

The Chemical World This Week

Natta, friends make an engine

A polymer engine for translating heat into work has been developed by Prof. G. Natta, Prof. M. Pegoraro, and Dr. L. Szilagyi at Milan's Politecnico. The principle of the device is that oriented fibers of *trans*-1,4-polybutadiene shrink when heated. This contraction provides the driving force for a simple engine that the Italian group has built.

The practical implications of this new system are difficult to grasp fully. It's clear, however, that in principle the harnessing of the energy released during the polymorphic transition of polymers could provide the basis for radically new types of engines using low-temperature sources of heat.

Prof. Natta first prepared more than 99% pure *trans*-1,4-polybutadiene in 1955 using Ziegler-Natta catalysts. The Nobel laureate also suggested, in 1960, that it is possible to obtain work from the polymorphic change in *trans*-1,4-polybutadiene (*Supplemento Nucleo Cimento*, XV, Series X, No. 1, page 33).

cis-1,4-Polybutadiene was also synthesized for the first time with very high stereospecificity by Prof. Natta. But



Natta, Pegoraro with disk
Phase transition makes it turn

to oriented fibers of *trans*-1,4-polybutadiene that are fixed to the wheel.

some other compounds may circumvent. It is unsaturated and is thus

RICORDI NEL 50° ANNO DEL PREMIO NOBEL PER LA CHIMICA 1963 ASSEGNATO AL PROF. GIULIO NATTA

In questo intervento vengono ricordati gli anni in cui fu pensata, nacque e si sviluppò la polimerizzazione stereospecifica, con particolare riferimento al polipropilene (PP), ai nuovi polimeri innestati, tra cui gli elastomeri etilene-propilene, e alla ricerca di nuove proprietà.

L'incontro con Natta

Giunto al quinto anno del corso di laurea in ingegneria chimica, ho seguito il corso di chimica industriale, tenuto dal prof. Giulio Natta.

Le lezioni si svolgevano in un'aula piccola e raccolta, al piano terreno dell'Istituto di Chimica Industriale in piazza Leonardo da Vinci e gli allievi erano circa una ventina. Ciò che mi aveva colpito era l'originalità e la profondità degli argomenti trattati, sempre fondati su teoria e pratica e sull'esperienza raccolta in molti anni di studio e di ricerca; ne eravamo affascinati. Prendevamo appunti e subito dopo la lezione li rielaboravamo per non perdere nulla. Come tesi di laurea il professore mi propose una ricerca sperimentale di interesse industriale, finalizzata all'ottenimento del furfurolo a partire da residui vegetali contenenti pentosani in un processo continuo, da svolgere con l'ausilio di un reattore a colonna a piatti e con catalizzatori acidi volatili e recuperabili. Così si moltiplicarono i momenti di incontro, di discussione critica e di valutazione

dei risultati e venni conquistato dall'ambiente di lavoro nel campo della ricerca e dell'innovazione. Dopo la laurea (1952), Natta mi propose di continuare come assistente, il lavoro di tesi, sviluppando i fondamenti sperimentali nel laboratorio in cui avevo svolto la tesi, con il dott. Beati e seguendo anche la progettazione e il funzionamento di un impianto pilota che Quaker Oats USA e De Nora erano interessati a mettere in opera nella zona dei De Nora, in vicinanza del Politecnico [1]. Alla fine di questo impegno (1956) ebbi l'opportunità di entrare pienamente nell'attività principale dell'Istituto nel quale si svolgevano ricerche di grande interesse, che iniziarono nel 1952 e giunsero, nel 1954, ai primi brevetti del polipropilene (PP), e proseguirono con successo ulteriormente. Dopo un breve periodo di collaborazione didattica con il prof. Pastonesi, passai al Laboratorio Prove Materie Plastiche, da qualche anno fondato dal prof. Natta con il finanziamento di varie industrie lombarde e con l'impegno organizzativo del prof. Dante Pagani.

NATTA

L'ambiente di lavoro

Il contributo delle industrie all'Istituto, fu certamente importantissimo per integrare le scarse risorse ministeriali. Specialmente la Società Montecatini, guidata dall'ing. Donegani, che aveva un contratto con Natta e aveva relazioni dirette con Ziegler, finanziò le nuove ricerche e anche borse di studio di una Scuola biennale di Chimica Alifatica post laurea. La scuola permise la formazione di diversi giovani ricercatori che furono assunti dalla Montecatini e lasciati inizialmente a lavorare al Politecnico per uno o più anni. Diversi ricercatori diedero notevoli contributi alle sintesi e all'avanzamento delle conoscenze chimiche e fisiche dei nuovi polimeri. La Montecatini distaccò per venire a Milano, alcuni suoi dipendenti. Tra tutti, ricercatori e dipendenti, ricordo L. Porri, G. Dall'Asta, F. Severini, M. Peraldo, G. Moraglio, D. Sianesi, P. Chini, G. Mazzanti, G. Crespi, M. Farina, A. Valvassori, M. Bruzzone. Nelle ricerche erano impegnati anche buona parte degli assistenti alla cattedra di Chimica Industriale, tra cui il prof. P. Pino, principale collaboratore di Natta, F. Danusso, E. Mantica e i più giovani I. Pasquon e poi io stesso. L'Istituto di Chimica Industriale venne organizzato da Natta in grandi spazi suddivisi e indipendenti, destinati alle diverse sintesi: occupavano l'intero piano terra dell'Istituto.

