferenzialmente lungo l'asse *a*, tendono a ruotare e a disporsi quindi colla direzione più lunga nella direzione del flusso (17).

Sebbene abbia una certa importanza il grado di dispersione degli assi *c* ed *a* attorno all'asse della fibra, tuttavia i parametri principali del filo di filatura, che condizionano l'ottenimento di un filo stirato voluminoso sono la cristallinità (*c*) e il rapporto $I(040)/I(130)$ (*h*) fra le intensità equatoriali dei riflessi (040) e (130) (*): tale rapporto è tanto maggiore quanto maggiore è la frazione dei cristalliti che hanno l'asse *a* orientato secondo l'asse della fibra.

L'ottenimento di fili autovoluminosi non è condizionato solo da una opportuna tessitura cristallina del filo di filatura, ma anche da idonee condizioni di stiro: i parametri principali sono temperatura e rapporto di stiro.

Nelle figg. 14 *a* e 14 *b* è riportata la voluminosità (**) in funzione del rapporto di stiro, rispettivamente a temperatura di stiro di 100 e 140 °C, per alcuni fili di filatura differenti per cristallinità e orientamento incrociato.

Dall'esame delle figg. 14 *a* e 14 *b* si può notare come la voluminosità cresca al crescere del rapporto di stiro, fino a raggiungere in certi casi un massimo.

Appare poi da queste figure come la voluminosità sia superiore quando si stira a temperatura più bassa.

L'ottenimento di alte voluminosità è condizionato da un'alta cristallinità del filo di filatura: a parità di cristallinità la voluminosità risulta maggiore quanto maggiore è l'orientamento incrociato. Se però la cristallinità non raggiunge un certo valore limite (circa 70%) allora anche un elevato grado di orientamento incrociato non è sufficiente a far raggiungere elevate voluminosità, come illustrano i dati relativi al campione *D*.

La scelta di opportune condizioni di lavorazione e quindi l'ottenimento di particolari tessiture cristalline nei fili di filatura e stiro permette di ottenere nei fili finiti oltre che un certo grado di voluminosità, anche altre caratteristiche che al pari della voluminosità sono necessarie per l'impiego in vari settori. Fra tali caratteristiche ricordiamo qui l'elasticità ed il recupero a compressione sotto alti carichi: la prima è importante per l'impiego del filo voluminoso in certi campi della maglieria, dei costumi da bagno, ecc., mentre la seconda interessa il campo dei tappeti, determinando la loro capacità di recupero allo schiacciamento. Col termine elasticità si intende la capacità

(*) Tale rapporto vale 0,96 nel caso di un filo cristallino disorientato e 0,86 nel caso di un filo cristallino orientato con l'asse *c* parallelo all'asse della fibra.

(**) La voluminosità è definita come il volume specifico apparente del filo, tenuto teso da un carico di 0,2 g/den.

del filo ad allungarsi sotto carichi modesti e a recuperare successivamente (dopo cessato il carico) la deformazione subita: tale allungamento interessa non il filo, ma solo l'ondulazione e dipende dalla frequenza

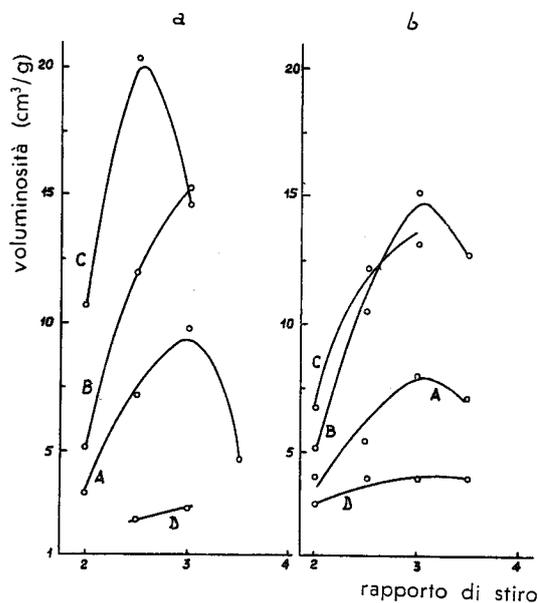


Fig. 14 - Dipendenza della voluminosità dal rapporto di stiro: a) temperatura di stiro 100 °C; b) temperatura di stiro 140 °C. I fili di filatura presentano le seguenti cristallinità (C) (*) ed orientamento incrociato (h)

| | C (%) | h |
|---|-------|------|
| A | 73 | 1,3 |
| B | 73 | 1,6 |
| C | 76 | 1,45 |
| D | 68 | 2,0 |

(*) I valori dati per la cristallinità non sono confrontabili con quelli della fig. 11 (10) in quanto ci si è serviti di diverso metodo di misura.

e dalla forma delle onde. A misura del comportamento elastico del filo voluminoso si possono considerare la estensibilità (*d*) e il recupero elastico (*r*) (*).

