

280

G. Natta

Catalisi stereospecifica e polimeri stereoisomeri

Preparazione di nuove materie plastiche,
di nuove fibre e di nuovi elastomeri

Parigi - luglio 1957

*Conferenza inaugurale tenuta dal Prof. Giulio Natta al
XVI° Congresso Internaz. di Chimica Pura ed Applicata*



Estratto dalla rivista "materie plastiche"
N. 1 Gennaio 1958

Preparazione di nuove materie plastiche, di nuove fibre e di nuovi elastomeri

Parigi - luglio 1957

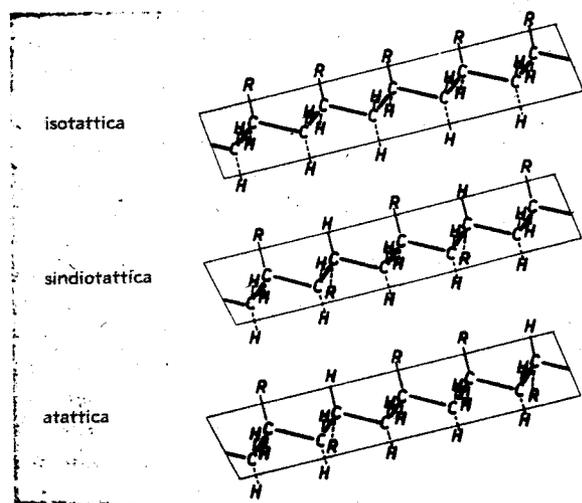
Introduzione

Desidero innanzi tutto esprimere i miei più vivi ringraziamenti al Prof. Delaby ed a tutti gli organizzatori del XVI Congresso Internazionale di Chimica Pura ed Applicata per avermi invitato a tenere la conferenza inaugurale.

Ho accettato di parlare di un argomento sul quale si è concentrato da qualche anno il lavoro dei miei collaboratori e mio proprio, perchè sono convinto che l'argomento della catalisi stereospecifica è oggi d'una attualità particolare e tale da interessare un gran numero di studiosi, di tecnici e di ricercatori nei diversi settori della chimica e delle sue applicazioni. L'interesse dei procedimenti di polimerizzazione stereospecifica è dovuto al fatto che essi hanno consentito di ottenere, per poliaddizione di monomeri vinilici, lunghe catene lineari costituite da sequenze di unità monomeriche con atomi di carbonio terziario aventi tutti la medesima configurazione sterica [1-4] (*).

Le macromolecole che le contengono cristallizzano, a differenza di quanto avviene per quelle le cui unità monomeriche, aventi configurazioni steriche diverse, sono disposte disordinatamente.

Fig. 1 - Catene di differenti polimeri stereoisomeri supposte stese su un piano.



Nella fig. 1 sono rappresentate le catene, supponendo di stenderle su un piano, di tre tipi di polimeri vinilici stereoisomeri.

La scoperta dei processi di catalisi stereospecifica è stata definita una rivoluzione [5] nel campo della chimica macromolecolare: è ancora troppo presto per prevedere la portata delle nuove scoperte, ma esse rappresentano certamente una tappa fondamentale nella storia della chimica macromolecolare e non solamente dal punto di vista teorico.

Prima del 1954 non si sapeva ottenere sinteticamente polimeri di idrocarburi a struttura regolare. Questa possibilità era limitata, nel caso dei polimeri vinilici e vinilidenici, ai prodotti ottenuti da monomeri contenenti due piani di simmetria nella molecola.

La natura invece ci presentava diversi esempi di macromolecole cristalline a struttura stericamente regolare: la gomma naturale, la guttaperca, le proteine cristalline, la lana, la seta, la cellulosa, ed è la ripetizione regolare di unità ad uguale configurazione sterica, in generale cristallograficamente equivalenti, la causa della cristallinità di questi prodotti naturali e delle loro proprietà tecnologiche.

I nuovi processi di polimerizzazione stereospecifica hanno permesso, nel caso delle diolefine, non soltanto di ottenere per sintesi polimeri cristallini che corrispondono rispettivamente ai 2 tipi di stereoisomeria geometrica, che sono presenti nella gomma naturale e nella guttaperca [6-10], ma anche di ottenere altri stereoisomeri, che non esistono in natura, come i polimeri isotattici e sindiotattici derivanti dalla concatenazione 1-2 o 3-4 di unità monomeriche di diolefine coniugate [11-12].

Dal punto di vista storico, può essere interessante conoscere l'evoluzione del pensiero che ha condotto alla scoperta in Italia di queste nuove classi di macromolecole (polimeri cristallini isotattici e sindiotattici) e alla determinazione della loro struttura e, quasi contemporaneamente, in America ed in Euro-

(*) I numeri tra parentesi quadre indicano il riferimento bibliografico.

pa, alla sintesi di polimeri delle diolefine simili ai prodotti naturali: gomma e guttaperca.

Da tempo si sapeva che l'incapacità a cristallizzare della maggior parte dei polimeri vinilici [13] e delle poli-diolefine sintetiche era dovuta al disordine nella successione delle configurazioni steriche delle unità monomeriche nel polimero.

Già nel 1933 a Friburgo, mentre mi interessavo della diffrazione dei raggi di elettroni, dopo 10 anni di ricerche ai raggi X nel campo della chimica strutturale, sono rimasto colpito dalle brillanti ricerche di Staudinger sulle macromolecole, dai lavori di Mayer e Mark [14, 15] sulla struttura cristallina degli alti polimeri naturali, ed avevo iniziato l'esame ai raggi di elettroni di numerosi polimeri vinilici che mi erano stati forniti da Staudinger.

Tutti i polimeri dei monomeri vinilici allora esaminati risultarono essenzialmente amorfi.

Io avevo soltanto constatato la presenza di zone cristalline molto limitate (dovute probabilmente ad una struttura sindiotattica) in lamelle sottilissime dello spessore di 10^{-6} cm. di un campione di polistirolo che non ci è stato più possibile riprodurre [16]. Una cristallinità elevata in un polimero ottenuto a partire da un monomero $\text{CH}_2=\text{CHR}$ richiede una grande regolarità di struttura, in primo luogo una regolarità chimica, vale a dire una concatenazione lineare testa-coda, senza ramificazioni più lunghe di R e, per conseguenza, l'impiego di processi che non diano né trasferimento di catene né copolimeri tra il monomero ed i suoi bassi polimeri, e inoltre una grande regolarità di struttura sterica.

La soluzione del problema divenne possibile solamente quando si è potuto disporre di processi di catalisi, che, anche dal punto di vista chimico, presentavano un decorso più regolare di quello dei processi di polimerizzazione per radicali o cationica. I nostri studi sulla polimerizzazione con catalizzatori eterogenei delle olefine [17] e sulla cinetica delle reazioni di poliaddizione datano dal 1939 al 1945 [18], ma la storia delle nostre ricerche sulla polimerizzazione delle alfaolefine ha inizio soltanto nel '52. A Francoforte, dopo una conferenza di Ziegler sui composti organo-metallici sono stato vivamente sorpreso da questi due fatti: la possibilità di dimerizzare le olefine ottenendo un dimero puro (mentre in generale i processi di polimerizzazione cationica forniscono miscele di isomeri) e la possibilità di ottenere polimeri, partendo dall'etilene a peso molecolare di qualche migliaio, perfettamente lineari [19]. Convinto che si trattava di un campo suscettibile di considerevoli sviluppi, ho iniziato nel 1953, con i miei collaboratori, lo studio cinetico delle reazioni di polimerizzazione dell'etilene, per cercare i mezzi di aumentare la velocità di propagazione e ridurre quella di interruzione.

E' noto che in generale i catalizzatori che polimeriz-

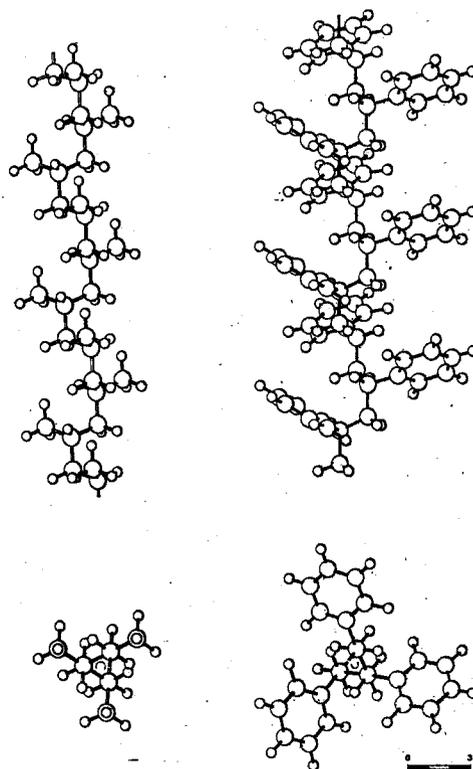


Fig. 2 - Conformazione delle catene del polipropilene e del polistirolo isotattici allo stato cristallino. (Proiezioni su di un piano parallelo e su di uno normale all'asse della catena).

zano l'etilene non polimerizzano le alfaolefine, oppure le polimerizzano molto male, fornendo polimeri a basso peso molecolare.

In realtà questo sembrava dovesse essere vero anche per i catalizzatori Ziegler che avevo esaminato all'inizio [21].

Ciononostante abbiamo intrapreso lo studio approfondito della polimerizzazione delle alfa-olefine.

Già i primi polimeri di alfa-olefine da noi ottenuti presentavano allo stato grezzo una cristallinità molto evidente all'esame ai raggi X [22].

Le prime prove di frazionamento dei polimeri grezzi per estrazione con solventi diversi fornirono subito risultati sorprendenti: la separazione di frazioni amorfie a peso molecolare elevato (20-30.000) da frazioni molto meno solubili a peso molecolare più alto, taluno però solo di poco superiore. La temperatura di fusione di queste ultime frazioni, che risultarono cristalline, era elevatissima e praticamente indipendente.

Dato che le proprietà dei polimeri variano in generale in modo continuo col peso molecolare (natura non facit saltus), ho attribuito immediatamente la differenza di solubilità non già alla differenza dei pesi molecolari, ma ad una differenza di struttura delle catene.

Questo è stato in seguito confermato dal fatto che era possibile ottenere per depolimerizzazione (e in seguito anche per sintesi diretta) polimeri cristallini del propilene poco solubili, benchè a peso molecolare di qualche migliaio solamente, e per sintesi dei polimeri amorfi, molto solubili, benchè a peso molecolare di circa 100 mila.

Noi attribuimmo subito questa insolubilità alla cristallinità dovuta a una regolarità della successione di configurazioni di atomi di carbonio terziario; si trattava di precisare il tipo di questa regolarità.

