

SOMMARIO

summary



In copertina: GIULIO NATTA

18 **Il cinquantenario di un Premio Nobel e il polipropilene**

19 **Il polipropilene nella nostra vita quotidiana**

20 **Che cos'è il polipropilene**

21 **Intervista esclusiva a BOREALIS**

24 **I diversi usi del polipropilene**

26 **Intervista esclusiva a LYONDELLBASELL**

30 **Il mercato del polipropilene in Italia**

32 **Speciale aziende: RADICIGROUP MERAKLON MAPEI**

34 **Tecnologie chimiche: Tecnologie di produzione di materiali a base polipropilenica**

40 **Intervista esclusiva a COREPLA**

47 **DAL MONDO** dell'industria

SPECIALE OMC 2013

AUMA / EMERSON / DONADON / ENDRESS+HAUSER
PRECISION FLUID CONTROLS / SHELL ITALIA
PHOENIX CONTACT / ITAL CONTROL METERS
OMAL / SAIPEM / MICHELL INSTRUMENTS
VALCOM / SICK

60 **EVENTI** meeting & exhibition

1 **EDITORIALE**

Cinquant'anni dal premio Nobel a Giulio Natta
di Ferruccio Trifirò

4 **BUSINESS** news

10 **ADVERTORIAL** Stepbio

13 **CHIMICA & MERCATO** Chemical Report

ATTUALITÀ - PERSONAGGI - TREND

Attualità

6^a Conferenza del programma
N.I.C. NANOTECNOLOGIE
NELL'INDUSTRIA CHIMICA
Nanomateriali, la nuova frontiera dell'innovazione

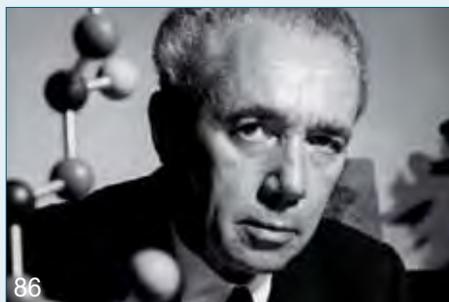
NUOVO BREVETTO CRS4
Metodo per determinare valori di proprietà molecolari

sommario

summary

Attualità

- Scoperta scientifica e sviluppo della ricerca di Gian Paolo Chiusoli 64
- Alcune osservazioni in merito al documento SEN "Strategia Energetica Nazionale: per una energia più competitiva e sostenibile" di Sergio Carrà 68
- Sulla Strategia Energetica Nazionale di Vincenzo Balzani 70
- Note sul XII SAYCS di Domenico Spinelli 75
- Il Convegno Massa 2012 di Leopoldo Ceraulo 76



Chimica &...

- GIULIO NATTA**
Memories of the Work and Personality of Giulio Natta by Italo Pasquon 78
- Giulio Natta: an Italian Nobel Prize for Chemistry, after 50 Years by Giuseppe Allegra 82
- Marzo-dicembre 1954: i dieci mesi della rivoluzione delle poli-alfa-olefine di Giorgio Mazzanti 86
- Le conseguenze delle scoperte di G. Natta sullo sviluppo della spettroscopia vibrazionale dei polimeri di Giuseppe Zerbi 94
- Gli anni della polimerizzazione stereospecifica al Politecnico di Milano. Ricordi e riflessioni di Lido Porri 100
- Ricordi nel 50° anno del Premio Nobel per la Chimica 1963 assegnato al prof. Giulio Natta di Mario Pegoraro 107
- La nascita di Natta come chimico industriale di Ferruccio Trifirò 114
- Passato, presente e futuro del "Centro Ricerche G. Natta" di Ferrara di Paolo Zanirato 120

Cinquant'anni dall'assegnazione del premio Nobel a Natta e dalla riforma del CNR: due episodi che hanno rivoluzionato la ricerca chimica in Italia di Alberto Breccia Fratadocchi 124

INDUSTRIA
Reazioni fuggitive: da semibatch a continuo di Sabrina Copelli, Marco Derudi, Renato Rota, Angelo Lunghi, Christian Pastureni, Vincenzo Torretta 128

AMBIENTE
Modellizzazione dell'inquinamento atmosferico di Guido Barone, Luigi Varriale 134

Flashback

- PAGINE DI STORIA**
Quel ramo, in ombra, della dinastia Curie di Marco Fontani, Mariagrazia Costa 141
- Francesco Mauro, allievo di Cannizzaro di Maurizio D'Auria, Nicola Masini 146

Recensioni

LIBRI 150

Highlights

AMBIENTE 152
di Luigi Campanella

TECNOLOGIE INNOVATIVE 153
a cura di Pierfausto Seneci

LA CHIMICA ALLO SPECCHIO 154
di Claudio Della Volpe

Sci Informa

Informazioni dalla Società Chimica Italiana 155

Indici 2012

Tutti gli indici 2012 per autore 156

Cinquant'anni dal Premio Nobel a Giulio Natta



Analizzando i lavori scientifici ed i brevetti di Natta si può dividere la sua attività di ricerca in quattro periodi temporali caratterizzati da tematiche diverse.

Il primo periodo va dal 1923 al 1929, anni in cui Natta è prima docente di chimica analitica e poi anche di chimica fisica, durante i quali pubblicò 43 lavori quasi tutti nel settore della caratterizzazione ai raggi X di composti inorganici, per la gran parte pubblicati sui *Resoconti* dell'Accademia dei Lincei e sulla *Gazzetta Chimica Italiana*. Negli ultimi tre anni di questo periodo depositò anche i suoi primi brevetti su temi di chimica industriale.

Il secondo periodo, che va dal 1930 al 1937, anni in cui Natta diventa anche docente di chimica generale e all'ultimo anno di chimica industriale, è caratterizzato dalla pubblicazione di 53 lavori in gran parte sempre nel settore della caratterizzazione ai raggi X e con diffrazione elettronica di composti inorganici e di polimeri, ma anche di 24 lavori nel settore della catalisi industriale, tutti nel campo della chimica del C1, legati in parte ai primi tre brevetti depositati nel primo periodo, e altri 9 brevetti. I lavori di chimica industriale di questo periodo sono stati pubblicati quasi tutti sul *Giornale di Chimica Industriale e Applicata*, che nel 1934 cambiò il nome in *La Chimica e l'Industria*.

Il terzo periodo, che inizia con il ricoprimiento della cattedra di Chimica industriale presso il Politecnico di Milano, copre gli anni dal 1938 al 1954 ed è caratterizzato dalla pubblicazione di 95 lavori tutti nel settore della chimica industriale, in particolare della catalisi eterogenea, della catalisi omogenea, dei sistemi di separazione e di purificazione di gas e dell'utilizzo di biomasse come materie prime, con il deposito di 48 brevetti, di cui 7 nell'ultimo anno solo nel settore della polimerizzazione stereospecifica, oggetto della ricerca negli anni successivi. Una gran parte di questi lavori è stata pubblicata su *La Chimica e l'Industria*, ma incominciarono anche le prime pubblicazioni su riviste straniere. I lavori ed i brevetti ottenuti in questi primi periodi evidenziano che Natta era un grande esperto delle reazioni di idrogenazione catalitica selettiva.

Il quarto ed ultimo periodo va dal 1955 al 1979, quasi tutto dedicato al settore dei polimeri, con 409 lavori di cui molti pubblicati su riviste internazionali, oltre che su *La Chimica e l'Industria*, e 272 brevetti depositati. All'interno di quest'ultimo periodo si possono evidenziare i lavori scientifici ed i brevetti che sono stati presi probabilmente in considerazione per il conferimento del premio Nobel nel 1963: questi sono i 222 lavori scientifici pubblicati dal 1955 al 1962 e i 224 brevetti, praticamente lo stesso numero dei lavori scientifici, che partono invece dal 1954 fino al 1962.

La caratteristica dell'attività di ricerca nel settore della chimica industriale di Natta è stata sempre la stretta collaborazione con l'industria, con la possibilità di avere potuto verificare i dati ottenuti in laboratorio in impianti pilota o dimostrativi, il deposito di un numero di brevetti paragonabili a quello dei lavori scientifici, la citazione nei lavori scientifici di un elevato numero di brevetti, punto di partenza quasi sempre della sua ricerca e all'approfondimento scientifico delle tecnologie industriali. A conferma di questa forte integrazione di Natta con il sistema industriale è utile ricordare che la sua eredità più importante sopravvissuta è il centro di ricerche petrolchimiche di Ferrara che ha preso il suo nome nel 1981 e che porta avanti da anni una ricerca d'avanguardia nel mondo. Questo centro appartiene attualmente alla multinazionale statunitense LyondellBasell, leader mondiale del polipropilene.

Ci auguriamo che il centro G. Natta, che è patrimonio della cultura scientifica del nostro Paese, possa ancora continuare a testimoniare la nostra eccellenza scientifica e tecnologica, rilanciandolo anche con nuove tematiche di ricerca.



Il "diploma" del Nobel a Giulio Natta

Italo Pasquon

MEMORIES OF THE WORK AND PERSONALITY OF GIULIO NATTA

The stereospecific polymerization has been a revolution in the field of macromolecular chemistry. Besides the discoverer, Natta was its undisputed ruler. With his brilliant insights and tireless work, he was able to guide and coordinate the interdisciplinary work of his collaborators to the discovery and the study of more than a hundred of new polymers, over a period of fifteen years. The synthesis of isotactic polypropylene was the last great discovery - in terms of economic importance - still possible in the traditional field of industrial chemistry.

After 50 years since the attribution of the Nobel Prize for Chemistry to Giulio Natta, it is interesting to recall the importance of the scientific and industrial discoveries that he achieved working at the Institute of Industrial Chemistry of Politecnico di Milano, along with some personal episodes that bring out the personality of this great scientist.

On May 11 1954, in Natta's laboratories, isotactic polypropylene was synthesized for the first time. This polymer has a sterically ordered structure, similar to those found in some polymers in nature. This meaningful aspect was also emphasized by Prof. Fredga of the Swedish Academy in his speech at the customary ceremony of the Nobel Prize on December 10, 1963, when he stated: 'Natta has broken the monopoly of Nature'. In 1955, Paul J. Flory, one of the most eminent scientists in the macromolecular chemistry field and future Nobel Laureate in Chemistry (1974), wrote to Natta: "The results disclosed in your extraordinary manuscript are of interest, perhaps one should call them revolutionary in significance".

The revolution brought about by Natta in the field of macromolecular chemistry involved the entire scientific and industrial world specialized in that area. Soon after 1954-1955, a lot of university and industrial research laboratories around the world started to work, to a more or less relevant extent, on activities concerning the novel stereospecific

polymerization. For several years, starting from 1954, the most significant results obtained in the field of stereospecific polymerization continued to come from Natta's laboratories. Since then, the stereospecific polymerization continues even nowadays to be subject of study.

The importance of these researches in the scientific field is not only limited to the discovery of stereospecific polymerization. Crucial have been the work on the identification of various catalyst systems and their behavior in polymerization processes of various monomers and those on the determination of the structure of new polymeric substances, on the relationship between properties and structure and on asymmetric synthesis.

It is impossible to describe in a few lines words the full extent of this research. I will only report a list of the main research topics and the new polymers synthesized by Natta and his School at Politecnico di Milano (Tab. 1).

The results of these studies are reported in about a thousand of scientific publications appeared between 1955 and 1971 (concentrated between the years 1955 and 1967) and in 280 "families" of patents which led to approximately 4,000 patents granted in several countries. On the application side, this research led to the discovery of new types of polymers of considerable industrial interest, such as:

- isotactic polypropylene (and isotactic polybutene);

Tab. 1 - Research topics addressed by Natta and his School in the field of stereospecific polymerization

Synthesis, structure characterization at the crystalline state and determination of chemical, physical and mechanical properties of more than 130 new types of polymers
Preparation and characterization of catalytic systems based on transition metal and a metal organic compound (Ziegler-Natta catalysts), or only a metal organic compound
Studies on the mechanisms and kinetics of different polymerization processes
Synthesis of polytactic polymers
Asymmetric synthesis
Polyolefinic copolymer synthesis with random distribution and their application for the preparation of elastomers
Synthesis of alternating crystalline copolymers
Preparation and characterization of saturated and unsaturated elastomers and fibers
Graft polymers
Stereoregular polymers obtained by inclusion compounds
Use of polymers in the pharmaceutical field

- 1,4-cis polybutadiene;

- elastomers based on copolymers of ethylene and propylene.

The importance of polypropylene from the commercial point of view is evident from the fact that the world production of various types of polypropylenes now stands at about 60 million tons/year.

It is estimated that the related global economic value approaches the second place over all synthesis products, after the polyethylenes, together with ammonia and before other products such as urea, polymers of styrene and vinyl chloride, of nylon, etc.

For their part, the 1,4-cis polybutadiene and copolymers based on ethylene and propylene occupy today, respectively, the second and third place in terms of worldwide production and market value among synthetic elastomers, after the styrene-butadiene rubbers (SBR).

The editorial in the November 1963 issue of "Chemistry and Industry", dedicated to Natta after the Nobel Prize, says: "...the field of industrial chemistry has been 'plowed' so thoroughly that it will be difficult to relive the surprise of discoveries of such importance and significance". A systematic analysis leads to the conclusion that the synthesis of isotactic polypropylene has been the last great discovery still possible - in terms of economic importance - in the field of traditional industrial chemistry. Almost 60 years after the synthesis of isotactic polypropylene these claims have not yet been denied (Tab. 2).

We can now ask how such significant results could be achieved in such a short time. An essential contribution came from Montecatini, which provided financial resources and made available, over a period of fifteen years, dozens of very young valid researchers (chemists and engineers). They worked together with Natta's assistants (few units and also mostly very young) constituting the so called "School of Natta."

Nevertheless the essential component was a "mind" with an appropriate scientific background, which can provide ideas and coordinate an interdisciplinary work covering various fields of organic chemistry, inorganic chemistry, metallurgical and macromolecular physical chemistry, thermodynamics, catalysis, kinetics, structural chemistry, experimental analysis (RX, Raman, NMR, IR, UV, ESR, radiochemistry) of physics and engineering, up to the study of the physical and mechanical properties of plastics, elastomers and fibers and of the mechanics for the construction of stainless steel autoclaves. Natta had all these features. Unlike most of the other Nobel Prizes for chemistry, he was not an "expert" in a specific field. Before addressing the issue of stereospecific polymerization, Natta had carried out research in the fields of molecular structures (applied to the study of various inorganic and organic polymeric substances), catalysis and kinetics, in particular concerning the chemistry of carbon monoxide (synthesis of methanol, higher alcohols and formaldehyde), the synthesis of butadiene, synthetic rubbers and the fractionation of mixtures of C₄ hydrocarbons, the oxo-synthesis and organometallic and also (in times of self-sufficiency) of coal gasification and preparation of chemical derivatives from vegetable raw materials. Another peculiarity of Natta was his openness to industrial applications, as evidenced by the granting of numerous patents, as early as 1927, and the construction of industrial plants, in Italy and abroad, based on his research results.

His insights can best be illustrated by a few episodes.

Shortly after the discovery of the stereospecific polymerization, discussing with his collaborators he observed that the rotation around the carbon-carbon bonds of polyethylene was facilitated by the absence of steric hindrance and this property was typical of bonds present in polymeric chains of elastomers. It would have been possible to get an ethylene-based elastomer, avoiding the crystallization of the linear polyethylene through the introduction into its chain of some irregularities, obtainable by copolymerizing ethylene with propylene. A few days later the first ethylene-propylene random copolymer was obtained and its elastomeric properties were characterized. Three years later, in 1957, a first industrial plant was started in Ferrara. On another occasion, he asked us to "find" the syndiotactic polypropylene, whose existence was only a hypothesis. We examined the X-rays spectra of numerous samples of polypropylene already prepared. We observed that the spectra of the polymers obtained with a given type of catalytic system included a small peak that Corradini immediately attributed to a new polymer. A few days later the structure of the syndiotactic polypropylene was identified. This new polymer, however, was present only in a small percentage in the raw polymers. With the tips that Natta provided to us, Pegoraro separated the polymer with a high degree of purity. Shortly afterwards, we prepared with Zambelli a stereospecific catalyst for the synthesis of the new polymer. We cannot say whether these and many other important results would have been achieved without Natta's suggestions and insight. Tactfully and politely, but very firmly, Natta coordinated the activities of the various research groups, each with their own skills, accepting the personality of each collaborator.

Tab. 2 - New polymers synthesized by Natta and his collaborators at the Politecnico

<i>Isotactic and syndiotactic polymers of 1-alkenes. Optically active polymers</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Isotactic polypropylene and other isotactic polymers of linear and branched aliphatic or alicyclic 1-alkenes. - Optically active isotactic poly 1-alkenes. - Isotactic polymers of 1-alkenes containing cycloalkane or aromatic end groups. - Isotactic polymers of 1-alkenes with end groups containing heteroatoms. - Syndiotactic polypropylene.
<i>Isotactic vinylaromatic polymers</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Isotactic polystyrene and others isotactic vinylaromatic polymers containing alkyl-aril- or halogen groups.
<i>Stereoregular polymers of conjugated dialkenes. Optically active polymers</i>	<ul style="list-style-type: none"> - trans-1,4-and cis-1,4-polybutadiene. - Isotactic and syndiotactic 1,2-polybutadiene. - trans-1,4-and cis-1,4-polyisoprene. - trans-1,4-and cis-1,4 optically active isotactic polypentadiene. - cis-1,4 syndiotactic polypentadiene. - 1,2 syndiotactic polypentadiene. - trans-1,4- and cis-1,4-poly 2-alcohol or phenyl 1,3-butadiene. - cis-1,4-poly 2,3 -dimethylbutadiene. - trans-1,4- and cis-1,4-poly 2-methyl-1,3-pentadiene. - 1,2 isotactic poly 4-methyl-1,3-pentadiene. - trans-1,4 threo-diisotactic poly (E,E) -2,4-hexadiene. - trans-1,4 isotactic poly 5-methyl-1,3-pentadiene.
<i>Cycloalkene polymers</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Erythro-diisotactic and erythro-disyndiotactic polycyclobutenamer. - Stereoregular polynorbornene. - Stereoregular polycyclopentene and other polyalckenamers.
<i>Polymers of acetylenic monomers</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Linear crystalline polyacetylene. - Linear crystalline poly-1-hexyne
<i>Other hydrocarbon polymers</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Poly(trans,1,2-divinylcyclobutane). - Polyallene. - Polytetraindan and polytetraindene. - Polycyclodialkenes.
<i>Copolymers of unsaturated hydrocarbons monomers</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Ethylene-propylene and other ethylene-1-alkenes amorphous random copolymers. - Heteroblock 1-alkene copolymers. - Crystalline copolymers of vinylaromatic monomers. - Erythro-diisotactic ethylene-cis-2-butene and ethylene-cycloalkenes with an odd-membered ring, crystalline alternating copolymers. - Ethylene-trans-2-butene and ethylene-cycloalkenes with an even-membered ring, amorphous alternating copolymers. - Ethylene-trans-1,4-butadiene crystalline alternating copolymers.
<i>Polymers of halogenated 1-alkenes</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Isotactic poly(hexafluoropropylene). - Syndiotactic poly(vinylchloride). - Syndiotactic poly(vinylfluoride).
<i>Polymers of vinyl- and alkenyl ethers- Optically active polymers</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Isotactic and syndiotactic polyvinylethers and polyalkenyl ethers. - Diisotactic and optically active poly-β-substituted vinyl ethers.
<i>Polymers of acrylic esters</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Isotactic poly (i-propylacrylate). - Isotactic poly (t-butylacrylate). - Isotactic poly (methylmethacrylate). - Crystalline poly [β-(N-carbazyl) ether]. - Isotactic poly (allylacrylate).
<i>Polymers of carboalkoxybutadienes and of 1-cyanobutadiene. Optically active polymers</i>	<ul style="list-style-type: none"> - trans-1,4-erythro- and threo-diisotactic poly(methyl sorbate). - Crystalline poly (cis-1-cyano-1,3-butadiene). - Optically active crystalline polymers from esters of sorbic acid and β-styrylacrylic acid.
<i>Other polymers from monomers containing heteroatoms</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Poly(o- and p-methoxystyrene). - Stereoregular poly (N-vinylcarbazole) - Crystalline poly (N-vinylidiphenylamine). - Isotactic poly (methacrylonitrile) and other poly (α-alkylacrylonitrile)s. - Stereoregular poly (crotonitrile). - Isotactic poly (2-vinylpyridine). - Amorphous poly (3- and 4-vinylpyridine). - Crystalline poly (α,β-unsaturated lactone)s. - Amorphous poly (α,β-unsaturated cyclicketone)s. - Crystalline poly (n-butylisocyanate). - Isotactic poly (2-etyl-N-morfoll). - Crystalline alternating copolymers of 2-vinylpyridine with α-stilbazole.
<i>Polymers from unsaturated monomers containing heteroatoms in the main chain</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Isotactic polyacetaldeide and other isotactic polymers of higher aldehydes. - Crystalline polymers of ketene. - Crystalline polydimethylketenes with various type of structures. - Crystalline copolymers of dimethylketene with acetone, benzaldehyde or furfural. - Alternating copolymers dimethylketene-formadehyde.
<i>Polymers prepared by matrix control. Optically active polymers</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Crystalline polybutadiene and polypentadiene from monomers included in perhydrophenylene. - Optically active, crystalline, isotactic trans-1,4-polypentadiene from monomer included in optically active perhydrophenylene.
<i>Grafted polymers</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Poly 1-alkene grafted with polystyrene, polyacrylates or polyacrylic acid. - Ethylene-propylene copolymers grafted with polystyrene, polyvinylchloride, polyacrylic acid or polyvinyl acetate.

Natta was a tireless worker. After a full day spent at the Institute - where, until his health allowed, he continued to teach his lectures and personally examine every student - Natta almost every evening after dinner received, in turn, his collaborators at home in Via Mario Pagano 54, to discuss about research. The same he usually did in the weekend. On Sundays we had lunch with him and then we discussed research results until 5 p.m., when Mrs. Rosita brought all of us to church. During vacations and some weekends some of us were guests (sometimes with their families) in their holiday homes: we spent the morning walking in the woods, or looking for mushrooms, and in the afternoon we worked. Natta was a connoisseur of mushrooms, botanical and minerals. When he had no one to talk to, we wrote. I keep some of his letter (one written on December 31st).

At the same time, Natta coordinated also research carried out by the various branches of Montecatini, other universities and CNR (National Research Council) and maintained close relations with the outside world, documented with a substantial correspondence that essentially covers the 1950-1970 time period, preserved at Politecnico di Milano and reproduced on the website 'Giulio Natta archive'. The material on file concerns Natta's relations with:

- more than 500 people, Italian and foreign (USA, D, GB, F, B, USSR, CH, NL, J, S, CDN, etc.), including several Nobel Prize winners, universities and other scientific institutions (not only epistolary relations, but also visits and family invitations);
- more than 300 large companies in the world (of which about half in the USA) to discuss research and also licensing;
- almost all the divisions of Montecatini, Montecatini-Edison (Hydrocarbons, Department of resins, Donegani Institute, Acna, Sector Projects and Studies, Division of Chemical Industry), wherein studies and researches directed by him and by his collaborators were also carried out;



Fig. 1 - Una pagina di appunti di Giulio Natta

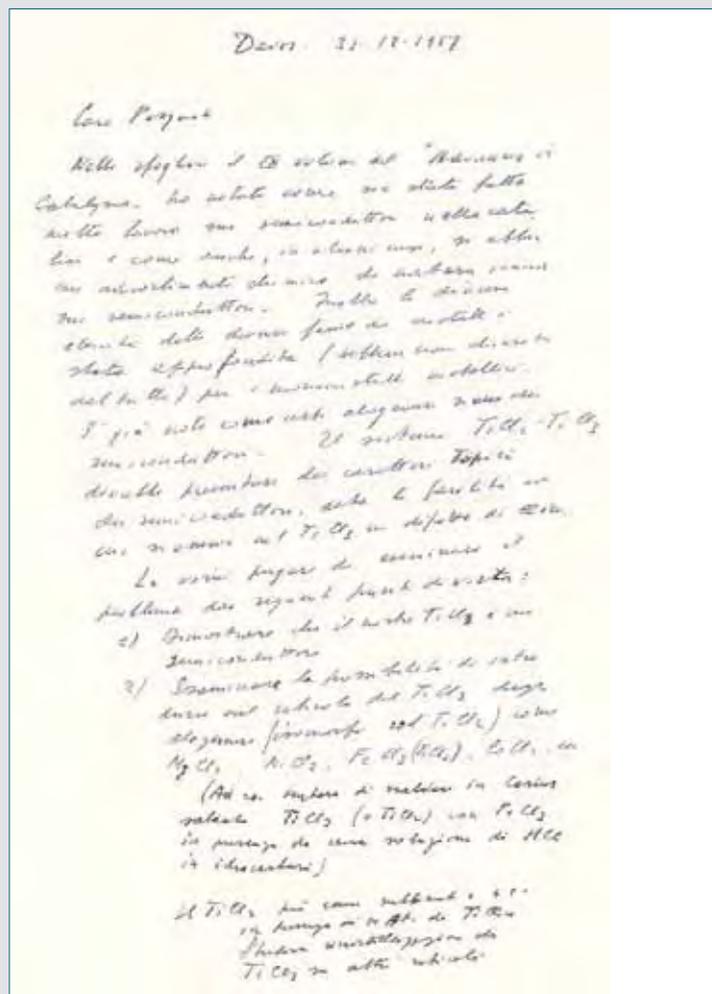


Fig. 2 - Lettera di Giulio Natta a Italo Pasquon

- the Montecatini Managing Director ing. Piero Giustiniani of Montecatini, concerning a wide range of topics;
- companies representing Montecatini abroad;
- the Montecatini Patent Office, with which he followed the very laborious and complex procedure for filing patents in Italy and their extension and grant abroad. It is worth of note that the correspondence relating to the grant of the isotactic polypropylene patent in the USA (filed in the U.S. in 1954 and granted only in 1963) occupies three huge binders!;
- the CNR, where the National Center for Macromolecular Chemistry - with several locations in Italy - and the National Institute of Macromolecular Chemistry (ICM) were created (Natta was named president of them);
- the National Academy of Lincei and other Italian and foreign academies and scientific-cultural Associations, of which he was a member;
- the Rectorate of the Politecnico di Milano and the Dean of the Faculty of Engineering;

- various Italian and foreign journals and publishers. Natta was a reserved man. With everybody he could establish truly human relations, even if masked by an apparent detachment, of course due to shyness. He commanded respect without ever raising his voice. For all he was the "Professor". He passed the last years of his life next to his daughter Franca in Bergamo, where he died May 2, 1979, after many years of suffering, borne with great fortitude. He was born in Imperia on February 26, 1903.

References

- [1] G. Natta, "The Nobel lecture", *Science*, January 15, 1965, **14**(3665), 201.
- [2] I. Pasquon, L. Porri, U. Giannini, "Stereoregular Linear Polymers" in *Enciclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 15, 2nd Ed., Wiley, New York, 1989, 632.
- [3] www.giulionatta.it

Riassunto

Ricordi sul lavoro e la personalità di Giulio Natta

La polimerizzazione stereospecifica è stata una rivoluzione apportata nel campo della chimica macromolecolare. Oltre che lo scopritore, Natta ne è stato il dominatore incontrastato. Con le sue geniali intuizioni e con un'instancabile attività, egli ha saputo guidare e coordinare il lavoro interdisciplinare dei suoi collaboratori, fino alla scoperta e allo studio, nell'arco di una quindicina d'anni, di oltre un centinaio di nuovi polimeri. La sintesi del polipropilene isotattico è stata l'ultima grande scoperta - in termini di importanza economica - ancora possibile nel campo della chimica industriale tradizionale.



The gold medal given by prof. Natta to his collaborators after the Nobel Prize

Giuseppe Allegra

GIULIO NATTA: AN ITALIAN NOBEL PRIZE FOR CHEMISTRY, AFTER 50 YEARS*

The paper is divided in 2 parts. The first part is meant to illustrate some statistical aspects relating to long-chain polymers (among which the stereoregular polymers discovered by Giulio Natta), specifically correlated a) to the initial formation of the polymer crystals and b) to the energy dissipation resulting from the chain motion and the overcoming of intra-molecular energy barriers. The second part is meant to describe some aspects of the family life of Giulio Natta, after receiving the biggest honour in his life.