(*) L'estensibilità e il recupero elastico sono definiti dalle seguenti relazioni:

$$d = \frac{L_1 - L_{0,2}}{L_{0,2}} \times 100$$

$$r = \frac{L_1 - L'_{0,2}}{L_1 - L_{0,2}} \times 100$$

dove $L_{0,2}$, L_1 ed $L'_{0,2}$ sono rispettivamente la lunghezza del filo sotto un carico di 0,2 g/den, la lunghezza del filo sotto 1 g/den e la lunghezza del filo dopo che il carico di 1 g/den è stato ridotto a 0,2 g/den.

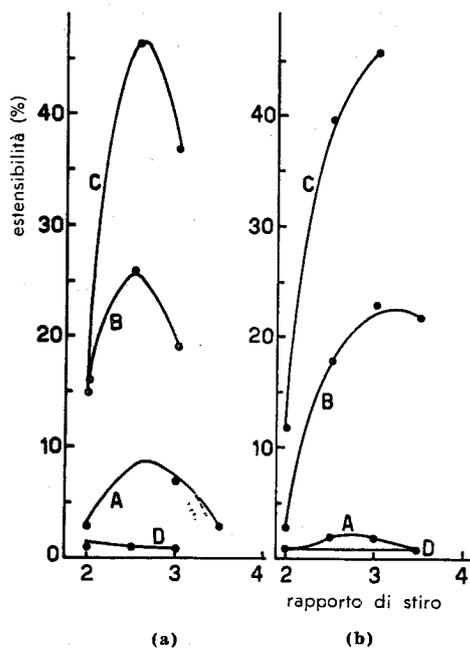


Fig. 15 - Influenza del rapporto di stiro sulla estensibilità (fili di filatura a differente cristallinità (C) ed orientamento incrociato (h), come in fig. 14 (18); a) temperatura di stiro 100 °C; b) temperatura di stiro 140 °C.

Nelle figure 15 a e 15 b sono riportate l'estensibilità in funzione del rapporto di stiro, rispettivamente per temperature di stiro di 100 e 140°C; i fili di filatura sono gli stessi di quelli relativi alle figure 14 e 15.

Per quanto concerne il ricupero esso è sempre compreso fra 90 e 100%, per modo che l'estensibilità di cui sopra si può considerare pressochè del tutto elastica.

Anche per quanto concerne la capacità del filo ad allungarsi elasticamente sotto bassi carichi, si nota che tale proprietà presenta un massimo, quando venga posta in relazione al rapporto di stiro, tranne che nel caso, in corrispondenza al quale non si è potuti salire a rapporti di stiro più elevati. Esiste una correlazione abbastanza stretta fra la voluminosità e allungamento elastico a bassi carichi, come è da attendersi visto che entrambi dipendono dalla forma a spirale delle singole bave. Tuttavia, variando tipo di filo di filatura e condizioni di stiro è possibile in certi casi ottenere fili che, a parità di voluminosità, presentano allungamenti elastici fra loro diversi.

L'esame ai raggi X dei fili stirati mostra come al crescere del rapporto di stiro si abbia una progressiva diminuzione di orientamento incrociato, nel senso che diminuisce la frazione di cristalli orientati con l'asse parallelo all'asse di fibra: contemporaneamente si ha un aumento della dispersione dei cristalliti intorno alla direzione della fibra. Al di sopra di un certo rapporto di stiro però tale dispersione comincia a diminuire. La cristallinità dei fili stirati diminuisce uniformemente, al crescere del rapporto di stiro. I massimi che si riscontrano nella voluminosità e nell'allungamento elastico (figure 14-15) corrispondono a particolari situazioni di cristallinità e orientamento, delle quali è tuttora in corso la definizione.

Nelle figure 16 a e 16 b è riportato il ricupero dopo compressione, precedentemente definito, in funzione del rapporto di stiro, rispettivamente per le temperature di stiro di 100 e 140°C e impiegando fili di filatura a diverse caratteristiche.

A differenza della voluminosità e dell'allungamento elastico, il ricupero a compressione diminuisce al crescere del rapporto di stiro, nell'intervallo 2 ÷ 3,5.