La caratterizzazione specialistica veniva condotta in laboratori posti ai piani superiori. Inoltre venne costruito rapidamente, con un finanziamento statale, un nuovo edificio, di 5 piani, oggi chiamato Torre Nord, ove Natta pose il suo studio, al terzo piano. In tal modo la sintesi di ogni polimero procedeva speditamente e in breve tempo è stato possibile dare risposta a quesiti fondamentali di tipo chimico e fisico, emersi dalla sintesi, ai fini di trovare le relazioni tra composizione chimica, struttura e principali proprietà. In particolare venivano effettuati: frazionamenti con solventi selettivi, misure di peso molecolare, esami con raggi infrarossi e con raggi X, diffrazione elettronica, misure di proprietà meccaniche, termiche, elettriche, risonanza magnetica.

Questo tipo di struttura ben finalizzata e accompagnata dall'entusiasmo e dalle capacità dei giovani ricercatori, diede ottimi risultati e sotto la guida del prof. Natta aprì la strada a novità teoriche e pratiche di grande risonanza. Nei momenti di massimo impegno, nell'Istituto lavoravano assiduamente una cinquantina di laureati.

A partire dal 1959 si alternarono a Milano anche diversi borsisti stranieri. In quegli anni Natta, ancora in buona salute, iniziava la sua attività di primo mattino, valutava i risultati raggiunti e li discuteva con i principali collaboratori e con tutti i ricercatori responsabili delle varie ricerche. Dopo una breve sosta a mezzogiorno Natta riprendeva il lavoro con intensità sino a sera. L'impegno di tutti era altrettanto intenso e l'organizzazione e gestione del lavoro era aiutata da una segreteria efficiente, che registrava la scala dei tempi di lavoro; era composta da due segretarie, Rossana Lamma e Luisa Vaccaroni, di cui l'ultima provvedeva a tradurre in inglese le pubblicazioni da mandare all'estero e gestiva i contatti internazionali.

Questa grande attività del Professore, proseguì a lungo invariata pur avendo egli contratto nel 1956, il morbo di Parkinson che, dopo qualche anno ne ridusse in parte le capacità motorie.

Il premio Nobel

Natta lavorò in piena efficienza per molti anni, anche dopo che ricevette a Stoccolma il premio Nobel, il 10 dicembre 1963, condividendolo con K. Ziegler.

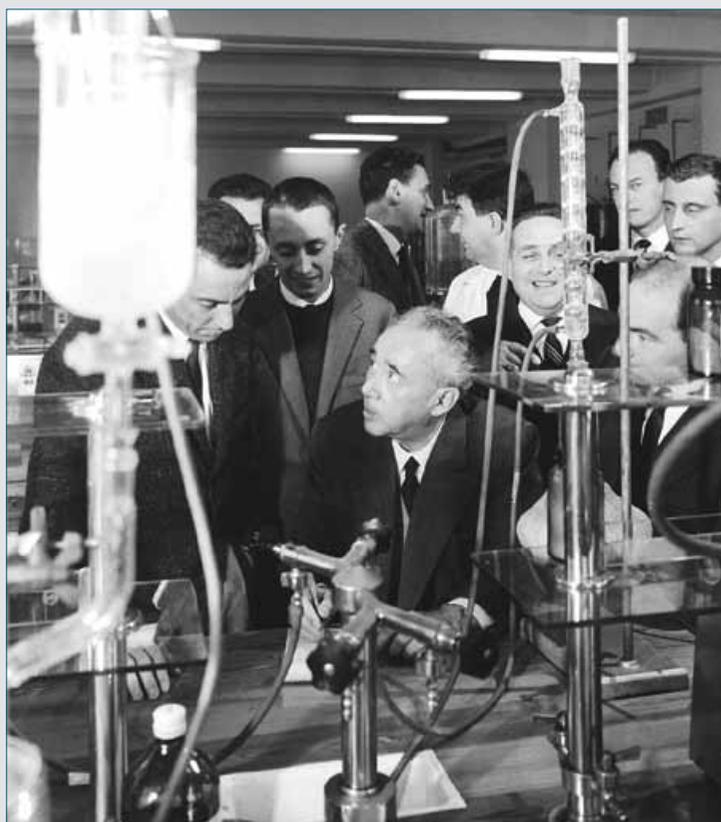
Il titolo della lettura Nobel di Natta fu: "From the Stereospecific Polymerization to the Asymmetric Autocatalytic Synthesis of Macromolecules".

Il testo e la bibliografia della lettura Nobel e molte altre notizie dell'attività di Natta si trovano, insieme a documentazioni della sua vita, nel libro nato per iniziativa del prof. Porri e pubblicato nel 1998 a cura del Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano, a 35 anni dall'assegnazione del Nobel. Personalmente ricordo il momento in cui Natta, tornato a Milano in aereo da Stoccolma, dopo aver ricevuto il Nobel, rientrò all'Istituto; tutti i collaboratori, gli allievi, il personale, erano davanti all'ingresso, in attesa. Quando Natta scese dalla macchina, vi fu un momento di grande silenzio, seguito subito da un applauso scrosciante; ognuno sentiva in sé non solo la gioia dell'evento ma anche la storia degli sviluppi delle idee, pensate e poi realizzate con sforzi da tutti condivisi. Questo incontro e il sentimento di condivisione del tutto eccezionale è stato indimenticabile ed era certamente e fortemente nell'animo del professore. Natta diede ai principali collaboratori, a cui fui onorato di appartenere, una medaglia d'oro commemorativa, portante su una faccia il simbolo del Politecnico con l'incisione del nome suo e di quello del collaboratore; nell'altra faccia è incisa l'elica del polipropilene e il nome di "G. Natta - premio Nobel per la chimica 1963". Inoltre Natta distribuì ai collaboratori la metà del valore del premio. Natta continuò le ricerche, sino a che si ritirò dal Politecnico nel 1973, dopo 35 anni di permanenza sulla cattedra di Chimica Industriale.