Part 1 Some statistical properties of polymers

I had the privilege to make acquaintance with Professor Giulio Natta as a student at the 4th year course of Chemical Engineering, at the Polytechnic University (our "Politecnico") in Milan. Unfortunately, in the following years his teaching would be reduced very much by his progressive Parkinson disease. He looked gentle and shy and was very kind to us students; at that time his physical movements appeared to be only slightly impaired by the disease, yet. It became soon apparent that his shyness would disappear whenever he described chemical processes and plants, whether to produce ammonia, sulphuric acid, or to synthesize polymers. He also appeared fascinated when describing the power of X-ray diffraction to determine the atomic structure of crystalline substances, which he had done as a pioneer in earlier days under the guidance of prof. Bruni in Milan, then of prof. Staudinger and of dr. Seemann in Freiburg. Stimulated by Natta and encouraged by Italo Pasquon, then our Professor of Industrial Chemistry, I started to visit regularly the Laboratory of X-ray diffraction, becoming a friend-pupil of Paolo Corradini's and learning in his lab the basic elements of crystal structure and X-ray diffraction. This gave me the opportunity to visit "il Professore" (Natta) rather frequently. Although the first signs of

Natta's illness became soon evident as motion difficulties, nonetheless he would lecture rather frequently and would always pay attention to any chemistry-related question from the students. I was especially impressed by the intensity of his recalling any detail connected with polymer synthesis and structure. And he always was very kind, no matter how naïve my questions would be.

I graduated as a Chemical Engineer under the assistance of Italo Pasquon with an experimental work on the crystallization kinetics of a newly synthesized polyamide (experimentally, a systematic series of density measurements, after careful thermal treatments). Later on I was partly assigned to Italo's, partly to Paolo's Labs and a great adventure started for me, since the beginning of '59. In 1970, I was appointed a Professor of Chemistry at the University of Trieste. Still later (1973) I was appointed again a Professor of General Chemistry at the same original University, i.e., the Polytechnic of Milan.

Intense research work in Natta's Institute

As soon as I got my Chemical Engineering Degree (in '59), following my curiosity for the three-dimensional structure of molecules, at the invitation by Paolo Corradini - then a young and brilliant coworker of Natta's - I chose the X-ray lab. Also, in addition to maintaining ev-

*In this context it has been avoided as much as possible to give attribution of individual merits in the scientific work done within our Department.

eryday contacts with Italo Pasquon, I also started to interact with other Natta's coworkers - Porri, Bassi, Paiaro, Peraldo, Ganis, Cesari, Perego - all of them either synthetic or structural chemists, or both. Meanwhile, Paolo Corradini was appointed a Full Professor in Cagliari, only to be invited by the prestigious University "Federico II" in Naples after a few months. Nonetheless he kept making frequent visits to the Politecnico di Milano, thus maintaining the whole research network previously established; sometimes I would act as his substitute by visiting him in Naples, instead. In this atmosphere of intense scientific interactions, usually involving a few co-workers, from time to time I was invited by Natta to discuss with him aspects of the crystal structure of a polymer or of a catalyst; it goes without saying that these personal invitations made me feel proud and gratified.

TiCl₃ vs CrCl₃, two polymerization catalysts

One of such discussions, particularly interesting for me, dealt with the surface structure of single crystals of CrCl₃, also a catalyst for the stereospecific polymerization of propylene, as it is the case of TiCl₃. CrCl₃ had already been recognized as structurally similar to α -TiCl₃, a usual component of the catalytic system for the industrial synthesis of isotactic polypropylene. CrCl₃ is less easily oxidized or hydrolyzed than TiCl₃, usually displays larger crystals but is less effective catalytically. As shown in Fig. 1, both CrCl₃ and two polymorphs of TiCl₃ (i.e., α -TiCl₃ and γ -TiCl₃) consist of hexagonal tri-layers wherein a layer of metal atoms is enclosed between two similar layers of Cl atoms. By induction, we hoped that the structure of CrCl₃ crystals would be more regular than that of α -TiCl₃ (because of the larger crystal size), thus possibly leading to more regular, better crystallisable polymers (the other layered form of TiCl₃, i.e., γ -TiCl₃, consists of the same (Cl/Ti/Cl) layers as α -TiCl₃, see Fig. 1, but with a disordered sequence of the layer-to layer vectors).

Using the modern electron-microscopy equipment then available at the Milan Polytechnic (prof. Gino Bozza, at the time Head of the Polytechnic, or *Rettore*, was in charge of the equipment), it was apparent that even the most regular CrCl₃ crystals showed evidence of the same sliding irregularities between the layers, as we observed with α -TiCl₃. As expected, from X-ray spectra the structural and morphological aspects of the two salts appeared very much alike, although the crystals of CrCl₃ were much larger and more air-stable. In spite of the similar stereoregular specificity of the two salts - only the polymerization rate was different, being larger for α -TiCl₃ - that piece of research had aroused a keen interest both in Giulio Natta and in myself. As a result, eventually I felt gratified, in spite of having missed the finding of a new catalyst, as we hoped. We still believed that other ways of preparing the crystals could

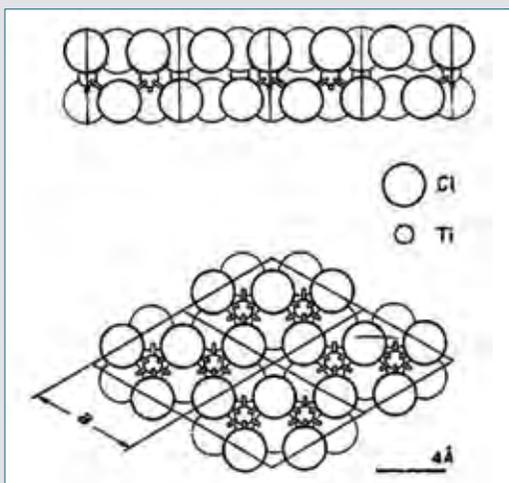


Fig. 1 - Stereochemical model of the structural layer that characterizes layer modifications of TiCl₃

lead to success, although momentarily we put the issue aside.

My own X-ray structural work, mostly in collaboration with the other members of the lab (Bassi, Cesari, Perego, Ganis; Corradini was a Chemistry Professor in Naples, at the time), was mainly centred i) on the molecular structure of single crystals of organo-metallic complexes comprising the same metal atoms as present in the active catalysts for the synthesis of stereoregular polymers (like titanium cyclopentadienyl trichloride), and ii) on the statistical, disordered structure of finely ground components of the catalytic systems for polymerization, like α - and, especially, γ -TiCl₃. An important general conclusion was

established, namely the layered forms, like α - and γ -TiCl₃ or CrCl₃, are catalytically active and produce a stereoregular polymer, unlike the non-layered β -form (see Fig. 2); this conclusion appeared to hold no matter how much statistical disorder was induced by grinding into the layered forms.

Meanwhile, our interest (especially that of Natta, Corradini, Ganis and mine) for the statistical investigation of disorder both in crystals and in polymer chains was growing. Concerning the polypropylene chains, at the beginning of our investigation we were inclined to believe that the same spirals chain conformation as resulting from the chemical synthesis would be retained in the crystalline state. In other words, the threefold helices would form directly as such from the chemical synthesis. Only gradually the concept of a higher softness within most polymer chains (including isotactic polypropylene) was accepted, so that the initial helical portions were recognized on average to be no longer than a few chain bonds (\square 10-15 at most) both in the melt and in solution. Otherwise said, the force-field chosen by us, dictating the strength of the energy interactions was *much too strong* in comparison with reality. The "chain softness" concept, together with the recognition of inter-segment attractive forces, helped us to understand the spontaneous formation of very small crystal-like objects, termed *lamellae*, clearly observable under the electron microscope (see in Fig. 3 a model for a large lamella, most lamellae

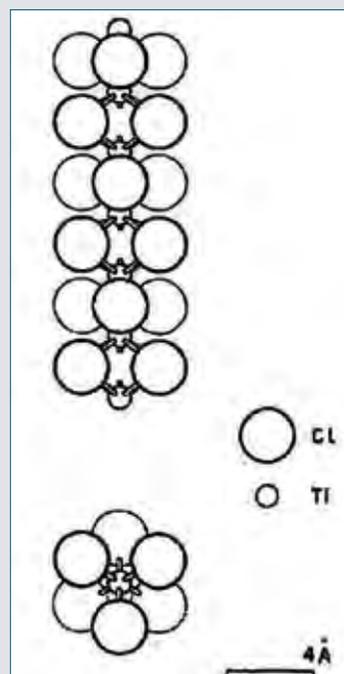


Fig. 2 - Stereochemical model of the linear macromolecule TiCl₃ that characterizes TiCl₃

are constituted by fewer *stems*, or straight chain segments). Only the concerted action of many attractive forces would lead to formation of lamellae (Fig. 4), and aggregation of the crystallites would in turn lead to *spherulites* (Fig. 5), the largest crystalline entities statistically uniform, consisting of several lamellar fibrils (i.e., elongated lamellae), and having a roughly spherical shape overall. We may roughly describe the transformation process from *fibrils* to spherulites as follows: Under the strong mechanical forces acting on the polymer during spinning, the lamellar fibrils will partially unfold to produce a relatively compact, approximately spherical assembly of lamellae, that we define “spherulite”(see Fig. 5).

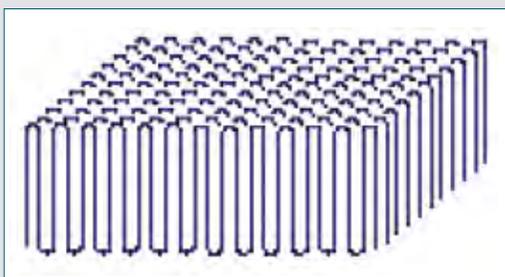


Fig. 3 - Idealized model of a polymer lamellae

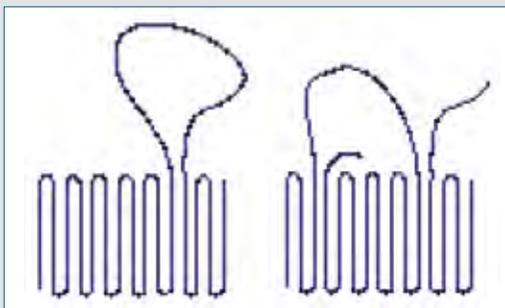


Fig. 4 - Polymer lamellae showing chains “switchboard-like”

Statistical averages

From these initial investigations on polymer crystal formation, interest on *statistical studies* concerning polymers became more and more attractive both to me and to Paolo, and it spread over several subjects, among which:

- 1) the structure and behaviour of polymeric rubber;
- 2) the chain's internal viscosity, i.e., the viscosity effect arising from inside the chains depending on their rate of extension or contraction;
- 3) the statistical analysis of the crystalline portions at the very beginning of polymer crystallisation in solution and the bundle model.

Expectations and reality

With the set of force constants used at the beginning of the statistical study with Paolo Corradini, the average length of the straight polymer segments appearing in Figs. 3-5, usually denoted as *stems*, should have been much longer than resulting from viscosity measurements (actually, each stem encompasses a relatively long, average length along the chain contour, and may be conceived as spherically jointed with its neighbours). With the initial force field the calculated length of the right-handed and the left-handed stems in isotactic polypropylene would oscillate wildly. After adopting a more realistic “force field” with weaker average forces we could easily reach smaller lengths obtaining essential agreement with observation. Also, microscopic observations were showing that the classical spherulite model shown schematically in Fig. 5 for crystallization of linear polymers in the bulk was also observable in isotactic polypropylene, as expected.

At about the same time, viscosity measurements from several laboratories were showing that the characteristic ratio C_{∞} of isotactic polypropylene, measuring the average length of the chain segments in solution (straight portions, on average), was consistent with the mechanical measurements of the polymer yarns' tenacity, as expected. A similar convergence of the calculation data towards observation results was

achieved with syndiotactic polypropylene.

A very special case of a polymer essentially unable to attain conformational equilibrium in the liquid state is *isotactic* polystyrene. The inversion from a left-handed to a right-handed helix is virtually impossible because the phenyl rings sticking out of the chain axis tend to hinder their relative motion. Conversely, *syndiotactic* polystyrene may easily change its local chain shape by exploiting conformational transitions to zig-zag planar arrangements whereby the chain may disentangle itself and reach any conformation. It should be stressed that these same difficulties to change the conformation in the liquid state are at the base of the very difficult crystallization of isotactic polystyrene.

The internal chain viscosity

Any significant motion of a long chain (say with more than 500 skeletal bonds) implies performing a broad set of skeletal rotations. In turn, each rotation implies surmounting some potential energy maximum. Already H.A. Kramers in 1940 showed that this sort of process should entail some energy loss, similar to a friction process. This author developed a statistical theory which connects the energy loss in any dynamical change of the chain (1989). D. Richter and co-workers performed very accurate light-scattering measurements to (successfully) check the theory.

Internal viscosity in a polymer chain is a force acting against any conformational change (i.e., skeletal rotations). Richter and collaborators were able to measure this sort of energy dissipation by performing dynamic experiments in solution both on poly(dimethyl siloxane) (PDMS) and on poly(isobutylene) (PIB). Assuming reasonably that PDMS should be essentially free from internal chain viscosity effects, unlike PIB, Richter and coll. obtained for PIB the following result for the characteristic time (in seconds)

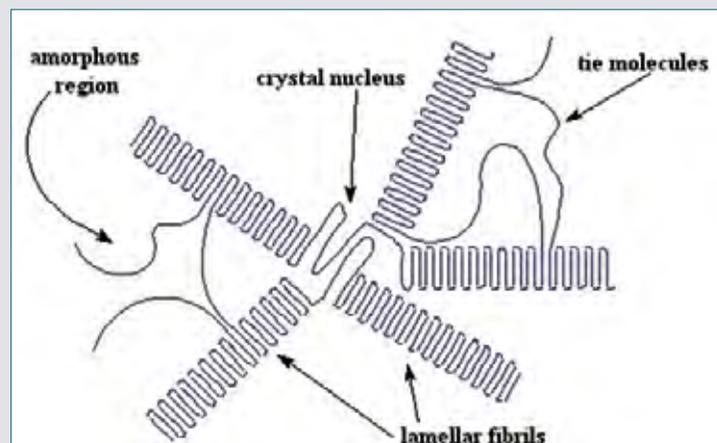


Fig. 5 - A spherulite model of a crystalline polymer and its parts

$$\tau_0 = 1,27 \times 10^{-12} \exp(3.1/RT)$$

in very good agreement with expectation from current spectroscopic data. Notice the energy 3.1 kcal/mol, within the exponential, equal to the energy barrier around chain bonds, and the factor preceding the exponential, very close to the natural oscillation frequency around the bonds.

Pre-crystallization phenomena: the bundle model

A wide set of experimental data on polyethylene crystallization under different conditions of concentration, temperature and (average) chain length obtained by Keller, Sadler, Spels, Wignall, Stamm and Fischer were subjected to statistical analysis to see whether they could be interpreted according to the statistical theory proposed by Allegra, Meille and Famulari (AMF) (Fig. 6).

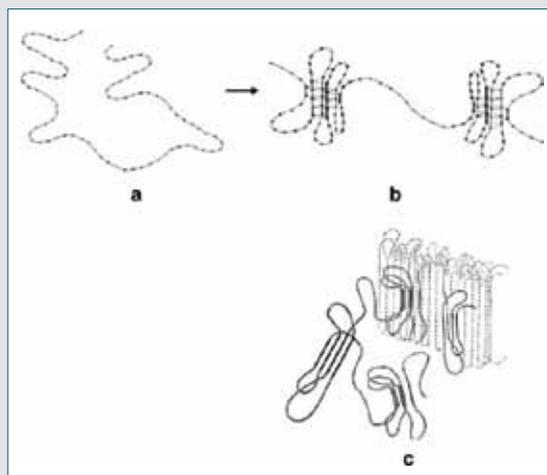


Fig. 6 - Bundles adjoin side surface of a lamellar crystal

Part 2 Giulio Natta: his wife, his family, his illness

Giulio Natta's family, his wife Rosita, his sons Franca and Giuseppe, spent their summer vacations in their beautiful, mountain-style villa in Champoluc, and I also used to spend my family vacations in Antagnod, six kilometres away, in the same Vallée d'Ayas, Val d'Aosta Province. In 1967, when Giulio Natta's illness was so serious that all his motions were impaired, I made it clear to Mrs. Rosita Natta that I would be very happy, if needed, to drive Il Professore from Milan to Champoluc and vice-versa. Although these trips were not frequent, I was extremely happy to be of some help to Prof. Natta and to his nice, loveable wife. It was during these trips - about 2 hours each - that I realized how Professor Natta's interests were still centred on polymers and their industrial production; in particular "to relieve the poor African and Asian people from cotton-picking and all the related enslaving". Perhaps the major problems of mankind in the future will not derive from cotton growth, but I think Natta's worries were very well directed, in essence. In Natta's Villa, at that time, apparently life was going on as usual; and my three children (age from three to six years) were very curious and amused in watching all the beautiful paintings and the furniture inside, and the several guests outside, some of them playing bowls in the al-

ley (and the Professore was among them, enjoying himself with some help). In following years the Villa was given as a grant to the local municipality and used for shows and meetings.

In that same summer 1967, I was invited by Mrs. Rosita to pick mushrooms in the wide Val d'Ayas, centred on Champoluc. Of course, I was eager to accept (I liked mushrooms if prepared as a food, and to some extent I liked to search for them in the woods, but my division line between edible and dangerous mushrooms was much too restrictive on the edible ones; in conclusion, I used to throw away the large

majority of them). Mrs. Rosita taught me some very simple rules, and just obeying them I could at least double my everyday collection. This rather solid knowledge, I learnt very soon, derived from the quasi-scientific knowledge of her husband!

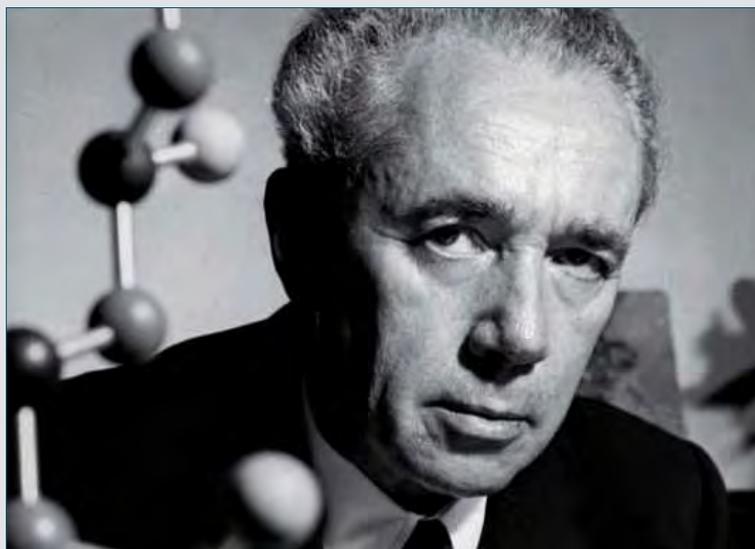
Then there was the chapter of snails! In Natta's villa snails would be frequently served as an appetizer! That is why, going back to Milan from the Valley, of Champoluc, after stopping at a rather modest restaurant my son Andrea (5 years old) once said to the waiter, with a rather authoritative accent: "Escargots à la Bourguignonne, please!"

In the autumn of that same year, 1968, all of us were sadly hit by the news that Mrs. Rosita had a breast cancer; only three months later she died. This was really a tremendous hit for Giulio and for all the relatives and friends of the Natta's family! Just at the end of November I, my wife Carla and my three children Chiara (7), Andrea (6) and Giulia (4) were reaching New York (by boat - the Michelangelo - after a very rough transatlantic crossing). Just in the late summer of that year 1969, when we were suffering a very hot and suffocating summer and the first men walked on the Moon, Prof. Natta with his first daughter Franca, came to New York, to experiment the L-dopa treatment against the Parkinson disease. As soon as we were informed of their arrival, with my wife Carla, I jumped to the Medical Section of the Columbia University (N.Y.). Prof. Natta and Mrs. Franca were happy to see us, of course, but the emotional top was reached when Giulio Natta wanted to cross the big room in diagonal, slowly but firmly, and a great enthusiasm caught all of us. Unfortunately, of course, the illness was there to take on again, but for a small minute we had the illusion that perhaps a miracle was there to happen...

Riassunto

Giulio Natta: un Nobel italiano per la chimica, cinquant'anni dopo

L'articolo è diviso in due parti. Nella prima parte vengono illustrati alcuni aspetti statistici riguardanti i polimeri a lunga catena (tra i quali i polimeri stereo regolari scoperti da Natta), nello specifico correlati a) alla formazione iniziale di cristalli di polimeri e b) alla dissipazione di energia risultante dal movimento della catena e dalle barriere energetiche intramolecolari. Nella seconda parte vengono descritti alcuni aspetti della vita familiare di Giulio Natta, dopo aver ricevuto la più grande onorificenza della sua vita.



Giorgio Mazzanti

MARZO-DICEMBRE 1954: I DIECI MESI DELLA RIVOLUZIONE DELLE POLI- α -OLEFINE

Nel 1954, in dieci mesi, Giulio Natta e la sua scuola riuscirono a ottenere nuovi alti polimeri lineari testa-coda del propilene e di altre α -olefine. La cristallinità riscontrata in certe frazioni fu da loro attribuita a una struttura stericamente regolare (isotattica), all'epoca nuova e inaspettata. Trovarono anche sistemi catalitici per l'ottenimento selettivo di polimeri isotattici e, rispettivamente, di quelli atattici. Soltanto tre anni dopo, con un enorme impegno di risorse finanziarie e di ricercatori, la Montecatini realizzò la prima produzione di polipropilene isotattico (10.000 t/anno) che oggi è la seconda materia plastica nel mondo (60 milioni t/anno).

Dal marzo al dicembre del 1954, nel breve periodo di dieci mesi, si verificò nel campo della polimerizzazione delle α -olefine una profonda rottura, addirittura una rivoluzione. Ciò che è stato fatto in quei mesi costituisce la scintilla iniziale di quella *Revolution in Polymer Chemistry* descritta da Arthur V. Tobolsky nel suo libro del 1957 su tutte le ricerche svolte da Giulio Natta e dalla sua scuola nella chimica macromolecolare.

I moti prerivoluzionari

Nel maggio 1952 al Convegno della Achema a Francoforte, Karl Ziegler comunicò di aver trovato che l'etilene poteva reagire con alluminio trietile fornendo degli idrocarburi paraffinici lineari con differenti lunghezze della catena costituiti da oligomeri liquidi o da polimeri a basso peso molecolare di consistenza cerosa, a seconda delle condizioni e della

durata della reazione che avveniva per inserimento step-wise di molecole di etilene su legame alluminio-carbonio.

Erano presenti alla conferenza Piero Pino, assistente di Giulio Natta per la chimica organica, e Roberto Magri, neolaureato in chimica organica e distaccato dalla Montecatini all'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico.

Piero Pino segnalò a Giulio Natta l'originalità insita nella reazione descritta da Ziegler, che fu immediatamente invitato a tenere una conferenza al Politecnico.

Subito dopo Giulio Natta propose a Piero Giustiniani di far acquisire dalla Montecatini una licenza esclusiva per l'Italia sulle ricerche e i brevetti di Ziegler già esistenti e sui suoi lavori futuri.

La risposta più probabile da parte dell'amministratore delegato di un grande gruppo industriale poteva essere:

- questa reazione non conduce ad alcun prodotto di interesse industriale;
- si usa l'alluminio trietile, molto difficile da produrre industrialmente anche per la sua alta pericolosità;
- non si riesce a immaginare un'applicazione industriale e una possibilità di ritorno economico;
- quindi lasciamo perdere o, se proprio volete, continuate a tenervi informati sulle ricerche svolte da Ziegler e se verrà fuori qualche cosa di più concreto potremo riparlarne.

Anche oggi, vorrei dire oggi più di allora, questa sarebbe la risposta più probabile da aspettarsi.

La risposta di Piero Giustiniani fu invece del tutto diversa: l'Ufficio Brevetti della Montecatini stipulò molto rapidamente un contratto di licenza con Ziegler. Giustiniani concordò inoltre con Natta un programma per studiare in modo approfondito la nuova reazione e acquisire il know-how necessario per la produzione e l'impiego dell'alluminio trietile (che esplose a contatto dell'aria o dell'umidità). A questo scopo due chimici, Paolo Chini e Roberto Magri, e un ingegnere chimico, Giovanni Crespi, furono inviati al Max Planck Institut di Mülheim.

La scelta di Giustiniani va certamente attribuita alla sua non comune capacità di intuizione, ma anche all'atmosfera generale esistente nel nostro Paese agli inizi degli anni Cinquanta. È utile ricordare che fra il '50 e il '55 il Pil dell'Italia registra un incremento anno del 5-6%, mentre la produzione industriale aumenta del 10% l'anno. L'indice di produttività dell'Italia è fra i più alti d'Europa. Tutta l'industria chimica italiana di allora e, in particolare, la petrolchimica erano molto impegnate nello sviluppo e nell'innovazione, sia con proprie attività di ricerca e sviluppo, sia con l'acquisizione di licenze dall'estero per realizzare prodotti e processi nuovi per il mercato italiano. In quegli anni l'Italia era un Paese pieno di fiducia in se stesso come non sarebbe mai più stato, un Paese che voleva muoversi con velocità e modernità: basti pensare alla realizzazione dell'Autostrada del Sole, 755 chilometri terminati a tempo di record fra il '56 e il '64.

La rivoluzione e le sue tappe

Agli inizi del 1954 giunse alla Montecatini e al Politecnico la notizia che Ziegler era riuscito ad ottenere polimeri dell'etilene ad alto peso molecolare con una reazione a bassa pressione basata sull'impiego, come catalizzatore, di una miscela di alluminio trietile e tetracloruro di titanio. Giulio Natta e tutti noi abbiamo sempre riconosciuto che le nostre ricerche sono partite dalla conoscenza di questo risultato, per noi disponibile nel quadro degli accordi di licenza stabiliti con Ziegler.

L'idea rivoluzionaria

Giulio Natta ebbe l'idea, certamente sua e soltanto sua, di provare a polimerizzare il propilene con lo stesso catalizzatore. Ancora oggi si deve riconoscere che quella fu un'idea assolutamente sovversiva e rivoluzionaria. A quell'epoca, infatti, si potevano produrre polimeri dell'etilene ad alto peso molecolare operando ad altissime pressioni e con iniziatori costituiti da radicali liberi. Questo procedimento era già

impiegato su scala industriale anche in Italia. Era inoltre ben noto che l'etilene non polimerizzava con catalizzatori di tipo cationico.

Al contrario, il propilene non polimerizzava con l'impiego di radicali liberi, mentre polimerizzava facilmente con catalizzatori di tipo cationico, fornendo polimeri a basso peso molecolare costituiti da prodotti oleosi aventi limitate applicazioni industriali (additivi per lubrificanti).

In sostanza tutte le conoscenze disponibili dimostravano che l'etilene e il propilene si comportavano in modo del tutto differente nelle reazioni di polimerizzazione.

I primi risultati

L'11 marzo Paolo Chini, impiegando un catalizzatore costituito da alluminio trietile e tetracloruro di titanio in rapporto molare 10 a 1, ottenne un polimero del propilene di consistenza semisolida. Subito dopo questo primo risultato Giulio Natta e Piero Pino ritennero fosse conveniente dedicare più forze a questo filone di ricerca ed io interruppi altre attività che avevo in corso per dedicarmi completamente alle ricerche sui nuovi catalizzatori e sulla polimerizzazione del propilene. Collaboravano con me due neolaureati, Paolo Longi e Umberto Giannini, che facevano parte di un corso di specializzazione finanziato dalla Montecatini.

Dopo alcune settimane Paolo Chini si trasferì al Centro Ricerche della Montecatini di Ferrara con l'incarico di realizzare l'impianto pilota per la produzione di alluminio trietile. Nel frattempo era rientrato a Ferrara anche Roberto Magri, con l'incarico di studiare e sviluppare la polimerizzazione dell'etilene.

È ben noto che, per studiare la natura del polimero semisolido del propilene da noi ottenuto, fin dall'inizio abbiamo fatto ricorso a un metodo completamente diverso da quelli correntemente usati sino ad allora per la caratterizzazione dei polimeri. Per estrazione esaustiva, impiegando una serie di solventi bollenti e usando nell'ordine acetone, dietilene e *n*-eptano isolammo frazioni pari a circa il 40-45% aventi consistenza oleosa o semisolida-gommosa che risultarono amorfe all'esame con i raggi X, e frazioni pari a circa il 20% del totale che si presentavano come un solido con temperatura di fusione intorno a 125-130 °C, debolmente cristallino all'esame con i raggi X.

Il residuo all'estrazione eptanica era costituito da un solido pulverulento con temperatura di fusione intorno a 170-175 °C, altamente cristallino all'esame con i raggi X.

Il peso molecolare delle varie frazioni cresceva sensibilmente nel passare dall'una all'altra, raggiungendo i valori più alti per il residuo all'estrazione.

Sono ancora oggi convinto che se non si fosse proceduto sin dall'inizio a questo frazionamento, basato su una tecnica a quel tempo del tutto inusuale nella chimica macromolecolare, non vi sarebbero stati o, quanto meno, non sarebbero stati raggiunti in breve tempo gli sviluppi successivi, sia nelle interpretazioni della struttura molecolare delle diverse frazioni, sia nelle indagini sui catalizzatori che hanno consentito di ottenere selettivamente la "parte buona", costituita dal residuo all'estrazione eptanica.

