

GIULIO NATTA

## Ricerche italiane su nuovi elastomeri sintetici (\*)

*L'impiego dei nuovi processi di catalisi anionica coordinata ha consentito la risoluzione di numerosi problemi di grandissimo interesse sia teorico che pratico nel campo macromolecolare, quali la produzione di diversi stereoisomeri delle diolefine aventi una struttura stereounitaria.*

*Vengono riassunti in questo articolo (che è la traduzione di una conferenza tenuta il 26 marzo scorso a Londra dall'autore al 1° Simposio Internazionale sulla Gomma Sintetica) i risultati ottenuti dai ricercatori italiani.*

*Tra i risultati più salienti è da segnalare la produzione dei quattro stereoisomeri del polibutadiene lineare, rispettivamente a concatenamento 1-4 cis, 1-4 trans, 1-2 isotattico e 1-2 sindiotattico, ottenuti ad una purezza tale da risultare cristallini a temperatura ambiente.*

*I polimeri 1-4 cis presentano particolare interesse per le loro migliori proprietà elastiche.*

*Viene inoltre riferito sulle proprietà elastiche interessanti dei copolimeri etilene-propilene che rappresentano un nuovo tipo di elastomeri, aventi una maggiore resistenza chimica delle gomme da diolefine ed ottenibili da materie prime molto economiche.*

Le ricerche svolte al Politecnico di Milano con la collaborazione della Soc. Montecatini sui processi di polimerizzazione anionica in presenza di composti metallorganici ed in particolare sulle sintesi di polimeri isotattici e su altre sintesi stereospecifiche, sono state oggetto di diverse precedenti pubblicazioni (1). Recentemente sono state in parte riassunte in altra conferenza tenuta a Londra, sotto gli auspici della « Society of Chemical Industry » il 4 febbraio 1957.

Nella suddetta conferenza, avevo esposto principalmente i risultati ottenuti nel campo delle sintesi delle poli-alfa-olefine altamente cristalline come il polipropilene, il polibutene, il polistirolo isotattici, che hanno interesse principalmente nel campo dei materiali plastici e delle fibre tessili. Nella conferenza odierna mi limiterò a richiamare i principali risultati delle ricerche effettuate presso il Politecnico di Milano nel campo specifico dei nuovi elastomeri negli ultimi 3-4 anni, periodo questo che sarà probabilmente considerato come rivoluzionario nella storia delle gomme sintetiche.

Le nostre ricerche nel campo degli elastomeri sono state sviluppate seguendo due linee principali:

1) la produzione di particolari stereoisomeri delle polidiolefine aventi una particolare configurazione sterica;

2) la produzione di elastomeri da polimeri e copolimeri lineari delle olefine aventi pesi molecolari molto elevati e buona resa elastica.

### I - Ricerca sui nuovi stereoisomeri delle polidiolefine.

Sebbene le ricerche effettuate al Politecnico, nel campo delle polimerizzazioni stereospecifiche, riguardino principalmente i nuovi polimeri delle olefine, già nel 1953 avevamo iniziato lo studio della polimerizzazione delle diolefine e questo in stretta relazione con le ricerche condotte contemporaneamente nella polimerizzazione dell'etilene con composti metallorganici. All'inizio del 1954, in parallelo con la sintesi delle poli-alfa-olefine isotattiche ed atattiche, usando catalizzatori contenenti metalli di transizione, riuscimmo a polimerizzare le diolefine in polimeri aventi prevalentemente concatenamento 1-4 (2).

Siccome l'isoprene non era disponibile in Europa e dovevamo prepararlo e purificarlo noi stessi, abbiamo concentrato le nostre ricerche principalmente sul butadiene.

Un'accurata indagine sul possibile meccanismo dei nuovi processi di polimerizzazione portò alla scoperta

(\*) Conferenza dal titolo: « Basic Italian research on new synthetic elastomers », tenuta a « Church House » a Londra il 26 marzo 1957 nel 1° Simposio internazionale sulle gomme sintetiche pubblicata in lingua inglese sul fascicolo di giugno del « The Rubber and Plastics Age ».

TABELLA 1

Costanti röntgenografiche degli stereoisomeri cristallini del polibutadiene

Polimero	Gruppo spaziale	Numero di monomeri per cella unitaria	Dimensioni della cella Å		Asse della catena	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Densità ai raggi X	Punto di fusione ai raggi X
			a	b						
1-4 trans	(pseudo-esagonale)	(1)	(4,54 Å)		4,9 Å				1,02	148 °C
1-4 cis	C 2/c (monoclino)	4	4,60	9,50	8,60	90°	109°	90°	1,01	(*)
1-2 sindiotattico	Pacm (rombico)	4	10,98	6,60	5,14	90°	90°	90°	0,96	155 °C
1-2 isotattico	R $\bar{3}$ c (esagonale)	18	17,3	17,3	6,50	90°	90°	120°	0,96	125 °C

(\*) La temperatura di fusione del polibutadiene 1-4 cis puro non è conosciuta. I polimeri impuri hanno una temperatura di fusione che dipende dalla composizione e dagli sforzi di tensione applicati.

di sistemi catalitici diversi, che ci posero in grado di ottenere selettivamente non solo polimeri aventi sostanzialmente concatenamento 1-4 o concatenamento 1-2, bensì di raggiungere un alto grado di stereospecificità nelle reazioni di polimerizzazione.

Infatti siamo riusciti a sintetizzare diversi stereoisomeri del polibutadiene con struttura lineare, quattro dei quali presentano una diversa struttura cristallina ed un'alta cristallinità (tab. 1).

I più interessanti sono:

1) stereoisomeri 1-4 trans con più del 98% di purezza P.F. 145 °C;

2) stereoisomeri 1-4 cis sufficientemente puri da risultare cristallizzabili. La loro cristallinità aumenta considerevolmente per stiramento anche a temperatura ambiente;

3) copolimeri 1-4 cis-trans amorfi o leggermente cristallini;

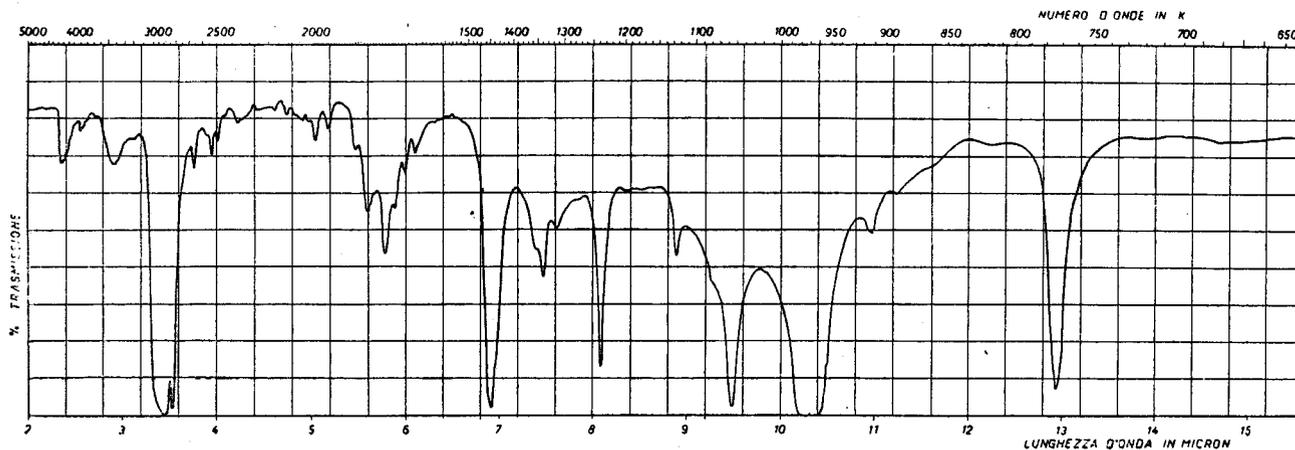


Fig. 1 - Polibutadiene 1-4 trans.