I lavori da me fatti con lui in comune o con suo suggerimento, sono qui riportati solo in parte e si fermano nel 1971; la loro presentazione è fatta di seguito per argomenti.



Giulio Natta all'arrivo al Politecnico dopo l'assegnazione del premio Nobel per la Chimica



Giulio Natta e alcuni dei suoi collaboratori

Originalità delle ricerche di Natta

Natta da giovane, tra gli altri argomenti, conosceva bene il campo dei polimeri e aveva studiato particolarmente i copolimeri butadiene-stirene e le relative sintesi, ottenute con catalizzatori cationici ben conosciuti, per la preparazione delle gomme sintetiche: tutti i polimeri erano amorfi. Le nuove ricerche ebbero inizio quando Natta cominciò a studiare la cinetica dell'oligomerizzazione dell'etilene, in presenza dei catalizzatori metallorganici, come l'alluminio trietile $Al(C_2H_5)_3$, da poco proposto in Germania da Karl Ziegler (1952). Lo stesso Ziegler, proseguendo le sue ricerche e impiegando il tetracloruro di titanio assieme all'alluminio trietile riuscì nel 1953 a sintetizzare il polietilene a partire dall'etilene, anche operando a temperatura ambiente. Ziegler non si preoccupò mai di strutture dei polimeri sia di quelli da lui ottenuti, che da altri.

Natta lavorando specialmente sulle α -olefine, caratterizzate per ogni monomero da un atomo di carbonio terziario, si rese conto che impiegando i catalizzatori metallorganici si stava aprendo un capitolo di importanza fondamentale relativamente alla struttura sterica dei polimeri asimmetrici ottenibili e alle loro proprietà, anche per uso industriale. Tutti i polimeri vinilici possono essere considerati come costituiti da unità contenenti un atomo di carbonio terziario. In un polimero di lunghezza finita, tale atomo di carbonio terziario può essere considerato asimmetrico e da ciò si deduce che in una catena sono possibili due tipi di unità monomeriche-enantiomere. Nel caso di un' α -olefina come il polipropilene, che possiede un atomo di carbonio terziario per ogni unità, si possono riconoscere due possibili ripetizioni strutturali, nel senso che

i gruppi CH_3 di due unità successive sono tra di loro allineati o sono alternati con regolarità e possono quindi cristallizzare; nel caso che la posizione sterica dei CH_3 sia invece statistica-disordinata, il polimero non può cristallizzare ed è amorfo. Seguendo le definizioni di Natta, il polimero, nei tre casi illustrati sopra, ha nome rispettivamente di *isotattico*, *sindiotattico*, *atattico*. Nel 1954 Natta polimerizzò, primo nel mondo, l' α -propilene, ottenendo il polipropilene, polimero prima non esistente, del quale prevede i possibili sviluppi industriali, prendendo un brevetto di grande importanza. Ciò è confermato dal fatto che oggi il polipropilene nel mondo viene prodotto in milioni di t/anno. Natta scoprì anche che nuove strutture cristalline potevano essere ottenute dal butene-1 e dallo stirene, con ciò ampliando la classe dei polimeri stereospecifici. Le ricerche riguardanti le sintesi, la struttura e le proprietà, si susseguirono rapidamente. Vennero preparati diversi polimeri stereospecifici, copolimeri delle α -olefine, (come etilene-propilene, che hanno generato importanti nuovi elastomeri), e poi diolefine stereoregolari, sintetizzate specialmente da Porri (1959). In tutti i casi vennero ottenute la loro struttura e le loro proprietà, quest'ultime necessarie per le applicazioni.

Mia attività

Lavorando al Laboratorio delle Materie Plastiche dell'Istituto, a partire dai risultati già raggiunti negli anni 1956-57, mi dedicai allo studio di nuovi frazionamenti dei polimeri stereoregolari e in particolare allo studio delle relazioni tra struttura e proprietà del polipropilene (PP), delle sue frazioni e di diversi altri polimeri stereospecifici. Darò un breve quadro della storia e degli sviluppi delle relazioni tra struttura e proprietà, lasciando ai sintetizzatori il compito di dare più dettagliate notizie sullo stato dell'arte della sintesi.

Un altro importante campo di studio a cui mi sono dedicato, è quello fatto in collaborazione, dell'*innesto dei monomeri vinilici sugli stereopolimeri*: esso è stato una *novità assoluta* che ha aperto conoscenza e applicazioni di materiali del tutto nuovi. Si è trovato infatti un metodo di accoppiamento chimico tra stereopolimeri e polimeri amorfi, generati, in presenza degli stereopolimeri, da monomeri vinilici, contenenti talvolta in catena gruppi polari che consentono di modificare molte proprietà degli stereopolimeri; ad esempio per rendere permanente la colorabilità delle fibre di PP, o per modificare le proprietà meccaniche ed elettriche degli stereopolimeri.