Il primo brevetto

Il 6 giugno 1954 la Montecatini depositava una domanda di brevetto, inventore Giulio Natta, in cui si rivendicavano nuovi polimeri del propilene, in particolare quello ad alta cristallinità (residuo all'estrazione) e il procedimento per produrre tali polimeri.

A quel momento vi era ancora il dubbio che la cristallinità del polimero si manifestasse necessariamente con il crescere del peso molecolare e la stesura del brevetto risente un poco di questo dubbio. Dubbio che fu poi completamente superato nelle settimane successive dalle più approfondite ricerche sulla struttura del polimero condotte da Paolo Corradini (giovannissimo ma già brillante esperto di strutturalistica) e dal fatto che un'elevata cristallinità fu riscontrata anche in frazioni di polimero a bassissimo peso molecolare, da noi preparate per depolimerizzazione termica del residuo dell'estrazione eptanica.

I primi insuccessi e il loro superamento

Nel maggio-giugno 1954 si riscontrava però una mancanza di riproducibilità nelle prove di polimerizzazione del propilene e, per alcune settimane consecutive, ogni tentativo di polimerizzazione andò del tutto fallito.

Era in corso una prova di polimerizzazione in cui venivano impiegati tetracloruro di titanio e l'ultima quantità per noi disponibile di alluminio tripropile, più complicato da preparare rispetto all'alluminio trietile. Io e Paolo Longi - non vedendo alcun indizio di polimerizzazione - decidemmo, come ultimo tentativo possibile, di iniettare nell'autoclave un ulteriore quantitativo di tetracloruro di titanio.

Immediatamente un forte aumento di temperatura indicò che era in corso la polimerizzazione e, aprendo l'autoclave si trovò una grande quantità di polipropilene. Ciò ci fece pensare che era molto opportuno, per non dire necessario, preparare il catalizzatore in presenza del monomero e aumentare il rapporto tra tetracloruro di titanio e alluminio trietile. Così facendo, da quel momento ottenemmo sempre risultati positivi e riproducibili.

Adottando le stesse condizioni riuscimmo anche a ottenere alti polimeri del butene-1 e del pentene-1 contenenti frazioni ad alta cristallinità e polimeri cristallini dello stirolo e del butadiene (più precisamente polibutadiene 1,4 trans).

Con gli studi sistematici da noi condotti dopo il 1954 dimostrammo che quanto da noi trovato doveva essere attribuito al fatto che - per i catalizzatori preparati da alluminio trietile e tetracloruro di titanio - la massima attività corrisponde al rapporto Al/Ti uguale a 2,5 (molto più basso di quello da noi usato inizialmente) e che il catalizzatore perde rapidamente la sua attività con il trascorrere del tempo dalla sua preparazione.

Il secondo brevetto

Il 27 luglio la Montecatini depositò una domanda di brevetto, inventori Giulio Natta, Piero Pino e Giorgio Mazzanti, in cui si rivendicava il processo basato sulla preparazione del catalizzatore in presenza del monomero e - come già fatto nel brevetto precedente - polimeri solidi

cristallini del propilene, aggiungendo però che in tali polimeri "almeno per lunghi tratti della catena principale gli atomi di carbonio asimmetrici si trovavano con identica disposizione sterica". Si identificava così la cristallinità del polipropilene con una struttura stericamente ordinata in modo del tutto indipendente dal peso molecolare.

Si rivendicavano inoltre polimeri cristallini delle α -olefine in generale e, in particolare il polibutene e il polistirolo cristallino.

In questo brevetto, grazie alle ricerche sulla struttura del polimero svolte da Paolo Corradini e alla determinazione delle proprietà meccaniche effettuate da Giovanni Crespi, si rivendicava anche l'impiego del polipropilene residuo all'estrazione eptanica in tre diversi settori applicativi: materie plastiche, fibre e film.

Nelle estensioni all'estero, di fatto in tutti i Paesi industrializzati, i primi due brevetti furono riuniti in un unico testo con priorità 6 giugno 1954 e inventori Giulio Natta, Piero Pino e Giorgio Mazzanti.

La polimerizzazione stereospecifica

I risultati ottenuti nella polimerizzazione del propilene erano certamente di grande interesse scientifico, tanto è vero che, Giulio Natta nel salutarmi per un brevissimo periodo di vacanze nell'agosto 1954 mi disse che valeva la pena di sacrificare le nostre vacanze perché - sue testuali parole - "ricerche di questo tipo possono anche portare al Nobel".

Era però evidente che non si poteva pensare a una produzione industriale che avrebbe avuto una resa intorno al 30% rispetto al monomero trasformato e che avrebbe richiesto procedimenti molto complicati e ben difficilmente realizzabili su scala industriale per separare la frazione di polimero non desiderata, di cui poi, comunque, non si sarebbe saputo cosa fare.

In una domenica mattina di fine ottobre, rientrando da una conferenza, dissi a Piero Pino che volevo provare a usare, al posto del tetracloruro di titanio (liquido), un sale di titanio che fosse un solido cristallino e che in particolare volevo utilizzare il triclورو di titanio, pensando che le molecole del monomero avrebbero potuto essere adsorbite tutte nello stesso modo sulla superficie ordinata del cristallo essendo così predisposte per dare origine a una macromolecola stericamente ordinata. Piero Pino mi disse di provare, anche se mi ricordò che non era affatto detto che impiegando il triclورو al posto del tetracloro si sarebbe ottenuto un catalizzatore di polimerizzazione.

La mattina dopo chiesi a Umberto Giannini di preparare e purificare per sublimazione il triclورو di titanio che si presenta come una polvere solida cristallina di colore violaceo.

Impiegando il triclورو di titanio, a partire dalla prima prova di polimerizzazione ci accorgemmo sin dal momento dell'apertura dell'autoclave che il polimero grezzo del propilene si presentava in modo diverso, come una massa solida, di consistenza pulverulenta. L'idea aveva funzionato!

Il residuo all'estrazione eptanica sin dalle prime prove era intorno al 90% e tale percentuale fu poi migliorata con alcune ottimizzazioni.

Ben presto capimmo che, a differenza di quanto ipotizzato inizialmente, la regolarità sterica veniva imposta dalla superficie cristallina

orientando nello stesso modo le unità monomeriche al momento del loro ingresso nella catena in accrescimento.

Applicando la stessa idea, ma in senso inverso, ossia preparando miscele catalitiche altamente disperse ottenemmo polipropileni quasi completamente amorfi.

Il terzo e il quarto brevetto

La Montecatini depositava due domande di brevetto in data 3 e 16 dicembre 1954 aventi come inventori Giulio Natta, Piero Pino e Giorgio Mazzanti, in cui si rivendicavano i metodi per la "polimerizzazione stereospecifica" delle α -olefine e, negli esempi veniva dimostrato che:

- catalizzatori ottenuti da alogenuri solidi cristallini di metalli di transizione come il tricloruro di titanio, il bicheloro di titanio o il tricloruro di vanadio fornivano altissime percentuali di polimero cristallino, in particolare di polipropilene isotattico (prima volta in cui venne impiegata questa parola in una domanda di brevetto);
- catalizzatori molto dispersi, ottenuti da alogenuri liquidi come il tetracoloro di titanio o l'ossitricloruro di vanadio fornivano invece altissime percentuali di polimero amorfo.

Si apriva così la via per la produzione industriale del polipropilene isotattico.

È importante ricordare che almeno sino alla fine degli anni Settanta - ossia per più di 25 anni dal deposito del brevetto - catalizzatori a base di tricloruro di titanio sono stati impiegati in tutti gli impianti per la produzione industriale del polipropilene isotattico. Anche i sistemi catalitici messi a punto in tempi molto più recenti sono basati sull'idea che per ottenere catene polimeriche stericamente ordinate è necessario che una superficie solida cristallina o una grossa molecola di un complesso metallo-organico impongano alle molecole di monomero una determinata predisposizione rispetto alla catena in accrescimento. Con l'impiego di catalizzatori altamente dispersi riuscimmo a preparare copolimeri amorfi etilene-propilene esenti da frazioni cristalline, con composizione sufficientemente omogenea che hanno dato origine a nuove gomme sintetiche.

La rivoluzione si estende ad altri campi

Abbiamo poi continuato per anni le ricerche sulla polimerizzazione delle α -olefine, sulla loro copolimerizzazione con etilene, sulla struttura dei catalizzatori e sul meccanismo della polimerizzazione stereospecifica, dando così origine a decine di altri brevetti e a un gran numero di pubblicazioni scientifiche. Le ricerche guidate da Giulio Natta sono state estese anche ad altri campi e, tra questi, mi limito qui a ricordare le attività svolte da Lido Porri e dai suoi collaboratori. Sia perché sono state iniziate nella seconda metà del '54 (ossia ancora nel pieno della nostra rivoluzione nel campo delle α -olefine), sia perché in breve tempo hanno conseguito risultati di grande importanza scientifica e di particolare significato dal punto di vista brevettuale. Infatti, Lido Porri ha sintetizzato i quattro isomeri possibili del polibutadiene e, quindi, anche il polibutadiene 1-2 sindiotattico, dimostrando così per la prima volta la possibilità dell'esistenza di questa struttura stereoregolare.



Piero Giustiniani

Il finanziamento della rivoluzione e dei suoi sviluppi

Il finanziamento della fase rivoluzionaria e di tutte le altre ricerche svolte da Giulio Natta e dalla sua scuola nel campo delle polimerizzazioni stereospecifiche, così come di tutte le attività necessarie per arrivare alle produzioni industriali del polipropilene isotattico e delle gomme etilene-propilene, furono interamente sostenute dalla Montecatini SpA.

L'amministratore delegato Piero Giustiniani si assunse la piena responsabilità e il rischio insito in questa decisione.

Ancora più significativo dell'impegno finanziario è stata la grande mobilitazione di uomini e di strutture.

Nel 1954 lavoravano nell'Istituto diretto da Giulio Natta una quindicina di laureati della Montecatini, che nel giro di pochi anni divennero più di sessanta.

Il grande Centro Ricerche del Settore Petrochimico esistente a Ferrara dal 1954 è stato quasi completamente dedicato allo sviluppo dei nuovi polimeri. Nei laboratori si svolgevano ricerche sistematiche allo scopo di individuare le condizioni ottimali per ciascuna reazione e, contemporaneamente, con l'impiego di numerosi ingegneri di processo, si procedeva alla realizzazione degli impianti pilota per la messa a punto dei processi per la produzione industriale:

- dell'alluminio trietile,
- del polietilene Ziegler,
- del polipropilene isotattico,
- degli elastomeri etilene-propilene.

Mi sembra doveroso ricordare che per un incidente avvenuto nel primo impianto pilota per la produzione di alluminio trietile vi furono purtroppo due vittime, il perito chimico Carella e l'operaio Spada e lo stesso Paolo Chini fu gravemente ferito. Fu poi necessario un grande impegno da parte dei dirigenti e dei ricercatori del Centro di Ferrara per superare l'inevitabile shock conseguente ad un incidente tanto tragico e impressionante.



Terni: Polymer, impianto finitura meraklon a filo continuo

L'Istituto Ricerche Donegani di Novara fu incaricato di preparare gli alogenuri di metalli di transizione impiegati nei catalizzatori.

Il Centro Ricerche del Settore Resine di Castellanza collaborava all'individuazione dei campi di applicazione per il polipropilene isotattico come materia plastica (presentata poi sul mercato italiano con il marchio Moplen).

Il Centro Ricerche di Terni, che faceva parte dalla consociata Polymer, è stato totalmente impegnato per alcuni anni per mettere a punto i sistemi di produzione industriale e i campi di applicazione delle fibre e dei film (presentati sul mercato italiano con i marchi Meraklon e Moplefan).

A Ferrara è stata anche costruita una nuova grande struttura per studiare e definire i campi di applicazione delle nuove gomme etilene-propilene, installandovi tutti i macchinari impiegati nell'industria della gomma, inclusa la filiera necessaria per la produzione di pneumatici, anche se poi è risultato che le nuove gomme non erano adatte per questo tipo di impiego.

Il grande sviluppo applicativo per queste nuove gomme è avvenuto anche grazie a un accordo di joint research project stabilito con la B.F. Goodrich di Cleveland.

Nel Centro Ricerche del Settore Prodotti Industriali fu costituito un nuovo gruppo di ricerca sulla chimica dei perossidi, quando pareva che per vulcanizzare le nuove gomme etilene-propilene fosse necessario l'impiego di questo tipo di prodotti.

L'Ufficio Brevetti fu molto rinforzato per ottenere e per proteggere i diritti brevettuali estesi in quasi tutti i Paesi del mondo e per molti anni si impegnarono quasi a tempo pieno anche il numero uno ed il numero due dell'Ufficio (Giuseppe De Varda e Roberto Pirani).

Nei principali Paesi industriali non si esitò ad avvalersi di importanti



Una pubblicità del moplen con Gino Bramieri

studi legali specializzati in materia brevettuale. In alcuni Paesi le pratiche furono particolarmente lunghe e costose.

Ricordo, per avervi partecipato direttamente, i 17 anni di discussioni con il Patent Office di Washington.

Volutamente non ho incluso in questo elenco tutto il lavoro e tutti gli investimenti fatti per la progettazione e la costruzione degli impianti di produzione industriale.

Inevitabilmente, anche a distanza di così tanto tempo e in un contesto così mutato, mi domando se nel nostro Paese possa oggi esistere un'impresa capace di assumere tanto rischio e di dedicarvi poi tanto impegno e tante risorse.

L'organizzazione rivoluzionaria e il sistema di comunicazioni

Nei 10 mesi della rivoluzione e per alcuni anni a seguire, l'organizzazione del nostro gruppo di ricerca era molto semplice, tanto da chiedermi se si possa parlare di organizzazione.

Tutte le mattine il professor Natta, arrivando in Istituto, passeggiava avanti e indietro per il corridoio chiedendomi: "Cosa risulta? Cosa risulta?". Piero Pino era molto presente in laboratorio, contribuendo con l'esperienza da lui maturata in diversi anni di ricerca come chimico organico.

Lui ed io avevamo anche frequenti incontri con Giulio Natta.

I rapporti con la Montecatini erano tenuti quasi esclusivamente in via diretta tra Giulio Natta e Piero Giustiniani con incontri settimanali e telefonate quasi giornaliere. Dalla Montecatini non ci fu mai richiesta la compilazione di progress reports o di qualsiasi altra comunicazione sul lavoro che stavamo facendo e, men che mai, su quello che avevamo in mente di fare.

Le uniche cose che dovevamo scrivere - e per questo ci si trovava molto spesso a casa del professor Natta in Via Mario Pagano - erano i testi delle domande di brevetto e delle comunicazioni da presentare alle riviste scientifiche o ai vari Convegni.

Questa libertà di azione era concessa soltanto a noi, ritenendo che fosse la condizione migliore per la ricerca esplorativa che dovevamo fare e, ovviamente, non era estesa ai Centri incaricati dello sviluppo industriale.

Anche per i rapporti con i Centri Ricerche della Montecatini che erano impegnati per lo sviluppo dei processi e dei prodotti, tutto si basava su frequenti incontri diretti.

Almeno due volte al mese Giulio Natta, Piero Pino ed io, insieme ai vertici del settore petrolchimico, ci recavamo a Ferrara per discutere le attività in corso.

Almeno una volta al mese ci recavamo al Centro Ricerche di Terni.

Il linguaggio della rivoluzione

Sono entrati rapidamente nell'uso corrente del linguaggio chimico i termini nati con la rivoluzione:

- struttura isotattica;
- struttura sindiotattica;
- struttura atattica;
- macromolecole a stereoblocchi;
- polimerizzazioni stereospecifiche;
- polimerizzazione anionica coordinata.

Molti di questi termini, chiaramente derivati dal greco antico, si devono alla brillante influenza della moglie di Giulio Natta, signora Rosita che era una valente greca.

I rivoluzionari

Mi sembra interessante ricordare il tipo di formazione professionale dei principali partecipanti a quei 10 mesi di ricerche: Giulio Natta: ingegnere chimico; i suoi collaboratori (elencati in ordine alfabetico) nel campo della sintesi dei nuovi polimeri Paolo Chini, Umberto Giannini, Paolo Longi, Roberto Magri, Giorgio Mazzanti, Piero Pino, Lido Porri e, nel campo della caratterizzazione dei nuovi polimeri, Paolo Corradini, Giovanni Crespi, Ferdinando Danusso, Enrico Mantica e Giovanni Moraglio. Erano tutti chimici organici, chimico fisici o ingegneri chimici. Anche dall'esame dei lavori pubblicati in precedenza emerge che nessuno poteva essere considerato come un polymer chemist.

Va anche ricordato che lo stesso Karl Ziegler e i suoi più stretti collaboratori erano chimici organici.

Questa è, e vuole essere, solo una constatazione dalla quale non mi pare il caso di trarre troppo drastiche deduzioni.

Forse la nostra parziale "estraneità" alla chimica macromolecolare potrebbe essersi rivelata un paradossale vantaggio poiché ci condizionava meno nella scelta di nuovi campi da esplorare e di metodi di indagine non tradizionali per i polimeri.

Il riconoscimento ufficiale

Nel 1963 il Premio Nobel per la Chimica fu assegnato congiuntamente a Karl Ziegler e a Giulio Natta, confermando così il valore e la consequenzialità delle ricerche svolte dalle due scuole.

Gli sviluppi industriali

Tre anni dopo: la prima produzione industriale

Alla fine del 1957, ossia dopo soli 3 anni dalle prime polimerizzazioni del propilene effettuate nei laboratori del Politecnico, grazie al coraggioso atto di fiducia e al conseguente enorme sforzo compiuti dalla Montecatini, iniziava nell'impianto XXIII di Ferrara la produzione semi-industriale (10.000 t/a) di polipropilene isotattico.

Un anno dopo quella delle gomme etilene-propilene.

Credo che ancora oggi, pur essendo disponibili strumenti di ricerca e sviluppo e di progettazione ben più avanzati, sarebbe molto difficile conseguire in così breve tempo lo stesso risultato. Anzi, le esperienze da me successivamente vissute mi inducono a pensare che sarebbe impossibile.

Cinquantanove anni dopo nel mondo

Il polietilene e il polipropilene

Le ricerche di Karl Ziegler e della sua scuola hanno portato alla produzione industriale di due nuove famiglie di polimeri dell'etilene, indicati come "high density" e "linear low density", che si sono autorevolmente affiancate al polimero già esistente sul mercato (low density).

Le ricerche di Giulio Natta e della sua scuola hanno portato alla produzione di una famiglia di polimeri costituita dal polipropilene isotattico e da polimeri "tailored" per determinati usi, ottenuti per introduzione di piccole quantità di co-monomeri (specialmente etilene) nella catena del polipropilene isotattico.

Le capacità produttive di polietilene nel mondo, la più diffusa delle materie plastiche, sono intorno a 80 milioni di t/a.

Quelle di polipropilene, la seconda materia plastica, sono intorno a 60 milioni di t/a.

I campi di applicazione dei polietilene e del polipropilene sono spesso complementari.

Sino all'attuale grande crisi economica, i consumi di polietilene crescevano proporzionalmente al PIL.

Quelli del polipropilene in modo più che proporzionale, indicando così che il polipropilene continuava a estendere la sua penetrazione in nuovi settori.

Si tratta ormai di prodotti "maturi" la cui produzione porta a margini economici limitati e quindi occorre:

- impiegare materie prime che abbiano il più basso costo possibile;
- utilizzare impianti con grandi capacità per sfruttare al massimo le economie di scala;

- essere presenti in molti Paesi per ridurre i costi di trasporto e, in particolare, essere vicini ai mercati in grande sviluppo.

Pur essendo classificabili come “maturi”, trattandosi di prodotti “a comportamento” e non “a specifica” la loro commercializzazione deve essere affiancata da un’assistenza tecnica molto efficace.

Le produzioni di polietilene e di polipropilene sono essenziali nei centri petrolchimici basati sull’impiego di virgin nafta, per bilanciare le produzioni di olefine rispetto ai consumi degli impianti a valle.

Quanto sopra ricordato ha fatto sì che i grandi gruppi petrolchimici presenti nel settore delle poliolefine siano sempre produttori sia di polietilene sia di polipropilene e che ciascuno di loro abbia capacità produttive (polietilene + polipropilene) molto elevate, realizzate in grandi impianti, distribuiti in molti Paesi.

I due più grandi produttori, il gruppo Lyondell-Basell e il Gruppo Exxon-Mobil, hanno rispettivamente capacità dell’ordine di 13 milioni di t/a e di 10 milioni di t/a, distribuite in una quindicina di Paesi, in 5 continenti.

Tra i primi dieci produttori del mondo figurano altri gruppi multinazionali (nessuno italiano), tra cui Sinopec, Sabic, Dow, Total, Infos, Petrochina, Borealis, Formosa ciascuno con produzioni tra 5 e 8 milioni t/a, distribuite in molti Paesi del mondo.

In particolare, a partire dalla seconda metà degli anni Ottanta, i principali produttori di poliolefine hanno realizzato grandi impianti nei Paesi produttori dove si rendevano disponibili quantità crescenti di gas associati, ricchi di etano e di propano, che hanno rappresentato, tutt’ora rappresentano e continueranno a rappresentare la materia prima di gran lunga più conveniente per la produzione dei due monomeri: etilene e propilene.

Tuttavia, i grandi produttori non hanno per questo abbandonato le loro produzioni nei Paesi industrialmente più avanzati, come quelli europei, anche se basate sull’uso di virgin nafta.

In generale si può dire che nei Paesi tecnologicamente avanzati i grandi gruppi producono i tipi di polimeri più sofisticati ottenuti con diverse campagne di produzione che, tra l’altro, richiedono personale più specializzato.

Gli stessi gruppi mantengono nei Paesi avanzati un’intensa attività di ricerca per il continuo miglioramento dei processi di produzione e per la messa a punto di quei nuovi tipi di polimeri che proprio i mercati tecnologicamente più avanzati via via richiedono.

Le produzioni basate su gas associati sono invece orientate verso i tipi di polimeri già ben definiti e di così largo impiego da poter essere assimilati a commodities.

È questa la via per poter sostenere i costi delle produzioni di poliolefine da virgin nafta mediandoli con quelli da gas associati di gran lunga più bassi e conseguire una distribuzione ottimale per la produzione, per la ricerca e sviluppo e per il marketing.

È prevedibile che, già nel medio termine, le produzioni di poliolefine basate unicamente sui cracking della virgin nafta, potranno difficilmente sopravvivere.

Gomme etilene-propilene

Queste gomme rappresentano per volume di produzione (intorno a 1,2 milioni di t/a) la seconda gomma sintetica, dopo la SBR. Trovano largo impiego in molti settori, soprattutto per la loro particolare resistenza all’invecchiamento.

Polibutene-1-isotattico

Solo una ventina di anni fa si è trovato che per le sue proprietà fisiche e meccaniche il polibutene può essere impiegato con ottimi risultati nel campo delle tubazioni per l’edilizia. La sua produzione è tuttora piuttosto limitata (50.000 t/a).

Cinquantanove anni dopo in Italia

La struttura produttiva

Attualmente, nel nostro Paese, per il principale produttore di polietilene si può rilevare che:

- i suoi impianti sono solo in Europa, dove ha complessivamente una capacità produttiva di polietilene intorno a 1,5 milioni t/a, di cui in Italia 1,1 milioni t/a che scenderanno a poco più di 900.000 t/a con la chiusura già annunciata dell’impianto di Priolo;
- gli impianti di produzione, salvo quello di Brindisi, sono vecchi e di piccole dimensioni;
- tutti gli impianti sono basati su cracking di virgin nafta;
- non ha alcuna produzione basata su gas associati;
- non produce polipropilene, mentre vende il propilene monomero a Lyondell-Basell che produce il polimero.

Il principale produttore di polipropilene è il gruppo Lyondell-Basell multinazionale, presente in tutto il mondo, (di cui ho già parlato al punto precedente). In Italia, dopo la chiusura dell’impianto di Terni, la capacità produttiva è intorno a 700.000 t/a, con stabilimenti a Brindisi e a Ferrara.

Risalta con evidenza come la situazione in Italia sia molto diversa da quella esistente negli altri Paesi.

Una ricostruzione dettagliata delle cause che hanno portato a questa peculiarità sarebbe troppo lunga e al di fuori dello scopo di questa comunicazione.

Vorrei soltanto ricordare che nel 1989 e nel 1990 Montedison “scaricava” alla mano pubblica la sua parte di chimica meno interessante e meno remunerativa, trattenendo per sé i settori più avanzati: il polipropilene, la chimica del fluoro e la farmaceutica, ovviamente non senza accompagnare una così brillante operazione con la ben nota “tangente Enichem”. Altrettanto ovviamente, quando venne il momento di vendere anche i gioielli di famiglia il passaggio di proprietà avvenne verso Gruppi multinazionali stranieri e non verso la chimica pubblica rappresentata dall’Enichem (Gruppo Eni). Il che nel caso del polipropilene avrebbe consentito di ripristinare la continuità nella filiera monomero/polimero e di conseguire i vantaggi derivanti da una stessa organizzazione di produzione e di vendita

Cambi di proprietà degli impianti di polipropilene in Italia	
Anno	Passaggio
1983	Da Montedison a Himont (J.V. 50/50 tra Montedison e Hercules)
1989	Da Himont a Montedison
1995	Da Montedison a Montell (J.V. 50/50 tra Montedison e Shell)
1997	Da Montell a Shell, <i>Montedison esce così definitivamente e completamente dal polipropilene</i>
2000	Da Shell a Basell (J.V. 50/50 tra Shell e Basf)
2005	Shell e Basf cedono Basell al Gruppo Axess
2007	Costituzione del Gruppo Lyondell-Basell

per le due poliolefine. Dal 1983 a oggi molti sono stati i passaggi di mano che ha dovuto sopportare la produzione del polipropilene in Italia come risulta dalla Tabella. Tuttora ci si può chiedere perché nel 1997 per la produzione del polipropilene in Italia non si sia cercato di perseguire la soluzione più logica dal punto di vista industriale, ossia il suo ricongiungimento con il resto della petrolchimica italiana. In anni più recenti, anche per rimediare alle incongruenze esistenti nel campo delle poliolefine e per partecipare ai vantaggi insiti nell'impiego di gas associati, si è cercato, ma sempre senza successo, di far confluire la petrolchimica italiana in joint venture con partner costituiti da Società di Paesi produttori o da Società ben radicate in Paesi produttori.

A me pare che tuttora sia questa la strada da perseguire, anche se il trascorrere del tempo e l'usurarsi delle situazioni la rendono via via più difficile da praticare.

Le attività di ricerca e sviluppo industriale condotte nel centro Giulio Natta di Ferrara

Nonostante i frequenti cambi di proprietà, la struttura industriale del polipropilene in Italia è rimasta sostanzialmente quella del 1983 con i dovuti sviluppi, ampliamenti e nuove iniziative soprattutto per i nuovi copolimeri "Catalloy" a Ferrara, l'impianto "Spherizone" a Brindisi e i nuovi impianti di produzione dei catalizzatori per poliolefine a Ferrara, ma con l'amara vicenda dello stabilimento di Terni che è stato chiuso nell'estate 2011.

Soprattutto il Centro Ricerche di Ferrara, intitolato a Giulio Natta, ha continuato in tutto questo periodo a svolgere il suo ruolo di eccel-

lenza internazionale nello sviluppo delle poliolefine e dei catalizzatori per poliolefine, conseguendo importanti risultati riconosciuti ed apprezzati a livello mondiale.

I più importanti successi del Centro Ricerche "Giulio Natta" degli ultimi trent'anni si possono sintetizzare così:

- *Spheripol* nuovo processo per produzione di polipropilene;
- nuovi catalizzatori Ziegler-Natta porosi;
- *Catalloy* nuovo processo e nuovi prodotti (copolimeri);
- *Spherilene* nuovo processo per produzione di polietilene;
- *Spherizone* nuovo processo per produzione di polipropilene;
- nuovo processo in soluzione per produzione di polibutene;
- nuovi catalizzatori per produzione polietilene in "gas phase".

I nuovi processi per la produzione di polipropilene e polietilene oltre ad essere utilizzati negli impianti del Gruppo Lyondell-Basell sono stati licenziati in tutto il mondo. Ad oggi con le tecnologie messe a punto nel Centro Ricerche di Ferrara operano più di 130 impianti per la produzione di poliolefine.

Inoltre i catalizzatori per poliolefine sviluppati e prodotti a Ferrara vengono venduti in tutto il mondo e nel caso del polipropilene coprono più del 40% della capacità produttiva mondiale.

Penso che ricordare questi successi ottenuti dai ricercatori italiani nel Centro Giulio Natta di Ferrara sia un modo appropriato per commemorare il cinquantenario dell'assegnazione del Nobel a Giulio Natta, scienziato che ha sempre mostrato un grande interesse per gli sviluppi industriali delle sue ricerche.