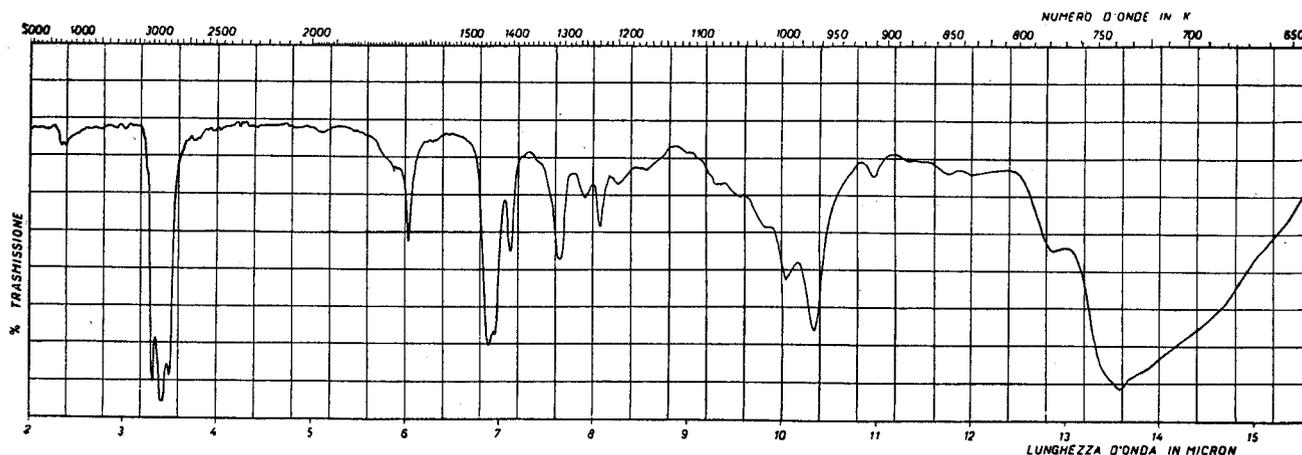


Fig. 2 - Polibutadiene 1-4 cis.

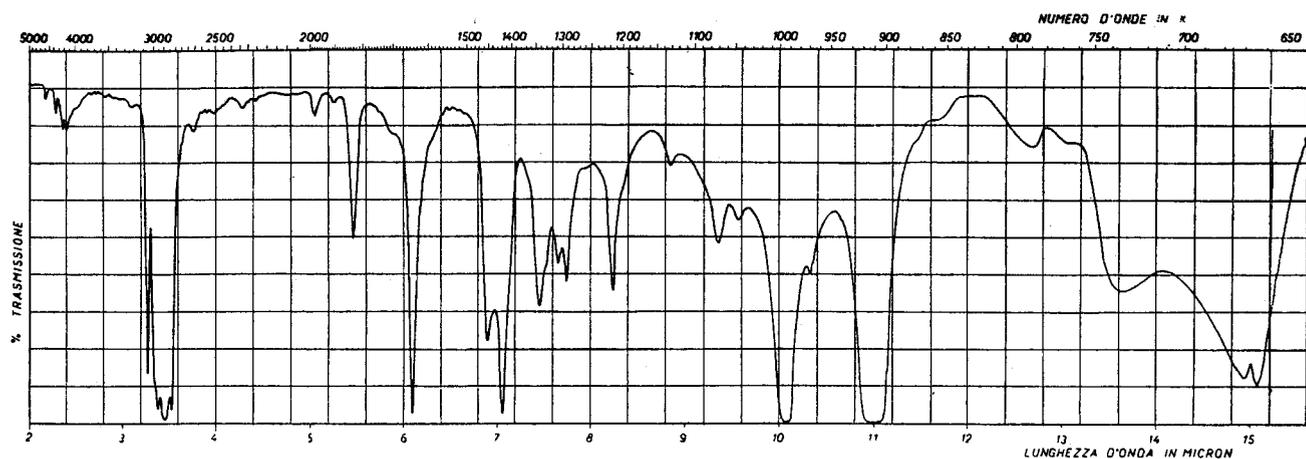


Fig. 3 - Polibutadiene 1-2 sindiotattico.

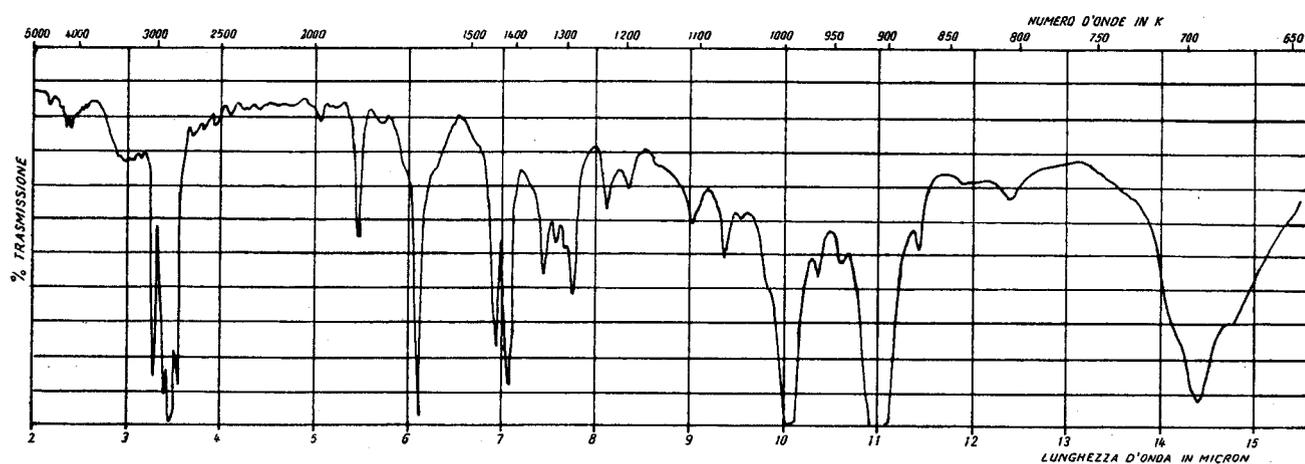


Fig. 4 - Polibutadiene 1-2 isotattico.

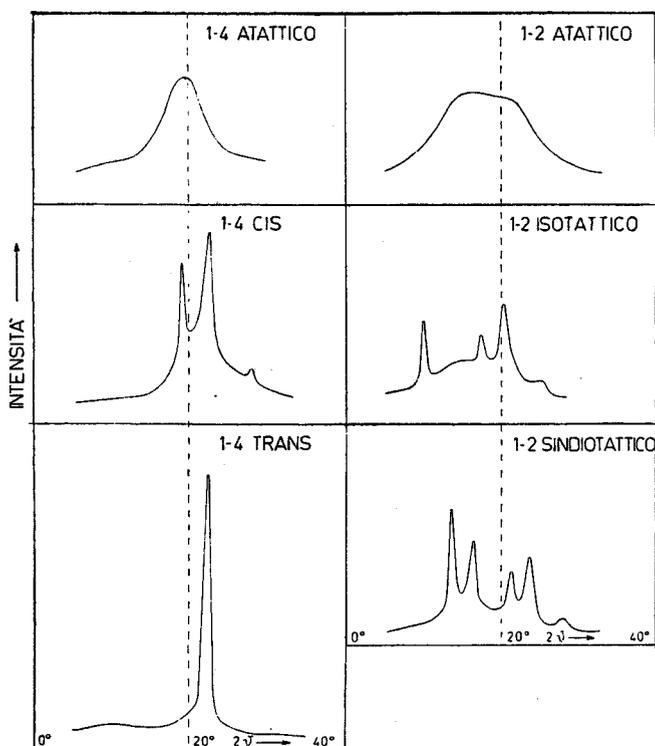


Fig. 5 - Registratore al contatore di Geiger degli spettri ai raggi X di differenti stereoisomeri del polibutadiene.

- 4) stereoisomeri 1-2 sindiotattici P.F. 155 °C (3);  
 5) stereoisomeri 1-2 isotattici P.F. 125 °C;  
 6) polimeri 1-2 atattici amorfi (3).

Gli spettri infrarossi di campioni medi dei quattro diversi polibutadieni cristallizzabili sono dati nelle figure 1-4.