Inoltre fui impegnato nell'*innesto di vari monomeri sulla gomma satura e amorfa etilene-propilene*, sintetizzata in precedenza da Natta.

Nuovi frazionamenti

Il metodo di frazionamento dei polimeri delle α -olefine e degli stereoblocchi, seguito normalmente in Istituto, era stato adottato poiché [2] il PP grezzo risultava costituito da una miscela in parte cristallina e in parte amorfa. Si seguì allora il consiglio del prof. P. Pino, preso dalla letteratura e realizzato facendo passare attraverso il polimero in polvere una serie di solventi selettivi, ciascuno usato al proprio punto di ebollizione, costante ma diverso da solvente a solvente. La cristallinità delle varie frazioni veniva poi valutata con i raggi X; la lunghezza di catena veniva

riconosciuta con la misura delle viscosità intrinseche. L'esperienza mostrò che l'etere dietilico estrae la frazione amorfa (PP atattico), mentre il *n*-eptano bollente non è in grado di estrarre la frazione altamente cristallina, che resta insolubile ed è costituita dal PP altamente isotattico. Frazioni a grado intermedio di cristallinità furono valutate, dopo estrazione dell'amorfo, con una serie di solventi a punto di ebollizione costante, ma tra di loro crescente, come la terna *n*-pentano, *n*-esano, *n*-eptano, applicati l'uno dopo l'altro. Le frazioni così ottenute sono state definite 'stereoblocchi isotattici'. Uno stereoblocco è costituito da zone cristalline in serie con zone totalmente amorfie. Nel caso del polipropilene non fu mai possibile individuare cristallinità sindiotattiche: con i catalizzatori allora usati, il polimero era costituito prevalentemente da PP isotattico e da una percentuale limitata di PP a blocchi, e infine di PP atattico.

Per il miglioramento del frazionamento del polipropilene prevalentemente isotattico, ho impiegato un metodo cromatografico, proposto da V. Desreux, che è stato da me descritto con modifiche nel lavoro [3] e che è stato molto utile per ottenere frazioni isotattiche a diverso grado di stereoregolarità. Il miglioramento è stato ottenuto [4a] usando come supporto adsorbente, alla testa della colonna di frazionamento, un polipropilene isotattico ad alto peso molecolare, ad elevata cristallinità, residuo all'estrazione ottanica di Kumagawa. Tale supporto è insolubile in un solvente come l'isopropilene, che è invece l'eluente in grado di sciogliere il polipropilene a stereoblocchi. La frazione più stereoregolare del polipropilene a stereoblocchi isotattici solubile, passando, durante l'eluizione, attraverso il supporto, viene adsorbito tenacemente, così che riesce difficile recuperare gli stereoblocchi a maggior cristallinità, mentre invece vengono eluite in soluzione anzitutto le componenti amorfie e poi quelle a stereoblocchi meno cristallini. Risultati di frazionamento ancora migliori sono stati raggiunti usando come materiale adsorbente il PP altamente isotattico, residuo all'estrazione ottanica, non da solo, ma fatto adsorbire precedentemente su silice amorfa; questo fatto è attribuibile sia alla maggiore superficie interfascia di contatto, che alla maggiore accessibilità, verso il supporto, dei cristalli più perfetti.

Il frazionamento del polipropilene in funzione dei soli pesi molecolari, è stato da me realizzato al di sopra del punto di fusione (176 °C), con la tecnica di Desreux, cercando di limitare al massimo le degradazioni termiche [3a,b].

Separazione del primo PP sindiotattico

Polimerizzando il polipropilene con sistemi catalitici differenti, comprendenti oltre all' α -TiCl₃ anche l'alluminio dietilfluoruro, o il TiCl₄ e il litio butile (LiC₄H₉), si ottenevano miscele solide, che ai raggi X presentavano diffrazioni caratteristiche del PP isotattico e contemporaneamente diffrazioni di un nuovo prodotto. Inoltre, nello spettro IR apparve una banda a 10,53 micron, attribuibile alla presenza di macromolecole aventi struttura probabilmente sindiotattica. Per separare e analizzare i due diversi PP, isotattico e sindiotattico, si abbandonò il metodo tradizionale risultato inefficiente, che usava estrattori di Kumagawa [4b].

Per la separazione del PP sindiotattico dal PP isotattico, copresenti negli stereoblocchi preparati con i catalizzatori differenti da quelli impiegati per