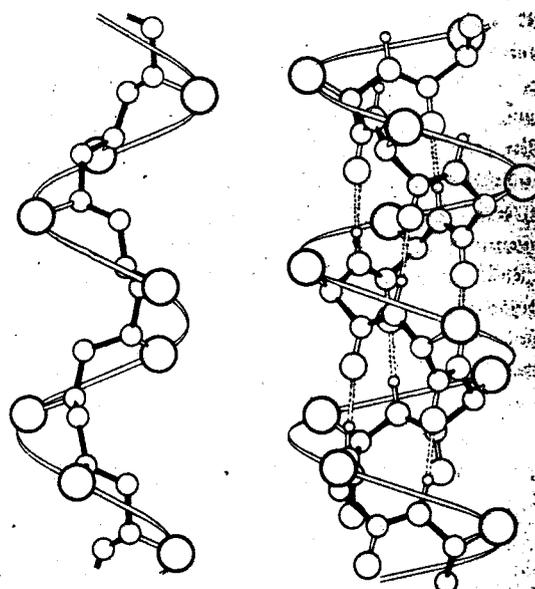
Lo studio ai raggi X di fili orientati per stiro dimostrò che ogni tratto della catena di taluni polimeri cristallini delle alfa-olefine, avente una lunghezza di 6,5 Å, conteneva 3 unità monometriche [23].

Il numero dispari di unità monomeriche faceva escludere una successione di unità monomeriche di configurazione opposta e siamo arrivati così alla conclusione che le unità monomeriche erano tutte uguali tra loro e possedevano dunque una configurazione sterica uguale.

Noi chiamammo questi polimeri « isotattici » [1]. L'operazione più semplice, come aveva già osservato Pauling nel caso delle proteine, per convertire un elemento asimmetrico in un elemento identico equivalente (non speculare) consiste in una rotazione attorno ad un asse composta con una traslazione lungo l'asse medesimo.

Per il polipropilene e per il polistirolo questo spostamento è di 2,15 - 2,20 Å e la rotazione è di 120°.

Un esame più accurato delle strutture, sia per diffrazione dei raggi X sia con l'analisi di Fourier (fig. 2 bis), ha portato per molti polimeri isotattici alla



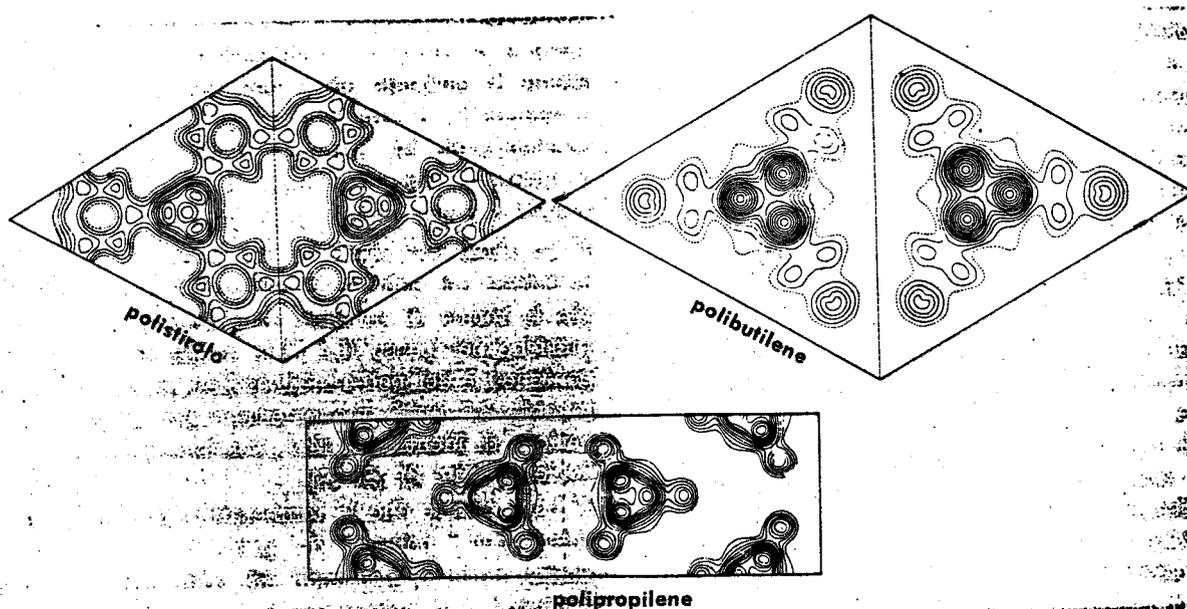
elica 3,5
(4-metil-pentene-1-isotattico)

elica 3,7
(α-cheratina)

Fig. 3 - Confronto tra la struttura ad elica di Pauling-Corey per l'alfa-cheratina e quella di Natta-Corradini per il poli-4-metil-pentene-1 isotattico

determinazione non solo della forma delle catene ma anche della loro disposizione e della posizione di tutti gli atomi.

Fig. 2 bis - Proiezione della densità elettronica su un piano normale all'asse delle catene, in cristalli di polipropilene, di polibutilene e di polistirolo isotattici.



Per le strutture completamente determinate (polibutilene, polipropilene, polistirolo) abbiamo trovato accordi veramente eccezionali tra intensità calcolata e sperimentale [24-27-28].

La fig. 2 rappresenta le catene di qualche polimero isotattico. Si nota subito un'analogia con la struttura che Pauling e Corey hanno trovato per le proteine cristalline (fig. 3).

V'è tuttavia una differenza sostanziale: nelle proteine come nei polimeri di Price [25] (ottenuti partendo dall'ossido di propilene asimmetrico) si ha una successione di unità monomeriche che sono già asimmetriche allo stato di monomero, mentre nelle poli-alfa-olefine gli atomi di carbonio asimmetrico

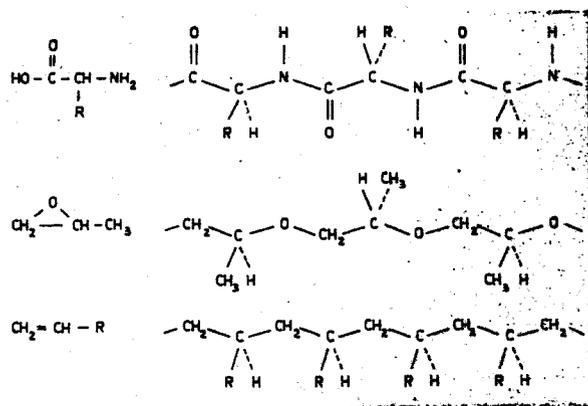


Fig. 4 - Confronto tra la catena isotattica delle poli-alfa-olefine nella quale gli atomi di carbonio terziario di ogni unità monomeriche sono situati tra due gruppi vicini uguali (gruppi metilenici) e le catene di poli-ossi-propilene e di poli-alfa-amino-acidi cristallizzabili, nei quali i carboni terziari sono situati tra gruppi vicini differenti.

contenuti nella catena non erano tali nel monomero (fig. 4).

La natura ha scelto una strada più sicura per la costruzione dei polimeri cristallini che contengono unità monomeriche asimmetriche. Essa parte da alfa-ammino-acidi, in generale tutti sinistrorsi, e in tal caso, poichè l'orientazione relativa dei gruppi sostituenti è sempre la medesima, ne risulta che le unità monomeriche devono essere tutte orientate nello stesso modo.

Nella polimerizzazione delle alfa-olefine ogni centro attivo del catalizzatore stereospecifico deve assolvere ad una funzione più delicata: deve creare, all'atto della polimerizzazione, unità aventi la medesima configurazione sterica di quella immediatamente precedente.

I centri attivi dei catalizzatori di Price, al contrario, devono avere una funzione selettiva scegliendo tra una miscela racemica di un epossido le unità monomeriche aventi la medesima configurazione sterica. L'alta cristallinità (80-85%) osservata anche in certi polimeri isotattici a peso molecolare elevato e le

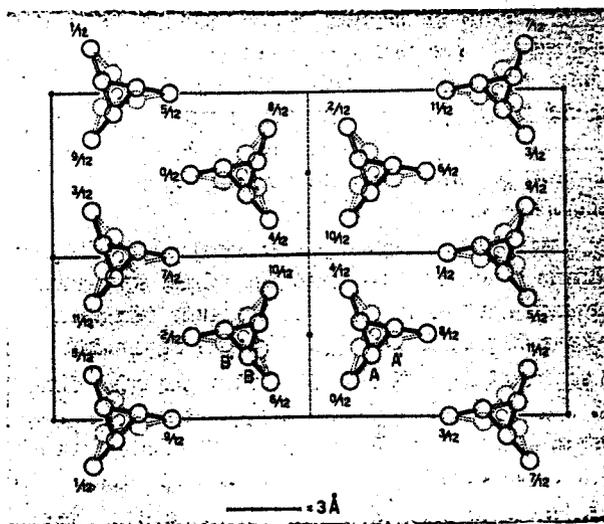


Fig. 5 - Proiezione su un piano normale all'asse delle catene del reticolo cristallino del polipropilene.

alte velocità di cristallizzazione del polipropilene, sono conciliabili solamente con l'esistenza di cristalli nei quali le due forme enantiomorfe possono coesistere.

Le catene possono essere a spirale destra o sinistra, e in ogni catena i gruppi laterali possono risultare inclinati tutti verso l'uno o verso l'altro dei gruppi terminali che sono tra loro differenti.

Le strutture che noi abbiamo proposto per il polipropilene, il polibutilene, ecc. sono caratterizzate dalla possibilità di coesistenza delle due eliche (destra e sinistra) nello stesso cristallo, ognuna delle quali può inoltre essere orientata in due modi differenti (fig. 5). Nel caso del polipropilene noi abbiamo trovato che eliche di entrambi i tipi sono presenti, raggruppate a 2 a 2 e, per ognuna di esse, le catene « down » e « up » possono sostituirsi in modo isomorfo.

Quando la catena laterale satura è ramificata sullo atomo di carbonio più vicino alla catena principale o quando la catena laterale presenta un ingombro considerevole in vicinanza della catena stessa, la struttura ad elica a simmetria ternaria diventa instabile a causa degli impedimenti sterici.

Si ha allora una struttura con simmetria differente: la catena del poli-3-metil-butene-1 prende per esempio la forma di un'elica contenente 4 unità monomeriche per passo (6,4 Å) e quelle dei poli-4-metil-pentene-1 e del poli-4-metil-esene-1, di una elica contenente 3,5 unità monomeriche per passo con un periodo di identità di 14 Å, corrispondente a 2 passi dell'elica (fig. 6) [26-27].

E' bene notare che la temperatura di fusione diminuisce per i polimeri dei primi termini delle alfa-olefine normali, passando dal polipropilene al polibutilene-1 e al polipentene-1.