Va osservato che tale proprietà presenta un massimo

per rapporti di stiro minori di 2, ma in tale zona le proprietà meccaniche del filo sono così scadenti, che tali fili non sono di pratico interesse.

L'esame comparativo delle figure 14-16 mostra come, a seconda del campo di impiego cui il filo è destinato, si debbano scegliere opportune condizioni di fabbricazione (e quindi realizzare opportune tessiture cristalline nei fili di filatura) per ottenere le proprietà desiderate.

Si può passare dai fili ad alto ricupero elastico in compressione, di modesta voluminosità e di bassissima elasticità necessari per i tappeti, ai fili molto voluminosi da impiegare nel campo della maglieria.

Le precedenti proprietà possono essere influenzate, talvolta anche in modo rilevante (come per esempio il ricupero a compressione) da trattamenti termici eseguiti in condizioni opportune. Così pure accanto alle proprietà ora illustrate si devono prendere in esame anche le tradizionali proprietà meccaniche, come tenacità e allungamento a rottura.

Riteniamo comunque che quanto abbiamo detto a proposito del filo autovoluminoso sia un'ulteriore dimostrazione della versatilità del polipropilene isotattico nel campo delle fibre sintetiche, cioè della sua possibilità di essere impiegato in condizioni tecnicamente ed economicamente vantaggiose in campi fra loro assai diversi e che richiedono proprietà delle fibre molto differenti (ed anche, in qualche caso contrastanti).

Fibre tingibili.

La fibra polipropilenica pura male si presta agli ordinari metodi di tintura a causa della sua struttura idrocarburica e della sua natura idrofoba.

Tutti i tentativi di applicare i metodi tradizionali di tintura, specialmente quelli con coloranti plastosolubili, alle fibre polipropileniche non hanno avuto alcun successo a causa della difficoltà di raggiungere buoni livelli di intensità, ma soprattutto per la scarsa solidità delle tinture.

Diversi sistemi sono stati proposti per rendere la fibra tingibile (19). Possiamo suddividere tali metodi in due categorie ben distinte.

Il primo metodo provoca un'alterazione delle proprietà chimiche superficiali della fibra, in modo da renderla atta ad assorbire i coloranti.

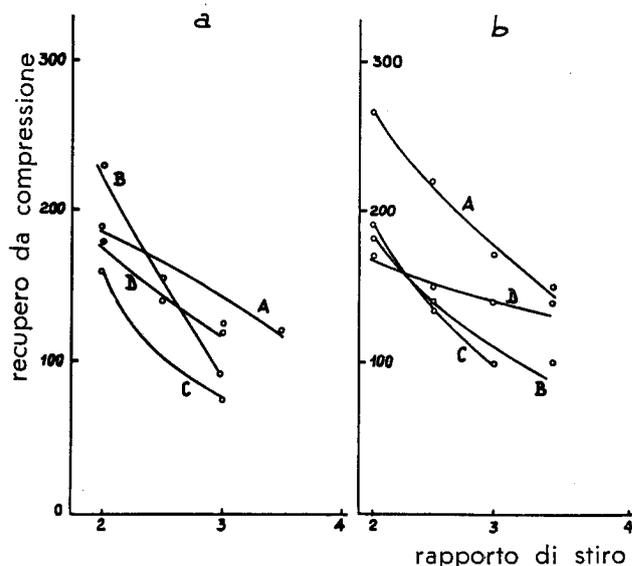


Fig. 16 - Andamento del ricupero alla deformazione in compressione, in funzione del rapporto di stiro. Fili di filatura a differente cristallinità (C) ed orientamento incrociato (h) come in fig. 14 (18); a) temperatura di stiro 100 °C; b) temperatura di stiro 140 °C.

Questo procedimento è stato largamente studiato nei nostri laboratori e la modifica delle proprietà superficiali è stata ottenuta per innesto sul polipropilene di catene contenenti gruppi polari ottenute per polimerizzazione di monomeri vinilici polari, quali l'acido acrilico, l'acrilato di metile, ecc. in presenza delle fibre polipropileniche.

Tale sistema come tutti quelli basati sull'alterazione delle proprietà superficiali della fibra, presenta l'inconveniente, durante l'uso dell'alterazione del colore dovuto ad abrasioni superficiali.

D'altra parte la filatura di un polimero innestato, come sopra indicato, che dovrebbe portare ad una distribuzione omogenea della parte tingibile, presenta notevoli difficoltà che impediscono l'ottenimento di un prodotto a caratteristiche costanti.

Altri procedimenti per rendere le fibre tingibili sono basati sulle mescole del polipropilene prima della filatura con sostanze adatte ad assorbire i coloranti.