il PP isotattico, si è ricorsi ai principi dell'adsorbimento selettivo indicati sopra. Si sono impiegati nella colonna cromatografica uno per uno i solventi tradizionali (etere isopropilico, *n*-esano, *n*-eptano, per fare più osservazioni) e si è operata la loro eluzione con ciascuno dei solventi, a temperatura costante. Si è sfruttato in tal modo l'adsorbimento epitattico della parte degli stereoblocchi aventi struttura isotattica, mentre le macromolecole amorfie o sindiotattiche non sono state bloccate: si è osservato che le prime frazioni eluite uscite dalla colonna, erano costituite da polimero amorfo; successivamente sono apparse frazioni pure di PP sindiotattico e da ultimo frazioni di PP isotattico. È stato così possibile recuperare campioni puri e fare gli studi strutturali ai raggi X e all'IR e infine pubblicare la struttura del PP sindiotattico [4a,c]. Venne anche preso il brevetto italiano n° 9491/59 dell'anno 1959, poi esteso all'estero, sulla scoperta del PP sindiotattico a nome di G. Natta, P. Corradini, I. Pasquon, M. Pegoraro, M. Peraldo. Per completare le analisi riguardanti volume specifico e cristallinità è stata fatta una valutazione su campioni del PP sindiotattico, completamente esente da PP isotattico, costituiti da una frazione amorfa e da una frazione cristallina [4c]. È stato conveniente inoltre impiegare un indice I_s ricavato all'infrarosso, che è la media delle bande che si trovano a 2 e a 5 micron. Si è trovato che l'indice è linearmente proporzionale alla percentuale in peso x della cristallinità del campione analizzato; x è facilmente ed esattamente misurabile ed è correlabile alla densità che è a sua volta correlata al volume specifico. In tal modo è divenuto possibile ottenere la relazione lineare $x=kl_s$. Utilizzando il solo IR, si può quindi valutare cristallinità e volumi specifici di polipropilene aventi struttura prevalentemente sindiotattica.

Ricerche sugli innesti sugli stereopolimeri [5] (graft polymers)

Polipropilene isotattico innestato

Operando in linea generale Natta, coadiuvato specialmente dai dott. Beati e Severini, pensò anzitutto di legare chimicamente al PP (e inoltre ad altre poli α -olefine e poi ad altri copolimeri), centri attivi radicalici, generati da perossidi e idroperossidi: essi agiscono da iniziatori che attivano la polimerizzazione dei monomeri vinilici non stereotattici, da innestare. Questa procedura differisce dai metodi applicati allora nei confronti dei polimeri amorfi, che usavano esposizione a radiazioni ad alte energie, per generare radicali, oppure usavano in soluzione, perossidi a basso peso molecolare che producono, peraltro, molte omopolimerizzazioni dei monomeri da innestare, riducendo così la percentuale di innesto. Si è trovato [5a] che la perossidazione del polipropilene si può ottenere facilmente facendo passare per il tempo necessario attraverso il polimero solido in polvere, una corrente d'aria contenente allo stato di vapore piccole quantità di *t*-butil idroperossido, come iniziatore radicalico. L'ossigeno totale fissato al PP è stato determinato per via iodometrica. Il PP perossidato, messo a contatto con il monomero da innestare, come ad esempio acrilato di metile, a 75 °C, reagisce generando innesto. In un successivo lavoro [5b] si è messo in evidenza un

processo di separazione, per valutare la percentuale di innesto e allontanare il poliacrilato (con acetone) e il PP non reagito; è stata discussa con ampiezza la reazione di innesto dell'acrilato di metile sul PP isotattico perossidato con idroperossido di *t*-butile e inoltre la cinetica di conversione del monomero e dell'innesto.

Un lavoro più completo [5c] fu eseguito più avanti nel tempo, sul comportamento del *polipropilene isotattico* in fiocco, trattato con tensioattivo, al fine di ottenerne un buona dispersione. Vennero impiegati radicali iniziatori della polimerizzazione ad innesto, generati da scissione di gruppi idroperossidici legati alla catena del PP da innestare, oppure dovuti a estrazione di idrogeno dalla catena del PP, effettuata con opportuni iniziatori, come ad esempio un perossido (Bz_2O_2). Lo studio comprese, quali monomeri vinilici, l'acido acrilico, e l'acrilato di metile e mise in evidenza lo schema di reazione, il numero dei radicali OH^\bullet , che portano alla omopolimerizzazione e, infine, l'influenza di ioni metallici come gli ioni ridotti Co^{2+} , Ce^{3+} , Mn^{2+} , VO^{2+} , Fe^{2+} , che si ossidano trasformando il radicale OH^\bullet in ione inerte OH^- ; essi riducono le omopolimerizzazioni e migliorano gli innesti; il Fe^{2+} è risultato il più efficace tra tutti gli ioni catalitici usati e l'acido acrilico il più reattivo.

Innesto di altri stereopolimeri

Un altro dei primi lavori [5c] sull'innesto sugli stereopolimeri riguarda lo *stirene* monomero innestato su poli *alfa-butene isotattico* microcristallino (p.f. 128 °C), che ha usato la procedura sopra indicata per eseguire la perossidazione del poli α -butene, che poi viene messo a contatto a 90 °C con lo *stirene* monomero, per eseguire l'innesto. Questo lavoro presenta per la prima volta, dopo il frazionamento e l'allontanamento del polistirene omopolimero, il polibutene innestato, che mostra al microscopio una struttura ramificata; il polibutene agisce in pratica da agente di vulcanizzazione che vincola le catene di polistirene PS, amorfo al polibutene cristallino. Le misure meccaniche eseguite mostrano un'ottima resistenza all'urto per innestati costituiti da PS (80%), legato al 20% di *polibutene isotattico*. I polistiroli antiurto, commerciali, sono molto differenti, perché legano il polistirene amorfo a una gomma amorfa. Per una conoscenza più ampia, di questo sistema sono state misurate le proprietà dielettriche con un ponte di Schering (cap. 8).