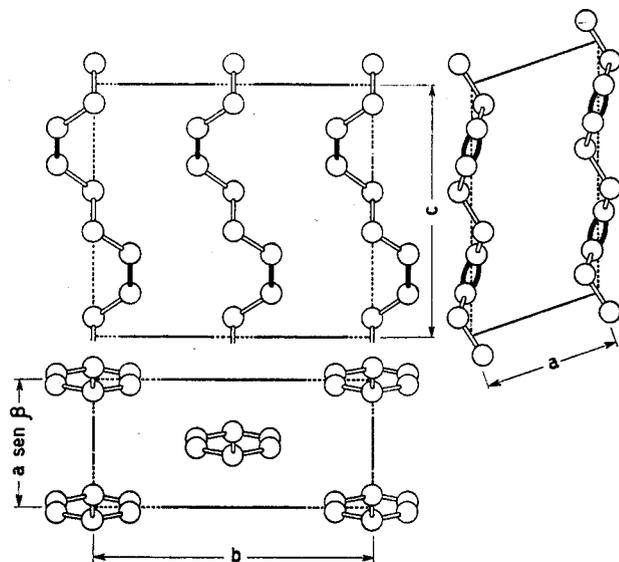


Fig. 6 - Polibutadiene 1-4 cis.

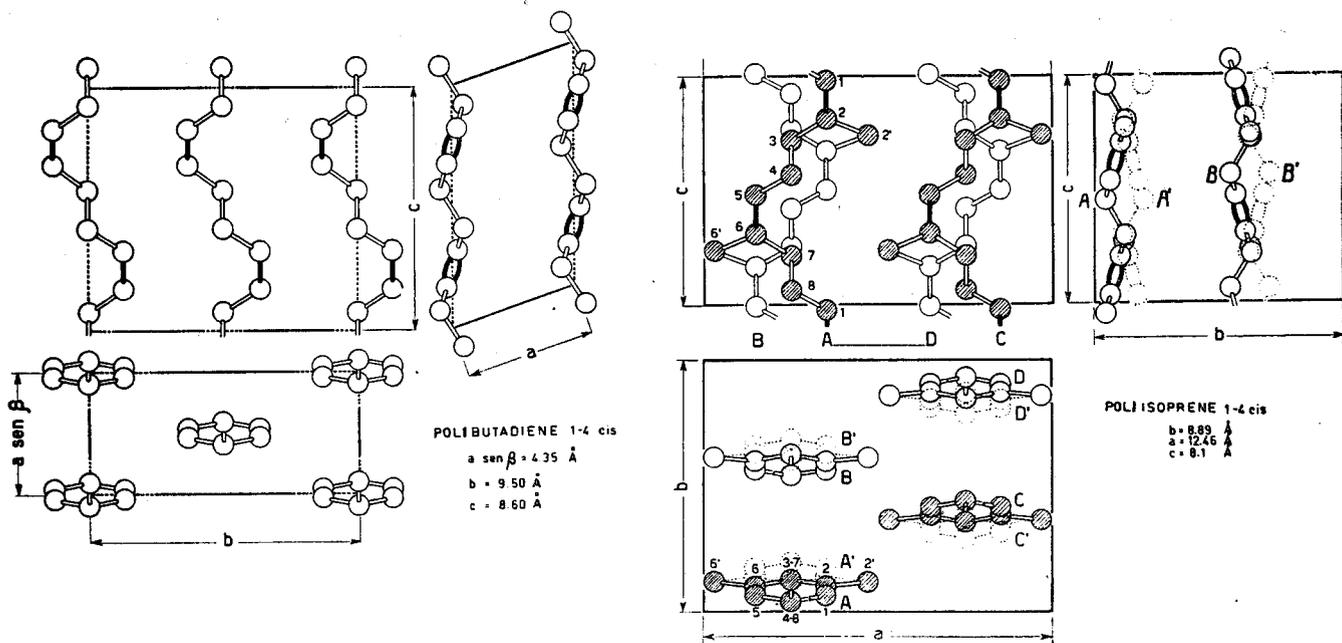


Fig. 7 - Confronto della struttura del polibutadiene 1-4 cis e del poliisoprene 1-4 cis.

Nella fig. 5 sono mostrate le registrazioni al contatore di Geiger degli spettri ai raggi X dei differenti stereoisomeri. Le strutture di questi polimeri allo stato cristallino sono indicate nelle seguenti figure. Nella fig. 6 è mostrato il modello per la struttura da noi trovata per il polibutadiene 1-4 cis cristallino (5).

Il valore da noi trovato per il periodo di identità (8,60 Å) è minore di quello (8,75 Å) indicato da ARIES in una conferenza ad Atlantic City (6), che corrisponde approssimativamente al valore prevedibile per una catena completamente piana.

L'ipotesi che la catena principale sia planare e debba così differire in lunghezza da quella trovata per il poliisoprene 1-4 cis, poteva apparire giustificata dall'assenza di gruppi metilici laterali. Se la catena del poliisoprene assumesse una conformazione planare, tali gruppi metilici risulterebbero troppo avvicinati, in modo non consentito dalle distanze di van der Waals, cosicchè la loro presenza può essere considerata come causa della non planarità della catena del poliisoprene.

In realtà, come già previsto da BUNN, c'è la tendenza al massimo allontanamento dei legami singoli e perciò una porzione di catena satura, in base a questo massimo allontanamento dei legami, non potrebbe mai giacere in un piano con un doppio legame adiacente. Così in realtà anche nella catena del polibutadiene 1-4 cis, che non contiene gruppi metilici laterali, le unità monomeriche che si susseguono giacciono in piani che sono paralleli ma non coincidenti. Il massimo allontanamento dei legami non è tuttavia completo a seguito della repulsione tra i due idrogeni vicini dei gruppi metilenici. Perciò il periodo di identità effettivamente trovato (8,6 Å) è maggiore di quello che ci si può aspettare in base al principio del massimo allontanamento dei legami singoli.

Le strutture del polibutadiene 1-4 cis e del poliisoprene 1-4 cis sono confrontate nella fig. 7.

La struttura del poliisoprene cristallino proposta da noi è molto simile a quella suggerita da NYBURG (8); la sola differenza è che noi ammettiamo una distribuzione statistica degli strati successivi delle diverse catene, supponendo che esistano strati rispettivamente costituiti da molecole, orientate tutte in un modo  $c$  nel modo opposto. NYBURG invece ammette una distribuzione statistica delle molecole in ogni strato.

Nel caso degli altri stereoisomeri cristallini del polibutadiene nessun fattore sterico impedisce il massimo allontanamento di legami singoli, che infatti sperimentalmente è stato trovato perfetto (fig. 8). Nella fig. 9 vengono mostrati i modelli delle strutture da noi trovate per i polibutadieni isotattico e sindiotattico. Il polibutadiene isotattico mostra una configurazione di catena elicoidale (8) con una simmetrica ternaria simile a quella del poli- $\alpha$ -butene (9). La proiezione