Questo metodo può basarsi sull'impiego di sostanze a basso peso molecolare quali ad esempio certi composti di metalli dell'VIII gruppo come proposto dalla « Hercules Power Co. »⁽²⁾ oppure mescole di polipropilene con sostanze polimeriche a carattere polare miscibili con il polipropilene prima della filatura.

La maggior parte dei tentativi di modifica non ha ancora avuto successo industriale per le ragioni più varie. Tra le principali figurano le seguenti:

ciclo di produzione complesso;
scarsa solidità delle tinture;
incapacità dei metodi di tintura di assicurare buone uniformità.

Relativamente semplice risulta invece la modifica ottenuta mediante aggiunta di policondensati azotati contenenti gruppi polari capaci di legare coloranti anionici⁽²⁾.

Questo ultimo procedimento è stato sviluppato industrialmente in Italia dalla società « Polymer » del Gruppo « Montecatini-Edison » ed il prodotto ottenuto viene contrassegnato con il nome di *Meraklon DL*. Il successo di questa fibra è dovuto, oltre alle caratteristiche tintoriali, anche alla semplicità di preparazione, che non impone sostanziali modifiche al normale processo di filatura e finitura della fibra polipropilenica.

L'aggiunta di policondensati azotati alla fibra non sarebbe capace da sola di fornire le caratteristiche di tingibilità richieste, se non si facesse un post-trattamento che rende la fibra meno idrofoba e facilita l'ancoraggio dei coloranti anionici di qualunque tipo ai gruppi polari basici presenti nel policondensato.

L'interesse di questa fibra è dovuto alla sua straordinaria versatilità tintoriale, che consente di ottenere una svariatissima gamma di tonalità che per intensità e solidità sono paragonabili a quelle ottenibili su lana e su altre fibre artificiali o sintetiche tingibili con coloranti anionici (ad esempio fibre poliammidiche o acriliche modificate).

Il metodo di tintura del *Meraklon DL* è del tutto simile a quello della lana, a parte la necessità di impiegare certi tipi di ausiliari che riducano in qualche modo la velocità di tintura della fibra e facilitino la migrazione dei coloranti in modo da ottenere tinte omogenee.

Lo sviluppo applicativo della nuova fibra è previsto attualmente in puro nel campo dei tappeti (titolo bava 15 denari) ed in mista con cotone, nel campo dei velluti (titolo bava 6 denari). Per la tintura dei velluti è stato sviluppato un metodo che consente di tingere in bagno unico, il cotone con coloranti diretti e il *Meraklon DL* con coloranti acidi.

In un prossimo futuro saranno anche sviluppate le applicazioni nel campo della maglieria esterna, specialmente in miscela con lana.

La tintura delle miscele con lana non presenta particolari difficoltà, tenuto conto che le due fibre sono tingibili con le stesse categorie di coloranti.

La carenza iniziale di una fibra polipropilenica tingibile era stata colmata in passato con la produzione di fibra tinta in massa. Anche in questo campo un'accurata selezione di adatti pigmenti ha consentito di ottenere una gamma completa di toni dotati di ottime solidità.

Tuttavia per quanto possa essere ampio il numero di colori ottenibili mediante tintura in massa, esso sarà sempre necessariamente limitato per ragioni organizzative facilmente comprensibili. Da qui l'esigenza di sviluppare una fibra tingibile, affiancandone la produzione a quella tinta in massa.

Rafia.

Recentissima è la produzione e la lavorazione della cosiddetta rafia sintetica.

Tale nuovo prodotto viene così chiamato in quanto le sue caratteristiche e i suoi campi di impiego sono simili a quelli del prodotto naturale « rafia » ben noto in agricoltura e nell'artigianato.

Si tratta di uno sviluppo nuovo nel campo delle materie plastiche da poco entrato nella pratica industriale, e la sua importanza non è ancora del tutto valutabile.

Per ragioni di costo della materia prima e di migliore lavorabilità, tra i vari tipi di materie plastiche impiegabili, oltre al polietilene a bassa pressione, si impiega nella pratica soprattutto il polipropilene⁽²⁾.

Il processo di fabbricazione di tale nuovo prodotto è caratterizzato dalla massima semplicità di apparecchiatura e facilità di regolazione e conduzione; esso permette col minimo di spesa di fabbricare prodotti che finora richiedevano procedimenti produttivi molto più costosi.

Per fabbricare tale rafia sintetica si produce un film del tutto simile a un film da imballaggio; detto film viene tagliato in striscioline, che vengono sottoposte a stiro a caldo nella direzione di estrusione con un certo rapporto di stiro (*).