Ricerche sugli innesti [6] di monomeri sugli elastomeri olefinici (carbonio e idrogeno) costituiti da elastomeri saturi etilene-propilene (C_2-C_3)

Il copolimero C_2-C_3 è stato sintetizzato da Natta nel 1954, dopo il polipropilene e risultò molto interessante dal punto di vista applicativo. Come è noto per ottenere comportamento di gomma è necessario che il copolimero abbia temperatura di transizione vetrosa molto minore della temperatura ambiente. È necessario quindi preparare copolimeri C_2-C_3 amorfi e non cristallizzabili. Per la sintesi si usano catalizzatori solubili e una percentuale molare del propilene alta rispetto all'etilene, per impedire l'aggregazione dei gruppi metilenici CH_2 , che altrimenti hanno tendenza a cristallizzare. Le gomme devono inoltre essere vulcanizzabili. Abbiamo operato l'innesto secondo le linee guida qui di seguito indicate:

- aumentare in modo significativo la superficie specifica dell'elastomero, agendo su di esso in sospensione o in soluzione o in emulsione, impiegando opportuni tensioattivi;
- per l'innesto: mettere a contatto a temperatura ambiente l'elastomero disperso, con il monomero da innestare prescelto, in cui ad esempio viene disperso o disciolto un perossido capace di reagire sull'atomo di carbonio terziario appartenente all'unità propilenica dell'elastomero;
- provocare e terminare la reazione della miscela b), alzando la temperatura.

Così inizia e termina la decomposizione dell'iniziatore, che produce i radicali necessari per l'innesto. In tal modo il materiale così preparato (A), è costituito da una miscela di: un omopolimero proveniente dall'innestando, indicato con B, un copolimero C_2-C_3 che non ha partecipato all'innesto, un polimero innestato e un polimero reticolato e innestato. Il materiale (A) grezzo, viene analizzato ed eventualmente frazionato e viene messo a contatto con una quantità rilevante di materiale (B) che è l'omopolimero, spesso di natura industriale. Questa ultima miscelazione fatta con diverse quantità di B, è importante in quanto al crescere di B, cambiano le morfologie e le proprietà fisico-meccaniche della miscela e con esse la resistenza alla frattura per urto.

La copolimerizzazione dell'acido acrilico [6a] sciolto in un'emulsione acquosa di un copolimero C_2-C_3 in presenza di benzoin perossido tra i 70 e i 90 °C, procede prevalentemente con formazione di polimeri innestati. L'innestato dopo il frazionamento, è un tipico vulcanizzato. Sono state studiate le reazioni che intervengono durante lo stampaggio e le proprietà meccaniche in relazione alla struttura. In un lavoro più ampio [6b] sono state studiate miscele dell'elastomero C_2-C_3 trattate con diversi monomeri da innestare che qui citiamo: *stirene* [6c], cloruro di vinile [6d], acido acrilico [6e], vinilacetato [6f]. Ognuno di questi monomeri è stato innestato con procedure analoghe anche se un po' differenti. La lettura diretta delle pubblicazioni è utile per vedere procedure e misure e per conoscere le sintesi, i *meccanismi di innesto*, la *reattività dei radicali*; seguendo la metodologia indicata al lavoro [6b], si trova che l'efficienza di innesto è massima per l'acido acrilico ed è bassa per lo *stirene* e per il metacrilato di etile a parità di altre condizioni. Di interesse è anche il lavoro [6f] che analizza la decomposizione degli iniziatori e consente di calcolare la resa di innesto dei diversi iniziatori. Inoltre in particolare sono state esaurientemente studiate le proprietà meccaniche teoriche e tecnologiche in relazione all'innesto dell'acido poliacrilico.

Proprietà fisico-meccaniche di polimeri [7]

Ricerche sul PP

a) *Studi teorici sul meccanismo di reazione e distribuzione dei pesi molecolari del PP in funzione dei diversi centri attivi catalitici*

I numerosissimi risultati ottenuti con la polimerizzazione anionica coordinata dimostrano che l'andamento della massa delle frazioni in funzione del loro peso molecolare, è molto dispersa. La relativa curva presenta un andamento detto "più probabile" [7a]; le polidispersità sono

giustificate solo se si tiene conto dell'esistenza di centri attivi diversi, sui quali crescono le macromolecole.

Il mio contributo [7b], discusso con Natta, riguarda un'ipotesi sulla possibilità di ricavare teoricamente le percentuali di polimero che si formano su ciascun tipo iesimo dei centri attivi. È stato proposto un sistema di equazioni assai complesso, valido per le ipotesi di quel tempo e interessante per trovare sia il numero dei centri che la percentuale del peso delle molecole formatesi su un determinato centro attivo (nota I^a); viene suggerito poi un procedimento grafico (Nota II^a) utile per conoscere i tempi di vita delle molecole che si formano sui centri.