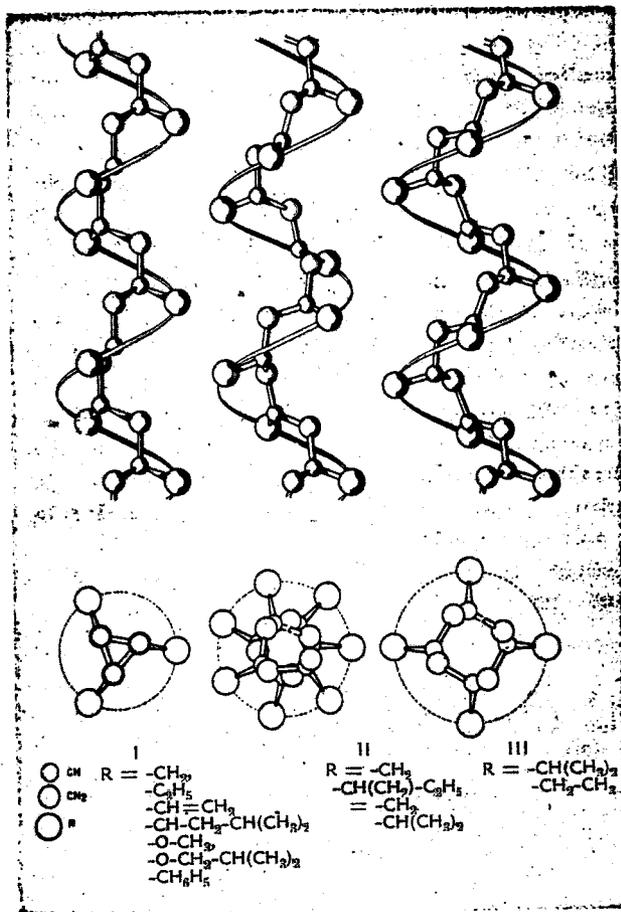


Fig. 6 - Esempi di catene elicoidali di polimeri isotattici aventi diversa simmetria.

La temperatura di fusione aumenta invece se la catena è ramificata e tanto più quanto più le ramificazioni erano vicine al doppio legame del monomero.

I polimeri isotattici presentano inoltre interessanti fenomeni di polimorfismo. Il polibutilene, per esempio, presenta almeno due forme: una a simmetria quaternaria e l'altra a simmetria ternaria. La prima, che si può ottenere per cristallizzazione partendo da soluzioni, si trasforma facilmente col tempo, e più rapidamente per stiro, nella seconda. [28].

E' interessante notare che è stato possibile rendere stabile la catena a simmetria quaternaria aumentando l'ingombro laterale (per esempio clorurando il polibutilene).

Variando il tenore in cloro è possibile ottenere tutta una gamma di prodotti per i quali la simmetria quaternaria diventa sempre più stabile [29]. Noi abbiamo pure intravisto la possibilità di ottenere catene per le quali esiste un equilibrio tra le diverse strutture e per le quali la percentuale di forme più allungate, a simmetria ternaria, aumenta per stiro, mentre quella a simmetria quaternaria è più stabile in presenza di un solvente. Questi polimorfismi della catena mostrano una notevole analogia con quelli

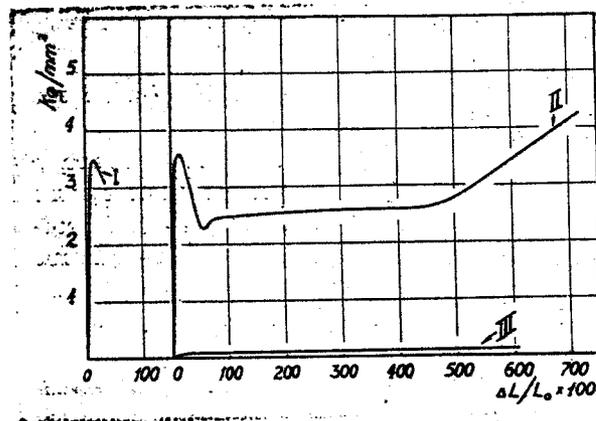
delle proteine dei muscoli, che possono avere, esse pure, diverse forme di catene a spirale con passi diversi più o meno contratti a seconda che il muscolo è in posizione di riposo o sotto sforzo.

Nuove materie plastiche

L'importanza della catalisi stereospecifica nel campo delle materie plastiche deriva dal fatto che essa permette di esplorare una nuova regione molto vasta della chimica macromolecolare e di produrre nuove classi di polimeri lineari e ad alta cristallinità, prima sconosciuti.

Dal punto di vista pratico, i polimeri ad alta cristallinità presentano buone proprietà tecnologiche solamente quando essi possiedono un peso molecolare medio molto elevato: superiore a 40 mila - 50 mila nel caso degli idrocarburi (o più precisamente quando possiedono una catena lineare della lunghezza di almeno qualche migliaio di Å) in modo che ogni catena possa far parte di diverse zone cristalline

Fig. 7 - Confronto tra i diagrammi sforzo-allungamento di 3 polipropileni:
I isotattico a basso peso molecolare ($[\eta] \cong 1$);
II isotattico a peso molecolare elevato ($[\eta] > 2,5$);
III atattico ($[\eta] = 1 + 2$).



(ciascuna delle quali ha una lunghezza di qualche centinaio di Å), legate tra loro da parti non cristallizzate.

Le alte caratteristiche meccaniche sono dovute alle parti cristalline, mentre le parti di catena che legano fra di loro i diversi cristalli fanno scomparire la fragilità delle sostanze troppo cristalline (caratteristica per i polimeri cristallini a basso peso molecolare), e conferiscono al prodotto la capacità di assorbire energia meccanica nelle deformazioni plastiche prima di rompersi.

Nella figura 7 sono riprodotti i diagrammi sforzo-allungamento caratteristici per i prodotti cristallini a peso molecolare molto elevato in confronto con

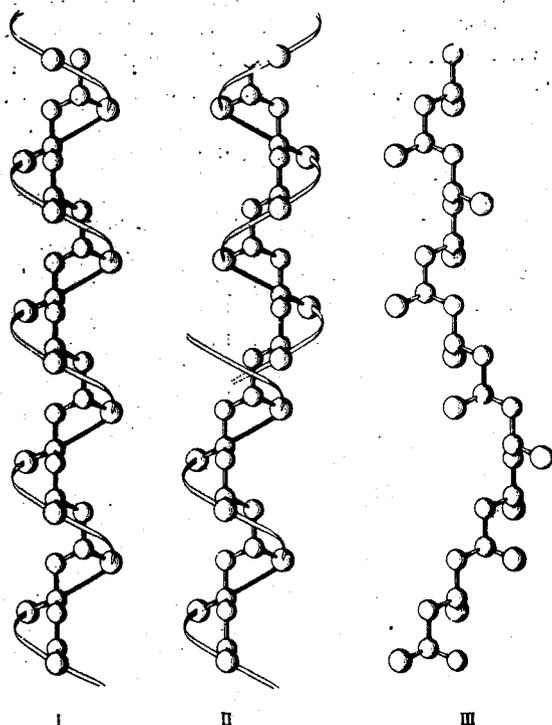


Fig. 8 - Confronto tra una catena isotattica (I), un segmento di catena a stereoblocchi composta da 2 parti isotattiche a configurazione diversa (II) e una catena atattica (III).

quelli dei polimeri a basso peso molecolare e con quelli dei polimeri amorfi.

Ciò che differenzia, dal punto di vista pratico, i polimeri cristallini a peso molecolare molto elevato da quelli non cristallini (polistirolo, cloruro di polivinile normale, ecc) è il fatto che questi ultimi sono fragili al di sotto della loro temperatura di transizione di 2° ordine e spesso, allo stato orientato, anche al di sotto di quest'ultima.

I polimeri cristallini conservano elevate caratteristiche meccaniche per tutto l'intervallo compreso tra la temperatura di transizione di 1° ordine e quella di 2° ordine e spesso, allo stato orientato, anche al di sotto di quest'ultima.

Pochi prodotti naturali macromolecolari termoplastici presentano un'alta cristallinità: un esempio ci è dato dalla guttaperca.

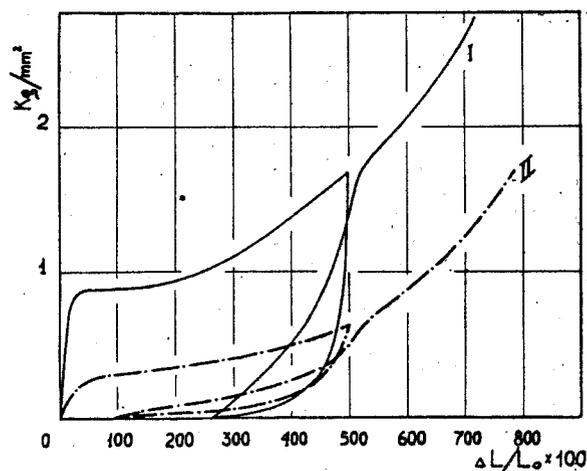
L'applicazione dei prodotti sintetici cristallini come materie plastiche di largo impiego è relativamente recente. Il primo idrocarburo sintetico molto cristallino che ha avuto grandi applicazioni è stato il polietilene ottenuto col processo ad alta pressione dalla I.C.I.

Le proprietà caratteristiche di questo prodotto dipendono soprattutto dalla sua cristallinità che normalmente non è molto alta (30-60%).

La scoperta dei nuovi processi di polimerizzazione ha consentito di produrre polimeri lineari altamente cristallini, polietilene completamente lineari con una temperatura di fusione di 138° e tutta una serie di poli-alfa-olefine isotattiche, come per esempio il poli-3-metil-butene-1 e il poli-3,3-dimetil-butene-1 che hanno temperature di fusione (oltre 250°) molto più alte di quella del polipropilene isotattico [26-27].

I polimeri delle α -olefine più interessanti dal punto di vista pratico sono il polipropilene (p.f. 175°) e il polibutilene (p.f. 136-140°) altamente cristallini, a ragione del basso prezzo di costo dei monomeri, già disponibili in quantità considerevoli nei gas della piroschissione del petrolio. Taluni polimeri lineari a stereoblocchi isotattici con piccola cristallinità presentano, quando hanno un peso molecolare elevato, un interesse particolare a causa della loro migliore elasticità in confronto a quelli ad alta cristallinità. [30].

Fig. 9 - Diagrammi sforzo-allungamento di due tipi di polipropilene a stereoblocchi con differente cristallinità ($I > II$).



I polimeri a stereoblocchi sono costituiti da macromolecole contenenti tratti di catene isotattiche che si alternano a tratti atattici oppure a tratti isotattici con configurazione sterica opposta (fig. 8).

A seconda della loro composizione stereoisomerica, essi posseggono proprietà variabili in modo continuo da quelle di un materiale termoplastico duro altamente cristallino ed a grande tenacità, a quelle di un materiale meno cristallino con proprietà meccaniche simili a quelle del cuoio, così di seguito fino a materiali ancora più elastici, simili alla gomma (fig 9).

Tra i nuovi polimeri vinilici isotattici ad alta temperatura di fusione sono da ricordare quelli aroma-

tici: i polistiroli a diverso grado di isotatticità con temperature di fusione comprese tra 230 e 240°, i polistiroli sostituiti in posizione *orto* ed i polimeri vinilici di idrocarburi policiclici, come la poli-alfa-vinil-naftalina, che hanno temperatura di fusione superiore a 300° [31].

Recentemente si è trovato che i polistiroli ottenuti col procedimento Morton possono in parte cristallizzare purchè essi siano ricotti in presenza di solventi rigonfianti [32].

Il processo Morton è certamente molto meno stereospecifico, sia nel caso del butadiene sia nel caso degli stiroli, dei processi altamente stereospecifici che ho ora descritto.

In confronto ai nostri polimeri isotattici, i polistiroli ottenuti col processo Morton, che noi stessi abbiamo esaminato, così come quelli descritti nelle recenti pubblicazioni, presentano una cristallinità molto più bassa (inferiore al 20%) ed una più bassa temperatura di fusione, che si può attribuire alla presenza di stereoblocchi nei quali scarseggiano i lunghi segmenti isotattici.