ABSTRACT

March-December 1954: the Ten Months of Poly- α -Olefines Revolution

In 1954 Giulio Natta and his collaborators succeeded, in only ten months, in obtaining new, high molecular weight, linear head-to-tail polymers from propylene and other α -olefins. They attributed the crystallinity encountered in certain fractions to a sterically regular structure (isotactic), which was at the time new and unexpected. They also discovered catalytic systems to obtain, selectively, either isotactic or atactic polymers. A mere three years later, following an enormous investment of financial and human resources, Montecatini began production of isotactic polypropylene (10,000 tons per annum). Isotactic polypropylene is now the second most common plastic produced in the world (60 million tons per annum).



Giuseppe Zerbi

Ricostruzione del bancone da laboratorio dove, per opera di Giulio Natta, nasce la prima plastica sintetica di seconda generazione: il polipropilene isotattico

LE CONSEGUENZE DELLE SCOPERTE DI G. NATTA SULLO SVILUPPO DELLA SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE DEI POLIMERI

Vengono messi in luce i contributi metodologici, sperimentali e di calcolo dati dalla spettroscopia vibrazionale infrarossa agli inizi della nuova scienza dei polimeri nata nel gruppo diretto del Prof. Giulio Natta a seguito della scoperta e degli studi strutturali del polipropilene isotattico. Il contributo interdisciplinare fra chimici e fisici nell'ultimo mezzo secolo ha permesso di offrire la spettroscopia vibrazionale (infrarossa, Raman e neutronica) come mezzo di indagine strutturale o analitico utile alla scienza di base ed applicata. In questa nota viene curiosamente fatto notare che alcuni aspetti di chimica analitica nel settore polimerico non si sono ancora adeguati alle conoscenze attualmente comunemente accettate.

Chi sente il fascino della vera ricerca scientifica può senz'altro valutare l'impatto umano e intellettuale su un giovane neolaureato che viene inserito in un gruppo di ricercatori, giovani e meno giovani, entusiasticamente impegnati

nell'aprire un nuovissimo campo della scienza che avrà inimmaginabili ricadute applicative.

Nel 1956 ebbi la fortuna di iniziare la mia vita scientifica nell'Istituto diretto dal Prof. Giulio Natta. Durante l'iter universitario ero stato

attratto dai fenomeni associati all'assorbimento della luce da parte della materia e dalle capacità della spettroscopia di indagare sulla natura chimica e strutturale delle molecole. Attraverso il prof. E. Mantica il prof. Natta venne a conoscenza delle mie giovanili manie spettroscopiche e, dimostrando una notevolissima disponibilità umana e scientifica, mi chiese di occuparmi, sotto la saggia ed esperta direzione del Prof. Mantica, della spettroscopia vibrazionale dei nuovi polimeri che di giorno in giorno nascevano nei laboratori chimici dell'Istituto da lui diretto.

Negli anni Cinquanta la spettroscopia vibrazionale nell'infrarosso godeva di una gloriosa infanzia. Le basi teoriche di meccanica classica e di meccanica quantistica per la comprensione della fisica dell'oscillatore armonico erano state già ampiamente elaborate dalle scuole dei fisici, ma il passaggio dalle piccole molecole poliatomiche a quelle a struttura complessa, comuni per il chimico di sintesi, non era così immediato [1].

La strumentazione disponibile per la registrazione di spettri vibrazionali era ammirevole, ma artigianale e primordiale ed i calcolatori disponibili erano sostanzialmente simili ai registratori di cassa meccanici dei migliori grandi magazzini.

Il mio primo exploit nella previsione teorica delle sole frequenze vibrazionali della metilazide (CH_3N_3 , 7 atomi, 15 modi normali di vibrazione) nel 1960 ha richiesto circa 6 mesi di calcolo meccanico, circa 5 minuti nel 1961 per un luminoso calcolatore elettronico di una università americana, oggi è richiesta una piccolissima frazione di secondo con un portatile].

Come accade spesso anche oggi, i fisici hanno un reverenziale timore delle molecole organiche e, una volta che i principi fisici di un fenomeno sono stati elaborati, lasciano al chimico l'eventuale utilizzo critico dei risultati ottenuti applicando le loro teorie. Dall'altra parte i chimici di sintesi evitano con orrore tutte le pagine dei libri di fisica piene di formule complicate, ma chiedono risultati concreti e pratici utili per la comprensione delle loro reazioni sviluppate in laboratorio. Così è successo anche per la spettroscopia vibrazionale delle molecole poliatomiche allora limitata alla radiazione infrarossa. Più tardi si riproporrà lo stesso problema con l'avvento della spettroscopia vibrazionale Raman e, più tardi ancora, con lo sviluppo della spettroscopia neutronica.

Il Laboratorio di Spettroscopia del Politecnico

All'inizio delle mie attività di ricerca non mi resi conto che il laboratorio di spettroscopia nell'infrarosso dell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano era l'unico in Italia ad essere attrezzato con la allora più completa e "moderna" apparecchiatura spettroscopica (erano richieste molte ore per registrare uno spettro che veniva disegnato a mano sulla memorabile carta millimetrata!).

È giusto evidenziare il fatto che, per quel tempo ed in quel laboratorio, lavoravano un ingegnere (prof. E. Mantica) specialista, dopo esperienze all'estero, di strumentazione spettroscopica, il dott. Morero

con due lauree (chimica e fisica) ed il dr. M. Peraldo grande esperto nelle correlazioni spettroscopiche per la diagnosi strutturale molecolare. Ebbi anche l'occasione di interagire con il Prof. E. Clementi (il capo scuola mondiale della quanto-chimica delle grandi molecole organiche e biologiche) che era in partenza per gli Stati Uniti dopo una permanenza di due anni al Politecnico di Milano con G. Natta.

Il concetto di interdisciplinarietà, oggi tanto invocato nelle moderne scienze, era già stato acutamente percepito e saggiamente applicato da Natta all'interno del gruppo di spettroscopia che lavorava nel proprio Istituto. Queste erano le ideali condizioni culturali e tecniche che il Prof. Natta era riuscito a creare per indagare sulla natura chimica e strutturale dei polimeri di sintesi mediante la spettroscopia vibrazionale che si presentava, allora, come una delle poche tecniche chimico-fisiche per la caratterizzazione molecolare dei materiali.

Con incredibile rapidità, favorita dal rapidissimo sviluppo, in tutti i campi della scienza, delle applicazioni della spettroscopia vibrazionale, la tecnologia ha offerto nuovi spettrometri di assorbimento nell'infrarosso che sono stati via via installati nel nostro laboratorio ed hanno permesso una più rapida e sistematica analisi chimica e caratterizzazione strutturale dei nuovi materiali prodotti dai laboratori di sintesi. Molti anni dopo arrivarono gli interferometri a trasformata di Fourier nell'infrarosso che hanno completamente rivoluzionato la sperimentazione spettroscopica, anche nel caso dei polimeri.

Gli spettri infrarossi dei polimeri

Negli anni 1955-1962 le vibrazioni molecolari evidenziabili mediante la spettroscopia di assorbimento nell'infrarosso venivano empiricamente correlate con le vibrazioni che erano assunte come caratteristiche di gruppi funzionali ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ ecc.) o di altri gruppi di atomi ($\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ ecc.). Questo approccio correlativo agli spettri vibrazionali è ancor oggi utilizzato specialmente dal chimico organico ed è indicato come "analisi delle frequenze di gruppo" (che indicheremo come AFG).

Questi tipi di dati spettroscopici compaiono fin nel primo lavoro pubblicato da Natta e coll. nel 1955 [2] che annuncia la sintesi del polipropilene isotattico. Segue nel 1959 un dettagliata analisi dello spettro del polipropilene isotattico basato su AFG [3, 4]. Negli anni successivi viene sintetizzato, con opportuni catalizzatori, il polipropilene sindiotattico [5-7] che, da calcoli di energia conformazionale [6], è previsto esistere in due forme cristalline (forme 1 e 2) con strutture diverse della catena polimerica.

Nella forma 1 si individua una catena con conformazione TGGTTG'G'T mentre la forma 2 ha struttura planare zig-zag. Lo spettro infrarosso della forma 2 in luce polarizzata di campioni orientati per stiro è stata studiata da Peraldo e Cambini [8].

Il metodo AFG è stato utilizzato per molti anni per nello studio di numerosi polimeri nati al Politecnico. Ancora oggi nel mondo della sintesi organica (dal laboratorio alla produzione industriale) [9] e in special modo nel campo dei polimeri, il metodo AFG è forse troppo liberamente utilizzato.

Fin dal 1962 l'approccio AFG nel campo dei polimeri ha dimostrato i suoi limiti causati dall'incertezza delle assegnazioni di bande di assorbimento a determinati gruppi funzionali specialmente nel campo dei polimeri che potevano presentare complesse strutture chimiche e conformazionali; tali assegnazioni richiedevano ulteriori supporti sperimentali e teorici.

Due sono i fattori importanti che hanno permesso ai chimico-fisici teorici di sviluppare un approccio più rigoroso per l'interpretazione degli spettri vibrazionali dei polimeri. Partendo dalla scoperta del polipropilene isotattico, seguita da numerosi altri polimeri, la scuola di G. Natta ha offerto alla scienza ed alla tecnologia metodi per ottenere materiali costituiti da *catene polimeriche con struttura ripetitiva sostanzialmente perfetta*.

Generalmente queste catene polimeriche sono costituite da atomi che esercitano solo deboli *interazioni intermolecolari* con le molecole adiacenti, tali da poterli considerare, con ottima approssimazione, come catene isolate nel vuoto.

Proprio i polimeri sintetizzati nella scuola di G. Natta hanno permesso ai chimico-fisici teorici di introdurre per la prima volta il concetto di *crystallo monodimensionale* come catena infinita e isolata dalle altre molecole adiacenti generando così un ponte fra la chimica delle molecole e la fisica dello stato solido [10-15].

La disponibilità di calcolatori elettronici sufficientemente veloci (negli anni 1960-1962) ha permesso di svolgere calcoli proprio sui polimeri sintetizzati nel gruppo di G. Natta [11-16]. In molti casi la possibilità di calcolare gli spettri vibrazionali ha ampliato le capacità di analisi delle strutture dei polimeri e ha fornito una base critica più sicura alle precedenti interpretazioni basate sull'approccio AFG. Sono state studiate le simmetrie, elaborata la meccanica molecolare (le vibrazioni degli atomi) considerando la catena polimerica come costituita da un insieme di oscillatori armonici accoppiati per *interazioni intramolecolari*, rendendo possibile il calcolo delle frequenze (e in seguito anche delle intensità) degli spettri vibrazionali (infrarossi, Raman, neutronici) fornendo così una solida base teorica all'interpretazione degli spettri [16]. Per una rassegna si vedano [17-19].

I polimeri come cristalli monodimensionali

La rilevanza della spettroscopia vibrazionale nella scienza dei polimeri ed i risultati ottenuti in alcuni laboratori nel mondo nell'intervallo 1955-1962 hanno portato G. Natta ad organizzare nel 1963 a Milano un simposio dal titolo "Conference on the Vibrational Spectra of High Polymers". Gli atti di questo Simposio pubblicati nel 1963 [20] descrivono lo stato dell'arte della spettroscopia vibrazionale dei polimeri e indicano le vie di sviluppo.

Questo congresso ha realizzato l'incontro a Milano del gruppo di rinomati esperti mondiali di spettroscopia dei polimeri (S. Krimm, T. Miyazawa, J. Rud Nielsen, A. Elliott, T. Shimanouchi, J.H. Schachtschneider, M. Tsuboi) che si è confrontato con la scuola di strutturalista dei polimeri del Politecnico di Milano rappresentata dal Prof. P. Corradini e dal gruppo di sintesi dei polimeri (M. Farina, P. Pino).



Nella storia della scienza dei polimeri questo Simposio segna l'inizio della *Scienza dei polimeri come cristalli monodimensionali* che ha reso possibile una più critica razionalizzazione degli studi correlativi degli spettri vibrazionali (AFG) ed ha, d'altra parte, sostenuto la validità della trattazione mediante tecniche e calcoli (semiempirici o *ab-initio*) di dinamica molecolare.

La storia negli anni seguenti vedrà ulteriori entusiasmanti sviluppi: a) l'arrivo dominante della spettroscopia Raman-laser e della varietà di fenomeni fisici ad essa associati, b) la disponibilità di calcolatori ultrarapidi con capacità di trattare grandi sistemi molecolari, c) l'intervento della fisica dello stato solido per la trattazione dei fononi dei cristalli monodimensionali perfetti (curve di dispersione fononica, densità di stati vibrazionali a uno o più fononi, calcolo dei calori specifici), d) lo sviluppo della dinamica dei polimeri non più considerati perfetti, ma contenenti difetti conformazionali e/o chimici (per una rassegna sulla spettroscopia dei polimeri si veda [17-19]). Da ultimo la disponibilità di moderne sorgenti di neutroni permetterà di completare la conoscenza della dinamica vibrazionale dei polimeri.

Non si può trascurare che negli stessi anni di intensa attività nella scienza dei polimeri G. Natta e collaboratori avevano annunciato che mediante l'uso del catalizzatore Ziegler-Natta era possibile polimerizzare l'acetilene ottenendo il poliacetilene, materiale insolubile, intrattabile e difficile da caratterizzare. Dall'esame qualitativo dello spettro infrarosso Natta aveva intuito che il polimero ottenuto poteva appartenere alla classe dei "carotenoidi", cioè alla classe di polieni ove la delocalizzazione degli elettroni π lungo la catena poteva generare forti interazioni intramolecolari offrendo quindi nuove ed imprevedibili proprietà chimiche e fisiche. Dopo la nota pubblicata nel 1958 [21] purtroppo il gruppo di Natta ha abbandonato la ricerca sul poliacetilene.

Questa sarà ripresa solo negli anni 1970-75 dalla scuola di Shirakawa che ha sintetizzato il poliacetilene con la medesima procedura descritta da Natta e coll. e ha in seguito scoperto che, mediante opportune reazioni redox, il poliacetilene si trasformava in un materiale con elevatissima conducibilità elettrica raggiungendo i valori dei metalli quali, per esempio, il Cu [22].

Iniziava così un esplosivo interesse scientifico ed industriale in un nuovo settore della scienza dei materiali detti "Metalli sintetici". Essi hanno aperto un futuro per la moderna elettronica molecolare, la fotonica, la sensoristica e le nanoscienze basate su materiali organici policoniugati. Al team interdisciplinare di tre scienziati Shirakawa (chimico), MacDiarmid (chimico fisico) e Heeger (fisico) nel 2000 è stato assegnato il premio Nobel per la chimica. Le spettroscopie vibrazionali nell'infrarosso e nel Raman hanno costituito uno strumento essenziale per la comprensione dei fenomeni associati alla conducibilità elettrica di questa classe di materiali.

Scienza e tradizione nella spettroscopia dei polimeri

In questa breve nota abbiamo voluto presentare il contributo fondamentale iniziale dato dalla scuola di Natta allo sviluppo della spettroscopia dei polimeri nata e sviluppatasi proprio sui primi polimeri stereospecifici nati del gruppo di Milano.

Vogliamo d'altra parte rendere noto al ricercatore o al lettore interessati alla spettroscopia vibrazionale dei polimeri che molti dei concetti scientifici iniziali e tutta la metodologia sperimentale ha subito sviluppi fondamentali. Tuttavia alcuni concetti, nati nel Sessanta, sono rimasti inspiegabilmente immutati anche nel 2013 evidenziando il curioso fatto che spesso nel mondo della ricerca una allora utile ed approssimata ed empirica metodologia analitica oggi ancora non voglia cedere il passo ad una più rigorosa, ma forse meno comoda, analisi scientifica.

Nel congresso di Milano, fin dal 1963, è curiosamente emerso un apparente contrasto fra le determinazioni strutturali ottenute dalla diffrazione di raggi X e dalla spettroscopia infrarossa [20]. Nella storia della scienza troviamo spesso che l'utilizzo acritico di dati o tecniche può tramandarsi per molti anni costruendo un cosiddetto "dendrimero degli errori o delle incertezze".

È inequivocabilmente noto che dalla diffrazione dei raggi X è possibile derivare la struttura della molecola organizzata in un reticolo cristallino. Gli studi del gruppo di Strutturistica del Politecnico di Milano hanno dato un contributo fondamentale alla conoscenza della struttura del polipropilene isotattico e di altri polimeri [21]. Sono state determinate le simmetrie del cristallo, le geometrie della catena polimerica descritta dalla sequenza degli angoli di torsione dello scheletro molecolare, le distanze interatomiche *intracatena* e le distanze *intercatena* nel reticolo tridimensionale.

Nel periodo 1955-1965 questi lavori non erano né immediati né semplici: per la maggior parte degli studi successivi in tutti i laboratori di ricerca di base o applicata o industriale che si occupavano di strutture

dei polimeri era sufficiente registrare uno spettro di diffrazione da fibra da cui si deduceva il periodo di identità della catena.

L'osservazione sperimentale della periodicità della catena polimerica veniva implicitamente associata all'esistenza nel materiale polimerico esaminato di una frazione cristallina.

Nel caso dei polimeri allo stato solido gli spettri di diffrazione di raggi X mostrano sempre picchi di diffrazione larghi associati alla parte "amorfa" sui quali galleggiano i picchi di diffrazione associati alla frazione cristallina. La misura quantitativa della frazione amorfo/cristallino era immediata ed è, ancora oggi, adottata come dato analitico in laboratorio e nella produzione industriale.

Nel decennio 1955-1965 per analogia con le misure di diffrazione la spettroscopia di assorbimento infrarosso (e, più tardi, la spettroscopia Raman) procedeva con criteri analoghi; la differenza fra lo spettro infrarosso di un polimero allo stato fuso (o in soluzione) rispetto allo spettro del solido era attribuita al fatto che si passava da una fase "amorfa" ad una fase "cristallina". Il valore del rapporto cristallino/amorfo misurato da misure di diffrazione X avrebbe dovuto coincidere con quello misurato con l'infrarosso. Questo non è sempre accaduto generando talvolta confusione o incertezza.

Dal punto di vista della caratterizzazione dei materiali polimerici la misura della cosiddetta "cristallinità all'infrarosso" risulta rapida e poco costosa ed è entrata nella tradizione degli studi delle materie plastiche in generale, purtroppo ancora oggi.

Al congresso di Milano del 1963 sono state messe le basi concettuali per chiarire il tipo di informazioni che può fornire lo spettro infrarosso di un polimero [23].

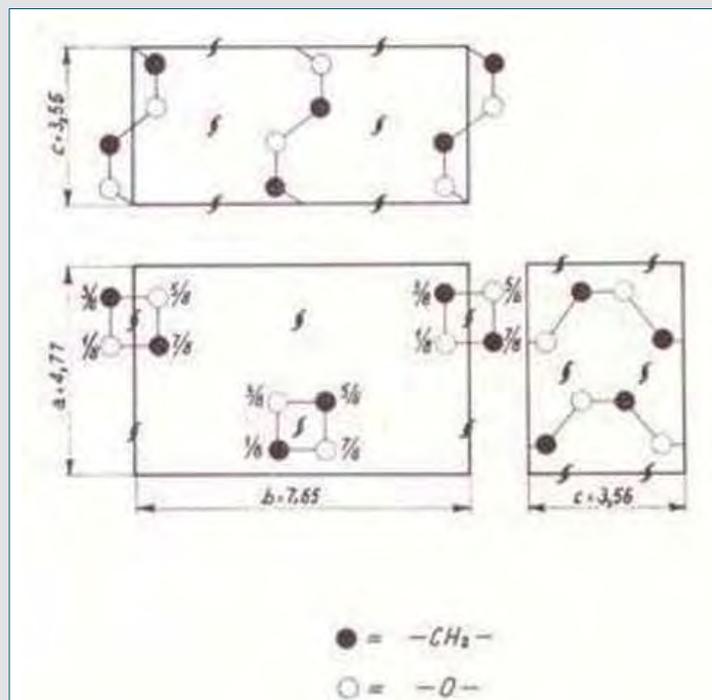


Fig. 1 - Struttura cristallina del poliossimetilene ortorombico. La cella unitaria contiene due catene; il periodo di identità della catena polimerica è costituito da due unità monomeriche

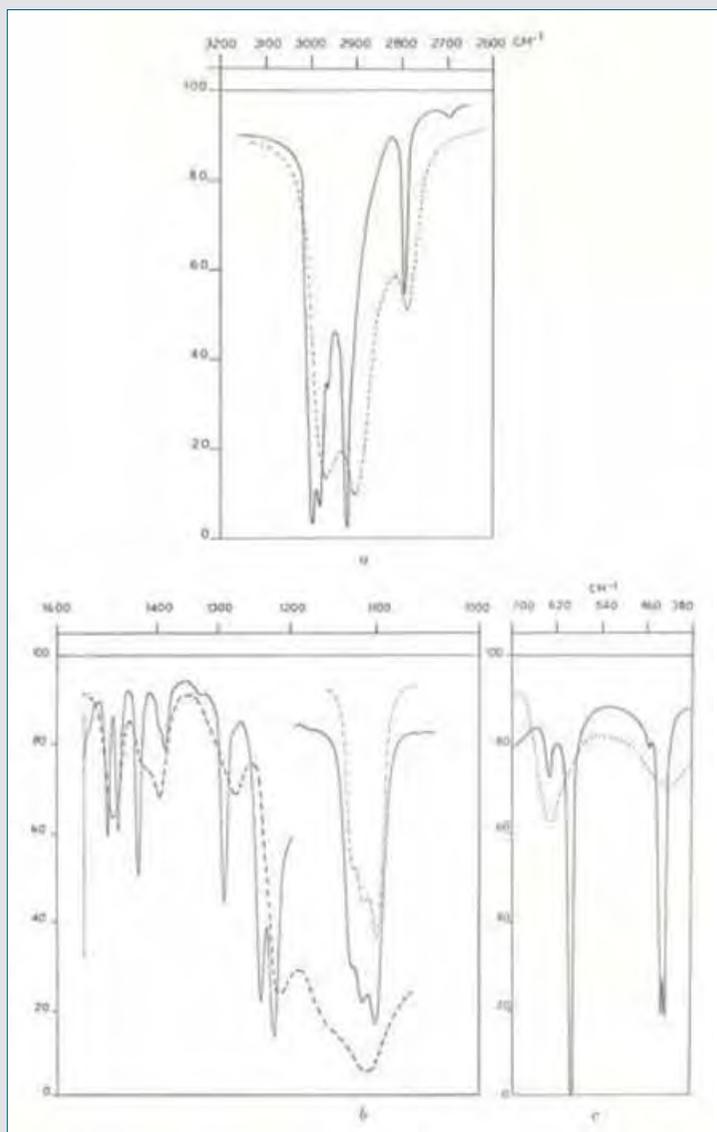


Fig. 2 - Spettri di assorbimento infrarosso del poliossimetilene ortorombico. Si noti la variazione dello spettro passando dalla fase supposta "amorfa" (----) alla fase cristallina (—) (da [20] pag. 141)

Il modello del *cristallo monodimensionale* discusso in precedenza implica l'esistenza nella molecola polimerica di: a) una regolarità chimica (concatenamento), b) una regolarità strutturale (stereoregolarità e conformazione), c) una ripetitività delle unità chimiche all'interno dell'unità ripetitiva cristallografica.

Come discusso nelle pagine precedenti si deve tenere presente che la maggior parte degli spettri infrarossi (e/o) Raman dei polimeri che popolano cinquant'anni di scienza dei polimeri ha trovato piena giustificazione nel modello del cristallo monodimensionale che ancora non conosce la esistenza di una *periodicità tridimensionale* dovuta al reticolo cristallino nel quale è immersa. In [24] vengono discussi i criteri per identificare separatamente nello spettro vibrazionale (infrarosso e/o Raman) bande associate: a) alla natura chimica del polimero, b) alla conformazione della catena polimerica, c) alla stereoregolarità, d) alla regolarità della catena (la catena isolata è considerata regolare

quando si può individuare nella catena stessa una operazione di rototraslazione che genera una unità chimica ripetitiva equivalente ad una determinata distanza).

In altre parole, quando si forma una *periodicità monodimensionale* lungo la catena si generano specifici modi normali di oscillazioni collettivi (fononi) osservabili nell'IR o nel Raman che danno origine nello spettro a "bande di regolarità" che ovviamente scompaiono quando la struttura molecolare collassa per fusione.

L'intensità delle bande di regolarità misura quindi la *concentrazione della materia organizzata in fasci di catene* che hanno raggiunto il minimo di energia potenziale per formare una opportuna elica.

Nulla è ancora detto dallo spettro vibrazionale sul fatto che i fasci di cristalli monodimensionali si siano organizzati con una ripetitività tridimensionale, cioè nel cristallo.

Questa informazione ulteriore può essere ottenuta dopo accurati trattamenti di ricottura (annealing) o registrando gli spettri a basse temperature. In questo caso, se la simmetria delle molecole e del cristallo lo permettono, compaiono negli spettri "splitting" di bande che ci informano che le interazioni intercatena sono attive evidenziando la presenza di materia con la periodicità tridimensionale dello stato cristallino. Queste bande sono chiamate "bande di cristallinità".

Si veda il notissimo caso del polietilene ortorombico [25] e del poliossimetilene ortorombico [26] (Fig. 1 e 2). Lo spettro vibrazionale del polipropilene isotattico è un caso emblematico che permette di individuare tutti gli stati della formazione del polimero fino allo stato cristallino (18-20) (Fig. 3).

Alcuni autori giudicano dalla forma e dalla larghezza a metà altezza

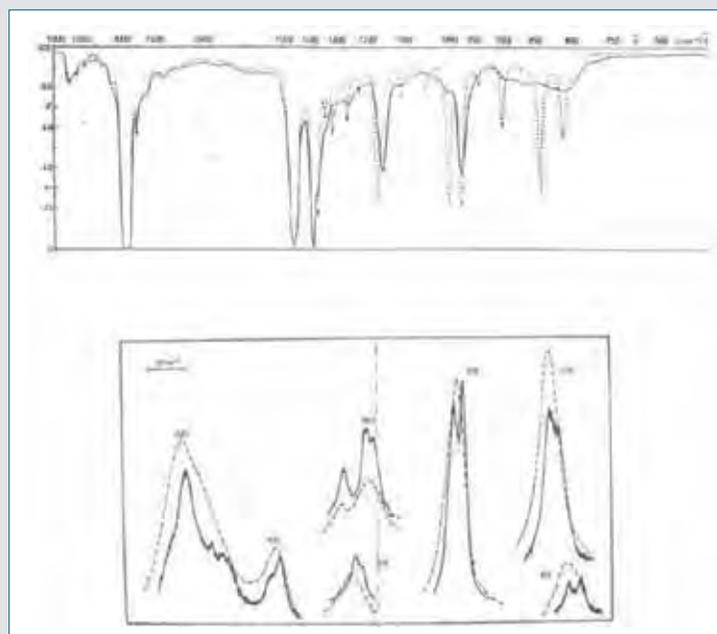


Fig. 3 - Spettro di assorbimento del polipropilene isotattico: a) campione "regolare" in luce polarizzata dopo stiramento uniaassiale; b) variazione dello spettro Raman del polipropilene isotattico solido dalla fase monodimensionale (smettico) (----) alla fase cristallina tridimensionale (—). Si noti la comparsa di numerosi picchi (bande di cristallinità) associati alle interazioni intermolecolari nella cella unitaria

della banda di assorbimento (o di scattering Raman) se il campione polimerico è più "cristallino" o "amorfo".

Oggi c'è una convergenza di consensi nel considerare che la trattazione teorica della forma e larghezza di una banda in spettroscopia molecolare è già così complessa per una molecola biatomica tale da escludere l'attendibilità scientifica di individuazione di cristallinità polimerica (3D) dall'analisi della forma e dell'ampiezza della banda, anche se affidata a coraggiosi tentativi di deconvoluzione grafica delle bande. Al massimo si possono considerare i contributi di molecole con sufficiente ripetitività (regolarità) 1D.

Il nostro scopo sarebbe quello di ridurre il propagarsi dendrimerico di dati scientificamente non chiari nella spettroscopia dei polimeri. Il messaggio che vorremmo ri-inviare a chi si occupa oggi di sintesi

o lavorazione di materie plastiche è che la storia della spettroscopia vibrazionale dei polimeri nata nel gruppo di G. Natta nel lontano 1960 ha dimostrato che per i polimeri quando si passa dallo stato solido allo stato fuso la scomparsa nello spettro infrarosso o Raman di una o più bande non è evidenza certa che nello stato iniziale il polimero (o una frazione di esso) fosse allo stato cristallino (3D).

La regolarità di concatenamento, la stereospecificità, la conformazione della catena, la struttura regolare dell'elica (cristallo 1-d, cioè con periodicità monodimensionale) e l'organizzazione in 3-d delle catene rappresentano stati della materia polimerica identificabili separatamente negli spettri e oggi possono anche essere razionalizzati mediante calcoli facilmente accessibili con i moderni calcolatori.