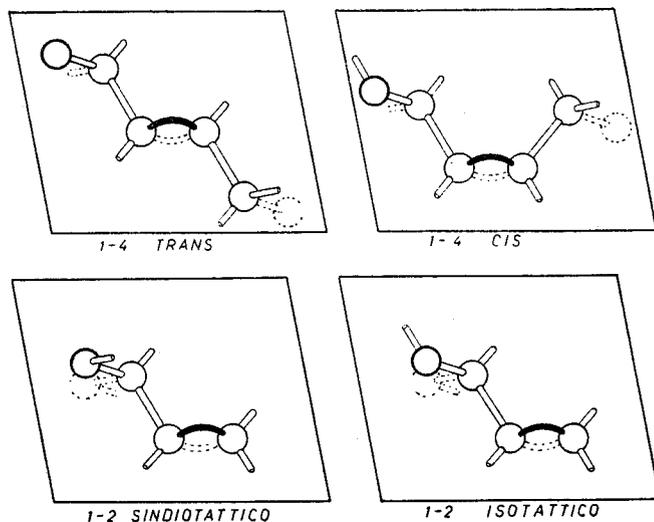
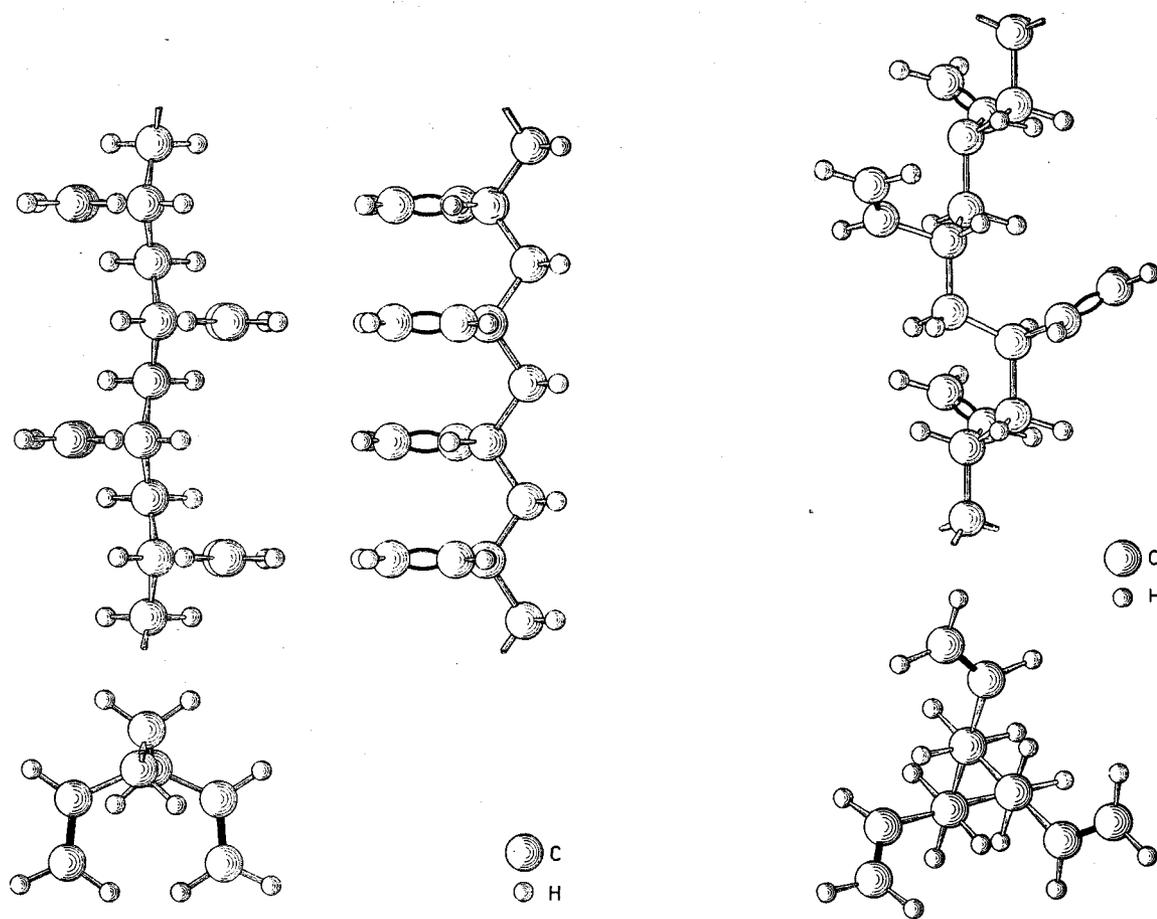


Fig. 8 - Conformazione di legami carbonio-carbonio adiacenti ad un doppio legame negli isomeri cristallini del polibutadiene.



Polibutadiene 1-2 sindiotattico.

Polibutadiene 1-2 isotattico.

normale all'asse della catena viene mostrata nella fig. 10. I massimi di densità elettronica stanno rispettivamente secondo i rapporti 2:0,5:1 in accordo con una distribuzione statica di molecole anticline iso-

morfe nello stesso spazio del reticolo cristallino (fig. 11). Il polibutadiene sindiotattico ha una catena lungo la quale si alternano unità enantiomorfe (10) (fig. 12).

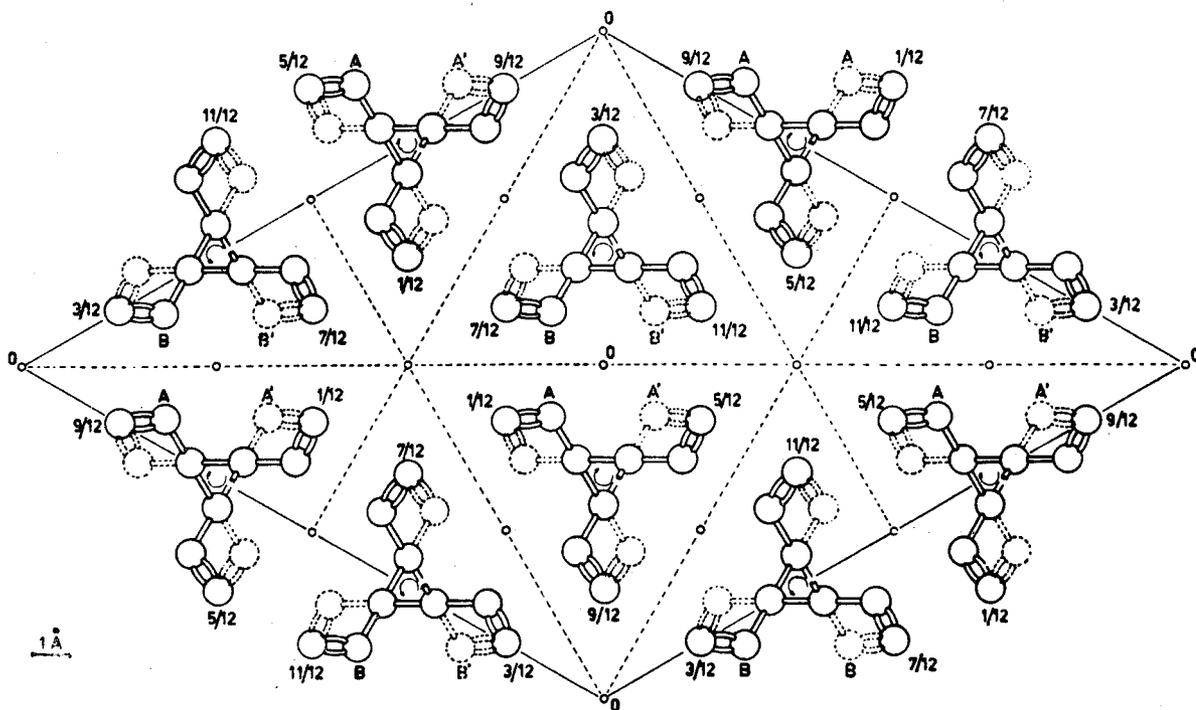


Fig. 10 - Polibutadiene 1-2 isotattico.

Gli stereoisomeri puri aventi punto di fusione elevato non sono elastomeri a temperatura ambiente, a meno che la loro cristallinità venga ridotta considerevolmente.

I prodotti 1-4 (cis e trans) presentano eccellente resa elastica allo stato amorfo.

I polimeri 1-2 amorfi hanno resa elastica minore di quella dei polimeri 1-4 amorfi a causa della minor flessibilità della catena principale saturata, che non contiene legami semplici resi più mobili per il fatto di essere adiacenti a doppi legami (tab. 2).

E' interessante notare che la resa elastica del polibutadiene 1-2 atattico, che aumenta rapidamente all'aumentare della temperatura, è molto maggiore, anche a temperatura ambiente, di quella del poli- $\alpha$ -butene atattico, pur presentando i due polimeri lo stesso tipo di catena principale.

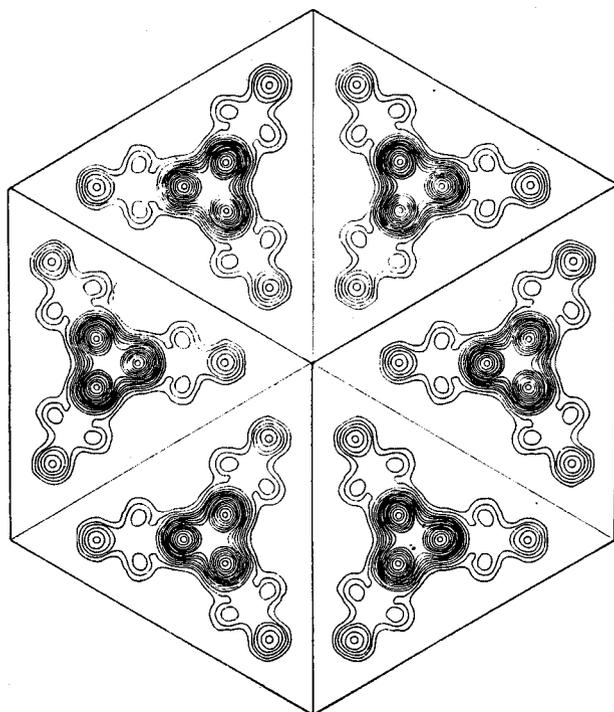


Fig. 11 - Distribuzione statistica di molecole anticline isomorfe nello stesso reticolo (polibutilene isotattico).