b) Modulo elastico teorico limite del polipropilene isotattico

La curva di trazione del PP isotattico, dopo lo stampaggio, è stata studiata da molti su campioni standard, ottenendo la correlazione tra sforzi e deformazioni. Al crescere delle deformazioni si ha un andamento crescente dello sforzo, in modo quasi lineare, sino a raggiungere un picco; lo sforzo poi scende rapidamente per stabilizzarsi a un livello quasi costante, per finire infine in un aumento che porta alla frattura. Queste variazioni sono tutte giustificate in base alla sparizione degli sferuliti iniziali, visibili in luce polarizzata, e in base agli scorrimenti plastici che cambiano gli orientamenti dei cristalliti e delle catene amorfe. Mancava invece la conoscenza del valore limite teorico del modulo elastico E di Young, posseduto da un singolo elemento dell'elica, costituito di fatto da una catena molecolare di polipropilene avente struttura isotattica ripetentesi, perfettamente ordinata e rappresentata dal modello ad elica di Natta e Corradini [7c]. Il calcolo mostra il limite massimo raggiungibile e può essere confrontato con i valori sperimentali della curva sforzo/deformazioni che si trovano subito prima della frattura, quando i cristalliti sono orientati nella direzione della trazione. Sono state considerate le reazioni elastiche che si oppongono all'estensione, alla flessione e alla torsione dei legami C-C dell'elica, quando è applicata una forza di trazione sull'asse della catena. Le costanti elastiche dello stretching, del bending, di torsione sono state prese dalla letteratura; applicando il principio dei valori virtuali si è calcolato un valore teorico E che è circa 4 volte superiore al miglior valore trovato sperimentalmente, ma è molto superiore nei confronti di sistemi atattici o ricchi di amorfo. Il rapporto E_r/E_t tra modulo reale e teorico è un indizio misurabile dell'imperfezione dei sistemi reali ottenuti e consente di valutare l'entità della tassa del campione analizzato.

c) Proprietà fisico-meccaniche di nuovi polimeri dienici

Porri alla fine del 1954 sintetizzò per omopolimerizzazione del butadiene il *polibutadiene 1,4-trans* cristallino stereoregolare; studiandone le proprietà si osservò ai raggi X che esso subisce una transizione polimorfa. Le fibre orientate del suddetto polimero, ad elevata purezza, riscaldate dalla temperatura ambiente in su, presentano un accorciamento causato da un passaggio di stato del 1° ordine solido-solido. La transizione interfascia termina a 76 °C ed è accompagnata dal fatto che il periodo di identità lungo l'asse c della catena del polimero si accorcia del 4,9% mentre l'aumento della sezione trasversale della catena è del 15,6%.

È stato proposto da noi [7d-g] un modello teorico termodinamico della transizione e poi, sulla base dei dati sperimentali, si è misurato il lavoro meccanico ottenibile durante un ciclo termico reale, confrontandolo con quello del modello ideale; il rendimento dei cicli risulta comunque assai basso. È stata costruita una piccola macchina termica per valutare il possibile funzionamento del sistema in continuo. Questi lavori hanno suscitato molte curiosità in Europa e in America; i due lavori citati [7f,g] sono stati tradotti e stampati in Rubber and Plastics Age.

d) Proprietà dielettriche

L'impiego delle proprietà dielettriche dei polimeri è interessante perché può metterne in evidenza in modo sicuro alcune proprietà molecolari. Si sono misurate le proprietà dielettriche impiegando un ponte di Schering della Casa Tettex di Zurigo, operativo a frequenza costante (50 Hz) e a temperature variabili in un campo di circa 200 °C.

Per comprendere le correlazioni è necessario studiarne la teoria: si può in prima approssimazione, leggere qualche semplice testo didattico [8a] relativo ai polimeri. La costante dielettrica ϵ^* è una proprietà dei materiali che, studiata nel campo complesso, è costituita da due componenti ϵ' ed ϵ'' ; essa è funzione inversa del campo elettrico applicato al campione esaminato ed è funzione diretta della sua polarizzazione, che dipende dai moti atomici, elettronici e di orientazione delle molecole polari. La modificazione chimica di materiali apolari, come è una poli alfa-olefina, per reazione con una sostanza reattiva polare, come ad esempio l'ossigeno, ha una sensibile influenza sul valore della costante ϵ^* e delle



Giulio Natta e i numerosi telegrammi ricevuti in occasione del conferimento del Nobel

sue componenti e' ed e". La e' dipende dalla temperatura, che influisce sulla polarizzazione di orientazione. Dal fattore di perdita e", viene ricavata l'energia dissipata nei cicli di 50 Hz, al variare della temperatura. In particolare e", nel caso dei polimeri tattici perossidati come il PP [8c], ha un andamento a massimo molto bene apprezzabile nel campo delle temperature in cui si verifica la transizioni del secondo ordine. La prova in bianco del PP preparato in assenza di ossigeno, non mostra invece sensibili valori di e". Ciò dimostra che è la presenza di gruppi -O-O- fissati all'atomo di carbonio terziario del polipropilene trattato con O₂, a indicare l'esistenza del PP perossidato. Questo metodo può facilmente

sostituire con grande vantaggio, la determinazione analitica chimica dei gruppi perossidici riportato in precedenza (cap. 5). Esempi studiati nel campo dei nuovi polimeri, sono quelli del polistirene innestato su polibutene isotattico [8]; quello del PP perossidato [8] messo a confronto con il PP esente da ossigeno legato; infine il caso di un polimero dienico non perossidato: il *trans*-1,4-polibutadiene [8]. Nel caso dell'innestato polistirene-polibutene isotattico perossidato si osservano valori più alti sia del fattore e" che della costante dielettrica e', rispetto al caso dell'innestato senza perossidazione. Un analogo comportamento si osservava nel caso del PP.