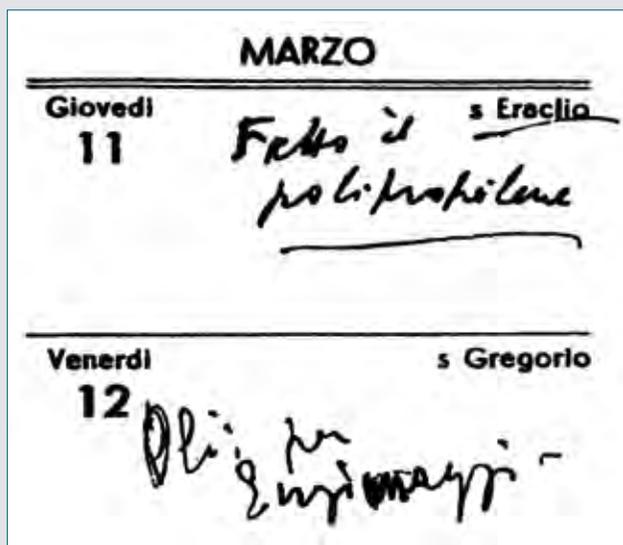
Bibliografia

- [1] G. Herzberg, Van Nostrand, New York, 1959; E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955.
- [2] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**(6), 1708.
- [3] M. Peraldo, *Gazz. Chim. Ital.*, 1959, **89**, 798.
- [4] M. Peraldo, M. Farina, *Chim. Ind. (Milano)*, 1959, **42**, 1349.
- [5] G. Natta, M. Peraldo, G. Allegra, *Makromol. Chem.*, 1964, **75**, 215.
- [6] G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, *J. Polym. Sci.*, 1965, **58**, 1191.
- [7] G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, *Makromol. Chem.*, 1960, **39**, 238.
- [8] M. Peraldo, M. Cambini, *Spectrochim. Acta*, 1509, **21**, 1965.
- [9] Per un'aggiornata discussione si veda, ad esempio G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, 2^a Ed., Wiley, New York, 1997.
- [10] P.W. Higgs, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1953, **A220**, 472.
- [11] T. Miyazawa, *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**, 693.
- [12] J.H. Shachtschneider, R.G. Snyder, *Spectrochim. Acta*, 1963, **19**, 117.
- [13] J.H. Shachtschneider, R.G. Snyder *J. Polymer Sci. Part C, Polymer Symposia*, 1963, **7**, 99.
- [14] L. Piseri, G. Zerbi, *J. Mol. Spectr.*, 1968, **26**, 254.
- [15] L. Piseri, G. Zerbi *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 3840.
- [16] G. Zerbi, M. Gussoni, *Spectrochim. Acta*, 1966, **22**, 211.
- [17] G. Zerbi, *Applied Spectroscopy Reviews*, E.G. Brame (Ed.), Dekker, New York, 1969, vol. 2, pag. 193.
- [18] G. Zerbi, *Probing the Real Structure of Chain Molecules by Vibrational Spectroscopy*, Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, 1983, pag. 487.
- [19] G. Zerbi in *Modern Polymer Spectroscopy*, G. Zerbi (Ed.), VCH, Weinheim, 1999.
- [20] G. Natta, G. Zerbi (Ed.), *Conference on Vibrational Spectra of High Polymers, J. Pol. Sci., Part C, Polymer Symposia*, **7**, 1963.
- [21] Per gli studi sulla struttura del polipropilene isotattico, del polistirene isotattico ecc. si vedano i lavori di G. Natta, P. Corradini e I.W. Bassi raccolti in *Nuovo Cimento*, 1960, Supplemento al vol. **XV**, serie **X**.
- [22] S. Roth, *One Dimensional Metals*, VCH, Weinheim, 1995.
- [23] Per una recente rassegna si veda: G. Zerbi, *Vibrational Spectroscopy of Conducting Polymers: Theory and Practice*, in *Vibrational Spectroscopy of Polymers*, N.J. Everall, J.M. Chalmers, P.R. Griffith (Eds.), Wiley, New York, 2007, pag. 487.
- [24] G. Zerbi, F. Ciampelli, V. Zamboni, ref. 20, pag. 141.
- [25] S. Krimm, *Advances in Polymer Science*, 1960, **2**, 51.
- [26] V. Zamboni, G. Zerbi, ref. 20, pag. 141.

ABSTRACT

The Consequences G. Natta's Discoveries on the Development of Vibrational Spectroscopy of Polymers

In this report efforts are made to outline the contributions (methods, experiments and calculations) given to vibrational spectroscopy of polymeric materials seeded by the group in Milano led by Professor Giulio Natta following the discovery of isotactic polypropylene. The interdisciplinary efforts by chemists and physicists in the last 50 years have allowed to offer vibrational spectroscopy (infrared, Raman and neutron) as a unique tool for the structural or analytical studies in the basic and/or applied research on polymers. In this short report it is also highlighted the curious fact that after 50 years some aspects of analytical chemistry via spectroscopy of polymers have not yet been reformulated by the polymer community in terms of the present knowledge of polymer material science.



Lido Porri

Fig. 1 - Dall'agenda di Giulio Natta, marzo 1954: "Fatto il polipropilene"

GLI ANNI DELLA POLIMERIZZAZIONE STEREOSPECIFICA AL POLITECNICO DI MILANO. RICORDI E RIFLESSIONI

Sulla base dei ricordi dell'autore viene esposto come il gruppo di Giulio Natta arrivò alla sintesi di una vasta classe di polimeri stereoregolari a partire da 1-alcheni, da olefine coniugate e da altre classi di monomeri, aprendo così il capitolo della polimerizzazione stereospecifica, che ha rivoluzionato la chimica macromolecolare.

Gli anni 1954-1963 furono un periodo di grande prestigio per la chimica italiana. Nei laboratori dell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano, diretto dal prof. Giulio Natta, un gruppo di giovani ricercatori, usando catalizzatori scoperti poco prima da Karl Ziegler in Germania, lavorava sulla sintesi di polimeri stereoregolari, aprendo il capitolo della polimerizzazione stereospecifica, che ha rivoluzionato la chimica macromolecolare. Appena furono resi noti i primi risultati, a fine '54 inizio '55, la comunità chimica internazionale rimase sorpresa e cominciò a guardare con attenzione al lavoro che veniva svolto nei laboratori del Politecnico di Milano, dai quali giungevano con continuità risultati nuovi e inattesi. Borsisti esteri venivano a Milano per imparare tecniche nuove, ma soprattutto per capire quale era lo spirito che animava il gruppo di ricerca diretto dal Prof. Natta.

Giulio Natta e Karl Ziegler, direttore del Max Planck Institut für Kohlenforschung di Mülheim (Germania) ricevettero il premio Nobel 1963 per la chimica.

A cinquant'anni di distanza è possibile dare un giudizio sereno sul contributo scientifico dell'uno e dell'altro e sull'impatto che le loro scoperte hanno avuto sulla chimica in genere e sulla chimica macromolecolare in particolare.

Breve profilo di Giulio Natta

Vorrei cominciare con il dare un breve profilo di Natta. Sulla sua vita e sui risultati del suo lavoro scientifico si è scritto molto, ma i giovani non conoscono molto di Natta, almeno secondo la mia esperienza con gli studenti.

Nato a Imperia il 26 febbraio 1903, Giulio Natta studiò al Politecnico di Milano, dove si laureò nel 1924 svolgendo una tesi all'Istituto di Chimica Generale, che era allora considerato uno dei centri più avanzati in Italia nel campo della strutturistica chimica. Era un brillante studente; la sua grande passione per la chimica è dimostrata dal fatto che si era costruito un piccolo laboratorio chimico nell'appartamento dove viveva a Milano, per fare a casa esperimenti chimici.

La sua carriera accademica fu molto rapida: fu professore di Chimica Generale a Pavia (1933-1935), di Chimica Fisica a Roma (1935-1937), di Chimica Industriale (insegnamento a lui più congeniale) al Politecnico di Torino (1937-1938). Nel 1938 venne chiamato al Politecnico di Milano a sostituire il prof. M.G. Levi, allontanato dall'insegnamento a causa delle leggi razziali fasciste. Rimase al Politecnico di Milano per 35 anni, fino al ritiro per limiti di età nel 1973.

Natta nel 1938 trovò a Milano un Istituto relativamente bene organizzato per quel tempo. Finita la guerra stabilì un rapporto di consulenza con la Montecatini, allora la maggiore società chimica in Italia. Nel 1952 istituì, con l'aiuto della Montecatini, una Scuola Biennale di Perfezionamento in Chimica Alifatica, che veniva frequentata da giovani chimici ed ingegneri chimici neo-assunti dalla Montecatini. A fine scuola i giovani venivano inviati a lavorare in Montecatini, ma Natta poteva trattenere nei laboratori del Politecnico quei laureati che riteneva più adatti per la ricerca. Con questa Scuola Natta venne a disporre di un gruppo di ricercatori consistente, che ebbe un'importanza decisiva negli eventi che avvennero poco dopo.

Per quanto riguarda gli interessi scientifici, Natta, subito dopo la laurea, si dedicò a studi strutturalistici con i raggi X e con diffrazione di elettroni, ma passò poi a studiare reazioni e processi di interesse industriale, quali la sintesi del metanolo e la reazione di idroformilazione.

La polimerizzazione stereospecifica

Il punto di svolta nella carriera scientifica di Natta avvenne nel 1952. In quell'anno Natta partecipò all'Achema di Francoforte ed ascoltò una conferenza di Karl Ziegler, che riferì sulla oligomerizzazione dell'e-

tilene mediante alluminio trietile come catalizzatore. Lavorando a 100 atm e a temperatura superiore a 100 °C, Ziegler otteneva oligomeri dell'etilene a peso molecolare medio ca. 3.000, tutti terminati da un gruppo vinilico. Ziegler chiamò questa reazione "aufbaureaktion". A quel tempo l'industria già produceva polietene ad alto peso molecolare con il processo radicalico dell'ICI e gli oligomeri di Ziegler non sembravano di immediata utilizzazione pratica. Pur tuttavia i risultati di Ziegler apparivano interessanti perché per la prima volta l'etilene veniva polimerizzato per inserimento del monomero su un legame metallo-carbonio, ottenendo prodotti lineari. Si poteva pensare che variando le condizioni sperimentali fosse possibile giungere a prodotti a peso molecolare più elevato. Inoltre, i gruppi vinilici terminali si prestavano a funzionalizzazioni. La Montecatini, su suggerimento del suo consulente Natta, ed altre due Società, la Petrochemical Ltd. in UK e la Farbwerke Hoechst in Germania, acquistarono il brevetto Ziegler. Una clausola del contratto prevedeva che Ziegler avrebbe informato i licenziatari di eventuali progressi che fossero ottenuti a Mülheim. A Milano si cominciò a lavorare sulla reazione di Ziegler, con lo scopo soprattutto di vedere che cosa succedeva variando le condizioni operative.

Le novità vennero però da Mülheim, dove, anche a seguito di alcuni eventi fortunosi, si trovò che la combinazione di $AlEt_3$ con un composto di metallo di transizione dava luogo ad un catalizzatore in grado di polimerizzare l'etilene. Il più attivo di questi sistemi risultò quello risultante dalla reazione tra $AlEt_3$ e $TiCl_4$, che era in grado di polimerizzare l'etilene anche a temperatura ambiente, per semplice gorgogliamento, dando un polimero praticamente lineare, a differenza del polietene radicalico dell'ICI [1].

I brevetti relativi ai nuovi catalizzatori per la polimerizzazione dell'etilene furono fatti conoscere alla Montecatini (e quindi a Natta) alla fine del 1953. A Milano si cominciò a lavorare sui nuovi sistemi catalitici di Ziegler e dopo alcuni tentativi si riuscì a polimerizzare il propilene, un monomero che non veniva menzionato nei brevetti tedeschi. Natta scrisse sulla sua agenda "fatto il polipropilene" (Fig. 1). Su suggerimento di Pino il prodotto di polimerizzazione fu frazionato mediante estrazione con solventi successivi all'ebollizione: l'acetone estraeva sostanze oleose, oligomeri del propilene; l'etere dietilico estraeva un prodotto gommoso, amorfo ai raggi X, costituito da polipropilene a alto peso molecolare ma a struttura sterica irregolare. Il residuo all'estrazione con etere era una polvere bianca cristallina ai raggi X. Questo metodo di frazionamento permise una rapida caratterizzazione del prodotto di reazione. Era un metodo non nuovo, descritto in un lavoro tedesco [2] per la separazione dei prodotti della Fischer-Tropsch, ma la sua efficienza per separare i prodotti della polimerizzazione del propilene secondo la loro stereoregolarità fu una sorpresa. Dalla frazione cristallina fu preparata una fibra (Natta ne prese nota nella sua agenda; "filato il polipropilene") (Fig. 2) e dal periodo di identità (ca. 6,25 Å) si dedusse che la cristallinità del polipropilene era dovuta al fatto che nelle macromolecole esistevano lunghi tratti in cui gli atomi di carbonio terziari avevano tutti la stessa configurazione.

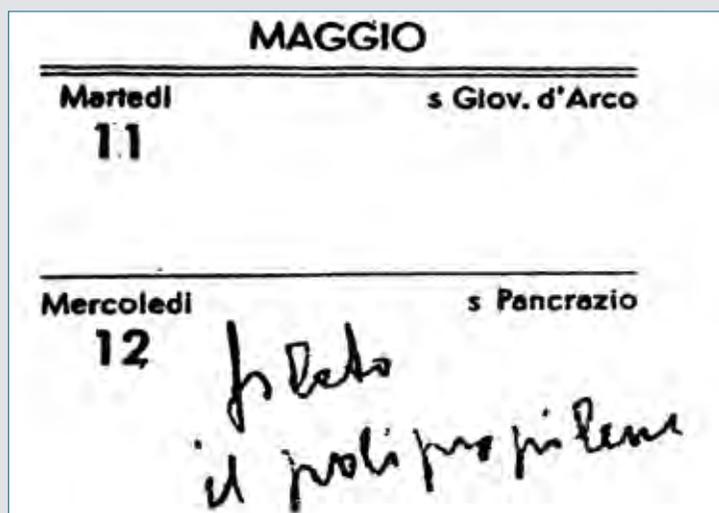


Fig. 2 - Dall'agenda di Giulio Natta, maggio 1954: "Filato il polipropilene"

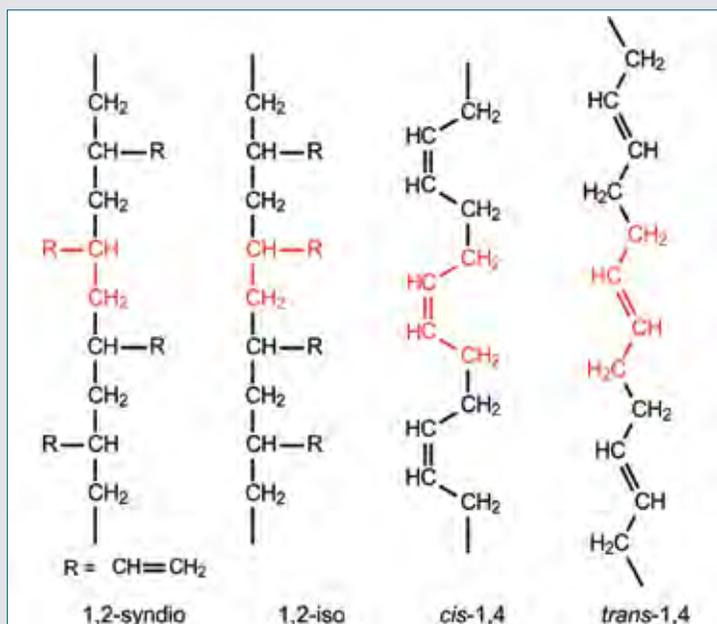


Fig. 3 - Struttura dei quattro polibutadieni stereoregolari

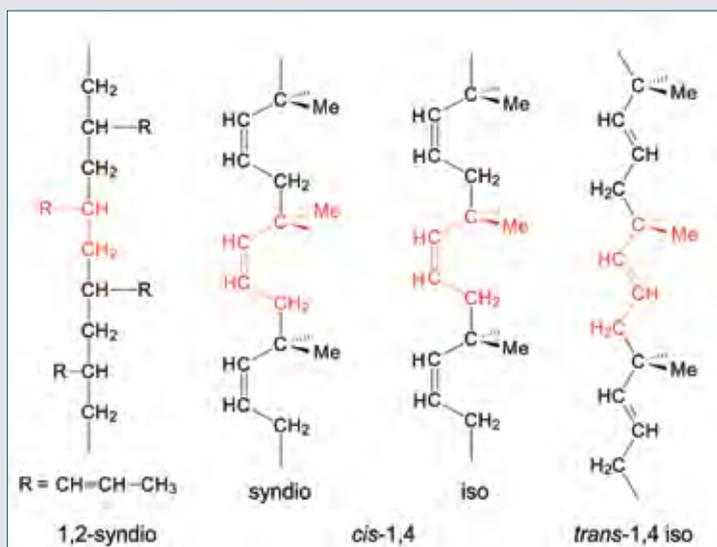


Fig. 4 - Struttura dei polimeri stereoregolari ottenuti da 1,3-pentadiene

Fu depositato un brevetto l'8 giugno 1954 (inventore Giulio Natta), un secondo brevetto fu depositato il 27 luglio 1954 (inventori Giulio Natta, Piero Pino, Giorgio Mazzanti), in cui si rivendicava anche la sintesi di polibutene e polistirene cristallini.

Il 3 agosto 1954 anche Ziegler depositò un brevetto sulla polimerizzazione del polipropilene e del butene-1, usando $AlEt_3-TiCl_4$ e altri sistemi (inventori Karl Ziegler, Heinz Breil, Heinz Martin, Erhard Holzcamp). Nel brevetto si rivendica un polipropilene solido (*feste polypropylene*), di cui come unica caratterizzazione viene riportato lo spettro nell'infrarosso.

Un confronto tra i brevetti di Milano e quello di Mülheim indica che a Milano si era capito da che cosa era costituito il prodotto di polimerizzazione del propilene, mentre a Mülheim ci si era limitati a osservare che era stato ottenuto un polipropilene solido.

Mi sono soffermato su questa prima parte del lavoro di Milano, su cui Giorgio Mazzanti, che lavorava sull'argomento, può riferire con maggiore dettaglio, perché il gruppo tedesco si sentì come privato di un risultato che riteneva suo e questo punto di vista è stato ripetuto anche in un recente libro di Heinz Martin [3]. Non c'è alcun dubbio che il propilene venne polimerizzato a Milano usando il catalizzatore di Ziegler, ma la caratterizzazione del prodotto di polimerizzazione è opera solo di Milano, che rivendica un polipropilene cristallino avente un periodo di identità di 6,25 Å ed una temperatura di fusione di circa 165 °C. Nel brevetto di Mülheim ci si ferma al prodotto grezzo di polimerizzazione, che è una miscela di composti diversi.

Ritornando al lavoro di Milano, Natta capì subito l'importanza scientifica e tecnologica dei polimeri cristallini ottenuti. Coniò il termine isotattico per indicare questi polimeri stereoregolari, termine che comparve per la prima volta in una comunicazione ai Lincei nel novembre 1954, pubblicata qualche mese dopo [4]. Si dà un nome a qualcosa di nuovo che nasce e Natta aveva capito che stava nascendo un capitolo nuovo, di grande importanza scientifica e tecnologica, nel campo della chimica macromolecolare. Nel gennaio 1955 fu inviata una comunicazione al *Journal of the American Chemical Society* [5], che fece conoscere alla comunità chimica internazionale i primi risultati ottenuti a Milano. La nota produsse sorpresa nel mondo scientifico. Il prof. Paul J. Flory, allora una figura eminente nel campo della chimica macromolecolare e futuro premio Nobel per la Chimica (1974), scrisse una lettera al prof. Natta, in cui fra l'altro dice: "The results disclosed in your manuscript are of extraordinary interest; perhaps one should call them revolutionary in significance. The possibilities opened up by such asymmetric polymerizations are of utmost importance, I am sure."

Due anni dopo, il prof. A.V. Tobolsky, della Princeton University, ripeteva una opinione simile in un lavoro [6] intitolato "Revolution in Polymer Chemistry": "Natta and coworkers, using Ziegler-type catalysts, prepared isotactic polypropylene and polystyrene among others. It is Natta who first recognized the chemical revolution that was taking place".

A Milano il clima era diventato febbrile e Natta, che aveva capito l'importanza dei catalizzatori di Ziegler, decise di estendere la ricerca a monomeri diversi dalle α -olefine.

Quando arrivai al Politecnico di Milano, nell'agosto 1954, Natta mi incaricò di esaminare la copolimerizzazione propilene/butadiene. Aveva in mente la gomma butile, che è un copolimero dell'isobutene con piccole quantità (3-4%) di isoprene e pensava che un copolimero propilene/butadiene potesse avere proprietà interessanti. Riteneva che la omopolimerizzazione di diolefine non potesse dare risultati interessanti per la varietà di modi in cui questi monomeri possono polimerizzare. Era forse influenzato dal fatto che una prova di polimerizzazione del butadiene effettuata con il sistema a base di $TiCl_4$ prima del mio arrivo al Poli aveva dato esito negativo. Cominciai a lavorare sulla copolimerizzazione propilene/butadiene, ma i risultati non furono esaltanti. A fine 1954 iniziai a lavorare sulla omopolimerizzazione del butadiene e di altre diolefine allora disponibili ed arrivarono presto

risultati interessanti. Ci si accorse subito di alcune differenze tra la polimerizzazione di monoolefine e diolefine. Mentre nella polimerizzazione di monoalcheni erano altamente stereospecifici solo catalizzatori eterogenei a base di cloruri di titanio, nella polimerizzazione di diolefine risultarono stereospecifici anche catalizzatori omogenei a base di Ti, Cr, V, Mo, Ni, Co. Non furono subito capiti i motivi di questa differenza, che comunque furono chiariti qualche anno dopo.

Dalla polimerizzazione delle diolefine arrivarono comunque risultati entusiasmanti. In pochi mesi di lavoro furono ottenuti dal butadiene tutti i quattro polimeri stereoregolari teoricamente prevedibili: 1,4-trans (dicembre '54); 1,2-sindiotattico (aprile '55); 1,2-isotattico (ottobre '55); 1,4-cis (aprile '56) (Fig. 3). Le date riportate sono quelle che risultano dai quaderni di laboratorio, le date dei brevetti relativi sono successive. Polimeri stereoregolari furono ottenuti anche dall'isoprene e dal 1,3-pentadiene (Fig. 4). Ricordo la sorpresa e la gioia del prof. Natta quando nell'aprile '55 gli dissi che era stato ottenuto un polimero cristallino del butadiene in cui le unità monomeriche avevano alternativamente configurazione opposta. Si trattava di quel tipo di stereoregolarità che era già stata osservata, in misura molto modesta, nel poliaccrilonitrile e nel policloruro di vinile ottenuti per via radicalica, ma il nuovo polimero del butadiene aveva una stereoregolarità molto elevata. Natta cercò un nome per questo nuovo tipo di stereoregolarità ed arrivò infine, con l'aiuto della professoressa di greco della figlia Franca, al termine sindiotattico (sindio in greco significa ogni due). Questo termine apparve per la prima volta in una pubblicazione del 1955 [7]. A Milano si cominciò a pensare che con i catalizzatori metallorganici le monoolefine potessero dare solo polimeri isotattici, mentre le diolefine, per motivi non chiari, potessero dare solo polimeri sindiotattici. Ma nell'ottobre del '55 fu ottenuto dal butadiene un polimero a struttura 1,2-isotattica.

Per la prima volta ci si accorse che uno stesso monomero poteva fornire sia un polimero isotattico che un polimero sindiotattico in dipendenza del catalizzatore usato. Questi concetti appaiono ora ovvii, ma allora causarono sorpresa.

La sintesi dei polibutadieni 1,2-isotattico e 1,2-sindiotattico fu di aiuto per arrivare all'individuazione del polipropilene sindiotattico, che avvenne nel '58. Ricordo che un giorno Natta mi chiamò nel suo studio e quando arrivai stava concludendo una discussione con ricercatori del laboratorio raggi X. Oggetto della discussione erano alcuni spettri di polipropilene isotattico, ottenuto con particolari catalizzatori, che presentavano diffrazioni non presenti nei polimeri ottenuti con i catalizzatori convenzionali. Gli strutturisti pensarono a forme polimorfe del polipropilene, ma

le evidenze a favore erano deboli. Ricordo che Natta, a conclusione della discussione con gli strutturisti, avanzò l'ipotesi che le diffrazioni anomale fossero da attribuire alla presenza di polipropilene sindiotattico. Disse che se il butadiene era stato polimerizzato a polimero 1,2-isotattico e 1,2-sindiotattico, non si vedeva perché il propilene non potesse fornire un polimero sindiotattico. Incaricò il prof. Pegoraro di frazionare il mediante cromatografia su colonna il polimero contenente le diffrazioni anomale e con questa tecnica si arrivò all'isolamento di un prodotto che era effettivamente polipropilene sindiotattico. Questa era una delle caratteristiche di Natta: individuare la soluzione giusta di problemi complessi.

Ho già detto che Natta era piuttosto scettico nel '54 sulla possibilità di ottenere polimeri stereoregolari da diolefine, ma quando i risultati arrivarono ne fu entusiasta. Alla fine del '57 tenne al Politecnico la prolusione all'apertura dell'anno accademico '57-'58, in cui espose i risultati fino ad allora ottenuti nel suo Istituto. Disse tra l'altro: "...I più sensazionali risultati nelle catalisi stereospecifiche sono stati però ottenuti nel campo delle gomme cristallizzabili. Da oltre cinquant'anni i chimici si erano sforzati di ottenere dei prodotti sintetici aventi le proprietà della gomma naturale. ... Tutti i tentativi erano però falliti. Nel nostro Politecnico si sono ottenuti tutti i quattro polimeri a struttura regolare prevedibili del butadiene e la prima gomma elastica che presenta le proprietà eccezionali della gomma naturale".

Oltre a butadiene, isoprene e pentadiene, furono polimerizzate altre diolefine coniugate: alcuni omologhi del pentadiene, da cui furono ottenuti polimeri 1,4-trans; il 4-metil-1,3-pentadiene, da cui fu ottenuto un polimero 1,2 isotattico; il 2,3-dimetil-1,3-butadiene, dal quale furono ottenuti polimeri cristallini a struttura 1,4. Si riuscì anche a capire che alcune delle differenze osservate tra la polimerizzazione di 1-alcheni

e di diolefine coniugate erano attribuibili al differente tipo di legame tra catena crescente e metallo di transizione (Mt) del centro catalitico: un legame di tipo σ nella polimerizzazione di 1-alcheni e di tipo η^3 -allilico nel caso delle diolefine (Fig. 5). Il gruppo $Mt-\eta^3$ -butenilico è chirale, come si vede dalla figura, e questo spiega perché polimeri come il polibutadiene 1,2-isotattico e il polipentadiene 1,4-cis isotattico poterono essere ottenuti con catalizzatori preparati da precursori non chirali [per es., $Ti(OBu)_4$; $Cr(acac)_3$]. La polimerizzazione di diolefine non richiede l'uso di precursori chirali perché la specie catalitica diventa chirale non appena si forma la prima unità monomerica per inserimento del monomero sul centro catalitico.

Mi sono diffuso sulla parte riguardante la polimerizzazione di diolefine perché que-

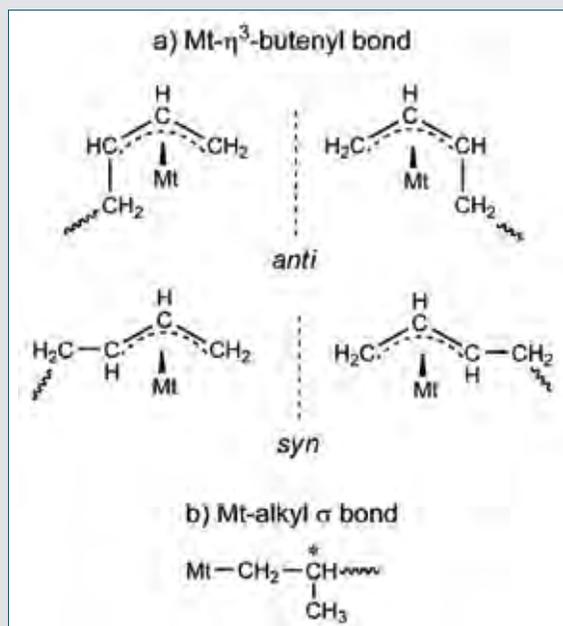


Fig. 5 - Legame tra catena polimerica crescente e il metallo di transizione (Mt) del catalizzatore nella polimerizzazione a) del 1,3-butadiene e b) del propilene

Tab. 1 - Polimeri cristallini sintetizzati da monomeri vinilici negli anni 1947-1954. Solo dopo i lavori del gruppo Natta ci si accorse che alcuni dei polimeri sintetizzati prima del 1954 avevano struttura "isotattica"

1947	C.E. Schildknecht	Polyalkyl-vinyl-ethers
1950	A.A. Morton	Polystyrene
1950	Standard Oil Co.	Polypropylene
1951	Phillips Petroleum Co.	Polypropylene
1954	Natta	Polypropylene (8 June)
1954	K. Ziegler	Polypropylene (3 August)

sto era il campo di cui mi sono maggiormente interessato, ma il lavoro di Milano non era limitato a monoolefine e diolefine. Nell'Istituto di Natta esistevano vari gruppi di lavoro, ogni gruppo era costituito da un piccolo nucleo permanente e da collaboratori, chimici neoassunti dalla Montecatini, che rimanevano uno o più anni prima di essere inviati nei laboratori o centri di produzione della Montecatini.