I polimeri 1-2 a causa dei loro gruppi laterali vinnici sono molto reattivi e questo può favorire il loro uso anche all'infuori del campo degli elastomeri.

Per i polibutadieni a concatenamento 1-4, quelli che posseggono una struttura prevalentemente trans (i cui doppi legami trans costituiscono il 98% del totale) sono altamente cristallini (11) ed hanno un elevato punto di fusione (140-148 °C). Essi possono essere usati per la produzione di gomme dure, caratterizzate da un alto modulo iniziale, solo quando la cristallinità viene ridotta. Dopo adatta vulcanizzazione, possono presentare buoni valori di resa elastica, anche a temperatura ambiente.

La presenza di piccole quantità di unità monomeriche 1-4 cis in un polimero avente prevalentemente concatenamento 1-4 trans abbassa la sua cristallinità in modo considerevole ed anche il punto di fusione e si possono così facilmente ottenere polimeri 1-4 ricchi nella forma trans, che fondono a più bassa temperatura (anche al di sotto di 100 °C).

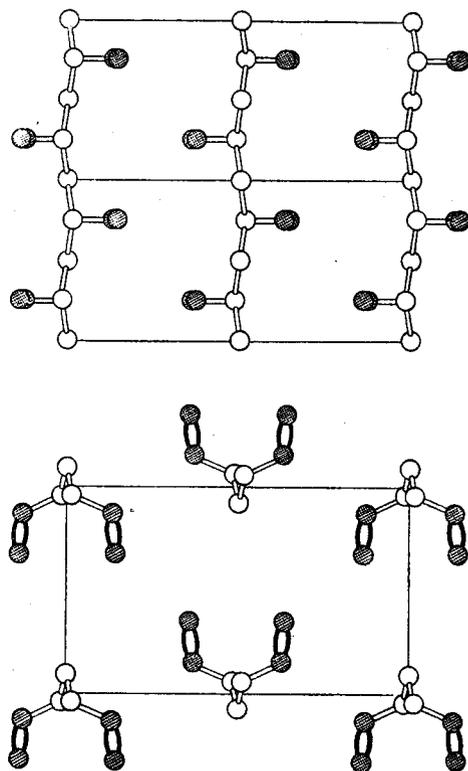


Fig. 12 - Polibutadiene 1-2 sindiotattico.

La resa elastica del polibutadiene 1-4 cis è molto vicina a quella del poliisoprene 1-4 cis. Le proprietà meccaniche ed in particolare quelle elastiche del polibutadiene 1-4 cis dipendono ovviamente dalla loro purezza sterica ed infatti polimeri impuri non cristallizzabili hanno un diagramma sforzo-allungamento che differisce considerabilmente dai tipici diagrammi delle gomme che cristallizzano sotto stiro.

La preparazione, con alte rese, degli stereoisomeri puri lineari 1-4 cis, esenti da legami trasversali, e con pesi molecolari superiori a 200.000, presenta maggiori difficoltà della preparazione di altri stereoisomeri, sebbene recentemente si siano compiuti notevoli progressi.

La fig. 13 mostra un confronto tra due spettri di raggi X di un campione di polibutadiene rilassato e stirato, vulcanizzato con ricetta standard e contenente ZnO come attivante. Essi mostrano la cristallizzazione sotto stiro dell'isomero 1-4 cis. La fig. 14 riproduce lo spettro di un polibutadiene 1-4 cis vulcanizzato senza ZnO.

TABELLA 2

Resa elastica di alcuni polibutadieni vulcanizzati (\*)  
(Sostanzialmente amorfi dopo vulcanizzazione)

	Resa elastica a	
	20 °C %	90 °C %
1-4 trans	75-80	90-93
1-4 prevalentemente cis	88-90	92-95
1-2	45-55	90-92
(*) ASTM D 1054-49 T		

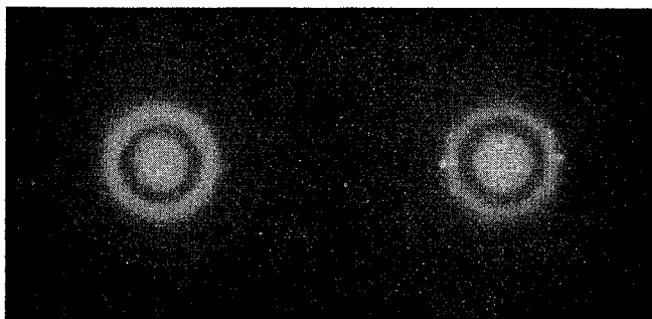


Fig. 13 - Spettri ai raggi X di polibutadiene rilassato (sinistra) e stirato (destra), (vulcanizzato con ricetta standard contenente ossido di zinco).

Le proprietà dei polimeri aventi concatenamento 1-4, contenenti ambedue le forme *cis* e *trans*, dipendono dal modo in cui le unità monomeriche, aventi diversa configurazione sterica, sono distribuite lungo la catena. Le proprietà di un polimero costituito da macromolecole aventi una distribuzione statistica attorno ad un certo valore medio di doppi legami *cis* e *trans* differisce considerevolmente da quelle dei polimeri aventi la medesima composizione media stereoisomera, ma costituiti da miscele di macromolecole molto diverse le une dalle altre come composizione sterica.

Da ciò si deduce la possibilità di ottenere un grande numero di prodotti diversi con differenti proprietà ed io credo che ulteriori estensive ricerche saranno necessarie per una più completa conoscenza delle proprietà dei nuovi stereoisomeri delle polidiolefine.

La purezza stereoisomerica non è il solo fattore che determina le proprietà di un polimero. Il modo in cui le impurezze sono distribuite è di enorme importanza. Una percentuale limitata di unità stericamente diverse e distribuite in modo statistico in ogni macromolecola è sufficiente in teoria a distruggere la cristallinità ai raggi X degli stereoisomeri prevalentemente 1-4 di una diolefina, mentre polimeri di qual-

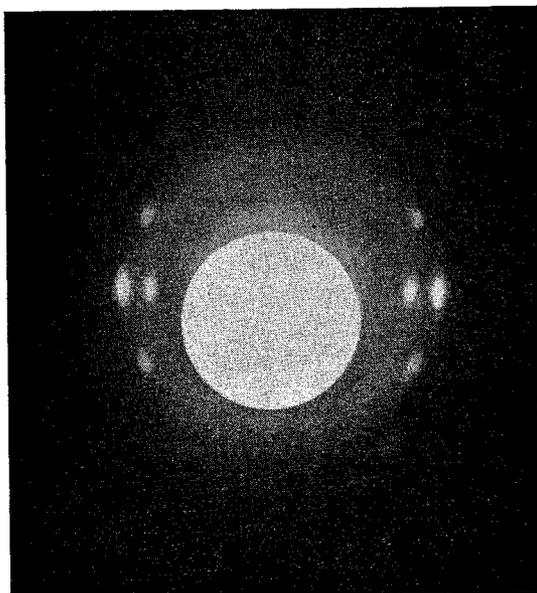


Fig. 14 - Spettro ai raggi X di polibutadiene 1-4 *cis* stirato (vulcanizzato in assenza di ossido di zinco).

siasi composizione sterica complessiva sono cristallini se le unità stericamente eguali sono riunite in segmenti stericamente omogenei, in modo da formare delle macromolecole a stereoblocchi.

Non si può perciò riferire le proprietà alla composizione stereoisomerica bruta, a meno che non sia noto il modo come sono distribuite le unità monomeriche. Questa è la ragione principale della nostra cautela a descrivere le proprietà dei nuovi prodotti ed in particolare le proprietà meccaniche che dipendono specialmente dal modo in cui le unità stereoisomere sono distribuite nella catena singola.

## II - Polimeri delle alfa-olefine.

Si può stimare che il costo delle diverse olefine (propilene, etilene, butilene) sia compreso tra 1/3 e 1/5 di quello del butadiene, mentre il costo dell'isoprene commercialmente puro si deve ritenere ancora maggiore di quello del butadiene. Riteniamo perciò che, a causa del basso costo della materia prima, le nuove gomme olefiniche siano meritevoli di considerevole attenzione.