Bibliografia

Spesso, subito dopo i primi due indici (per esempio 5b) e prima del nome dell'autore si trova, tra parentesi rotonda, un numero che consente di accedere alla lettura completa del corrispondente lavoro, che si trova rilegato, con lo stesso numero nella raccolta dei lavori del prof. M. Pegoraro presso la Biblioteca Centrale del Politecnico di Milano e anche nella Biblioteca Centrale dell'Università di Arcavacata di Rende (Cosenza).

- [1] a) M. Pegoraro, G. Guglielmi, *Chimica e Industria*, 1955, **37**, 103; b) G. Natta, E. Beati, M. Pegoraro, G. Guglielmi, *Chimica e Industria*, 1956, **38**, 6; c) M. Pegoraro, *Chimica e Industria*, 1957, **39**, 178.
- [2] G. Natta, The Nobel Lecture, pag. 23, 13 e 14.
- [3] a) M. Pegoraro, *Chimica e Industria*, 1962, **44**, 18; b) M. Pegoraro, *Istituto Lombardo di Scienza e Lettere*, 1959, **93**, 624.
- [4] a) G. Natta M. Pegoraro M. Peraldo, *La Ricerca Scientifica*, 1958, **28**, 1473; b) G. Natta, I. Pasquon, M. Peraldo, M. Pegoraro, A. Zambelli, *Accad. Naz. Lincei*, 1960, **28**, 539; c) The Nobel lecture, G. Natta, P. Corradini, pag. 23 (with reference to Atti Accademia Lincei e Nuovo Cimento [1955]) and to fig. 6 pag. 15 of the lecture; d) G. Natta, M. Pegoraro, *Accad. Naz. Lincei*, 1963, **34**.
- [5] G. Natta, E. Beati, F. Severini, *J. Polymer Sci.*, 1959, **34**, 685; b) (22) G. Natta F. Severini, E. Beati, M. Pegoraro, G. Pizzotti, *Chimica e Industria*, 1965, **47**, 14; c) (43) G. Natta, E. Beati, M. Pegoraro, C. Farina, *Chimica e Industria*, 1968, **50**, 851.
- [6] a) (30) G. Natta, F. Severini, M. Pegoraro, A. Crugnola, *Chimica e Industria*, 1965, **47**, 1176; b) (42) G. Natta, M. Pegoraro, F. Severini, G. Aurelio, *Chimica e Industria*, 1968, **50**, 18; c) (26) G. Natta, M. Pegoraro, F. Severini, S. Dabhade, *Chimica e Industria*, 1965, **47**, 384; d) (27) G. Natta, F. Severini, M. Pegoraro, E. Beati, G. Aurelio, S. Toffano, *Chimica e Industria*, 1965, **47**, 960; e) (35) M. Pegoraro, F. Severini, *Chimica e Industria*, 1966, **48**, 1162; f) (33) M. Pegoraro, F. Severini, *Chimica e Industria*, 1966, **48**, 246.
- [7] a) G. Natta, L'uomo e lo scienziato: The Nobel Lecture, pag. 15; b) (10) M. Pegoraro, Dipendenza della distribuzione dei pesi molecolari del polipropilene dai centri attivi catalitici nota I^a e nota II^a, *Istituto Lombardo di Scienza e Lettere (A)*, vol. 93, (1959) pag. 695 e 707; c) (8) M. Pegoraro, *L'ingegnere, organo ufficiale della Associazione nazionale ANIAI*, 1958, **11**, 3; d) (24) G. Natta, M. Pegoraro, P. Cremonesi, A. Pavan, *Chimica e Industria*, 1965, **47**, 716; e) (25) G. Natta, M. Pegoraro, P. Cremonesi, *Chimica e Industria*, 1965, **47**, 722; f) (37) G. Natta, M. Pegoraro, L. Szilàgyi, *Chimica e Industria*, 1967, **49**, nota I^a, pag. 1; g) (38) G. Natta, M. Pegoraro, L. Szilàgyi, *Chimica e Industria*, 1967, **49**, nota II^a, pag. 7.
- [8] a) (16) M. Pegoraro, Libro ENI, Scuola di studi superiori sugli Idrocarburi, "La scuola in Azione", 1962, Vol. 9, pag. 35, Proprietà dielettriche degli idrocarburi e dei loro polimeri; b) (19) M. Pegoraro, J. Zelinger, *Chimica e Industria*, 1964, **46**, 258; c) (14) M. Pegoraro, E. Beati, F. Severini, *Chimica e Industria*, 1960, **42**, 893; d) (17) M. Pegoraro, K. Mitoraj, *Makromolekulare Chemie*, 1963, **61**, 132.

ABSTRACT

Memory of the 50th Year of the Nobel Prize for Chemistry 1963 given to prof. Giulio Natta

In this paper I remember the years in which prof. Giulio Natta discovered the stereospecific polymerization and the asymmetric auto catalytic synthesis of macromolecules. I remember Natta's originality and successes in obtaining, first in the world, the polypropylene, the alfa-olefins copolymers and many other stereospecific polymers. My contribute was mainly in the chemical-physical field: insulation of the first syndiotactic polypropylene; grafting the new polymers as α -polyolefins and ethylene-propylene copolymers; mechanical and physical properties of the new polymers.