La sezione piatta della rafia — detta anche « split-fibre » — presenta dei notevoli vantaggi rispetto al profilo circolare del monofilamento sia per quanto riguarda la fabbricazione, che le possibilità di impiego.

I nastri, soprattutto se preparati da polipropilene e con elevato rapporto di stiro, tendono a fibrillare cioè a fessurarsi longitudinalmente: tale fibrillazione, che può essere favorita mediante una sollecitazione a torsione, conferisce al nastro caratteristiche simili alla rafia e al sisal, e gli apre nuovi campi di impiego.

Le applicazioni della rafia sintetica possono venire distinte in due settori principali. Da una parte nastri a basso titolo, stirati con normale rapporto di stiro, senza o con limitata tendenza alla fibrillazione, destinati alla tessitura (rafia tessile); un interessante campo di impiego per tale rafia tessile è rappresentato dal « backing » (tessuto di base) per tappeti « tufted ».

Dall'altra parte nastri stirati con elevato rapporto di stiro, di titolo elevato che per torcitura acquistano una struttura fibrosa e vengono impiegati come cordette o trefoli per corde (rafia fibrillata).

Tale multiformità d'impiego, unita al suo basso costo, alla facilità di produzione e alle sue buone prospettive di impiego, assicura a questo nuovo prodotto la

(*) Tale rapporto di stiro dovrà essere — come vedremo — più o meno elevato a seconda delle caratteristiche che si desiderano nel prodotto finito.

penetrazione in campi che finora erano riservati a prodotti naturali o a prodotti sintetici fabbricati con procedimenti molto più costosi.

*Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.
Centro ricerche « Polymer », Terni.*

G. Natta, M. Compostella

Bibliografia

- (1) G. NATTA, *Österr. Chemiker Z.* 62, 205 (1961).
- (2) A. COEN, F. BERTINOTTI, G. PETRAGLIA, Atti 15° Cong. internaz. delle Materie plastiche, Torino 1963, p. 145.
- (3) G. PETRAGLIA, dati non pubblicati.
- (4) V. CAPPUCCIO, A. COEN, F. BERTINOTTI, W. CONTI, *Chimica e Industria* 44, 463 (1962).
- (5) A. COEN, G. PETRAGLIA, *Materie Plastiche* 33, n. 3, 269 (1967).
- (6) M. COMPOSTELLA, A. COEN, F. BERTINOTTI, *Angew. Chem.* 74, 618 (1962).
- (7) W. C. SHEEHAN, R. E. WELLMAN, *J. Appl. Polymer Sci.* 9, 3597 (1965).
- (8) S. E. ROSS, J. STANLEY, *J. Appl. Polymer Sci.* 9, 2729 (1965).
- (9) W. C. SHEEHAN, R. E. WELLMAN, T. B. CALE, Proceeding of Symposium on Polypropylene Fibers, Southern Research Institute, Sett. 1964.
- (10) G. NATTA, A. COEN, F. BERTINOTTI, G. CRESPI, 14th Hungarian Textile Conference, 1964.
- (11) F. BERTINOTTI, E. DANIELLI, dati non pubblicati.
- (12) S. E. ROSS, H. W. WOLF, *J. Appl. Polymer Sci.* 10, 1557 (1966).
- (13) W. CONTI, *Materie Plastiche* 28, 718 (1962).
- (14) K. WEST, *J. Textile Inst.* 53, P 465 (1962).
- (15) B. L. HATHORNE: « Woven Stretch and Textured Fabrics ». Interscience, New York 1964.
- (16) D. MARAGLIANO, F. DENTI, *Brev. U.S.A.* n. 3.019.507, (pr. 11.IV.1957) alla « Montecatini ».
- (17) S. L. AGGARWAL, P. P. TILLEY, O. J. SWEETING, *J. Appl. Polymer Sci.* 1, 91 (1959).
- (18) E. DAMIANI, P. OLIVIERI, dati non pubblicati.
- (19) V. L. ERLICH, *Modern Textiles Mag.* 46 (2), 23 (1965).
- (20) *Brev. Franc.* n. 1.314.410 (pr. 5, 10, 13, 19, 25.X.1960; 13.XII.1960; 10.II.1961; 6.IX.1961; alla « Hercules Power Co. »).
- (21) *Brev. Brit.* n. 992.011 (pr. 20.VII.1960), alla « Montecatini ».
- (22) *Handbook of Polyolefine Fibers*. Gordon, Londra 1967.

Ricevuto il 15 gennaio 1968.