Si può prevedere che, tra l'infinità di polimeri isotattici che si possono ottenere partendo da diversi monomeri vinilici, l'interesse pratico si concentrerà soprattutto su quelli (polipropilene, polibutilene, polistirolo) i cui monomeri sono già disponibili in grande quantità ad un basso prezzo di costo.

In Italia lo studio della possibilità di applicazione di questi polimeri è cominciato già da tempo ed esso ha permesso di produrre coi metodi normali di lavorazione delle materie plastiche (iniezione sotto pressione, estrusione, laminazione, ecc.) manufatti di polipropilene isotattico che offrono, oltre a caratteristiche meccaniche e termiche elevate, un ottimo aspetto superficiale con una grande varietà di tinte.

Nel campo dei film si sono potuti ottenere prodotti microcristallini trasparenti sia allo stato non orientato sia allo stato orientato, fatto piuttosto raro per un materiale cristallino.

Nuove fibre

Le fibre più importanti e più tenaci, sia naturali che sintetiche, sono tutte più o meno cristalline. La seta, il cotone, la lana, il Nylon, il Terilene, il Saran, sono cristallini. La minore tenacità di certe fibre cellulose artificiali in confronto al cotone e al ramiè, è in generale attribuita alla più bassa cristallinità della cellulosa rigenerata. Vi sono poche eccezioni a questa regola: il cloruro di polivinile ed il poliacrilo-nitrile, che hanno una cristallinità quasi nulla, possono ancora fornire delle buone fibre perchè le loro molecole possiedono la proprietà di orientarsi bene per stiro (a causa del piccolo volume dei gruppi laterali) e poichè essi contenendo gruppi polari, presentano un'alta tem-

peratura di transizione e, per conseguenza, una buona resistenza allo scorrimento viscoso. La loro resistenza meccanica e termica sarebbe indubbiamente ben superiore se questi polimeri potessero essere ottenuti con una configurazione sterica regolare tale da renderli cristallini.

Nel caso delle macromolecole molto flessibili, a bassa temperatura di transizione di 2° ordine, la cristallinità è una condizione assolutamente necessaria per ottenere delle buone fibre.

Il polietilene è un esempio evidente: quello ottenuto con processi di polimerizzazione con radicali liberi, avente una densità dello 0,92 circa, fornisce fibre di qualità inferiore, con una resistenza di 1-2 g/denaro ca., mentre quello ottenuto con processi ionici, avente densità 0,94 - 0,96 e peso molecolare molto elevato, può dare fibre con una resistenza fino a 5 g/denaro.

E' quindi molto facile comprendere come i nuovi processi di polimerizzazione stereospecifica, i quali permettono di ottenere per poliaddizione polimeri cristallini anche partendo da unità monomeriche asimmetriche che possono perfino contenere grup-

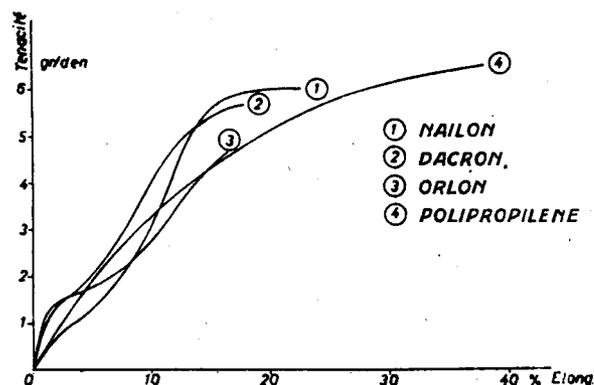


Fig. 10 - Confronto tra la tenacità di una fibra di polipropilene (viscosità intrinseca = 1; cristallinità 60-65%) e di altre fibre sintetiche.

pi laterali voluminosi, aumentino notevolmente le nostre possibilità di produrre fibre.

Si riteneva prima di ora che fosse necessaria, per ottenere fibre ad alta resistenza, la presenza di ponti di idrogeno e di gruppi polari che, associandosi, si oppongono allo scorrimento viscoso delle macromolecole. La scoperta dei polimeri isotattici ad elevata cristallinità ha dimostrato che si possono ottenere fibre di grande tenacità con macromolecole di idrocarburi puri, esenti da ponti di idrogeno e da gruppi polari (Fig. 10).

Il basso valore delle forze di Van der Waals tra i gruppi metilici e metilenici delle molecole vicine è compensato dalla grande lunghezza e regolarità delle catene. Infatti mentre per il Nylon si possono

ottenere fibre con una buona tenacità anche con peso molecolare di 10.000-20.000 (corrispondenti a lunghezze di catena anche inferiori ad un migliaio di Å), nel caso delle polialfa-olefine è necessario ricorrere a macromolecole con un peso molecolare medio superiore a 30.000 ed a una lunghezza della catena superiore a circa 2000 Å.

Nel caso dei polimeri isotattici di idrocarburi con catene a forma di spirale, le forze associative al di fuori di quelle molto deboli di Van der Waals, mancano completamente. La possibilità di ottenere fibre a temperatura di fusione elevata dipende soprattutto dalla capacità delle macromolecole di adattarsi in un reticolo cristallino. La forma e le dimensioni dei gruppi laterali, che sono legati in punti fissi della catena elicoidale principale, esercitano per tale motivo una influenza considerevole sulla capacità di adattamento e di conseguenza anche sulla capacità di cristallizzare.

Questo spiega l'alta temperatura di fusione del polipropilene e del poli-metil-butene-1 (due materiali molto adatti alla produzione di fibre), la temperatura di fusione inferiore del polibutilene e del polipentene, la non cristallinità a temperatura ambiente del poliesene, il polimorfismo del polibutilene e la forma a simmetria ternaria della spirale della catena del poli-4-metil-pentene e del poli-4-metil-esene.

Il polipropilene cristallino ha una densità (0,938) superiore a quella del polipropilene amorfo (allo stato liquido 0,85), ma la differenza è inferiore a quella che si trova per il polietilene (0,99 allo stato cristallino, 0,85 allo stato amorfo).

Noi crediamo che nel caso del polipropilene, anche allo stato liquido, le catene si trovino prevalentemente sotto una forma elicoidale, con un basso contenuto entropico. L'alta temperatura di fusione può essere attribuita alla bassa variazione di entropia che accompagna la fusione.

Certi polimeri isotattici di composti vinilici aromatici potrebbero essere usati per la produzione di fibre a temperatura di fusione molto elevata, superiore a quella del polistirolo isotattico che fonde a 230-240°.

Il poli-para-fluoro-stirolo fonde a 280°, la poli-alfa-vinilnaftalina ed il poli-orto-metil-stirolo fondono a temperature superiori a 300°; malgrado la posizione asimmetrica, in taluni di essi, dei gruppi laterali, alcuni cristallizzano molto meglio del polistirolo.

Benchè diversi polimeri isotattici possano essere utilizzati per produrre fibre, dal punto di vista pratico l'interesse maggiore, nel campo delle fibre tessili, è attualmente concentrato sul polipropilene. Un grande lavoro è stato fatto in Italia dove il problema della tintura è stato risolto e dove si sono trovate anche le condizioni per una produzione economica di monofilamenti e di fibre per estru-

sione diretta del polimero fuso operando con macchine che consentono di ottenere elevate velocità di filatura.

Il basso prezzo del polipropilene, che è probabilmente inferiore a quello di tutti gli altri monomeri vinilici, l'elevato rendimento e la semplicità della polimerizzazione a bassa pressione, la realizzazione diretta per polimerizzazione di un materiale altamente cristallino che, senza alcun frazionamento, fornisce per semplice estrusione a secco filamenti di basso titolo e di alta resistenza, renderanno possibile la produzione su larga scala di fibre tessili, il cui costo potrà scendere al di sotto di qualsiasi altro tessile sintetico.

La grande leggerezza del polimero e la possibilità di fornire fibre estremamente morbide, aventi ottime proprietà di isolamento termico ed una resistenza meccanica molto più alta di quella della lana, aprono grandi possibilità di impiego a questo nuovo e interessante prodotto tessile.

Nuove gomme plastiche

Il campo della gomma elastica costituisce uno dei rami più interessanti della chimica e della fisica macromolecolare.

Il peso molecolare elevato, la struttura lineare delle catene macromolecolari molto flessibili, il disordine, l'alto valore di entropia che fa assimilare la gomma in stato di riposo ad un liquido ad alta viscosità, l'orientazione prodotta dalla deformazione elastica provocata da uno sforzo, la cristallizzazione parziale, che si verifica solamente se le molecole sono obbligate a disporsi parallelamente sotto uno sforzo, tutti questi sono i presupposti necessari per ottenere una buona gomma elastica, simile alla naturale.

Queste proprietà non erano mai state ottenute nella loro totalità con prodotti sintetici prima della scoperta dei processi di polimerizzazione stereospecifica. Ma le proprietà eccezionali della gomma naturale, della quale noi riportiamo la struttura reticolare allo stato cristallino nella fig. 11, secondo l'interpretazione che noi abbiamo dato alla struttura di Nyburg [33] non sono dovute tanto al fatto che essa cristallizza, quanto al fatto che essa cristallizza difficilmente.

Io non credo che sia stato ancora messo sufficientemente in evidenza un particolare di importanza fondamentale, vale a dire che le proprietà della gomma naturale derivano non solo dal fatto che essa contiene doppi legami e possiede una struttura cis, ma anche dal fatto che essa non è costituita solamente da unità monomeriche tutte 1-4 cis. L'esame all'infrarosso rivela 2-3% di unità differenti, per la maggior parte 3-4. Io credo che questa piccola percentuale di unità differenti, probabilmente distribuite in modo statistico, abbia un'in-