Il gruppo più grande si occupava della polimerizzazione di monoalcheni, ma gruppi più piccoli lavoravano sulla polimerizzazione di cicloolefine, di monomeri funzionalizzati, mentre altri gruppi si occupavano della caratterizzazione strutturale e tecnologica dei prodotti.

Gli anni che vanno dal '54 ai primi anni Sessanta furono un periodo di intenso lavoro per tutto il gruppo Natta. In quegli anni furono sintetizzate alcune decine di polimeri stereoregolari da olefine, diolefine, cicloolefine a piccolo anello e furono anche ottenuti copolimeri alternati come etilene/cis-2-butene; etilene/ciclopentene; etilene/butadiene. Furono ottenuti polimeri cristallini anche da monomeri non idrocarburi, come metossistirene, alchilvinileteri, benzofurano, *n*-vinilcarbazono, usando vari tipi di catalizzatori. Fu anche ottenuto (1958) un polimero cristallino, a struttura trans, dall'acetilene, usando il sistema $AlEt_3-Ti(OBu)_4$. Questa sintesi fu ripetuta tredici anni dopo dal chimico giapponese Shirakawa per ottenere un film di poliacetilene, che fu poi usato, in collaborazione con McDiarmid e Heeger, per ottenere, dopo dopaggio con iodio, il primo polimero organico conduttore. Shirakawa, McDiarmid e Heeger ottennero nel 2000 il premio Nobel per i loro lavori sui conduttori organici; il primo di questi polimeri conduttori fu proprio il poliacetilene, sintetizzato con il catalizzatore usato a Milano. Il lavoro del gruppo Natta non si limitò alla sintesi e alla determinazione della struttura cristallina dei polimeri. Vennero individuati nuovi sistemi catalitici, venne messa in evidenza la relazione esistente tra grado di stereoregolarità e proprietà fisiche e tecnologiche dei polimeri, vennero applicati alla chimica macromolecolare i concetti della stereochimica classica, venne realizzata per la prima volta una polimerizzazione asimmetrica in cui, operando con catalizzatori otticamente attivi, furono ottenuti polimeri otticamente attivi partendo da monomeri non chirali. Leggendo la Nobel Lecture di Natta [8] si ha un'idea della vastità e complessità del lavoro svolto in pochi anni a Milano. Vorrei qui riportare quanto disse il prof. Robert Robinson [9] quando presentò il prof. Natta alla cerimonia per la consegna del First Synthetic Rubber Award,

a Londra nel 1961: "Natta has developed the theme of polymerization as a grandiose fugue. The successful initiation, prosecution and completion of so much and so varied research is the result of his most unusual originality, drive and power of sustained work".

Natta fu effettivamente, come suggerisce Sir Robinson, un grande direttore di orchestra. Nella sua orchestra aveva solisti di valore da lui stesso selezionati, tutti provenienti, è opportuno segnalarlo, da università italiane.

Sintesi di polimeri stereoregolari prima del 1954

Dopo la sintesi dei primi polimeri stereoregolari il gruppo di Milano prese in esame alcuni brevetti e pubblicazioni apparsi prima del 1954 e si accorse che polimeri "isotattici" erano stati già ottenuti, ma nessuno se ne era accorto (Tab. 1). Nel 1947 C. E. Schildknecht, che lavorava allo Stevens Institute of Technology di Hoboken (USA), sintetizzò polimeri cristallini da alchil vinil eteri, usando catalizzatori cationici a bassa temperatura.. Dallo spettro di fibra misurò un periodo di identità di 6,25 Å, da cui dedusse erroneamente che i suoi polimeri avevano quel tipo di struttura che oggi chiamiamo sindiotattica. A Milano si chiarì che i polivinileteri di Schildknecht avevano struttura isotattica.

È da notare che uno strutturista inglese, C.W. Bunn, che lavorava all'ICI, aveva previsto [10] nel 1942 che un polimero vinilico avente struttura che oggi chiamiamo isotattica avrebbe assunto allo stato cristallino una conformazione spiralizzata con periodo di identità di circa 6,25 Å. Nessuno, neppure a Milano, era a conoscenza di questo lavoro, pubblicato in piena guerra e difficilmente accessibile. Se Schildknecht avesse conosciuto il lavoro di Bunn avrebbe assegnato una struttura corretta a suoi polimeri. E d'altra parte se Bunn avesse letto i lavori di Schildknecht, peraltro pubblicati su riviste internazionali, avrebbe fatto notare l'errore in cui Schildknecht era incorso.

Nella seconda metà degli anni '40, A.A. Morton (Università di Akron, USA) aveva individuato nuovi catalizzatori, costituiti da Na-allile/Na-isopropilato/NaCl, i cosiddetti catalizzatori Alfin, per la polimerizzazione del butadiene e con questi catalizzatori aveva polimerizzato anche lo stirene. Il polistirene ottenuto con i catalizzatori Alfin fu riesaminato nel 1955 e fu trovato avere struttura isotattica come il polistirene ottenuto un anno prima a Milano.

Agli inizi degli anni Cinquanta la Standard Oil Co. (Indiana) e la Phillips Petroleum Co. avevano brevettato la polimerizzazione dell'etilene e del propilene usando come catalizzatori $CoO/MoO_3/Al_2O_3$ (Standard Oil) e $CrO_3/Al_2O_3/SiO_2$ (Phillips). A Milano c'era molta curiosità sulla natura del polipropilene ottenuto da Standard Oil e Phillips; furono quindi preparati i catalizzatori usati da queste società, fu polimerizzato il propilene e fu esaminata la struttura del polimero ottenuto. Il prodotto Standard Oil conteneva, oltre a propilene, anche etilene, derivante dalla reazione di metatesi del propilene sul catalizzatore a base di Mo, e quindi non poteva essere considerato polipropilene puro. Il prodotto Phillips era effettivamente polipropilene ed a Milano fu trovato che conteneva quantità molto piccole di polimero isotattico. I risultati

furono pubblicati da Natta [11] e furono poi usati contro la Montecatini nella *litigation* brevettuale che ne seguì. Negli Stati Uniti il brevetto sul polipropilene isotattico fu assegnato alla Phillips, perché questa Società, come il gruppo di Milano aveva dimostrato, aveva effettivamente ottenuto polipropilene isotattico, anche se non ne aveva chiarito la struttura. La legge americana consente questo.

Un interessante lavoro sui problemi brevettuali relativi alla sintesi del polipropilene isotattico è stato pubblicato da P. Pino e G. Moretti [12]. C'è da chiedersi perché, nonostante che polimeri poi chiamati isotattici siano stati sintetizzati prima del 1954, queste sintesi non abbiano avuto alcun impatto sulla chimica macromolecolare. Per quanto riguarda il lavoro di Standard Oil e Phillips si può osservare che le rese in polipropilene isotattico erano troppo basse per arrivare ad una caratterizzazione completa del polimero. Il gruppo di Milano disponeva di un catalizzatore che permetteva di ottenere rapidamente grammi di polimero ed inoltre aveva messo a punto un sistema di separazione dell'amorfo dal cristallino, che certamente rese più facile il processo di caratterizzazione. I ricercatori di Standard Oil e Phillips non disponevano di tutto questo. Il polistirene Alfin era ad alto peso molecolare e solo dopo prolungata ricottura presentava cristallinità ai raggi X. È anche possibile che Morton non avesse neanche esaminato il suo polistirene, essendo il suo interesse concentrato sul polibutadiene. Solo Schildknet disponeva in quantità discrete di un polimero isotattico, ma sfortunatamente aveva sbagliato la struttura. Le sintesi di polimeri isotattici riportate prima del '54 ebbero quindi carattere episodico, con scarsa influenza sulla chimica macromolecolare; la polimerizzazione stereospecifica, con le sue rivoluzionarie conseguenze nella scienza e tecnologia, iniziò a Milano, nel '54.



Fig. 6 - Foto di alcuni collaboratori di Natta (1955?). In piedi da sinistra: Attilio Palvarini, Paolo Corradini, Mario Ragazzini. Seduti: Umberto Giannini, Giorgio Gaudiano, Giorgio Mazzanti, Romano Mazzocchi, Paolo Chini, Ivano Walter Bassi



Fig. 7 - Natta con alcuni collaboratori (inizio 1958?) (da sinistra: Mario Farina, Giorgio Mazzanti, Lido Porri)

La polimerizzazione stereospecifica nel periodo dopo Natta

Natta era solito dire, nei colloqui con i suoi collaboratori: "Penso che su questo campo si lavorerà ancora nel secolo prossimo". Aveva visto giusto. Anche dopo il 1963 gli studi iniziati a Milano sono continuati intensamente in tutto il mondo. Mi limito a menzionare alcuni dei risultati più significativi del periodo post-Natta. A Ferrara, nei laboratori dell'allora Montedison, sono stati sviluppati catalizzatori a base di $TiCl_4$, $MgCl_2$ e datori di elettroni, che sono fra i migliori oggi esistenti per la produzione industriale del polipropilene isotattico. In Germania, all'Università di Amburgo, sono stati sviluppati, negli anni Ottanta, catalizzatori solubili a base di metalloceni di Ti, Zr, Hf, e metilalluminosani, che presentano un'attività notevolissima nella polimerizzazione dell'etilene, ma sono anche in grado di polimerizzare il propilene a polimero isotattico, sindiotattico o atattico, in dipendenza del gruppo ciclopentadienilico legato al metallo di transizione. Questi catalizzatori hanno avuto il merito di chiarire il meccanismo del controllo sterico nella polimerizzazione del polipropilene a polimero isotattico e sindiotattico. Hanno anche permesso di ottenere polimeri da varie cicloolefine e copolimeri cicloolefine/etilene. Alcuni di questi copolimeri hanno trovato applicazioni in vari campi, dall'ottica all'elettronica.

Sono stati proposti anche catalizzatori post-metalloceni, a base di legandi azotati, attivi sia nella polimerizzazione sia di etilene che di 1-alcheni. L'individuazione di nuovi catalizzatori ha portato alla sintesi di nuovi polimeri da monomeri vari, come stirene, diolefine coniugate, alleni. L'attività in questo campo è tuttora intensa sia in laboratori dell'industria che universitari.

Natta aveva quindi visto giusto quando pensava che in questo campo si sarebbe lavorato anche nel nuovo secolo. Ed aveva visto giusto anche l'Accademia di Scienze di Stoccolma che nella motivazione del Nobel a Natta aveva tra l'altro scritto: "The scientific and technical consequences of your discovery are immense and cannot even now be fully estimated".



Fig. 8 - Natta con alcuni collaboratori in un laboratorio del Politecnico (ottobre 1963). Da sinistra: Lido Porri, Piero Pino, Raffaele Ercoli, Enrico Mantica, Ferdinando Danusso, Giulio Natta, Gino Dall'Asta, Mario Farina

L'uomo Natta

Dopo 14 anni passati nell'Istituto da lui diretto vorrei permettermi un breve cenno a Natta uomo. Era una persona semplice, direi quasi timida, il cui interesse predominante era la ricerca scientifica. Negli anni prima della comparsa della malattia che lo afflisse lo si poteva vedere frequentemente nei laboratori a parlare con i suoi collaboratori sull'andamento del lavoro. Nel suo Istituto lavoravano liberi docenti, assistenti del Politecnico, ricercatori CNR, ricercatori Montecatini, tecnici vari, ma di fatto non esisteva alcuna gerarchia. Per Natta i ricercatori erano tutti eguali, guardava solo alla qualità del loro lavoro.

Dopo il Nobel, l'ho sentito dire più volte: "Penso che abbiamo fatto risparmiare alla chimica macromolecolare cinque anni circa". Io personalmente credo che ne abbiamo fatti risparmiare di più, comunque la frase di Natta mostra la modestia dell'uomo, altri premi Nobel si sono espressi in maniera diversa, esaltando i loro risultati. Altre volte l'ho sentito dire "siamo stati fortunati". Non c'è dubbio che la fortuna ha spesso avuto un ruolo importante nelle scoperte scientifiche, ma la fortuna nella scienza non è cieca. Aiuta di solito le persone intelligenti, le persone intuitive, le persone che hanno sete di conoscere, che lavorano duro, e soprattutto che sono capaci di afferrare subito l'importanza di un risultato, di un problema.

Giulio Natta era un uomo di questo tipo.



Fig. 9 - Giulio Natta festeggia l'annuncio del Nobel con alcuni suoi collaboratori al bar del Politecnico

Bibliografia

- [1] Per informazioni su come il gruppo di K. Ziegler giunse alla reazione di oligomerizzazione dell'etilene e poi alla scoperta dei catalizzatori a base di metalli di transizione cfr. per es. G. Wilke, in "Structural Order in Polymers", F. Ciardelli P. Giusti (Ed.), Pergamon Press, Oxford, 1981, p. 11-23.
- [2] H. Pichler, *Brennst. Chem.*, 1938, **19**, 226.
- [3] H. Martin, *Polymers, Patents, Profits*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [4] G. Natta, *Accad. Naz. Lincei, Mem.*, 1955, **4**, 61.
- [5] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1708.
- [6] A. V. Tobolsky, *American Scientist*, 1957, **45**, 34.
- [7] G. Natta, *Makromol. Chem.*, 1955, **16**, 213.
- [8] G. Natta, *Chimica e Industria*, 1964, **46**, 597; *Angew. Chem.*, 1964, **76**, 553; *Science*, 1965, **147**, 261
- [9] R. Robinson, *Rubber and Plastic Age*, 1961, p. 1195.
- [10] C. W. Bunn, *Proc. Roy. Soc.*, 1942, **A180**, 67.
- [11] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, *Chimica e Industria*, 1955, **37**, 927
- [12] P. Pino, G. Moretti, *Polymer*, 1987, **28**, 683.

ABSTRACT

The Years of the Stereospecific Polymerization at the Milan Polytechnic. Memories and Some Considerations

On the basis of the author's experience it is reported how the group of Giulio Natta, using Ziegler's catalysts, succeeded in synthesizing a vast class of crystalline stereoregular polymers starting from 1-alkenes, conjugated diolefins, and other types of monomers. This work opened up the chapter of the stereospecific polymerization, which has revolutionized polymer chemistry.

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 1959, that it is possible to obtain work from the polymorphic change in *trans*-1,4-polybutadiene (*Supplemento Nuovo 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

Mario Pegoraro

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

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.

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 amorfiche. 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 amorfiche 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 amorfiche 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 $x = kI_s$. 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.



Giulio Natta visita il primo impianto italiano di metanolo a Coghinas - Sassari (1930)

Ferruccio Trifirò

LA NASCITA DI NATTA COME

CHIMICO INDUSTRIALE

La ricerca effettuata da Natta, nei trent'anni precedenti a quella che lo ha portato al premio Nobel, è stata prima nel campo della caratterizzazione ai raggi X di composti inorganici ed anche di polimeri, poi dello studio della chimica del C1 e successivamente, nel periodo a cavallo della seconda guerra, lo studio dell'oxosintesi, della produzione di gomme e benzine sintetiche e dell'idrogenazione di sostanze ottenute da biomasse. La ricerca nel campo della chimica industriale è stata sempre accompagnata da collaborazioni con l'industria e dal deposito di numerosi brevetti.

In questo numero commemorativo del cinquantenario del premio Nobel a Giulio Natta, scritto a più mani da suoi illustri collaboratori, pur non essendolo io stato, mi sono preso il compito, di commentare il secondo e il terzo periodo della sua attività di ricerca, quella che è stata pubblicata dal 1930 al 1954 [1, 2], anni nei quali iniziò e si sviluppò il settore della chimica industriale.

Dal 1923 al 1929 Natta pubblicò solo lavori di caratterizzazione ai raggi X, in gran parte di composti inorganici e nell'ultimo periodo, dal 1955 al 1973, quasi tutti lavori nel settore dei polimeri. I motivi per i quali mi sono arrogato questo compito sono i seguenti: il primo perché la gran parte dei lavori sono stati pubblicati su "La Chimica e l'Industria", e quindi questa commemorazione è anche una testimonianza dell'importanza che avuto nella storia della chimica italiana la rivista di cui sono direttore; il secondo motivo che mi ha spinto a scrivere è dovuto al fatto che la mia tesi di laurea, che ha avuto come relatore Natta oltre che Pasquon, ha trattato proprio le tematiche di ricerca dei suoi due primi lavori scientifici nel settore della chimica industriale, le stesse dei due primi lavori di Pasquon.

Inoltre una parte della mia ricerca negli anni successivi a Milano con Pasquon e poi a Bologna ha preso anche spunto da lavori e brevetti di Natta sviluppati proprio in questi primi periodi, e quindi sono un testimone della loro attualità.

I primi brevetti

A partire dal 1927 fino al 1929 Natta depositò i primi brevetti in collaborazione con la Montecatini, in particolare nel settore della gassificazione del carbone con ossigeno per produrre gas di sintesi e nella messa a punto di nuovi catalizzatori per la sintesi di metanolo ed alcoli superiori a partire dal gas di sintesi. Questi brevetti nacquero dall'interesse dell'industria in quei settori ed è molto probabile che le proposte di ricerca siano state offerte a Natta proprio per le sue competenze nel settore della chimica inorganica, oggetto della sua ricerca nel primo periodo, competenze che gli sono state senz'altro utili per la caratterizzazione e la messa a punto di nuovi catalizzatori eterogenei.

Natta e lo sviluppo della chimica del C1

Nel periodo che va dal 1930 al 1937, la maggioranza dei lavori scientifici fu ancora nel campo dell'analisi ai raggi X e della caratterizzazione mediante diffrazione di elettroni di composti inorganici e anche di polimeri sintetici e naturali, tematica iniziata in Germania durante un periodo di studio in cui conobbe H. Staudinger, padre della chimica macromolecolare.

Natta incominciò anche a pubblicare i suoi primi lavori di chimica industriale. Il primo lavoro di Natta nel settore della catalisi industriale, pubblicato nel 1930 [3], è stato relativo alla sintesi del metanolo da

gas di sintesi e le successive tematiche di ricerca, sviluppate in questo primo periodo, sono state tutte legate alla chimica del gas di sintesi, alla sua produzione da carbone e poi da metano, alla sua trasformazione a metanolo e ad alcoli superiori, alla produzione di idrogeno per sua trasformazione in presenza di acqua e alla deidrogenazione ossidativa del metanolo a formaldeide. La sintesi del metanolo era stata realizzata con un reattore che operava a 300 atm con CO prodotto da un gasogeno a carbone presente al Politecnico di Milano e idrogeno elettrolitico. In questo lavoro fu studiato il ruolo dei diversi droganti dello ZnO nella sintesi di metanolo e le conclusioni furono che i metalli trivalenti come Al e Cr formavano con lo ZnO spinelli amorfi che stabilizzavano ZnO in piccole dimensioni e da qui l'effetto promotore, mentre i metalli bivalenti come il Cu(II), Co(II) e Fe(II) entravano nel reticolo promuovendo l'attività catalitica chimicamente. Infine quei droganti che si riducevano a metallo portavano alla formazione del metano.

Questo lavoro si può considerare uno dei primi lavori al mondo sulla nanotecnologia, poiché era stata messa in evidenza l'importanza delle piccole dimensioni dei cristalli dello ZnO sulla sua reattività. Inoltre, in questo lavoro era stato studiato anche il catalizzatore attuale, quello a base di ossidi di Cu, Zn e Al, che è entrato nel mercato solo dopo il 1960 e che non fu possibile utilizzare a quei tempi a causa della scarsa purezza del gas di sintesi di allora, di cui lo stesso Natta era consapevole.

In questo periodo Natta studiò la gassificazione a bassa temperatura con ossigeno di carbone povero in sostanze volatili per ottenere un gas di sintesi privo di inerti, con solo la CO₂ che si separava facilmente, per poi utilizzarlo in reazioni successive come la sintesi di metanolo o alcoli superiori. Questi studi portarono alla realizzazione nel 1930 del primo impianto italiano di metanolo a Coghinas (Sassari) seguito da altri, in Italia, Svizzera e Sud America.

Il secondo articolo scientifico di Natta fu la sintesi di alcoli superiori da gas di sintesi [4], partendo dai lavori dei tedeschi Fischer e Tropsch che avevano studiato la reazione con catalizzatori a base di Fe o di Co drogati da metalli alcalini che portavano alla formazione di una miscela di sostanze organiche (aldeidi, chetoni, acidi, alcoli e paraffine) chiamata Synthol e proposta come carburante. Natta si pose l'obiettivo di sintetizzare solo alcoli superiori, minimizzando la formazione degli altri composti, ottenendo solo una miscela di metanolo, etanolo, propanolo, butanolo, isobutanolo e pentanolo, impiegando catalizzatori a base

di ZnO ottenuto per calcinazione della smithsonite a bassa temperatura (per ottenerlo ad alta area superficiale) drogata con metalli alcalini come K, Cs e Rb. Questa reazione fu successivamente studiata in un impianto pilota in Sardegna, prima in un reattore da 40 litri e poi in uno da 80 litri.

I lavori che Natta realizzò nel corso degli anni in questi settori in collaborazione con la Montecatini diedero a Natta notorietà internazionale, tanto che, molto più tardi, gli venne chiesto di scrivere due monografie per una nota serie di volumi: "Catalysis", curata da P.H. Emmett [Synthesis of Methanol, in "Catalysis", P.H. Emmett (a cura di), Reinhold Corp., New York 1955; Direct Catalytic Synthesis of Higher Alcohols from Carbon Monoxide and Hydrogen, ivi, 1957].

Sempre in questo primo periodo Natta iniziò anche lo studio dell'ossidazione di metanolo a formaldeide [5]: questi lavori non hanno portato a brevetti come le tematiche precedenti, ma ad una conoscenza accurata della reazione che ha consentito il migliore controllo del processo industriale, che era molto problematico. Gli studi cinetici effettuati da Natta su questa reazione hanno permesso di dimostrare l'impossibilità di ottenere formaldeide da CO e H₂ direttamente, la difficoltà di ottenerla per semplice deidrogenazione ed invece la possibilità di produrla in alte rese in presenza di ossigeno con catalizzatori a forma di reti a base di rame, rame argentato o argento. Infine Natta studiò la produzione di idrogeno dal gas di sintesi per trasformazione catalitica ad alta temperatura con vapore (water-gas-shift) e la produzione di gas di sintesi con quello che è attualmente il processo più avanzato, l'"autothermal reforming", soprattutto per impianti di elevate capacità, ossia il reforming catalitico in presenza di acqua ed ossigeno.

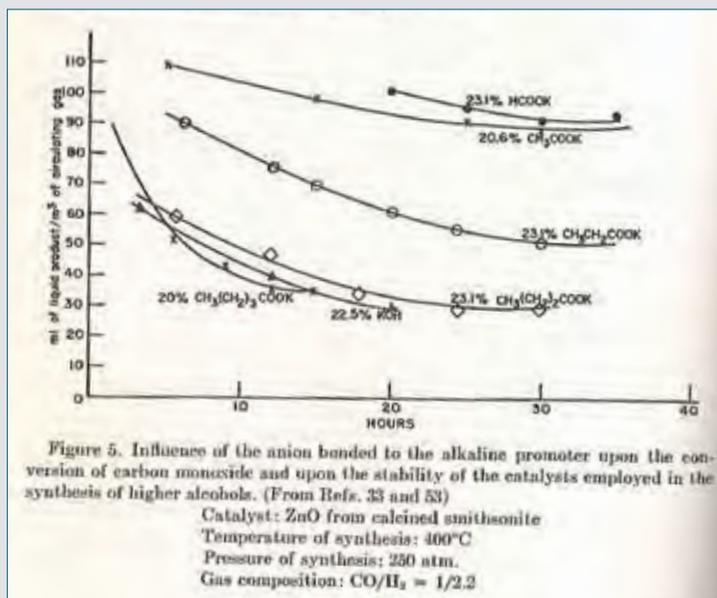
Natta nel cuore della chimica industriale

Dal 1938 in poi Natta pubblicò lavori solo su temi di chimica industriale e, fermanoci in questa nota solo a quelli pubblicati fino al 1954, per non trattare i risultati della ricerca effettuata nel campo dei polimeri, oggetto di approfondimento in altri articoli di questo numero della rivista, è possibile individuare lavori ancora sulla chimica del C1, perfezionamento degli studi precedenti, lo sviluppo dell'oxosintesi, reazione scoperta in Germania proprio negli anni Quaranta e che è stata uno dei primi processi di catalisi metallorganica, e lavori e brevetti su nuove tematiche promosse dalle industrie del nostro Paese, dovute alle politiche di autarchia e all'embargo di alcune materie prime, come la sintesi di prodotti chimici da biomasse, la produzione di benzine da gas di sintesi e di gomme sintetiche alternative a quelle naturali.

Nella strategia dell'autarchia Natta studiò la produzione di benzine sintetiche, ossia di isotano per dimerizzazione di isobutene, ottenuto per deidratazione di alcool isobutilico sintetizzato a partire dal gas di sintesi, reazione quest'ultima ampiamente studiata negli anni precedenti. Natta utilizzò un sistema catalitico innovativo [6], introducendo con il reagente piccole quantità di HCl e facendo passare la miscela attraverso un catalizzatore solido a base di allumina calcinata a 450 °C (γ-allumina ad alta area superficiale) in un reattore mantenuto fra 100-250 °C. Questo sistema catalitico, che era stato un primo esempio di



Con Italo Pasquon e Piero Pino
With Italo Pasquon and Piero Pino



eterogeneizzazione di catalizzatori omogenei, aveva consentito la realizzazione di elevate selettività in isotano con bassissima formazione di oligomeri superiori.

Un'altra tematica di ricerca legata sempre all'autarchia è stata l'utilizzo di materie prime naturali per la sintesi di intermedi chimici, in particolare l'idrogenazione del furfurolo [7], ricerca effettuata in collaborazione con la Bomprini Parodi Delfino, azienda di Colleferro, utilizzando catalizzatori diversi a seconda dei prodotti desiderati. L'utilizzo di catalizzatori a base di nichel portava alla formazione dell'alcool furfuralico e tetraidrofurfuralico, l'aggiunta al nichel come promotori di ferro e di cobalto portava a metilfurano e a tetraidrometilfurano, mentre l'utilizzo del rame portava alla formazione di glicoli amilenici. Altri studi nel settore dell'utilizzo delle biomasse sono stati la produzione di furfurolo, l'idrogenazione di carboidrati, di glicerina e di glucosio. Infine diversi brevetti depositati in questo periodo furono legati all'idrogenazione selettiva, come quella dei composti acetilenici a dieni o a olefine.

Durante la seconda guerra mondiale per tutti i Paesi, compresa l'Italia, era strategica la sintesi di gomma sintetica, perché era impossibile accedere alla gomma naturale proveniente dalla Malesia: questa gomma era la Buna S, copolimero stirene-butadiene. Non si può non ricordare che proprio in quegli anni Primo Levi, prigioniero ad Auschwitz, lavorava in un impianto di produzione di Buna S, ottenuta a partire da butadiene sintetizzato da acetilene prodotto da carbone. Nel 1938, su incarico del Governo e in stretta collaborazione con l'Istituto sullo studio della gomma sintetica, Natta si dedicò a ricerche per la produzione di gomma sintetica, lavorando principalmente alla separazione dell'1-butene dal butadiene e produzione di quest'ultimo a uno stato sufficientemente puro per l'ottenimento di elastomeri mediante copolimerizzazione con lo stirene.

Natta realizzò un nuovo metodo fisico di separazione molto originale di questi gas, l'assorbimento frazionato [8], la cui separazione era difficile avendo temperature di ebollizione molto vicine. Inoltre studiò la sintesi

di butadiene per dimerizzazione dell'etanolo ottenuto per fermentazione di zucchero, processo poi realizzato a Ferrara durante la seconda guerra mondiale, con il quale nacque il petrolchimico.

Infine studiò la sintesi di stirene e la produzione di nerofumo. Proprio all'inizio di questo terzo periodo Natta affrontò anche lo studio dell'oxosintesi [9], appena scoperta in Germania, reazione che portava alla sintesi di aldeidi poi trasformabili ad alcoli per idrogenazione successiva, mediante addizione catalitica di CO e H₂ ad olefine utilizzando cobalto carbonili come catalizzatori. Questa ricerca fu affrontata data la sua esperienza sulla chimica dell'ossido di carbonio e dell'idrogeno e sulle sintesi ad alta pressione.

Questi lavori di Natta consentirono di chiarire i meccanismi di reazione, definire le condizioni operative ottimali ed i risultati vennero applicati alla realizzazione dei primi impianti di oxosintesi di Ferrara, con il conseguente deposito di brevetti e con la stesura di una monografia apparsa su un qualificato testo tedesco. Natta ha anche studiato la reazione di carbosilazione di olefine con CO ed alcoli per ottenere esteri. In questo campo, nell'ambito di un rapporto con un'industria svizzera (Lonza A.G.), Natta estese le ricerche sulla carbonilazione di composti acetilenici, i cui risultati furono presto coperti da brevetti e trovarono applicazione nella realizzazione di un piccolo impianto industriale, operante in Svizzera a 300 atm [10].