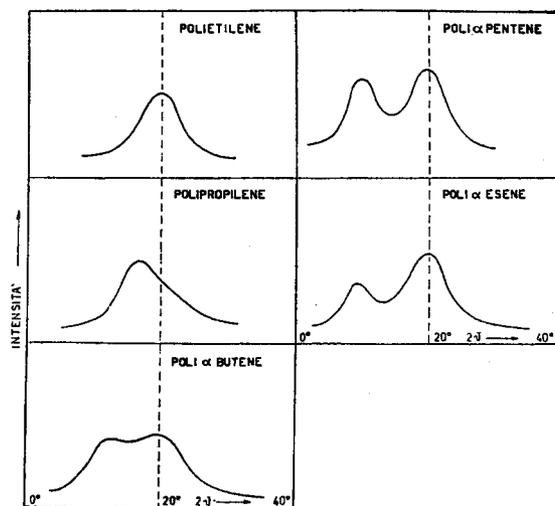


Fig. 15 - Registrazione al contatore Geiger degli spettri ai raggi X di alcune poli-alfa-olefine.

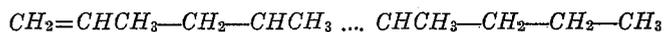
Già durante le nostre ricerche sulla polimerizzazione delle alfa-olefine con i nuovi processi anionici all'inizio del 1954, abbiamo trovato che la stereospecificità e l'attività del catalizzatore sono due proprietà indipendenti e che è possibile, usando alcuni tipi di catalizzatori, ottenere polimeri cristallini (isotattici), mentre con altri si ottengono polimeri amorfi (atattici) (12).

Abbiamo altresì trovato che i suddetti polimeri atattici differiscono enormemente dai polimeri delle alfa-olefine ottenuti con i processi convenzionali (che agiscono con meccanismo cationico o radicalico). Ulteriori ricerche ci misero in grado di ottenere polimeri ad elevato peso molecolare (oltre 100.000) aventi struttura lineare, praticamente senza ramificazioni, e con una distribuzione statistica di unità monomeriche *d* e *l*.

La maggior parte delle catene sono del seguente tipo:



Nel caso del polipropilene:



il che significa che essi contengono gruppi terminali vinilidici e gruppi terminali n-propile, n-butile, etc. a seconda del monomero considerato. La presenza di ramificazioni più lunghe non può essere rilevata con i metodi convenzionali.

Le polialfaolefine note prima d'ora, ottenute per polimerizzazione cationica, hanno strutture completamente diverse, gruppi terminali vinili ed alchili ramificati (ad es. isopropili nel caso del polipropilene), ramificazioni ed irregolarità di tipo diverso.

I polimeri atattici con struttura lineare prodotti da noi hanno le proprietà di elastomeri non vulcanizzati quando il peso molecolare è sufficientemente alto. Nella fig. 15 vengono mostrati gli spettri ai raggi X di alcune polialfaolefine lineari amorfe, dai quali si può dedurre che la catena principale è lineare. Infatti il massimo dell'amorfo è spostato verso gli angoli bassi in funzione dell'ingombro dei gruppi laterali che determinano la distanza tra le catene principali.

TABELLA 3

Resa elastica di alcuni copolimeri aventi un alto contenuto in olefine (\*)

	Resa elastica a	
	20 °C %	90 °C %
Etilene-Propilene (35-65% $\text{C}_3\text{H}_6$ )	55-65	65-80
Etilene-Propilene-Isoprene ( $< 10\% \text{C}_5\text{H}_8$ )	50-65	65-80
Propilene-Isoprene ( $< 10\% \text{C}_5\text{H}_8$ )	18-20	55-65
Gomma Butile	16-20	55-60

(\*) ASTM D 1054-49 T

Prima delle nostre scoperte erano noti solo due tipi di olefine alifatiche aventi alta linearità di struttura e peso molecolare elevato: il polimetilene ed il poliisobutilene. Il primo non è un elastomero, almeno a temperatura ambiente, essendo un polimero altamente cristallino. Il secondo può comportarsi da elastomero, quando ha un alto peso molecolare, ma ha lo svantaggio della bassa resa elastica a temperatura ambiente.

Le nuove polialfaolefine amorfe hanno il vantaggio di comportarsi come elastomeri le cui catene, a temperature lontane dalla temperatura di transizione, hanno maggior flessibilità di quelle del poliisobutilene. La ragione di ciò è che gli impedimenti sterici alla rotazione attorno al legame semplice C—C nella catena principale, a seguito della presenza di un solo gruppo laterale legato ad un atomo di carbonio terziario, sono minori di quelli osservati quando due gruppi laterali sono legati ad un atomo di carbonio quaternario nella catena.

Il confronto tra le proprietà elastiche delle gomme ottenute dalle polialfaolefine indicano che la resa elastica a temperatura ambiente aumenta con il crescere della lunghezza delle catene laterali nelle macro-

molecole di alfa-olefine. Ciò è in relazione anche con la variazione della temperatura di transizione, che decresce con l'aumentare della lunghezza dei gruppi laterali lineari (dal  $\text{C}_1$  al  $\text{C}_4$ ).

I copolimeri delle alfa-olefine mostrano, in generale, una temperatura di transizione più bassa di quella degli omeopolimeri ed una migliore resa elastica.

I copolimeri etilene-propilene, ed in particolare quelli ricchi in etilene, mostrano valori di resa elastica elevati sebbene essi siano costituiti da macromolecole sature (tab. 3).

Le cause di ciò possono essere attribuite a:

1) aumento della flessibilità della catena a causa della riduzione degli impedimenti sterici nella rotazione attorno al legame  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , in confronto col legame  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ ;

2) minore temperatura di transizione del secondo ordine dei copolimeri rispetto al polipropilene amorfo;

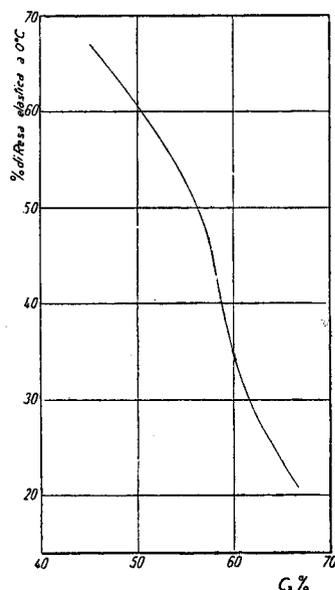


Fig. 16 - Proprietà elastiche di copolimeri etilene-propilene.

3) impedimento alla cristallizzazione delle catene non orientate dovuta alla distribuzione statistica delle unità di propilene nella catena.

I valori migliori delle proprietà elastiche sono stati osservati nei polimeri contenenti le più basse percentuali di propilene (fig. 16), che sono sufficienti a prevenire la cristallizzazione del polietilene allo stato non stirato. Teoricamente piccole percentuali di propilene dovrebbero essere sufficienti a questo proposito se sono distribuite in modo statistico e non concentrate in alcune macromolecole od in alcune parti di ciascuna di esse. All'inizio abbiamo avuto alcune difficoltà nell'ottenere copolimeri omogenei liberi da omeopolimeri o di miscele di copolimeri di molto diversa composizione ed anche nell'ottenere polimeri di elevato peso molecolare. E' da mettere in rilievo come le proprietà dei polimeri grezzi sono molto diverse, a seconda del modo con il quale sono stati preparati e la loro maggiore o minore eterogeneità.