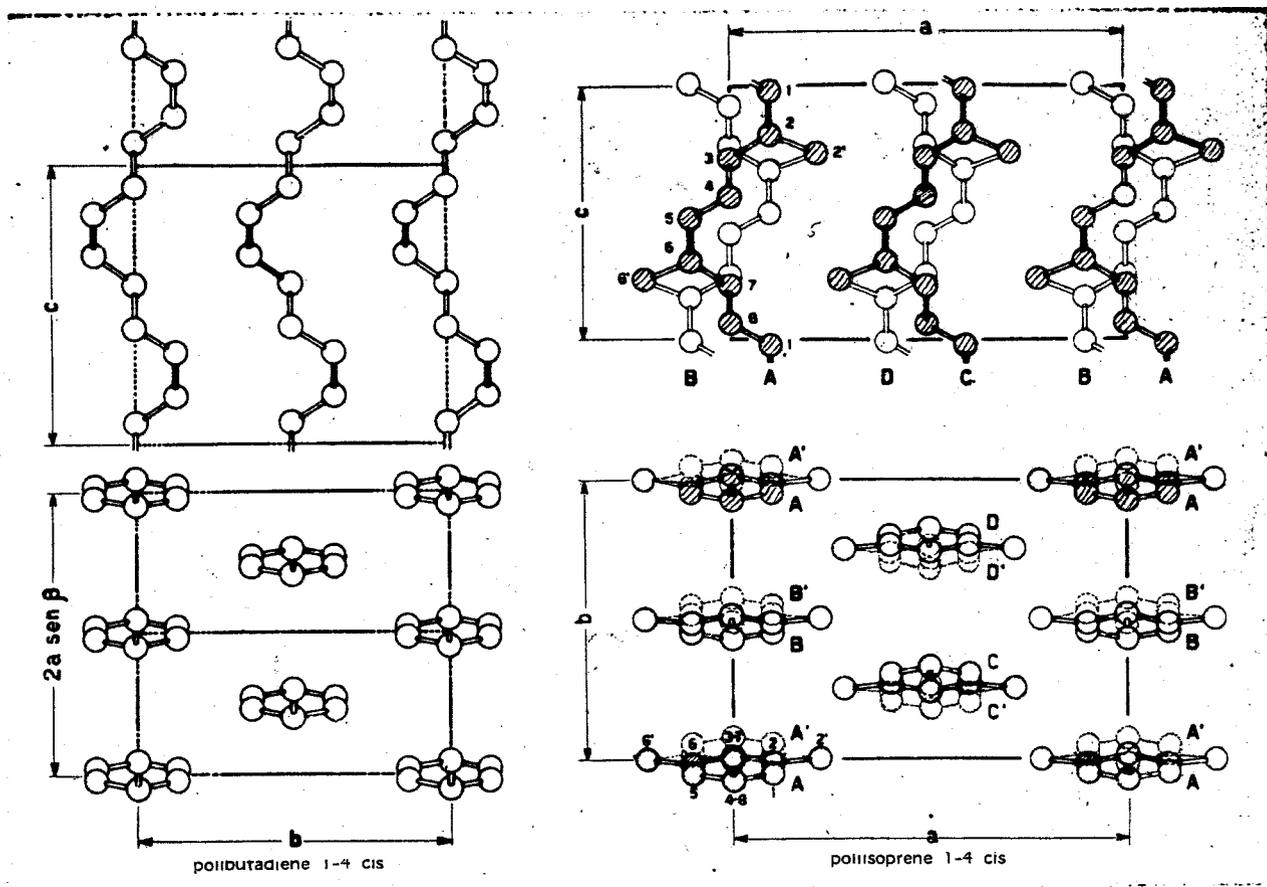


Fig. 11 - Confronto tra la struttura del poliisoprene 1-4 cis e del polibutadiene 1-4 cis.

fluenza considerevole sulle proprietà della gomma naturale.

I processi stereospecifici hanno permesso di risolvere il problema della sintesi della gomma ad elevata elasticità e tra l'altro quello di un poliisoprene per la maggior parte a concatenazione 1-4 cis [9-10] di costituzione analoga a quella della gomma naturale, e di un polipropilene a con-

catenazione 1-4 trans come la guttaperca [6]. Hanno inoltre permesso la sintesi di nuove classi di macromolecole lineari che non esistono in natura, e non solamente di catene con struttura meno disordinata di quelle preparate in passato, ma anche di catene con struttura ordinata, in qualche caso più ordinata ancora di quella naturale, o ordinata in modo diverso.

Tabella N° 1 - Dati roentgenografici degli stereoisomeri cristallini del polibutadiene.

Polimero	Gruppo spaziale	Numero di unità: monomeri per cellula unitaria	Dimensione della cellula Å			Densità ai raggi X	Temperatura di fusione ai raggi X
			a	b	asse della catena c		
1-4 trans	—	—	—	—	4,9	1,02 (1)	148 °C
1-4 cis (monoclini)	C 2 c	4	4,60	9,50	8,60 ($\beta=109^\circ$)	1,01	(2)
1-2 sindiotattico (rombico)	Pacm	4	10,98	6,60	5,14	0,96	155 °C
1-2 isotattico (esagonale)	R $\bar{3}$ c	18	17,3	17,3	6,50	0,96	125 °C

(1) Calcolata a partire dalla distanza di 4,54 Å tra gli assi della catena in un sistema pseudo-esagonale.

(2) La temperatura di fusione del polimero 1-4 cis puro non è nota. I polimeri impuri hanno temperature che dipendono dalla composizione e dallo stiro.

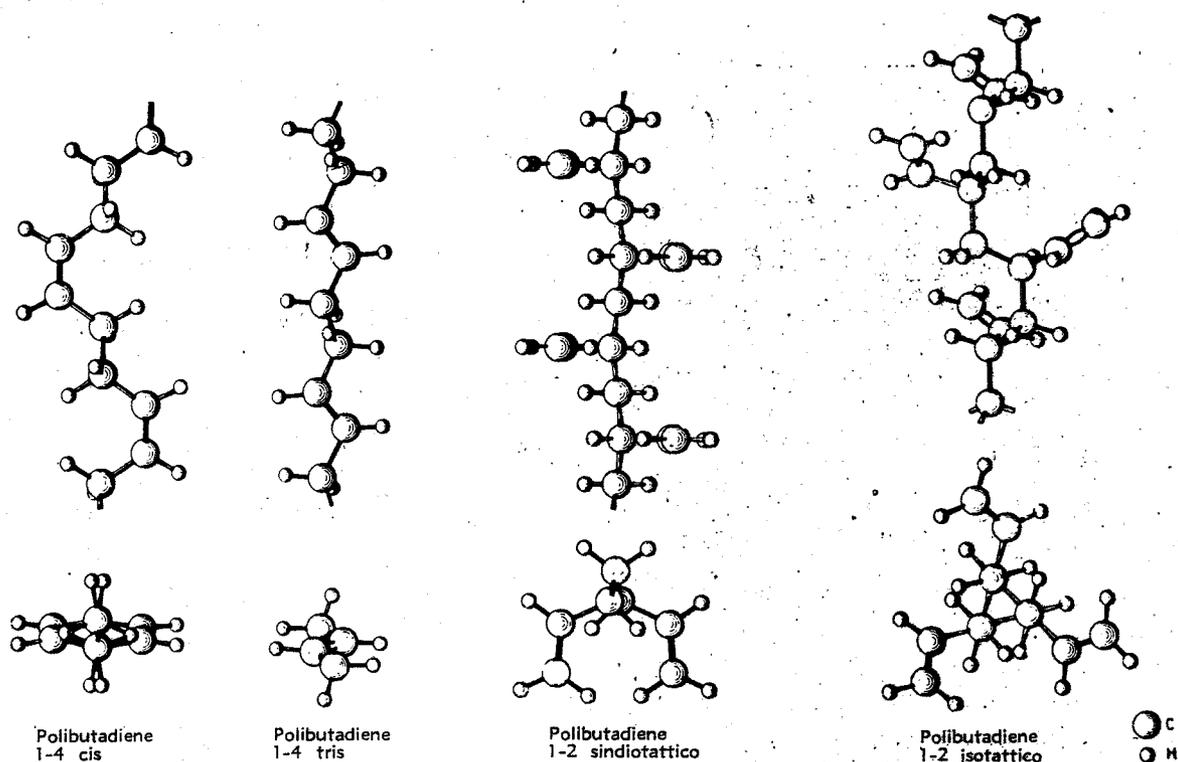


Fig. 12 - Strutture delle catene di diversi stereoisomeri del polibutadiene allo stato cristallino.

I 4 stereoisomeri cristallini del butadiene teoricamente prevedibili, sono stati da noi ottenuti per sintesi ed abbiamo per tutti determinato le proprietà e la struttura reticolare [7-8-12].

Nella figura 12 noi indichiamo le configurazioni, nei cristalli, delle catene dei diversi stereoisomeri e nella tabella 1 le costanti reticolari.

La più vasta base di dati sperimentali così ottenuti apre un nuovo e più ampio panorama al pensiero chimico dove questo può più largamente spaziare.

Le proprietà di numerosi poli-idrocarburi lineari, che noi abbiamo esaminato, ci offrono la possibilità di definire quali sono i presupposti necessari ai quali deve sottostare una catena perchè essa sia in grado di fornire una buona gomma. Questi presupposti sono i seguenti:

1) catene lineari molto lunghe per impedire lo scorrimento viscoso e molto disarticolate perchè esse conservino talune proprietà dei liquidi.

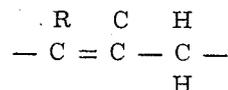
Si diceva che una buona gomma deve avere una catena mobile o flessibile, ma questi termini non rappresentano molto bene come la parola « disarticolata » la struttura delle molecole libere di una ottima gomma.

Per avere una buona gomma è necessario che le

macromolecole possano modificare con facilità la loro conformazione superando barriere di potenziale molto basse: esse devono essere perciò, oltre che flessibili, disarticolate. Il legame degli atomi della catena deve poter oscillare con piccolo lavoro di deformazione, su un livello di energia molto basso, compreso tra massimi di potenziali non troppo elevati.

In una catena di atomi di carbonio saturi, la libertà di rotazione attorno alle valenze è molto ridotta quando si hanno gruppi laterali contenenti parti voluminose in prossimità della catena medesima. La bassa elasticità di ritorno della gomma butile è precisamente dovuta a questo.

Al contrario il legame semplice che si trova nei gruppi:



presente nella gomma naturale possiede caratteristiche di una grande libertà di oscillazione, molto maggiori di quelle del gruppo $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ (Fig. 13).

2) Gli elementi della catena e la loro successione devono presentare asimmetrie che rendano difficol-

tosa la cristallizzazione. Le gomme anche se hanno un peso molecolare molto alto (qualche centinaia di migliaia) devono rimanere liquide in riposo. Il coefficiente di Poisson deve essere uguale a 0,5 come per i liquidi.

3) Non vi devono essere elementi (per esempio ponti di idrogeno o gruppi polari) che provochino associazione tra le molecole o ne riducano la loro mobilità.