L'attualità delle ricerche anteguerra di Natta

La sintesi di metanolo è di grande attualità, perché può essere il punto di partenza dell'industria chimica e della produzione di carburanti nel futuro, a partire da gas naturale o carbone o biomasse via gas di sintesi, per ottenere olefine con i processi MTO (methanol to olefins) o dimetiletere, sostituto del diesel. Inoltre, proprio pochi anni fa è stato realizzato un grande impianto pilota in Canada da Syntec Biofuel Inc. di produzione da gas di sintesi di butanolo, considerato il carburante ideale per il futuro, e sarà realizzato un impianto industriale, proprio con le reazioni studiate anche da Natta. Inoltre la gassificazione del carbone è attuale per trasferire le conoscenze alla gassificazione delle biomasse e dei rifiuti, per produrre gas di sintesi da utilizzare nella produzione di energia pulita ed è stata definita recentemente la tecnologia del "clean coal", in concorrenza con la combustione, essendo considerata la tecnologia più pulita per l'utilizzo del carbone nel futuro. In aggiunta, per dare ancora un'idea dell'attualità delle prime ricerche di Natta nel campo della chimica industriale, parlerò della mia nascita come chimico industriale che è avvenuta attraverso Pasquon, quindi indirettamente legata a Natta.

Pasquon con Natta aveva realizzato la sua tesi sulla sintesi di metanolo e pubblicato i suoi primi due lavori su questa tematica, una review successiva sulla sintesi degli alcoli superiori e poi altri lavori e brevetti in maggioranza nel campo dei polimeri.

Durante il mio periodo di studi al Politecnico di Milano per conseguire la laurea in ingegneria industriale sottosezione chimica, dello stesso nome di quella ottenuta molti anni prima da Natta, già al quarto anno entrai in tesi presso l'Istituto di Chimica fisica con il prof. Roberto Pion-

telli che mi aveva proposto di lavorare su una tematica completamente nuova, quella sugli elettrodi a base di semiconduttori. Come mia prima attività avevo incominciato a studiare la fisica dei semiconduttori e mi ricordo di avere studiato a fondo il libro "Electrons and phonons" di J.M. Ziman della Oxford Press. Al quinto anno presentai la domanda per ottenere la borsa di studio offerta dalla De Nora presso lo stesso Istituto, ma con mio grande rammarico, mi proposero la stessa borsa di studio presso l'Istituto di Chimica Industriale. Andai quindi a parlare con Pasquon, che durante le lezioni di chimica industriale aveva citato la teoria elettronica della catalisi, una nuova teoria che spiegava la catalisi eterogenea utilizzando la fisica dei semiconduttori, chiedendo se potevo sviluppare una tesi su questa tematica. Pasquon, avendo apprezzato il mio desiderio di lavorare sui semiconduttori, mi propose di sviluppare una tesi sull'applicazione della teoria elettronica della catalisi alla polimerizzazione stereospecifica del propilene (ho appreso solo recentemente leggendo la bozza dell'articolo di Pasquon su questo numero della rivista che Natta gli aveva mandato una lettera, il 31 dicembre 1961 chiedendogli proprio di lavorare su questo settore). Accettai quindi la proposta di Pasquon, lasciai l'Istituto di Chimica Fisica ed iniziai la mia nuova tesi insieme a Zambelli come correlatore. Cominciai la mia tesi studiando il libro "Theorie Electronique de la Catalyse sur Semiconducteurs" del russo Th. Wolkenstein, ma trovai subito delle difficoltà ad applicare questa teoria alla polimerizzazione del propilene, anche perché mancavano dati sulle misure di conducibilità e del livello di Fermi nei diversi catalizzatori a base di $TiCl_3$ puro e drogato e quindi sviluppai una tesi di laurea tradizionale. Tuttavia portai avanti una seconda tesi teorica in parallelo, avendo avuto la fortuna che l'ossido semiconduttore più studiato in letteratura era lo ZnO, che era anche il catalizzatore investigato nella tesi di Pasquon nella sintesi di metanolo e nei suoi primi due lavori [11] e soprattutto nei primi lavori di Natta, e quindi applicai la teoria elettronica della catalisi per spiegare la sintesi del metanolo e degli alcoli superiori da CO e H_2 con ZnO diversamente drogato.

Durante la sessione di laurea discussi solo questa seconda tesi teorica con Natta e Pasquon: Natta aveva appena preso il premio Nobel e i

suoi cinquant'anni del premio coincidono con i miei cinquant'anni di laurea. Spiegai a Natta che il ruolo del cromo era aumentare il numero di elettroni liberi nello ZnO e quindi incrementare l'attività catalitica nella sintesi di metanolo, ed il ruolo del potassio di aumentare i buchi liberi e quindi la selettività in alcoli superiori. Natta fu irritato dalla mia presentazione, distrusse le conclusioni della mia tesi e mi ricordò che il ruolo del cromo era stabilizzare cristalliti di ZnO di piccole dimensioni formando degli spinelli colloidali e quello del potassio di promuovere reazioni basiche di condensazione con formazione dei sali con gli intermedi organici. Secondo Wolkenstein, padre della teoria elettronica della catalisi, che incontrai alcuni anni dopo a Mosca, avevamo ragione tutti e due: a bassa concentrazione c'era un effetto elettronico, ad alta gli effetti indicati da Natta. La critica di Natta ai risultati della mia tesi fu in realtà la mia fortuna, come lo era stato la non attribuzione della borsa di studio presso l'Istituto di Chimica Fisica.

Terminato il servizio militare, chiesi ai diversi padri della teoria elettronica della catalisi in Europa, in Canada e negli Stati Uniti di poter andare a lavorare con loro per provare la correttezza dei risultati della mia tesi. Dopo avere avuto una conferma dell'accettazione da molti di loro, nell'attesa di ricevere una borsa di studio dalle diverse organizzazioni locali, Pavel Jiru, un ricercatore cecoslovacco dell'Heyrowski Institut of Physical Chemistry di Praga era venuto a trovare Pasquon e Natta per discutere con loro la problematica dell'ossidazione del metanolo a formaldeide, tematica approfondita da Natta nel passato e ripresa da Pasquon con nuovi catalizzatori a base di ferro molibdato [12]. Durante questa visita, che era stata realizzata nell'ambito di uno scambio fra istituti che avevano avuto un premio Nobel, Pavel Jiru offrì a Pasquon una borsa di studio per un giovane ricercatore per lavorare a Praga sull'applicazione della teoria elettronica della catalisi su questa reazione. Pasquon propose questa borsa di studio a me che subito accettai, anche se tutti i parenti ed amici mi scongiurarono di andare in un Paese dell'Est, che a quel tempo era considerato un altro mondo completamente sconosciuto. Quel soggiorno mi fu molto utile, perché mi permise di lavorare negli anni successivi con molti ricercatori dei diversi Paesi dell'Est. Quindi, il mio primo lavoro come laureato è stato l'ossidazione del metanolo a formaldeide con catalizzatori a base di molibdati su un reattore che aveva due elettrodi immersi nel catalizzatore per misurare la conducibilità e qui ricordo che la sintesi della formaldeide era stata anche uno dei primi lavori di Natta nel settore della chimica industriale. Con Pavel Jiru e con i suoi collaboratori ho lavorato lungo tutta la mia carriera scientifica.

Quando tornai a Milano a lavorare con Pasquon, che nel frattempo mi aveva proposto una borsa di studio e poi il posto di assistente, e con il quale ho collaborato finché sono andato in cattedra a Cosenza, iniziai a lavorare sull'utilizzo dei molibdati che avevo preparato a Praga per trasformare il propilene ad acroleina ed acrilonitrile, per gli stessi motivi per i quali Natta ne aveva studiato la polimerizzazione: il propilene era un coprodotto del cracking della nafta nella produzione di etilene ed occorreva trovare delle applicazioni. Tornai ad interessarmi ai lavori di Natta quando andai a Bologna, dove iniziai lo studio della sintesi di

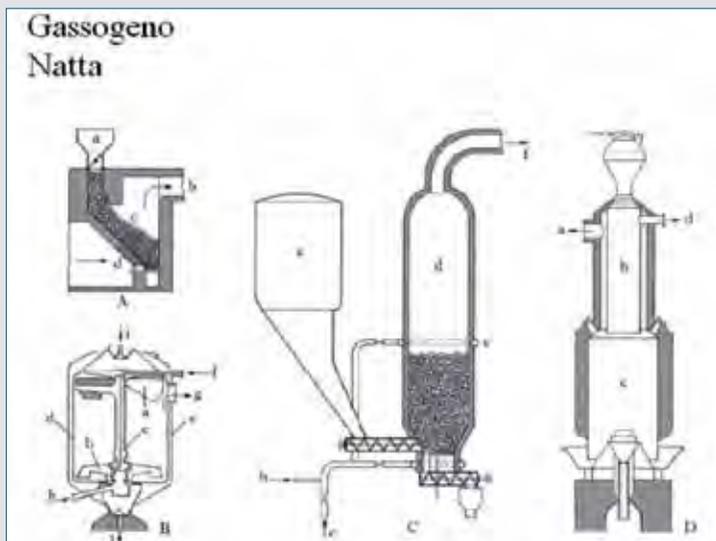
POLITECNICO DI MILANO
Facoltà d'Ingegneria
Istituto di Chimica Industriale
TESI DI LAUREA

Interpretazioni elettroniche dell'attività e delle selettività dello ZnO catalizzatore per alcoli a partire da CO e H_2

Relatore: Chiar.mo Prof. G. Natta
Assistente: Prof. I. Pasquon

Allievo Trifirò Ferruccio
matr. 14350

Anno Accademico 1962-1963



metanolo e di alcoli superiori da gas di sintesi, che erano stati oggetto della mia tesi teorica, e sono tornato a leggere i suoi primi lavori sulla gassificazione del carbone e produzione di gas di sintesi da metano proprio in questi ultimi anni, in cui mi sono interessato alla gassificazione delle biomasse.

Quindi non sono stato un collaboratore di Natta, ma devo alla sua forte critica alla mia tesi l'inizio della mia carriera scientifica e posso confermare di avere utilizzato nella mia ricerca i risultati di una gran parte dei suoi studi, quelli precedenti alla scienza dei polimeri, che lo hanno portato al premio Nobel e dunque sono un testimone della attualità di queste ricerche. Devo, infine, riconoscenza indirettamente a Natta per il fatto che dopo aver scritto il mio primo lavoro in Italia sull'ammonossidazione del propilene ad acrilonitrile insieme a Pasquon su "La Chimica e l'Industria" [13], dopo solo alcuni mesi mi venne a trovare Robert Grasselli, responsabile della ricerca della Sohio con sede a Cleveland (Ohio), azienda che aveva realizzato il primo processo industriale, con il nostro lavoro con le legende delle figure e molte parti tradotte in inglese, proprio perché la nostra rivista, che pubblicava una gran parte dei lavori di Natta, era molto seguita e tradotta negli Stati Uniti, soprattutto in ambito industriale. Grasselli rimase tre giorni a Milano per criticare il meccanismo proposto di sintesi di acrilonitrile, comunque il suo interesse sul lavoro, con le sue critiche, mi convinse a lavorare nel mio primo periodo a Milano solo sull'ossidazione selettiva, avendo percepito che fosse una tematica di grande interesse industriale, dato che si era mosso un americano solo per criticare il meccanismo proposto. Quindi devo questo immediato legame con un'industria americana a Natta ed anche alla rivista per avere fatto de *La Chimica e l'Industria* uno strumento di forte interesse dell'industria straniera.

Per concludere vorrei ricordare che con Natta ho avuto un solo rapporto personale, oltre la discussione della mia tesi, quando da borsista mi fu chiesto di accompagnare un gruppo di studenti universitari olandesi in visita a Milano a salutare il premio Nobel. Dopo la visita Natta, subito all'uscita dalla porta, mi fece chiamare e mi disse sottovoce "le

chieda che tipo di tesi fanno, così ha una idea della ricerca che portano avanti". La curiosità di un premio Nobel per quello che facevano degli studenti, mi colpì profondamente e questo consiglio, di essere sempre curioso e non rimanere cristallizzato sul proprio lavoro, l'ho sempre seguito.

Confronto con la carriera scientifica di Ziegler

In questo numero della rivista dedicato alla commemorazione dei cinquant'anni del premio Nobel a Giulio Natta, premio ottenuto insieme a Karl Ziegler, non si può non fare almeno un cenno anche su Ziegler [14]. È possibile dividere l'attività di ricerca di Ziegler in quattro periodi, con l'ultimo dedicato maggiormente alle reazioni di polimerizzazione.

Nelle ricerche di Ziegler c'è sempre stato un legame fra i diversi periodi, ognuno nacque come evoluzione della ricerca effettuata nel periodo precedente, e le scoperte più significative sono state fatte in gran parte per *serendipity*, ossia per caso, come sottolineato dallo stesso Ziegler nella sua conferenza durante il conferimento del premio Nobel. È possibile individuare nello Scifinder fra il 1922 al 1971 a nome di Karl Ziegler 280 fra brevetti e pubblicazioni con un numero di brevetti superiori alle pubblicazioni.

La sua attività di ricerca iniziò con lo studio di reazioni radicaliche che lo hanno portato poi alla sintesi di composti organici dei metalli alcalini e di alluminio e poi infine al loro utilizzo come catalizzatori di polimerizzazione dell'etilene aggiungendo dei promotori.

Il primo periodo della ricerca di Ziegler, che va dal 1922 al 1935, copre il periodo in cui lavorò presso l'Università di Marburg dove realizzò la sua



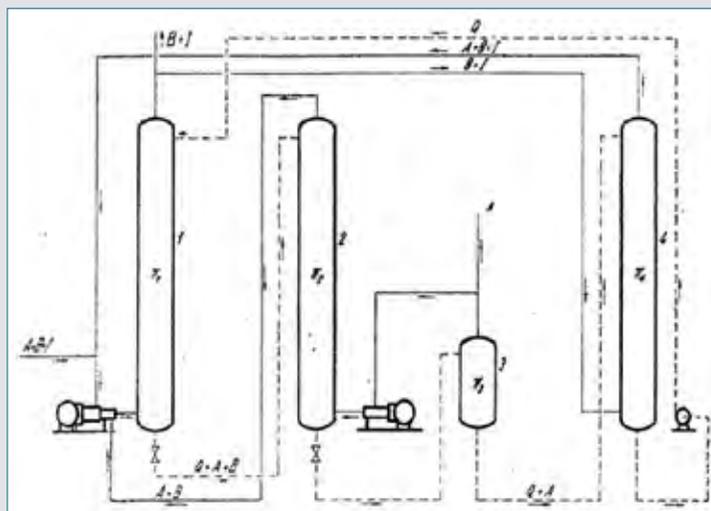
Ballo di Karl Ziegler con la nipotina durante la cerimonia del Nobel

tesi di dottorato e i dieci anni passati come professore presso l'Università di Heidelberg. Le prime pubblicazioni sono l'oggetto della sua tesi di dottorato e trattarono la reattività dei radicali liberi a base di trifenilmetil, poi la sintesi di metalli alchili per reazione fra metalli alcalini e alogenuri alchilici e la sintesi di anelli da più atomi di carbonio da 14 a 33.

Il secondo periodo è quello in cui diventò direttore dell'Istituto di chimica presso l'Università di Halle/Saale e va dal 1936-1943. In questo periodo Ziegler continuò la sua ricerca sui radicali liberi del carbonio ed iniziò anche lo studio della bromurazione selettiva utilizzando *N*-bromosuccinimide e lavorò anche nella polimerizzazione del butadiene con catalizzatori a base di composti organici dei metalli alcalini.

Il terzo periodo è quello quando Ziegler diventò direttore del Max Planck Institut für Kohlenforschung (per la ricerca sul carbone) sostituendo Fischer, inventore con Tropsch delle sintesi di idrocarburi a partire da gas di sintesi ottenuto da carbone.

Ziegler invece di iniziare una ricerca direttamente legata al carbone, riprese un vecchio lavoro abbandonato negli ultimi 5 anni, lo studio del litio alchile. In una prima fase si mise a studiare il metodo per purificarlo per distillazione e scoprì che a 100 °C si trasformava in litio idruro ed etilene e si formavano anche tracce di butene. Cercò di introdurre etilene per utilizzare il litio idruro come catalizzatore di oligomerizzazione, ma i risultati furono negativi. Ziegler suggerì che l'inattività poteva essere dovuta all'insolubilità del litio idruro. In letteratura trovò l'informazione che il litio alluminio idruro era invece solubile e lo provò quindi come catalizzatore di oligomerizzazione di etilene ed ottenne risultati positivi. Il litio alluminio idruro si trasformava a 100 °C in alluminio alchile e quindi successivamente lo utilizzò direttamente come catalizzatore [15]. Questi risultati furono poi utilizzati dalla Goodyear in un impianto industriale. Nel 1953 si accorse ripetendo queste prove che invece di alluminio alchili oligomeri dell'etilene in un esperimento si ottenevano i buteni in alta resa ed intuì che questo risultato fosse dovuto alla presenza di impurezze presenti nell'autoclave. Queste impurezze furono individuate nel nichel e quindi successivamente furono utilizzati diversi metalli



Assorbimento frazionato: ciclo isoterma con riflusso del componente più solubile

come promotori dell'alluminio alchile nella reazione di oligomerizzazione, finché arrivò alla miscela di alluminio trialchile e titanio tetracloruro con il quale ottenne il polietilene a bassa pressione [16].

Nell'ultimo periodo, quello in cui pubblicò diversi lavori e brevetti nel campo della polimerizzazione che, anche con i lavori precedenti, contribuiranno all'ottenimento del premio Nobel, Ziegler affrontò anche tre nuove tematiche sempre legate agli alluminio alchili, in particolare la sintesi di alcoli per loro ossidazione a gruppi alcossi e successiva idrolisi, la loro sintesi elettrochimica ed il loro utilizzo nella preparazione dell'alluminio per formazione di criolite.

I fattori che hanno portato Ziegler al premio Nobel sono stati, dunque, la grande passione per la chimica metallorganica e poi anche una forte sensibilità per gli aspetti applicativi, come dimostrato dall'elevato numero di brevetti depositati, mentre per Natta è stata la grande passione per la chimica industriale ed una forte sensibilità per la struttura cristallina delle sostanze inorganiche, ed in particolare di polimeri, come evidenziato dalle diverse pubblicazioni degli anni Trenta [17].

Bibliografia

- [1] www.giulionatta.it/ITA/archivio.html
- [2] www.milanocittadellescienze.it/contents/cantieri/pdf/articolo_pasquon_natta.PDF
- [3] G. Natta, *Giornale di Chimica Industriale e Applicata*, 1930, **12**(1), 13.
- [4] G. Natta, M. Strada, *Giornale di Chimica Industriale e Applicata*, 1930, **12**(4), 196.
- [5] G. Natta, *Giornale di Chimica Industriale e Applicata*, 1932, **14**(11), 545.
- [6] G. Natta, M. Baccarreda, *Chimica e Industria*, 1939, **21**(7), 393.
- [7] G. Natta, R. Rigamonti, E. Beati, *Chimica e Industria*, 1941, **23**(4), 117.
- [8] G. Natta, *Chimica e Industria*, 1942, **24**(2), 43.
- [9] G. Natta, G. Beati *Chimica e Industria*, 1945, **27**(5-6), 84.
- [10] G. Natta, P. Pino, *Chimica e Industria*, 1949, **31**(7), 245.
- [11] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, I. Pasquon, *Chimica e Industria*, 1953, **35**(10), 795.
- [12] M. Dente, A. Collina, I. Pasquon, *Chimica e Industria*, 1966, **48**(6), 581.
- [13] I. Pasquon, F. Trifirò, P. Centola, *Chimica e Industria*, 1967, **49**(11), 1151.
- [14] www.kofo.mpg.de/media/2/D1105213/0478051227/Festschrift_e.pdf
- [15] K. Ziegler, *Chimica e Industria*, 1952, **34**(7), 520.
- [16] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Chimica e Industria*, 1955, **37**(2), 881.
- [17] G. Natta, *Giornale di Chimica Industriale e Applicata*, 1934, **16**(giugno), 285.



PASSATO, PRESENTE E FUTURO DEL 'CENTRO RICERCHE GIULIO NATTA' DI FERRARA

Il master Universitario di II livello in 'Ingegneria dei processi di polimerizzazione e dei materiali polimerici' (MASPENS), istituito presso il Centro Ricerche Giulio Natta – Basell Poliolefine Italia S.r.L. in collaborazione con la Facoltà di Ingegneria dell'Università 'La Sapienza' di Roma, rappresenta mezzo secolo di continuità didattica chimica prevalentemente basata sulla sperimentazione.

Introduzione

In questa nota avrei dovuto commentare solo la cerimonia finale della scuola Maspens, svoltasi al Centro Ricerche G. Natta di Ferrara, ma avendo saputo della contemporanea uscita di un fascicolo dedicato all'emerito Professore, non ho potuto fare a meno di parlare del passato, ovvero della nascita della chimica a Ferrara e del Centro G. Natta (1,2).

Passato

Un vasto comprensorio a nord di Ferrara, a circa metà strada tra il centro città e il fiume Po, fu scelto nel 1936 con un regio decreto per

la costituzione di un polo chimico avente l'obiettivo di incrementare l'occupazione della manodopera in quell'area. Nel 1939 cinquanta ettari dell'area furono utilizzati per impianti destinati alla produzione della gomma sintetica (Società Anonima Industriale Gomma Sintetica, S.A.I.G.S), che in conseguenza degli incombenti eventi bellici ebbe un notevole impulso fino a contare–nel 1942–cinque industrie dedicate allo sviluppo di prodotti in differenti settori della chimica. Nel dopoguerra (1948), il diminuito interesse per la gomma, porterà ad una riconversione industriale dell'area–conosciuta come 'Periodo Montecatini' (1950-1962)–che ebbe inizio con la trasformazione dei vecchi in nuovi impianti chimici, più adatti alla lavorazione e alla tra-

sformazione dei derivati del petrolio. In virtù del 'boom petrolifero' generato dall'opera di E. Mattei e grazie alle scoperte del Premio Nobel G. Natta (1963)–sfociate col primo impianto mondiale per la polimerizzazione del propilene (1957)–seguirono quindici anni di costante sviluppo industriale. In quel periodo la produzione industriale italiana raggiunse un livello mai conosciuto– con un tasso di sviluppo annuale mai inferiore al 5%–e ciò sarà in parte dovuto allo stabilimento di Ferrara 'area del petrolchimico'. Lo stabilimento era in grado di ottenere i principali derivati del petrolio dal 'cracking termico'–nel solco dell'*albero della plastica*–come olefine (etilene e propilene), intermedi (ossido di etilene, alcool etilico e stirene) ed anche prodotti polimerici finali (polietilene, polipropilene, terital, polistirolo ecc.). Apparve, inoltre, una nuova struttura dedicata alla produzione dei fertilizzanti azotati, rivolta a soddisfare una forte domanda interna ed internazionale.



Questo fu un momento della storia italiana caratterizzato da una serie di trasformazioni tecnologiche–in cui la chimica svolse un ruolo predominante–e la Montecatini di Ferrara fu pronta ad utilizzare il potenziale economico acquisito aumentando la capacità produttiva con l'impiego di ampie riserve di manodopera. Con uno sguardo al territorio, sorsero in Italia tra i primi Istituti Tecnici Industriali per chimici, Rovigo e Ferrara, mentre la ricerca si avvale di chimici, fisici e ingegneri, perlopiù provenienti dagli Atenei di Padova e Bologna. In quegli anni F. Fellini definì quel sito così: " ...e appare fra fumi e vapori quel groviglio di gomitolli d'acciaio che sono i gasometri, le cisterne, gli edifici fantascientifici, silente e magico come preziosa astronave posata nel centro dell'Emilia... ".

L'espansione, tuttavia, risentì della recessione degli anni 1962-1965 e l'azienda venne scorporata–a seguito dell'entrata dei gruppi SADE e Shell–per creare la nuova società distinta e separata Monteshell, che mantenne il petrolchimico, mentre il centro ricerche ed il settore dei fertilizzanti rimase alla Montecatini. Questa ristrutturazione industriale durerà solo quattro anni–Periodo Monteshell (1962 - 1966)–che saranno caratterizzati dallo sfruttamento intensivo degli impianti e da una forte contrazione degli addetti (da cinquemila a circa tremilaottocento unità).

Nel frattempo la domanda elevata di energia elettrica nei vari processi chimici e la notevole disponibilità economica realizzata dall'Edison, dopo la parziale nazionalizzazione, indussero la Montecatini a fondersi in unica società denominata Montedison. L'effetto conclusivo del nuovo accordo fu la rifondazione dello sviluppo industriale autonomo della chimica a Ferrara–Periodo Montedison (1966 - 1983)–che nell'arco di circa un ventennio raggiungerà, tra l'altro, l'obiettivo della

costruzione di una dozzina di fabbriche chimiche nella sola Unione Sovietica. In questo periodo, dal punto di vista economico, le maggiori imprese del settore chimico italiano (Eni, Montedison e loro affiliate) insistettero nello sviluppo dei processi già avviati in passato, puntando anche su una forte internazionalizzazione produttiva, su elevati investimenti in ricerca mediante accordi *joint venture* e infine sulla specializzazione di prodotti diversi per funzione (Farmaceutica, Fibre tessili, prodotti per l'agricoltura). In questo periodo nonostante la seconda crisi petrolifera–in seguito alla rivoluzione iraniana del 1979–ci fu una ripresa economica ed industriale, ma anche nei rapporti con il territorio tra l'azienda e le scuole professionali secondarie e gli organi accademici con l'istituzione di borse di studio e corsi di addestramento. La ripresa degli anni '80 nasce dalla presa d'atto del " lato oscuro dello sviluppo industriale" e dalla considerazione che "la chimica si era sviluppata più velo-

cemente della capacità di comprenderne i pericoli e gestire i rischi dentro e fuori le fabbriche". Dopo l'incidente di Seveso del 1976, sarà proprio la chimica in tutte le sue componenti interne ed esterne all'industria–Federchimica, organismi accademici, associazioni ambientaliste–ad attuare velocemente i miglioramenti necessari a partire dall'efficienza dei processi, al controllo delle emissioni liquide e gassose ed al riciclo dei rifiuti. L'attuazione del programma mondiale 'Responsible Care', avviato in Canada nel 1984 dalla CCPA (Canadian Chemical Producer Association) e subito adottato dalla maggior parte delle industrie chimiche italiane, rinforzato dalle Direttive europee sui rischi industriali–oltre novecento leggi e regolamenti che stabiliscono controlli esterni, norme di sicurezza e limite alle emissioni–ha prodotto il dimezzamento delle emissioni delle acque e la riduzione di un decimo di quelle gassose con il superamento degli obiettivi di Kyoto (1997) di quattro volte.

Il periodo 1983-1995, nonostante gli importanti successi dovuti alla ripresa della domanda della chimica, alla nascente globalizzazione del mercato e quindi una maggior competizione, all'attenzione per la qualità dell'ambiente, all'aumentata sinergia scientifico-tecnologica, fu per contro caratterizzato dalla posizione strategica negativa assunta dalle politiche finanziarie e di mercato. Inoltre, la centralità della 'politica'–spesso con interventi di natura puramente finanziaria elargiti a carattere assistenziale, con direttive d'indirizzo industriale dettate da esigenze geopolitiche ma non corrispondenti alle mutate condizioni del mercato ed altri fattori dipendenti da situazioni nazionali ed internazionali contribuirono a creare la debolezza strutturale della 'grande' industria chimica italiana.



Una scolaresca della scuola primaria nel laboratorio Sviluppo Applicazione

La chimica di Ferrara ebbe nel primo decennio di questo periodo il duplice ruolo di termometro e febbre di tutti i mutamenti societari, che talvolta sfociavano in perplessità e/o contrasti dei lavoratori del polo chimico e anche in divergenze sociali ed ambientali. Per esempio la cessione dei servizi da parte di Enichem—non più in grado di sostenerne i costi— e la crisi del Petrolchimico furono gestite con le garanzie offerte da parte delle istituzioni locali e poi concluse con la disponibilità del sindacato.