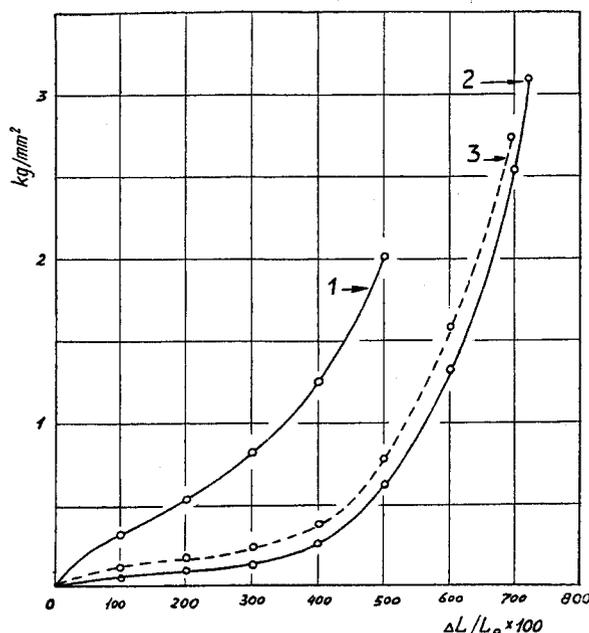


Fig. 17 - 1)  $C_2H_4-C_3H_6$  (tipo ad alto modulo)  
2)  $C_2H_4-C_3H_6$  (tipo a basso modulo)  
3) gomma naturale.

Queste difficoltà sono state superate usando convenienti sistemi catalitici (14), per mezzo dei quali il rapporto tra la velocità di accrescimento della catena di ciascun monomero rimane costante nel tempo e non è sensibilmente modificata dalla natura dell'ultima unità monomerica fissata alla catena in accrescimento. Quest'ultima condizione deve essere pienamente soddisfatta se si desidera una distribuzione statistica e se si vuole evitare la formazione di blocchi.

Poliolefine atattiche non vulcanizzate e copolimeri amorfi di olefine, anche con peso molecolare dell'ordine di centinaia di migliaia, mostrano ancora un considerevole scorrimento plastico sotto l'azione di sforzi prolungati.

Il problema di evitare lo scorrimento è stato da noi risolto in diversi modi:

a) con processi di vulcanizzazione chimica che portano alla formazione di ponti tra le catene, alcuni dei quali sono di tipo già noto ed usato per altri elastomeri;

b) con processi, che noi consideriamo come vulcanizzazione fisica, nei quali le forze che si oppongono allo scorrimento dipendono dall'associazione di tratti di molecole diverse nel reticolo di microelementi cristallini.

Diversi metodi chimici sono stati sviluppati da noi e impiegati favorevolmente e di questi vogliamo menzionare i più pratici:

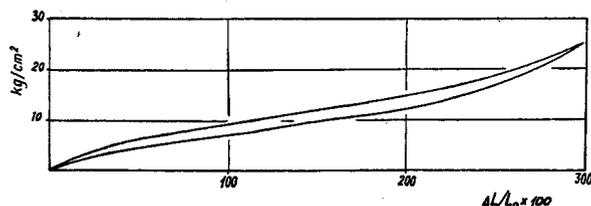


Fig. 18 - Secondo ciclo di isteresi del copolimero  $C_2-C_3$  vulcanizzato (caricato con 40 p. di carica).

1) copolimerizzazione statistica con piccole quantità di diolefine o di altri monomeri contenenti gruppi reattivi con lo scopo di ottenere prodotti vulcanizzabili in modo simile alla gomma butile;

2) introduzione nelle macromolecole di gruppi acidi (per es.  $SO_3H$ ,  $SO_3Cl$ ,  $COOH$ , etc.) o di gruppi basici capaci di formare legami trasversali con basi o rispettivamente acidi polivalenti;

3) altri metodi, basati sulla grande reattività dell'atomo di carbonio terziario, che consentono di creare legami trasversali fra le catene.

Nelle figg. 17 e 18 vengono mostrate alcune caratteristiche delle gomme ottenute con i copolimeri etilene-propilene. Essi presentano curve sforzo-allungamento caratterizzate da moduli elastici iniziali molto bassi, da elevati carichi di rottura ed allungamento reversibile, senza cariche rinforzanti, e perciò da un comportamento molto simile a quello dei polimeri che cristallizzano sotto stiro. Questo è probabilmente dovuto alle porzioni di catene aventi struttura regolare, essendo costituite da sequenze metileniche.

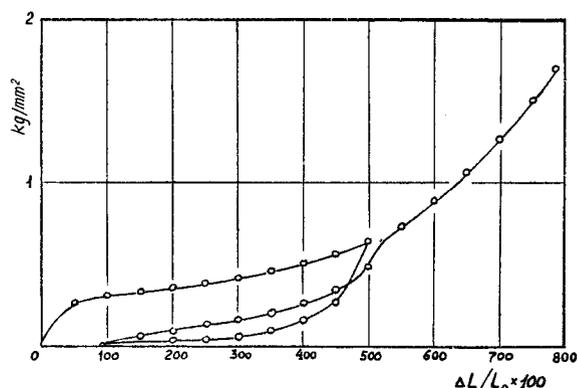


Fig. 19 - Proprietà elastomeriche di macromolecole a stereoblocchi quando parti brevi di catene isotattiche si alternano con larghe parti di porzioni non cristallizzabili.

Le rese elastiche sono alquanto inferiori a quelle della gomma naturale o del polibutadiene 1-4 cis, ma sono abbastanza buone, migliori di quelle delle gomme GRS.

Pensiamo che i copolimeri etilene-propilene potranno acquistare un grande interesse pratico.

Per quanto riguarda i processi di vulcanizzazione fisica abbiamo osservato proprietà elastomeriche, similmente a prodotti vulcanizzati, in alcuni copolimeri dell'etilene ed anche in omeopolimeri delle alfa-olefine, quando queste sono formate da stereoblocchi con piccola cristallinità. Nel caso delle poli-alfa-olefine, le macromolecole a stereoblocchi sono caratterizzate dal fatto che esse contengono porzioni della catena con struttura ordinata di lunghezza ridotta, in confronto alla lunghezza totale della macromolecola stessa (15).

Un modello plausibile di macromolecole a stereoblocchi può essere dato per es. da una catena costituita da porzioni di lunghezza variabile, ciascuna delle quali è costituita da unità monomeriche con la stessa configurazione sterica, alternantesi a porzioni in cui le unità monomeriche hanno configurazioni opposte.

Abbiamo osservato proprietà elastomeriche quando corte porzioni di catena isotattica, ancora sufficientemente lunghe da cristallizzare, si alternano con grandi porzioni non cristallizzabili (fig. 19).

Questi polimeri a stereoblocchi hanno un punto di fusione che è sensibilmente inferiore a quello dei polimeri isotattici puri. Per es., nel caso del polipropilene, polimeri aventi una cristallinità del 15-25% sono completamente fusi a 110-120 °C e, sebbene contengano microcristalli, essi posseggono proprietà elastomeriche anche a temperature inferiori a quella ambiente.

Le proprietà elastomeriche sono evidenti nei prodotti preorientati (ad es. un filo od una lamina che sono stati orientati con precedente temporaneo pre-stiro in una direzione fino ad un allungamento del 700%).

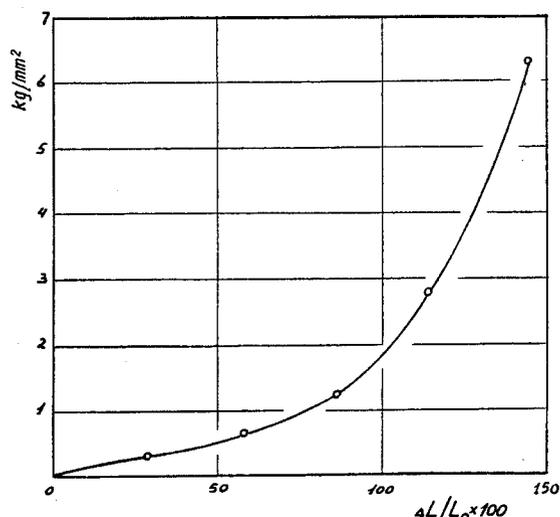


Fig. 20 - Diagramma sforzo-allungamento di polimeri a stereoblocchi prestrati.

Le curve sforzo-allungamento (fig. 20) di questi polimeri a stereoblocchi sono caratterizzate da moduli iniziali non troppo alti, da allungamenti elastici di circa 100-200% (che aumentano con il peso molecolare e diminuiscono con l'aumentare della cristallinità) e da un elevato carico di rottura. Nel caso di polimeri ad elevato peso molecolare lo scorrimento risulta molto limitato.

Una caratteristica interessante di questi polimeri a stereoblocchi è che, contrariamente agli elastomeri vulcanizzati chimicamente, essi possono essere fusi e ristampati a temperature superiori al punto di fusione, poichè il materiale mantiene inalterate le sue proprietà termoplastiche ed inoltre la proprietà di orientarsi e di cristallizzare per stiro.