4) Le catene devono avere tuttavia una struttura sufficientemente regolare, in modo che, malgrado le asimmetrie delle unità monomeriche o malgrado quelle provocate da irregolarità nella loro successione e malgrado la disarticolazione dei legami, possano orientarsi per stiro e associarsi in aggregati cristallini che si sciolgano immediatamente quando viene a cessare lo sforzo che li ha creati. La cristallizzazione per stiro provoca in realtà una diminuzione di entropia ed un aumento del modulo elastico: opponendosi allo scorrimento viscoso ed alla rottura, essa fornisce un contributo considerevole alla vulcanizzazione chimica nell'ottenimento di elevate resistenze a trazione. Le gomme non cri-

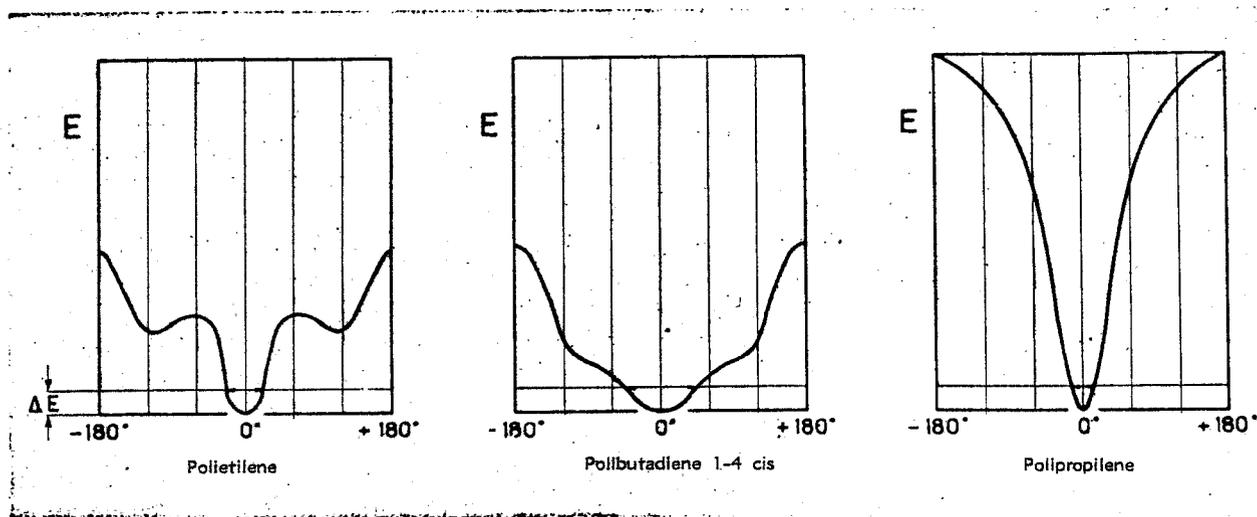
Tabella N° 2 - Elasticità (1) di ritorno (resilienza) di diversi stereoisomeri del polibutadiene (resi sostanzialmente amorfi con la vulcanizzazione).

	Elasticità di ritorno [%]	
	20 °C	90 °C
1-4 trans	75-80	90-93
1-4 ricco di cis	88-90	92-95
1-2	45-55	90-92

(1) ASTM D 1054-49-T.

bilità dei legami semplici non è troppo ostacolata da gruppi laterali ingombranti, si hanno delle gomme ad elevata resa elastica. Se invece il doppio legame si trova nella catena laterale (concatenazione 1-2 o 3-4), si hanno delle gomme a resa elastica inferiore, quando le macromolecole presentano una struttura stericamente disordinata, e dei materiali cristallini ad alta temperatura di fusione quando la struttura è stericamente ordinata (isotattica o sindiotattica).

Fig. 13 - Confronto qualitativo tra la forma delle curve che danno le barriere di potenziale che si oppongono alla rotazione attorno al legame semplice nelle catene libere del polietilene, del polibutadiene 1-4 cis e del polipropilene e tra i diversi angoli di rotazione determinati da un piccolissimo lavoro di deformazione ΔE .



stallizzabili, quando non sono rinforzate, non resistono infatti a sforzi elevati e prolungati.

Vediamo ora come queste idee possono essere applicate alla sintesi delle nuove gomme. [34].

Abbiamo visto che le catene lineari contenenti doppi legami sono molto disarticolate. Se il doppio legame si trova in una catena principale e se la mo-

Nel caso dei polimeri del butadiene a concatenazione 1-4 sono possibili diverse strutture stereoisomeriche con macromolecole contenenti unità monomeriche tutte cis, tutte trans o miste.

In questi casi i ritorni elastici sono sempre buoni purchè il materiale non sia troppo cristallino (tabella 2).

Con la struttura interamente 1-4 trans la catena prende una forma più lineare, la cristallizzazione è facile e il prodotto puro e cristallino ha una temperatura di fusione troppo elevata per essere usato come gomma a temperatura ambiente, a meno che non se ne riduca la cristallinità.

I polimeri a struttura 1-4 che non possono mai cristallizzare, perchè contengono le due configurazioni cis e trans in modo disordinato in una medesima macromolecola, sono gomme buone dal punto di vista della resa elastica, migliori della GRS e della Buna S, perchè le loro catene sono più disarticolate, ma come quest'ultime non cristallizzano sotto sforzo e non presentano quindi i rilevanti carichi di rottura della gomma naturale.

Il polimero sintetico 1-4 cis dell'isoprene corrisponde, quanto a proprietà, alla gomma naturale, con piccole differenze dovute alla diversa purezza dal punto di vista sterico.

Il poli-butadiene 1-4 cis è difficilmente ottenibile allo stato di grande purezza, ma le sue proprietà tanto più si avvicinano a quelle della gomma naturale quanto più la sua composizione stereoisomerica le assomiglia. Si sono già ottenuti campioni che hanno tendenza a cristallizzare anche a temperatura ambiente e che cristallizzano meglio per stiro. Questi prodotti presentano proprietà interessanti. Probabilmente un poli-butadiene 1-4 cis molto puro sarebbe troppo cristallino ed i migliori prodotti dovrebbero contenere una piccolissima percentuale di unità stericamente differenti.

La strada per ottenere buone gomme sintetiche a partire dalle di-olefine è ormai quasi completamente tracciata, ma si tratta ora di arrivarvi in modo economico.

Le gomme sintetiche ottenute partendo dall'isoprene molto puro sembrano tuttavia — almeno per il momento — costose e, come per la gomma naturale, chimicamente poco resistenti.

Le domande che ci siamo posti già da qualche anno sono le seguenti:

1) è possibile preparare macromolecole di idrocarburi esenti da doppi legami nella catena principale che siano sufficientemente disarticolate e mobili per fornire una buona elasticità e che, oltre a ciò, possano cristallizzare per stiro?

2) nel caso non fosse possibile ottenere altri tipi di catene così flessibili ed anche disarticolate come quelle della gomma naturale, è possibile arrivare ad un compromesso, vale a dire rinunciare a qualche % di resilienza purchè le altre proprietà come la resistenza meccanica, termica, all'invecchiamento ed all'usura siano buone ed il prezzo sia basso?

Tra le catene sature quella del polimetilene è la catena che dovrebbe presentare la più grande flessibilità perchè non contiene gruppi laterali di grandi dimensioni. A causa dei contatti fra gli idrogeni che si oppongono alla libera rotazione del legame carbonio-carbonio, la catena del polimetilene non può essere così disarticolata come quella del poli-butadiene 1-4 cis, ma tuttavia l'energia necessaria per provocare una deformazione elastica corrispondente ad una rotazione inferiore a 20° del legame C-C è modesta (Fig. 13). Queste piccole deformazioni possono aver luogo elasticamente non solo in qualche tratto della catena, ma in tutti i legami della catena principale, con un minimo di assorbimento di energia.

Le molecole libere di polimetilene teoricamente dovrebbero comportarsi come una buona gomma, per non dire buonissima; ma è ben noto che il polimetilene che a temperatura ambiente non è una gomma, può divenire tale quando è clorosolfonata e che in questo caso le sue proprietà elastiche sono piuttosto scadenti dal punto di vista dell'isteresi.

Come si giustifica tutto ciò? La ragione è da attribuirsi alla grande simmetria delle unità monomeriche etileniche, al loro ordine, alla eccessiva facilità di cristallizzare che richiede considerevoli quantità di cloro come sostituyente dell'idrogeno affinché la cristallizzazione sia sufficientemente ridotta. Se si potesse ridurre la regolarità della catena di un polietilene veramente lineare, in modo da impedire la cristallizzazione senza introdurre gruppi polari e senza ridurre la flessibilità della catena e la capacità di rotazione dei legami C-C della catena medesima, si dovrebbe ottenere una catena capace, come materia prima, di fornire una buona gomma. Il problema è stato risolto con i copolimeri etilene alfa-olefine (per esempio etilene-propilene); quelli con tenore in alfa-olefine sufficiente per inibire la cristallizzazione allo stato di riposo hanno dato gomme molto interessanti [35].

La possibilità di mantenere dei tratti non troppo corti costituiti da sole unità etileniche ordinate, capaci di cristallizzare se le molecole sono orientate per stiro, è un aspetto favorevole del problema, che può consentire di ottenere i migliori comportamenti dal punto di vista meccanico, in particolare un alto carico di rottura, e un diagramma sforzo-allungamento simile a quello della gomma naturale (Fig. 14).

Queste nuove gomme presentano un interesse particolare per il basso prezzo delle materie prime, per il loro buon comportamento elastico allo stato vulcanizzato, migliore di quello delle vecchie gomme sintetiche diolefiniche rinforzate, per il loro basso valore di isteresi elastica (superiore tuttavia a quello

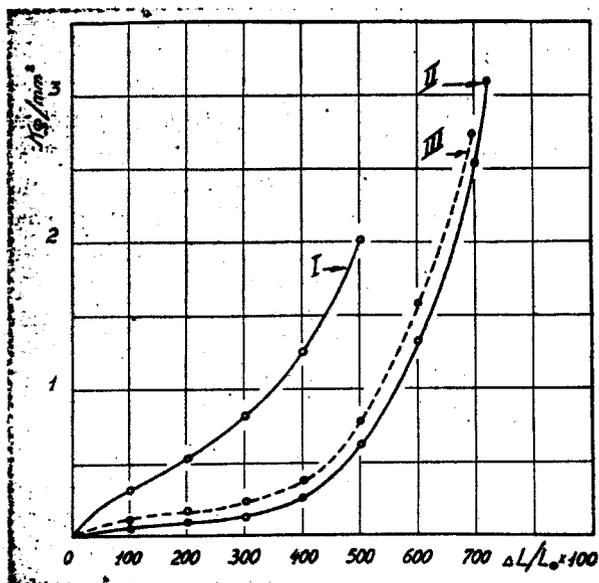


Fig. 14 - Confronto fra i diagrammi sforzo-allungamento dei due copolimeri etilene-propilene vulcanizzati:

- I ad alto modulo elastico
- II a basso modulo elastico
- III gomma naturale vulcanizzata

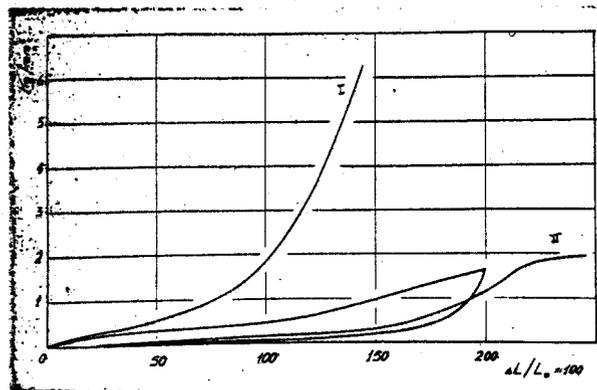
della gomma naturale) per l'alto carico di rottura e l'ottima resistenza chimica.

Per ciò che concerne l'isteresi elastica e la resistenza alla rottura, appaiono meno interessanti invece i polimeri lineari atattici delle alfa-olefine che non contengono etilene: cionondimeno i polimeri aventi pesi molecolari molto alti (dell'ordine di grandezza di un centinaio di migliaia) si comportano come gomme elastiche.

Una categoria particolare e assolutamente nuova di gomme con alti carichi di rottura e allungamenti elastici del 100-200% (fig. 15) è stata ottenuta

Fig. 15 - Diagrammi sforzo-allungamento di due polipropilene a stereoblocchi non vulcanizzati, orientati per stiro:

- I a viscosità intrinseca = 1
- II a viscosità intrinseca = 1,7



ta partendo da molecole di alfa-olefine a stereoblocchi isotattici con una cristallinità allo stato di riposo del 10 o 20%. [30]

Questa cristallinità aumenta nei prodotti stirati ed è la causa dell'alto carico di rottura. Essa agisce come una vulcanizzazione reversibile che può sostituire, nei prodotti orientati, la vulcanizzazione chimica.