La Storia recente della chimica ferrarese del periodo dopo Montedison (1995 ad oggi) vede l'abbandono della struttura aziendale classica degli anni '50—fortemente piramidale formata da una gerarchia a numerosi livelli dirigenziali intermedi compresi tra il CEO (Chief Executive Officer) e l'ultimo dipendente—e l'introduzione di un sistema 'world-class' basato sulla integrazione delle funzioni fra un numero di aziende più agili con riduzione sostanziale del numero di livelli gerarchici. L'area, inizialmente occupata dalla Montecatini, venne parzialmente ridotta ed al suo interno oggi condividono i servizi e le 'utilities', coordinati dalla società I. F. M., importanti aziende chimiche:

i) Yara Italia SpA. Il sito comprende alcune unità produttive principali: impianti per la produzione di ammoniaca ed urea. E' presente anche un'unità di liquefazione della CO₂, un'unità di recupero di argon e un impianto di ammoniaca in soluzione, tutti collegati all'impianto principale di produzione di ammoniaca. La produzione è venduta direttamente sul mercato nazionale in cui Yara è il più importante produttore. Il sito produttivo di Ferrara è certificato ISO 9001 e 14001.

ii) Versalis. E' una società del gruppo **eni** impegnata nei settori della chimica di base (o primaria), della petrolchimica e delle materie plastiche, che

fino al 2012 si chiamava Polimeri Europa SpA. iii) Basell Poliolefine Italia S.r.L, soggetta all'attività di direzione e coordinamento di LyondellBasell Industries Holdings. Attualmente rappresenta il sito più grande al mondo per lo sviluppo e la produzione di catalizzatori Zeigler-Natta, con il prestigioso Centro Ricerche "G. Natta" ove operano circa cinquecento ricercatori. Il primo impianto fu installato—fine 1982—a Brindisi e dopo pochi mesi a Ferrara: la diffusione del processo *Spheripol* è stata tale che oggi esistono oltre 110 impianti nel mondo. I polimeri realizzati a Ferrara, polipropilene e resine poliolefiniche avanzate, sono il risultato di un patrimonio di conoscenze e di un "modo di fare ricerca" trasmessi e rinnovati negli anni all'interno delle società Montecatini, Montedison, Montepolimeri, Himont, Montell,

Basell e oggi LyondellBasell. Nel 1990 entrarono in funzione a Ferrara e a Bayport (USA) due impianti *Catalloy*—un innovativo processo molto flessibile che permette la produzione di materiali poliolefinici avanzati non ottenibili mediante la tecnologia *Spheripol*.

La ricerca sui catalizzatori per polietilene e polipropilene, perseguita con continuità e convinzione a Ferrara sin dalle prime scoperte di Natta, è proseguita con l'ideazione e lo sviluppo di famiglie di catalizzatori sempre più avanzate quali *Spherilene* e *Spherizone* fino alla realizzazione di un processo—una tecnologia per la produzione di polietilene lineare—le cui principali caratteristiche sono versatilità, economicità, sicurezza e rispetto ambientale.

Si può quindi affermare che il Centro Ricerche G. Natta di Ferrara, ha saputo raccogliere e trarre il massimo vantaggio dall'eredità trasmessa dal grande scienziato.



I protagonisti del master MASPENS 2011-2012 presso il Centro Ricerche 'Giulio Natta' - Basell Poliolefine Italia Srl di Ferrara

Presente: un esempio di collaborazione con l'Università

Un modello di continuità è certamente rappresentato dall'attenzione del sito di Ferrara alle attività di "R&D Educational Programs" che da anni l'azienda porta avanti con Università italiane e straniere. Una perla di questa attività è il MASPENS (MASter in Polymer Engineering and Science) – master internazionale universitario di II livello la cui cerimonia di chiusura dell'ultima edizione si è svolta a Ferrara il giorno 23 ottobre 2012 presso il Centro Ricerche 'Giulio Natta'-Basell Poliolefine Italia S.r.L. L'istituzione del MASPENS, arrivato alla 21ª edizione si colloca al termine di una esperienza didattica decennale iniziata in collaborazione con l'Università di Ferrara (Mastem dal 2001) e dall'A.A. 2007-2008 cogestita dalla Facoltà di Ingegneria dell'Università La Sapienza di Roma, specializzata nell'ingegneristica dei processi di polimerizzazione. Come si evince dalle Tesi finali discusse dai nove esaminandi - in presenza di docenti e tutor dell'Università La Sapienza, degli assessori M. Bellini e D. Marescotti, come rappresentanti delle istituzioni, dott. P. Valenti per Unindustria Ferrara, prof. F. Dondi, O. Bertolini e Gianna Borghesani Foschini per UNIFE - il percorso formativo post-Laurea fatto nei Laboratori del Centro Ricerche, è caratterizzato in parte preponderante da attività sperimentale rivolta sia nelle funzioni di base dell'ingegnerizzazione, sia nella teoria dei sistemi polimerici, nella diagnostica dei processi e nel lavoro di gruppo.

La cerimonia chiusura del Maspens 2011-2012 si è svolta in tre fasi:

- i) la presentazione di una *lectio magistralis* di Eva Jannotti 'Crisis & Emergency Management Consultant' intitolata "The key principles and tools to be prepared for effective response during a crisis" particolarmente significativa per chi assumerà competenze e responsabilità decisionali in un'azienda;
- ii) la comunicazione dei risultati finali del MASPENS 2011-2012 conseguiti dai nove partecipanti al Master provenienti da diversi Paesi (Cile, Perù, Spagna, Messico Etiopia ed Italia) cui è seguito il conferimento del XXI° Premio 'Giorgio Foschini'-in memoria del già direttore del Centro Ricerche 'G. Natta' - da parte del direttore del MASPENS dell'Università di Roma 'La Sapienza' Dr.ssa Maria Cristina Annesini e dell'Ing. Gabriele Mei, direttore del Centro Ricerche 'G. Natta' della LyondellBasel Ferrara. Il Premio è rivolto a giovani laureati con master in ingegneria dei processi di polimerizzazione e materiali polimerici ed è un riconoscimento attribuito a chi contribuisce in maniera innovativa della ricerca nel campo della chimica e della tecnologia dei polimeri. Quest'anno il premio per la migliore Tesi di Laurea è stato assegnato all'ingegnere romano Walter Guerani, laureato in ingegneria chimica presso l'Università di Roma 'La Sapienza', con una tesi intitolata: 'Modeling of emulsors for the production of Ziegler - Natta catalyst support; Application of particle population balance to emulsification and FBR technologies'

- iii) l'esposizione del lavoro di tesi da parte del vincitore del Premio 'Giorgio Foschini', Ing. W. Guerani. Il lavoro teorico-pratico consiste nella formulazione e l'applicazione di un modello matematico in grado di descrivere la velocità crescita di particelle polimeriche e la loro interazione in un reattore a letto fluido. Altri importanti parametri sono stati ottenuti come l'espressione che correla la velocità di crescita di una particella considerando anche il fenomeno del trasporto di massa dentro e fuori la particella stessa. Da un punto di vista generale il modello teorico realizzato è concreto ed è stato applicato con successo a vari sistemi di catalizzatori e in differenti condizioni operative.

Futuro

Ci auguriamo che i punti di forza del Centro Ricerche Natta, quali lo sviluppo dei catalizzatori, le tecnologie di processo e i prodotti ad alto valore aggiunto, rimarranno solidi ancora per gli anni a venire e che il Centro Natta, sviluppatosi con le ricerche sul propilene isotattico in collaborazione con il Professore, dopo cinquant'anni, possa trovare sempre nuove tematiche di ricerca che lo possano rafforzare. Certamente l'Italia soffre di alcune debolezze strutturali, quali i costi dell'energia, che andrebbero allineate agli altri Paesi europei: è doveroso un impegno comune a difesa del nostro patrimonio scientifico e della nostra capacità di innovazione.



References

- [1] www.lyondellbasell.com/WorldWideLocations/Europe/Italy_IT/Ferrara/AboutUs/
- [2] www.giulionatta.it/ITA/parte_II.html



Da sinistra, prof. G. Semerano, direttore del Centro di Fisica delle Macromolecole; prof. A. Miolati, creatore della Chimica Fisica accademica; prof. D. Marotta, direttore dell'Istituto Superiore di Sanità; prof. G. Natta, Premio Nobel 1963, direttore del Centro di Chimica delle Macromolecole

di Alberto Breccia Fratadocchi
Accademia delle Scienze di Bologna

CINQUANT'ANNI DALL'ASSEGNAZIONE

DEL PREMIO NOBEL A NATTA E DALLA RIFORMA DEL CNR: DUE EPISODI CHE HANNO RIVOLUZIONATO LA RICERCA CHIMICA IN ITALIA

Il Premio Nobel a Giulio Natta ha contribuito in maniera decisiva ad attuare la riforma del CNR e particolarmente della ricerca chimica, rilanciando tutta la chimica in Italia. Il Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole diventò Istituto delle Macromolecole con ben otto sezioni, unico Istituto fra le 43 nuove strutture create per la chimica del CNR a testimonianza del grande valore scientifico del settore concretizzato con il premio Nobel a Giulio Natta.

Nel 2013 si celebrano i cinquant'anni dell'assegnazione del Premio Nobel per la chimica al prof. Giulio Natta ed i cinquanta anni della Riforma del CNR. Nella Relazione annuale della Ricerca del 1968 il Comitato delle Scienze Chimiche enunciò le linee guida per il futuro della chimica che investivano anche le ricerche universitarie e le ricerche della chimica macromolecolare nell'industria. Il premio Nobel per la Chimica concesso al prof. Natta ebbe il merito di rivalutare e rilanciare tutto il settore chimico. Furono raggruppate ed approvate ben nove linee di ricerca, esaminate e discusse con tutti gli operatori della ricerca chimica in sedici seminari nazionali nei primi quattro anni del nuovo comitato di consulenza dove preminente era il settore della chimica delle macromolecole. Furono creati un Istituto per le Macromolecole, l'unico nel CNR, suddiviso in otto sezioni e diretto dal prof. Natta, e ben 43 nuove strutture fra Istituto, Laboratori, Centri e gruppi con circa 400 unità di personale, raddoppiando la potenzialità della ricerca chimica universitaria.

I fatti rilevanti in chimica negli ultimi cinquant'anni

Sei sono gli avvenimenti che hanno totalmente cambiato l'università e la struttura della ricerca in Italia, soprattutto per la chimica:

- 1) la democratizzazione dei centri direzionali delle università e delle strutture della ricerca, CNR 1963;
- 2) la riforma del CNR e lo sviluppo delle sue strutture di ricerca, 1963;
- 3) l'assegnazione del premio Nobel al prof. Giulio Natta, 1963;
- 4) la riforma delle facoltà e l'istituzione dei dipartimenti nella organizzazione delle università;
- 5) la riforma degli studi universitari ed il Bologna Process, 1999;
- 6) la trasformazione delle due grandi industrie chimiche, la Montedison e la Edison, in industrie elettriche e lo sviluppo dell'innovazione chimica nelle medie e piccole industrie chimiche.

La riforma del CNR è stato il primo atto emanato con legge n. 283 del 2 marzo 1963, che ha rivoluzionato in senso democratico i centri

direzionali dell'organizzazione del CNR, introducendo le elezioni dei comitati su base nazionale delle categorie interessate, tra cui gli assistenti, i ricercatori e il rappresentante tecnico delle maggiori industrie chimiche nazionali.

L'altro elemento di propulsione per la ricerca italiana è stata la creazione di un sindacato nazionale della ricerca (ANR-CNR) che non era ancora presente nei sindacati confederali. Il sindacato è stato una delle forze più attive per creare le strutture della carriera dei ricercatori e dei tecnici della ricerca e le strutture operative dei centri, laboratori ed istituti del CNR.

A seguito della riforma del CNR all'inizio del 1964 furono fatte le elezioni nazionali per la formazione dei comitati di consulenza. Nel Comitato nazionale delle scienze chimiche furono eletti: i proff. V. Caglioti, S. Bezzi, G. Malquori, B. Pesce, G. Natta, L. Musaio, due assistenti i proff. L. De Filippo e F. Parenti, un ricercatore il prof. A. Breccia Fratadocchi, e il Direttore Generale della Soc. Montecatini il dott. P. Giustiniani. Durante i quattro anni del mandato tre dei docenti, i proff. S. Bezzi, G. Malquori e B. Pesce, morirono e furono sostituiti dai prof. A. Quilico, M. Simonetta e G.B. Bonino a cui si aggiunse il dott. Giorgio Mazzanti al posto del dott. Giustiniani.

Il Premio Nobel, prof. Giulio Natta, pur non essendo in buona salute, accettò di essere nel Comitato e fu spesso presente, dando un importante contributo alla costituzione del complesso degli organismi di ricerca della chimica del CNR.

Nella prima riunione fu eletto presidente del Comitato il prof. Vincenzo Caglioti, che scelse come segretario il ricercatore prof. Alberto Breccia Fratadocchi.

L'anno successivo nel 1965 il prof. Caglioti diventò presidente del CNR ed il prof. Malquori, subentrò come presidente del Comitato, confermando Breccia Fratadocchi come segretario.

Alla morte del prof. Malquori subentrò come presidente del Comitato il prof. Giovan Battista Bonino, che riconfermò il prof. Breccia Fratadocchi segretario del Comitato.

Conoscere i cattedratici e gli altri membri del Comitato è fondamentale per comprendere il loro orientamento sulle scelte programmatiche e le strutture attuate durante il primo mandato del Comitato Nazionale delle Scienze Chimiche, (Relazione Generale della Ricerca 1968, Allegato N. 3, Comitato Nazionale delle Scienze Chimiche).

Fu un intenso lavoro sostenuto dal bilancio consistente del CNR che aumentò in quattro anni del 500%, anche se per le scienze chimiche il bilancio aumentò solo del 120%. Il consistente bilancio si dimostrò molto efficace per qualificare le ricerche di chimica e dare loro una forte espansione. Le scienze chimiche ebbero comunque nello stesso periodo un forte incremento di personale, passando da un ricercatore di ruolo a 322 unità di personale a contratto, strutturato su diverse categorie con concorsi tendenti a valorizzare soprattutto la qualità della preparazione.

Tab. 1

Anno	Bilancio per la ricerca (milioni)	Bilancio per il personale pubblicazioni (milioni)	Pubblicazioni
1964 (sei mesi)	870	1.050	450
1965	1.750	1.200	1.000
1966	2.260	1.450	1.600
1967	2.420	1.780	1.500
1968	2.470	1.780	-

Tab. 2 - Le linee scientifiche della chimica del CNR definite nel 1968

1) Chimica, fisica e tecnologie dei prodotti macromolecolari
2) Fondamenti chimici e chimico-fisici delle tecnologie dei materiali
3) Elettrochimica teorica e preparativa
4) Chimica e tecnologia del farmaco
5) Chimica ed applicazione delle radiazioni, dei radioelementi e nucleare
6) Metodologie e strumentazioni analitiche
7) Chimica dei composti di coordinazione ed elementi metallo organici e relative implicazioni nei processi tecnologici ed industriali
8) Chimica delle sostanze organiche naturali e processi di sintesi organica e meccanismi di reazione
9) Dottrine fondamentali della chimica; chimica quantomeccanica. Metodi fisici di strutturistica chimica e spettroscopia molecolare

L'andamento del bilancio e della spesa del personale nei primi quattro anni è evidenziato nella Tab. 1.

Per l'ultimo anno, nel 1968 vennero aggiunti al bilancio 600 milioni di residui, anche precedenti al 1963, per apparecchiature.

Il complesso delle linee di ricerca formalizzate alla fine del quadriennio, dopo l'approvazione del Consiglio di Presidenza del CNR e dopo l'emanazione di un decreto legislativo apposito nel 1968, sono riportate nella Tab. 2.

Dalla Tab. 3 è possibile vedere il numero dei laboratori e dei centri di ricerca dell'Istituto delle Macromolecole con le sue sezioni.

Complessivamente sono state create ben 43 nuove strutture contro le 8 preesistenti, 11 aree di ricerca nazionali, il tutto raccolto in nove linee scientifiche.

Lo sforzo organizzativo e l'approfondimento delle linee di ricerca e del loro svolgimento furono effettuati in quattro anni dal nuovo Comitato Nazionale per le Scienze Chimiche sotto la presidenza in successione dei proff. Vincenzo Caglioti (divenuto nel 1965 presidente del CNR), Giovanni Malquori e Giovan Battista Bonino e come punto di riferimento costante il segretario scientifico del Comitato prof. Alberto Breccia Fratadocchi.

Per la costituzione delle nuove strutture del CNR vennero organizzati incontri scientifici con tutti i docenti, titolari di strutture e di progetti finanziati dal Comitato per le Scienze Chimiche e da altri enti di ricerca ed istituti universitari per verificare lo stato della ricerca chimica in Italia. Si sono svolti 16 seminari in due tempi e ne sono stati pubblicati gli atti. Dopo questo lavoro di ricognizione e la successiva discussione in Comitato, è stata formulata la proposta al Consiglio di Presidenza nell'ambito delle direttive del decreto DPCM 26 gennaio 1967.

Tab. 3 - Uniformazione delle strutture preesistenti alle nuove norme proposta per le direttrici di intervento del CIPE, Relazione generale sullo stato della ricerca scientifica e tecnologica, 1968, Allegati

<p>1) <i>Chimica, Fisica e Tecnologia dei Prodotti Macromolecolari</i> a) Istituto delle Macromolecole, 8 sezioni, Milano b) Centro per la Fisica delle Macromolecole c) Bilancio Mlire 400, personale 80 unità</p>
<p>2) <i>Fondamenti Chimici e Chimico-Fisici delle Tecnologie e della Scienza dei materiali</i> a) Laboratorio di Chimica e Tecnologia dei materiali non tradizionali e dei componenti elettronici b) Centro di studio sui materiali dielettrici c) Centro di studio sulla chimica delle fiamme e della combustione d) Centro di studio di chimica e chimica-fisica applicata alla caratteristica di impiego dei materiali e) Centro di studio delle reazioni alle alte pressioni ed alle alte temperature f) Centro di studio per la chimica del plasma g) Centro di Termodinamica chimica alle alte temperature h) Bilancio Mlire 405, personale 60 unità</p>
<p>3) <i>Elettrochimica teorica e preparativa</i> a) Laboratorio di Elettrochimica teorica preparativa b) Centro di Termodinamica ed Elettrochimica dei sali fusi c) Centro di studio sui processi elettrodi d) Centro di studio di elettrochimica interfase e) Bilancio Mlire 93, personale 25 unità</p>
<p>4) <i>Chimica e Tecnologia del Farmaco</i> a) Centro del Farmaco e dei prodotti biologicamente attivi b) Centro di studio sulla chimica del farmaco c) Centro di studio per la biochimica d) Bilancio Mlire 40, personale 13 unità</p>
<p>5) <i>Chimica ed Applicazione delle Radiazioni e dei Radioelementi</i> a) Laboratorio di Fotochimica e Radiazioni di alta Energia b) Laboratorio di Chimica e Tecnologia dei Radioelementi c) Centro di studio di chimica nucleare, Roma d) Centro di studio di chimica nucleare, Pavia e) Laboratorio di Radiochimica e Chimica Nucleare CNEN-CNR f) Bilancio Mlire 181, personale 71 unità</p>
<p>6) <i>Metodologie e Strumentazioni Analitiche</i> a) Laboratorio di Cromatografia b) Centro di Inquinamento atmosferico c) Bilancio Mlire 36, personale 12 unità</p>
<p>7) <i>Chimica dei Composti di Coordinazione ed elemento-organici e relative implicazioni nei Processi Tecnologici ed Industriali</i> a) Laboratorio di teoria e struttura elettronica e comportamento spettrochimico dei composti di coordinazione b) Centro di studio per la sintesi e la struttura dei composti dei bassi stadi di transizione c) Centro di studio per l'energetica dei composti di coordinazione d) Centro di studio per la fotochimica e reattività degli stati eccitati dei composti di coordinazione e) Centro di studio sulle strutture ed attività catalitica dei sistemi di ossidi f) Bilancio Mlire 110, personale 30 unità</p>
<p>8) <i>Chimica delle sostanze organiche in relazione anche ai processi chimici</i> a) Centro per lo studio delle sostanze organiche naturali b) Centro per lo studio delle sostanze naturali di origine vegetale c) Centro per lo studio di chimica organica biologica d) Laboratorio dei composti organici contenenti etero elementi e chimica coloristica applicata e) Centro di studio della chimica e della struttura dei composti eterociclici f) Centro nuove sintesi e reazioni dei sistemi eterociclici particolarmente delle loro specie ioniche g) Centro di Sintesi e Stereochimica di composti organici contenenti etero-elementi h) Centro di Chimica dei diarili e degli eterociclici i) Centro di studio per i meccanismi di reazione j) Bilancio Mlire 263, personale 25 unità</p>
<p>9) <i>Dottrine fondamentali della Chimica moderna ed attività sperimentali di carattere Chimico-Fisico, quali nuove prospettive delle realizzazioni pratiche della Chimica</i> a) Centro di studio per la strutturistica chimica b) Centro di studio per la strutturistica diffrattometrica c) Centro di Chimica quantistica d) Centro di studio sulle relazioni fra struttura elettronica e reattività chimica e) Centro di studio sugli stati molecolari radicalici ed eccitati f) Centro di Spettroscopia Molecolare g) Bilancio Mlire 204, personale 26 unità</p>
<p><i>Nel suo complesso nel 1968 le scienze chimiche del CNR avevano 43 strutture oltre alle 8 sezioni dell'Istituto delle Macromolecole, con un bilancio consolidato di 1.732 milioni e 340 unità di personale. Inoltre erano stati elargiti per la Chimica Nazionale altri 700 milioni per contratti annuali di ricerca e 600 milioni una tantum per apparecchiature.</i></p>

La chimica delle macromolecole

Particolare attenzione fu data alla chimica delle macromolecole. Il Consiglio di Presidenza del CNR aveva già costituito due centri nel settore nel 1961, e precisamente il Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole, sotto la direzione del prof. Giulio Natta presso il Politecnico di Milano, ed il Centro di Fisica delle Macromolecole sotto la direzione del prof. Giovanni Semeraro presso l'Università di Bologna. Durante la ristrutturazione delle strutture il prof. Natta portò un'istanza dei chimici macromolecolari a chiudere il Centro di Fisica delle Macromolecole, ma dopo un'attenta valutazione scientifica della produzione del Centro di Fisica delle Macromolecole il Comitato tutto ne votò la continuazione nelle nuove strutture.

Il Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole diventò Istituto delle Macromolecole, unico istituto fra le strutture create a significato del grande valore scientifico del settore e come dovuto riconoscimento del premio Nobel assegnato al prof. Giulio Natta.

Chimica, fisica e tecnologia dei prodotti macromolecolari

Sarebbe interessante, ma troppo lungo, riportare le relazioni sullo stato delle ricerche di tutte le linee approvate dal Comitato, che dimostrano la grande validità delle ricerche chimiche italiane in quel periodo storico per la chimica italiana, premiata a livello internazionale con il premio Nobel a Giulio Natta, le cui ricerche si sono svolte tutte in Italia anche se con importanti collaborazioni internazionali come quelle con la scuola di Karl Ziegler.

Come esemplificazione si riporta il rapporto sul settore della chimica, fisica e tecnologia dei prodotti macromolecolari. Il Centro di Chimica delle Macromolecole era suddiviso in otto sezioni. Si notò una tendenza a dare nuovi sviluppi alle ricerche sulle macromolecole biologiche, che trovavano ampi riflessi in altri campi di ricerca, quali chimica del farmaco e dei prodotti biologicamente attivi, chimica delle sostanze naturali, strutturistica diffrattometrica, chimica delle radiazioni. Risultati di rilievo erano stati ottenuti sull'analisi conformazionale della gramicidina S, impiegando il codice stereochimico (sez. III). Sempre nella sez. III promettenti si erano dimostrate le ricerche sul DNA e sulle poliammine naturali, sul meccanismo di interazione DNA-spermidina. Altre ricerche di interesse biologico si sono svolte nella sez. VIII sulla struttura della proteina elastina e nella sez. V sulle transizioni elica-gomitolo del DNA. Molte altre sono le ricerche di interesse di macromolecole biologiche svolte nella sez. VIII soprattutto sulle modifiche selettive di amminoacidi con tecniche di fotoossidazione e sulla ricerca di gruppi protettori per la sintesi di peptidi.

Nel campo della preparazione e dei processi di sintesi vanno ancora menzionate le ricerche sulla sintesi di monomeri insaturi alchil-1,3-butadieni e derivati, 2 alchilacrilici, contenenti un atomo di carbonio asimmetrico da parte della sez. IV.

Per la parte riguardante le macromolecole di sintesi notevoli furono i contributi ottenuti sia nel settore degli studi fondamentali sia negli aspetti tecnologici. Tra le ricerche più rilevanti effettuate nella sez. I è da menzionare uno studio sistematico della cinetica e del meccanismo di polimerizzazione stereospecifica di olefine-1 a polimeri isotattico mediante catalizzatore Ziegler-Natta. Furono effettuate sintesi di nuovi complessi metallo-organici, che provavano un diverso modo di coordinazione monomero-catalizzatore. Nel campo della preparativa e dello studio dei processi di sintesi particolari ed interessanti ricerche preliminari sono state eseguite anche dalle sez. II, IV e V.

L'altro aspetto predominante nel settore delle macromolecole di sintesi riguardava lo studio delle proprietà fisiche e chimiche di composti macromolecolari. A questo indirizzo si era completamente dedicato il Centro di Fisica delle Macromolecole di Bologna, diretto dal prof. G. Semerano. In particolare sono stati studiati semiconduttori e fotoconduttori e ne sono state studiate le analisi conformazionali e configurazione di polimeri con diffrazione a raggi X a basso angolo. Analisi conformazionali sono state anche ed ampiamente effettuate su numerosi derivati polimerici dalle sez. I e VII.

L'insieme dell'attività scientifica era documentata da 277 lavori di cui 105 in riviste nazionali e 172 in riviste internazionali.

Rapporto tra iniziative scientifiche di Chimica e Relazione Generale sulla ricerca e loro correlazione con i programmi speciali delineati dal CIPE e dal CIR

Lo stato di avanzamento delle ricerche della chimica, le sue strutture organizzative, i suoi rapporti di collaborazione con altre discipline e con programmi speciali delineati dal CIPE e dal CIR, gli incentivi verso particolari settori proposti nello sviluppo futuro, trovano chiara eco nelle varie relazioni generali sullo stato della ricerca scientifica e tecnologica in Italia dal 1964 al 1968.

Nella Relazione generale della ricerca del 1967 molte delle iniziative di ricerca delineate dal Comitato della Chimica furono riprese come proposte di interesse nazionale e furono inserite nei Programmi Speciali del CIPE. Nell'analisi comparativa che fu fatta nel 1968 fra i programmi delle iniziative scientifiche del Comitato della Chimica e le linee dello sviluppo della chimica prospettate nella Relazione generale si riscontrò un ampio accordo programmatico. Per questo il Comitato nell'esaminare la validità scientifica e l'uniformazione delle strutture preesistenti alle nuove norme, ritenne che salvo poche eccezioni le iniziative preesistenti dovessero ritenersi qualificate e valide scientificamente e rispondenti allo sviluppo alla ricerca scientifica e tecnologica della chimica almeno per un successivo quinquennio. Infatti tutte le Iniziative chimiche vennero menzionate nei programmi speciali del CNR del 1973.

La Società Chimica Italiana su Internet

Sito web della Sci: www.soc.chim.it

È anche attiva una mailing list all'indirizzo: SCI-list@list.cineca.it

Blog della Sci: <http://ilblogdellasci.wordpress.com>

Altri siti attivi sono:

Gruppo Giovani: www.scigiovani.it

Sezione Campania: www.scicampania.unina.it/index.htm

Sezione Lazio: www.soc.chim.it/sezioni/lazio

Sezione Liguria: www.chimica.unige.it/sci/

Sezione Lombardia: www.sci-lombardia.org/

Sezione Veneto: www.chimica.unipd.it/sci/pubblica/

Divisione di Chimica Ambientale e dei Beni Culturali:
www.socchimdabc.it/

Divisione di Chimica Analitica:
www.soc.chim.it/divisioni/chimica_analitica

Divisione di Chimica Fisica:
www.soc.chim.it/divisioni/chimica_fisica

Divisione di Chimica Industriale: www.chimind.it/

Divisione di Chimica Inorganica: <http://dci.mfn.unipmn.it/>

Divisione di Chimica Organica:
www.soc.chim.it/divisioni/chimica_organica

Divisione di Chimica dei Sistemi Biologici:
www.soc.chim.it/divisioni/chimbio

Divisione di Didattica Chimica: www.didichim.org/

Divisione di Elettrochimica:
<http://users.unimi.it/scielettrochimica/>

Divisione di Chimica Farmaceutica:
<http://dcf.frm.uniroma1.it/cgi-bin/home.pl>

Divisione di Spettrometria di Massa:
www.soc.chim.it/divisioni/spettrometria_di_massa

Gruppo Interdivisionale Catalisi:
www.soc.chim.it/it/gruppi_interdivisionali/catalisi

Gruppo Interdivisionale Chimica Computazionale:
www.soc.chim.it/it/gruppi_interdivisionali/chimica_computazionale

Gruppo Interdivisionale di Chimica Strutturale:
www.chim.unipr.it/chimica/link.htm

Gruppo Interdivisionale di Green Chemistry:
<http://www-2.unipv.it/photochem/greenchemistry/>

NATTA

Courtesy of Editrice di Chimica S.r.l. – Società Chimica Italiana

Riproduzione gentilmente autorizzata da Editrice di Chimica S.r.l. – Società Chimica Italiana