La resistenza che i tratti cristallizzati delle macromolecole oppongono allo scorrimento viscoso può essere paragonata ad una vulcanizzazione termolabile reversibile.

### Conclusioni.

Dalla nostra breve rassegna possiamo concludere che nuovi processi di polimerizzazione di tipo anionico coordinato, diversamente stereospecifici, ci hanno permesso di ottenere nuove classi di macromolecole, sostanzialmente lineari, di altissimo peso molecolare e

di isolare, nel caso delle diolefine e delle alfa-olefine, nuovi stereoisomeri cristallini ed amorfi.

Questa evoluzione della chimica macromolecolare non interessa soltanto il campo dei materiali plastici, ma profonde ripercussioni ed importanti sviluppi appaiono prevedibili anche nel campo delle gomme sintetiche.

Sebbene pubblicazioni recenti abbiano rivelato che l'industria americana appaia fortemente interessata nel poliisoprene sintetico ottenuto per polimerizzazione dell'isoprene puro, monomero almeno per ora molto costoso, io ritengo che un interesse non minore possano presentare le gomme ottenute da speciali stereoisomeri del butadiene ed in particolare le gomme ottenute dai copolimeri delle molto più economiche alfa-olefine.

Sebbene la loro resa elastica a bassa temperatura non sia elevata quanto quella della gomma naturale e del polibutadiene 1-4 cis, certi copolimeri etilene-propilene presentano alti allungamenti elastici, valori sufficientemente buoni di resa elastica e carichi di rottura elevati. La loro resistenza chimica ed all'invecchiamento è molto superiore a quella delle gomme sintetiche insature note.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

Giulio NATTA

### BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, *Atti Accad. Naz. Lincei, Mem.*, Serie VIII, vol. 4, Sez. II, 61 (1955); *J. Polymer Science* 16, 143 (1955); *Chimica e Industria* 37, 888 (1955); *Makrom. Chemie* 16, 213 (1955); *Angew. Chemie* 68, 393 (1956).
- (2) G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI, G. MORAGLIO, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1708 (1955).
- (3) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Chimica e Industria*, 37, 927 (1955).
- (4) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, Serie VIII, vol. 19, 6, 404 (1955).
- (5) G. NATTA, P. CORRADINI, M. CESARI, *ibid.*, Serie VIII, vol. 21, 6, 1 (1956).
- (6) G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI, M. PERALDO, *Chimica e Industria* 38, 124 (1956).
- (7) G. NATTA, P. CORRADINI, *Atti Accad. Naz. Lincei, Mem.*, Serie VIII, vol. 5, 73 (1955); *Rend. Accad. Naz. Lincei*, Serie VIII, vol. 19, 5, 229 (1955); *ibid.*, Serie VIII, vol. 17, 1, 19 (1955); *Makrom. Chemie* 16, 77 (1955).
- (8) G. NATTA, L. PORRI, G. MAZZANTI, *Brev. belga* 545.952, priorità italiana 12 marzo 1955. La polimerizzazione di diolefine, in presenza di catalizzatori ottenuti da composti metallorganici e da composti di metalli di transizione, è stata indicata anche da G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Brev. italiano* 537.425, 27 luglio 1954; E. I. du Pont de Nemours, *Brev. belga* 549.009, priorità am. 16.VIII.54; Goodrich-Chemicals, *Brev. belga* 543.292, priorità am. multipla 2.XII.54 ed aprile 1955.
- (9) G. NATTA, L. PORRI, *Brev. belga* 549.554 - priorità italiana 15 luglio 1955.
- (10) G. NATTA, L. PORRI, A. PALVARINI, domanda *Brev. italiano* 36.874, 13 aprile 1956.
- (11) G. NATTA, P. CORRADINI, *Angew. Chemie* 68, 615 (1956).
- (12) Congress of the American Chemical Society, Settembre 1956.
- (13) S. C. NYBURG, *Acta Crystallographica* 7, 385 (1954).
- (14) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, Serie VIII, vol. 20, 6, 560 (1956).
- (15) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Makrom. Chemie* 21, 240 (1956).
- (16) G. NATTA, P. CORRADINI, *J. Polymer Science* 20, 281 (1956).
- (17) G. NATTA, P. CORRADINI, L. PORRI, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, Serie VIII, vol. 20, 6, 728 (1956).
- (18) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Brev. belga* 543.259, priorità italiana 3 dicembre 1954.
- (19) G. NATTA, *Chimica e Industria* 38, 751 (1956).
- (20) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. BOSCHI, *Brev. italiano* 554.803, 23 dicembre 1955.
- (21) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO, *Chimica e Industria*, 39, (1957).

**G. NATTA: Recherches italiennes sur de nouveaux élastomères synthétiques.**

L'emploi des nouveaux procédés de catalyse anionique coordonnée a permis la solution de nombreux problèmes ayant un intérêt remarquable soit théorique, soit pratique dans le domaine macromoléculaire, tel que la production de divers stéréoisomères des dioléfines ayant une structure stéréounitaire.

Dans cet article (qui est la traduction d'une conférence tenue à Londres le 26 Mars par l'auteur au I Symposium International sur le caoutchouc synthétique), sont résumés les résultats obtenus par les chercheurs italiens.

Parmi les résultats les plus importants, on doit signaler la production des quatre stéréoisomères du polybutadiène linéaire, respectivement à enchaînement 1-4 cis, 1-4 trans, 1-2 isotactique, et 1-2 syndiotactique, obtenus avec une pureté telle qu'ils peuvent être cristallins à température ambiante.

Les polymères 1-4 cis présentent un intérêt particulier pour leurs meilleures propriétés élastiques.

On expose les intéressantes propriétés élastiques des copolymères éthylène-propylène, qui représentent un nouveau type d'élastomères, ayant une résistance chimique plus élevée que celle des caoutchoucs à base de dioléfines et que l'on peut obtenir à partir de matières premières très économiques.

**G. NATTA: Italian Research on New Synthetic Elastomers.**

New processes of coordinated anionic catalysis have allowed the solution of a number of problems of high theoretical and practical value in the field of macromolecules, among which the production of several diolefin stereoisomers possessing a stereounitary structure.

In the paper (an Italian version of the lecture given on March 26, 1957 in London, before the I International Symposium on Synthetic Rubber) the results obtained by Italian workers are summarized.

Among the main results is worthy to mention the preparation of the four stereoisomers of linear polybutadiene: 1-4 cis, 1-4 trans, 1-2 isotactic, 1-2 syndiotactic, obtained at such a degree of purity to be crystalline at room temperature.

1-4 cis polymers are of special interest owing to their better elastic properties.

Reference is also made to elastic properties of ethylene-propylene copolymers, a new class of elastomers possessing a chemical stability superior to that of rubbers from diolefin polymerization and obtainable from very cheap raw materials.

**G. NATTA: Italienische Forschungen auf dem Gebiet der neuen synthetischen Kautschuk.**

Die Anwendung der neuen Prozesse der anionischen koordinativen Katalyse hat die Lösung zahlreicher Probleme mit grossem theoretischen und praktischen Interesse auf dem makromolekularen Gebiete, wie die Herstellung von verschiedenen Stereoisomeren der Diolefine mit sterisch einheitlicher Struktur, erlaubt.

In dieser Arbeit (die die Uebersetzung einer vom Verf., am 26 März '57, auf dem I Internationalem Symposium für synthetischen Kautschuk in London gehaltenem Vortrags darstellt) werden die von italienischen Forschern erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst.

Unter den wichtigsten Ergebnissen ist die Herstellung der vier Stereoisomeren des linearen Polibutadiens mit 1-4 cis, 1-4 trans, 1-2 isotaktischer bzw. 1-2 syndiotaktischer Verkettung zu verzeichnen die in einer solchen Reinheit erhalten wurden dass sie bei Zimmertemperatur kristallin sind.

Die 1-4 cis Polymeren bieten durch ihre besseren elastischen Eigenschaften ein besonderes Interesse.

Es wird ausserdem über die interessanten elastischen Eigenschaften der Aethylen-Propylen-Copolymeren berichtet, die einen neuen Typ von Elastomeren mit höherer chemischer Beständigkeit als die der Elastomeren aus Diolefinen darsteller und die aus viel billigeren Rohstoffen erhalten werden können.