Contrariamente alle gomme vulcanizzate per via chimica, nei materiali di questo tipo la vulcanizzazione è termolabile e scompare a temperatura superiore a quella di fusione dei cristalli. Tuttavia il materiale è sempre termoplastico e può essere fuso, ristampato e riorientato tante volte quante si vuole, ciò che non è possibile senza decomposizione nel caso delle comuni gomme vulcanizzate.

Processi di polimerizzazione per catalisi anionica coordinata e stereospecificità

Polimerizzazione anionica coordinata.

I processi più selettivi di polimerizzazione stereospecifica agiscono con un meccanismo ben diverso da quelli di polimerizzazione più noti e in particolare da quelli caratterizzati da un meccanismo iniziato da radicali liberi.

I primi catalizzatori molto stereospecifici nella polimerizzazione delle alfa-olefine sono quelli da noi ottenuti utilizzando alogenuri, a bassa valenza, di metalli di transizione molto elettropositivi e cristallini (aventi un reticolo a strati costituiti da piani di ioni positivi di piccolo diametro racchiusi tra due piani compatti di ioni negativi) [36].

Questi catalizzatori si differenziano dai catalizzatori tipici proposti da Ziegler, che sono a base di composti, solubili negli idrocarburi, di metalli di transizione. In realtà taluni catalizzatori Ziegler polimerizzano bene l'etilene, ma non polimerizzano affatto le alfa-olefine; altri le polimerizzano male e con rese estremamente basse, altri ancora le polimerizzano, ma forniscono miscele complesse di stereoisomeri. [37].

Le nostre ricerche ci hanno portato alla preparazione di taluni sistemi catalitici (Tab. 3) che danno polimeri grezzi ad alta cristallinità (polimeri per la maggior parte isotattici), ed alla preparazione di altri sistemi che danno polimeri amorfi (per la maggior parte atattici): ci è stato inoltre possibile chiarire certi aspetti delle cause della stereospecificità. [38].

Innanzitutto è bene far presente che, indipendentemente dalla loro stereospecificità, i catalizzatori da noi impiegati rappresentano un tipo speciale di catalizzatori perchè permettono di ottenere nella

Tabella N° 3 - Stereoisomeria nella polimerizzazione delle alfa-olefine a 70-80° con sistemi catalitici ottenuti partendo da un composto metallo-alchilico (LiR, ZnR₂, AlR₃, BeR₂) e da un composto di un metallo di transizione.

Tipo del composto originale del metallo di transizione	Tipi di stereoisomeri principalmente contenuti nei polimeri
Composti cristallini a valenza inferiore alla massima, insolubili negli idrocarburi, con un reticolo a strati di ioni: TiCl ₃ , TiCl ₃ , VCl ₃ , ecc.	Isotattici
Composti a valenza superiore, solubili negli idrocarburi: TiCl ₄ , VCl ₄ , ecc.	Atattici, isotattici e misti
Composti ossigenati: TiCl(OR) ₃ , Ti(OR) ₄ su supporto amorfo	Atattici

maggior parte dei casi polimeri con struttura chimica differente da quelli prima conosciuti, e questo anche nel caso dei polimeri atattici delle alfa-olefine. La spettrografia infrarossa ha effettivamente permesso di constatare che questi nuovi polimeri delle alfa-olefine presentano una regolarità di struttura superiore a quella offerta dai polimeri ottenuti con gli altri metodi, dovuta particolarmente ad un più regolare concatenamento testa-coda. Sono caratterizzati dalla presenza, ad una estremità, di gruppi terminali vinilidenici e per lo più, all'altra estremità, da gruppi terminali alchilici corrispondenti all'alchile normale saturo contenente il medesimo numero di atomi di carbonio della olefina normale polimerizzata.

Le poli-alfa-olefine a basso peso molecolare con un gruppo terminale vinilidenico non copolimerizzano con le alfa-olefine ed è questa la ragione principale, insieme ad altre collegate al meccanismo anionico della polimerizzazione, della regolarità e dell'assenza di lunghe ramificazioni nelle catene.

Le nostre ricerche sui catalizzatori solubili e sui catalizzatori cristallini (ottenuti per esempio a partire da composti bis-ciclo-pentadienilici del titanio e da alluminio trialchiletrefenile) hanno mostrato che taluni di essi sono costituiti da complessi contenenti due metalli diversi. [40-41].

La costituzione chimica di questi complessi fa pensare che esistano legami a ponte tra gli atomi di metalli differenti, analogamente a quanto si verifica per esempio tra gli atomi di un medesimo metallo nella molecola dimera dell'alluminio trimetile.

Risulta da questo lavoro che in tutti i catalizzatori ottenuti a partire da Al-alchile un legame Al-alchile è interessato nella polimerizzazione. Il legame Al-alchile è più reattivo se l'Al-alchile è combinato con un composto di un metallo di transizione a bassa valenza e molto elettropositivo.

In base ai nostri primi lavori [38-39] abbiamo attribuito ai nuovi processi di polimerizzazione un meccanismo di tipo anionico. Friedländer invece attribuiva loro un meccanismo a radicali liberi [42], sotto certi aspetti simile a quello proposto da Morton per la polimerizzazione del butadiene con catalizzatori alfinici [43].

Overberger e Price [44] avevano considerato l'esistenza di complessi intermedi di coordinazione contenenti il catalizzatore ed il monomero. Noi pensiamo che la differenza tra i meccanismi anionici più classici e quelli che attribuiamo ai nostri processi sia dovuta ai legami di coordinazione particolari contenuti nei catalizzatori da noi usati.

Gli argomenti a favore dell'ipotesi di una catalisi anionica coordinata sono i seguenti:

a) la natura dei gruppi terminali contenuti nelle macromolecole [39];

b) la presenza nei catalizzatori più attivi di metalli diversi tutti molto elettropositivi, sia il metallo di transizione sia quello contenuto nei composti metallo-alchile. Tra i composti metallo-alchilici i più attivi sono quelli capaci di formare complessi;

c) l'attività catalitica più elevata dei complessi contenenti ioni metallici che generano localmente campi elettrici più intensi e che hanno un piccolissimo raggio ionico. Il berillio (raggio ionico 0,35 Å), l'alluminio (0,51 Å) e fra i monovalenti, il litio (0,68 Å), danno in realtà composti metallo-alchilici capaci di fornire catalizzatori ad attività molto elevata.

L'attività catalitica del complesso è legata allo stato degli atomi del metallo di transizione sufficientemente elettropositivo ed in generale alla valenza del metallo;

d) conducibilità elettrica di tipo ionico, con migrazione di alchili o di gruppi più ricchi in alchili verso l'anodo, presentato da soluzioni idrocarburiche di composti metallo-alchilici (come l'alluminio trietile) e di certi loro complessi solubili con metalli di transizione, cataliticamente attivi;

e) reattività dei monomeri in questa catalisi che segue un ordine inverso a quello della reattività nella catalisi cationica;

f) la natura della reazione di terminazione della catena, esclusione fatta per i monomeri contenenti dei sostituenti che avvelenano il catalizzatore, e che

dà luogo in generale ad un legame terminale vinilidico, per trasferimento dell'idrogeno a partire dal gruppo —CH R—. Questo trasferimento è tanto più facile quanto più il gruppo R tende a dare elettroni, e si deve pertanto ammettere che si tratti di un trasferimento di un ione idruro. Il peso molecolare più basso del polipropilene in confronto al polietilene ed al polistirolo può essere attribuito a questo fatto;

g) l'uso di certe sostanze note per la loro capacità di captare radicali liberi (per esempio l'uso del cumene, iso-ottano, ecc.) come solventi, non abbassa il peso molecolare del polimero, contrariamente a quanto avviene nel caso delle polimerizzazioni iniziate da radicali.

L'aggiunta di una molecola di monomero al composto organometallico può essere considerata come una reazione ionica con rottura eterolitica dei legami metallo-carbonio, paragonabile alla addizione ionica degli alogeni ad una olefina.

Questa addizione ha bisogno di un ambiente polare ed è facilitata, in assenza di solventi polari, da una superficie polare.

Un aumento di attività catalitica attribuibile ad un ambiente polare è stato in realtà osservato impiegando cristalli con reticoli a strati di ioni, o di atomi con una polarità differente.

Lo studio cinetico della polimerizzazione del propilene è in accordo con questa ipotesi di catalisi anionica coordinata:

a) La reazione di polimerizzazione presenta una velocità praticamente costante nel tempo, purchè si usino catalizzatori stabilizzati (fig. 16) [45].

Il catalizzatore solido non si consuma contrariamente a tutti gli iniziatori che forniscono radicali.

b) Il peso molecolare diminuisce quando la concentrazione di alluminio-alcile aumenta (Fig. 17) e questo può essere attribuito ad un trasferimento di natura ionica o ad una dissociazione dei legami tra i composti metallo-alcilici ed il composto del metallo di transizione.

Fig. 16 - Velocità di reazione in funzione del tempo, nella polimerizzazione catalitica del propilene con un catalizzatore a stereospecificità elevata.

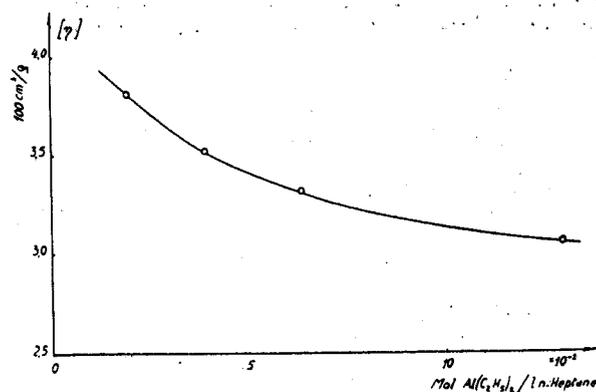
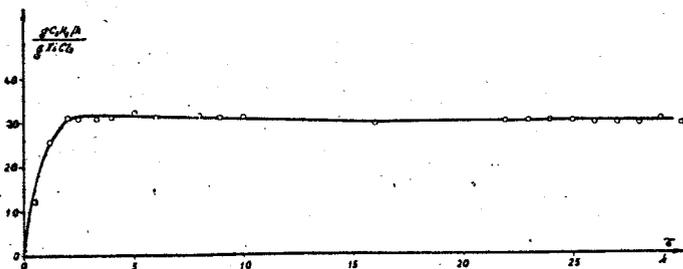


Fig. 17 - Influenza della concentrazione dei composti metallo-alcilici in soluzione sulla viscosità intrinseca del polipropilene ottenuto in presenza di catalizzatore a stereospecificità elevata: TiCl_3 cristallino e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

L'impiego di alluminio-alcile contenente del carbonio 14, o di fenil-alluminio, permette di rivelare le catene che erano inizialmente legate all'alluminio, quelle che provengono da trasferimento di catene con il monomero, quelle dovute a trasferimento derivato da alluminio-alcile in soluzione e può inoltre consentire di contare i centri attivi che sono presenti su un catalizzatore stabilizzato. E' questo uno dei rari casi di catalisi eterogenea dove è possibile determinare il numero dei centri attivi presenti e di conseguenza, nel caso delle polimerizzazioni, la vita media delle macromolecole in accrescimento.

Caratteristiche della catalisi anionica coordinata.

Uno dei caratteri più notevoli della catalisi anionica è la grande instabilità dell'anione carbonio, che si osserva anche quando quest'ultimo è coordinato in complessi contenenti elementi di transizione molto elettropositivi.

Gli anioni carbonio sono in realtà stabili solamente in assenza di protoni, che trasformerebbero l'anione carbonio in un gruppo alcilico più stabile, e in assenza di gruppi nucleofili, capaci di formare anioni più stabili dell'anione carbonio, oppure capaci di coordinarsi in modo stabile nei complessi organo-metallici contenenti un metallo molto elettropositivo come atomo coordinante.

Mentre la catalisi cationica è favorita dalla presenza di solventi polari, ciò può non apparire altrettanto facilmente verificabile per la catalisi anionica coordinata.

La causa è dovuta al fatto che nella catalisi anionica in presenza di composti organo-metallici di metalli di transizione molto elettropositivi, è impossibile operare con i solventi polari più noti perchè essi reagiscono con il composto organo-metallico e distruggono l'attività del catalizzatore.

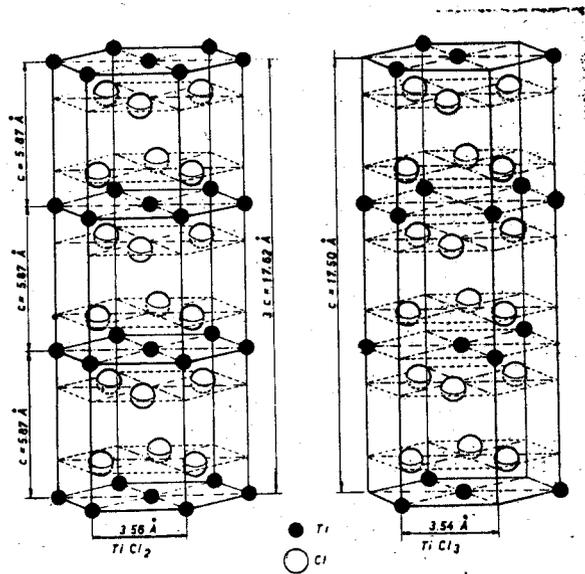


Fig. 18 - Reticoli cristallini del $TiCl_3$ (modificazione violetta) e del $TiCl_2$.

D'altra parte il fatto che nella catalisi anionica coordinata i catalizzatori solubili sono molto meno attivi dei catalizzatori eterogenei, ci fa ritenere che nel caso della catalisi eterogenea l'ambiente polare necessario alle reazioni di tipo eterolitico, come l'aggiunta di un monomero nella catalisi anionica, sia fornito dalle superfici polari.

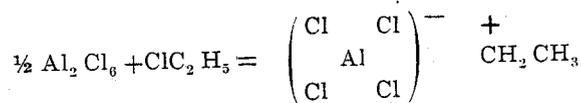
Questo effetto è particolarmente evidente nel caso di reticoli a strati nei quali due piani paralleli costituiti da atomi con la medesima polarità si alternano a piani con una polarità differente, come quelli che si osservano nel caso di composti del tipo AB_2 e AB_3 (con una struttura simile a quella rappresentata in fig. 18), quando il diametro del catione A è piccolo. In questi casi le forti azioni elettrostatiche dovute alla grande carica ed al piccolo diametro del catione provocano una stretta coordinazione degli ioni negativi ai cationi coordinanti (ciò spiega la facile sfaldabilità dei reticoli a strati).

I catalizzatori più attivi nella catalisi anionica come nella cationica sono caratterizzati dalla presenza di complessi di coordinazione la cui formazione è legata all'esistenza di un ione carbonio.

Nel caso della catalisi cationica coordinata non è l'ione carbonio ma l'ione col quale quest'ultimo era combinato che si coordina in un complesso; nel caso della catalisi anionica coordinata invece, è proprio l'anione carbonio che viene coordinato. Questa differenza permette di interpretare, come vedremo, il diverso comportamento dal punto di vista della stereospecificità di certi catalizzatori anionici.

In un catalizzatore cationico come quello che si forma, per esempio a partire da Al_2Cl_6 in presenza

di un cloruro di alchile, si hanno complessi del tipo $(AlCl_4) \cdot R^+$



Il cloro dell'alogenuro di alluminio che partecipa alla formazione del complesso entra in un anione $(AlCl_4)^-$ simmetrico e per conseguenza il carattere cationico del carbonio aumenta.

Il cloro che era legato al cloruro alchilico perde la sua identità e si può ammettere che un ione di grande diametro $(AlCl_4)^-$ si opponga a un catione carbonio. E' questa la causa dell'assenza di stereospecificità della catalisi cationica con catalizzatori a base di cloruro di alluminio.

Al contrario, nel caso della catalisi anionica coordinata, per esempio con complessi $Ti-Al$, il carbonio anionico che faceva parte di un composto metallo-alchilico si coordina con un complesso nel quale il carattere elettropositivo del metallo di transizione favorisce la coordinazione dell'atomo di carbonio (Fig. 19-20).

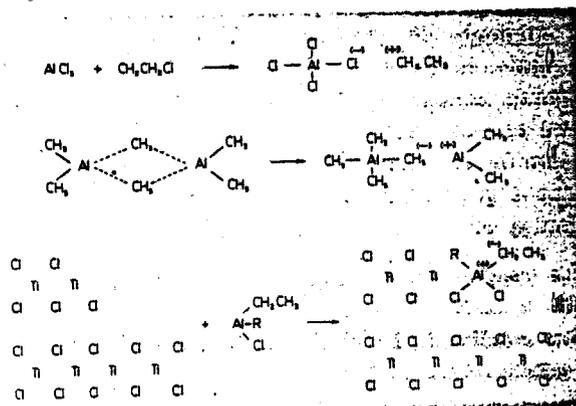
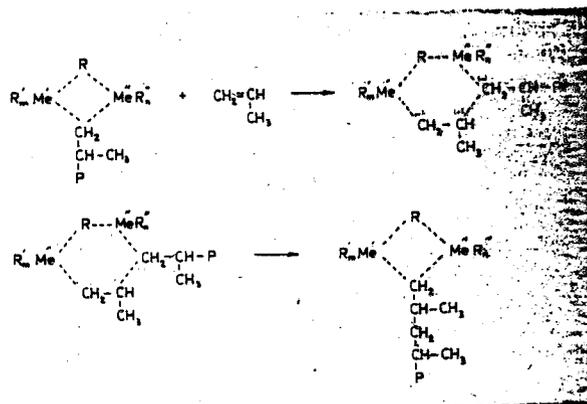


Fig. 19 - Confronti tra differenti complessi aventi attività catalitica nelle polimerizzazioni ioniche

- I cationica non stereospecifica;
- II anionica non stereospecifica;
- III anionica stereospecifica (complesso formato sul bordo di un reticolo a strati).

Fig. 20 - Ipotesi dell'aggiunta di una molecola di monomero su legame tra il complesso catalitico e la catena in accrescimento nella polimerizzazione anionica coordinata



La formazione del legame a ponte tra due metalli, la coordinazione preferenziale di ioni di un tipo determinato nel legame a ponte e le asimmetrie del complesso bimetallico quando i due atomi metallici sono differenti (oppure quando sono atomi di un medesimo metallo ma con valenze differenti) possono determinare una posizione definita dell'anione carbonio in certi complessi. Si può vedere in ciò una delle ragioni della stereospecificità più elevata della catalisi anionica coordinata e del fatto che nella polimerizzazione delle alfa-olefine i catalizzatori più attivi sono forniti solamente da complessi asimmetrici bimetallici contenenti 2 metalli diversi, e non da complessi contenenti atomi di un medesimo metallo.

Convien notare che i catalizzatori più stereospecifici sono quelli nei quali l'anione carbonio è coordinato ad un catione metallico avente un piccolissimo diametro (per esempio Al, Be, Zn). Il massimo di stereospecificità è stato osservato per i complessi Berillio-alchilici (Tab. 4).

Tabella N° 4 - Dipendenza della stereospecificità dei catalizzatori preparati da $TiCl_3$ dalla natura del metallo contenuto nel complesso metallorganico.

Metallo del metallo-alchile	Raggio ionico del metallo-alchile	Indice di Stereospecificità (% di polipropilene non estraibile in eptano bollente)
Be	0,35 Å	94÷96%
Al	0,51 Å	80÷92%
Mg	0,66 Å	78÷85%
Zn	0,74 Å	30÷40%

Si può qui fare un parallelismo con la catalisi cationica che, come già si è notato, non è in generale stereospecifica. Il solo caso noto di catalisi cationica, che presenta una certa stereospecificità e solamente a basse temperature, è quello della polimerizzazione degli eteri vinilici, descritta da Schildknecht [46-47], che rappresenta anche il primo caso noto di polimerizzazione stereospecifica di un monomero vinilico. E' importante notare che questo catalizzatore, che contiene probabilmente il complesso $BF_3 \cdot O \cdot R$ possiede non soltanto un atomo di boro coordinatore con un piccolo raggio ionico (0,3 Å), ma anche atomi di fluoro e ossigeno che, fra gli ioni negativi sono quelli che presentano il raggio più piccolo.

ione	raggio ionico
B+++	0,30
O—	1,31
F—	1,36
Cl—	1,81

Nell'idrato e nell'eterato del fluoruro di boro, che fa parte di una fase solida a bassa temperatura, si può pensare che l'ione ossigeno al quale è fissata la catena in accrescimento, abbia una posizione geometricamente definita e ciò per spiegare la sua stereospecificità, la qual cosa non può verificarsi invece in presenza di anioni complessi asimmetrici come l' $(AlCl_4)^-$.

Stereospecificità nella polimerizzazione delle olefine.

Il problema della catalisi stereospecifica nella polimerizzazione delle di-olefine assume aspetti differenti, a causa dei differenti tipi di stereoisomeria possibili, geometrica ed ottica, ed a causa della maggior reattività delle di-olefine.

E' bene notare che nel caso della polimerizzazione stereospecifica dell'isoprene a polimero 1-4 cis non è necessario avere un complesso contenente due metalli diversi come catalizzatori. E' sufficiente che il legame organo-metallico corrisponda ad un catione di diametro molto piccolo, come il litio che crea un campo elettrico intenso e che può esercitare un'azione coordinatrice.

Quando si impiega del litio-alchile come catalizzatore, la piccola distanza Li-C favorisce la concatenazione in 4 cis soprattutto nel caso dell'isoprene nel quale il gruppo CH_3 esercita un effetto induttometrico differenziando i due metileni terminali mentre per azione sterica essa impedisce l'addizione 1-2. La polimerizzazione delle diolefine ad alti polimeri è possibile anche in fase omogenea e non solamente per addizione 1-4 cis, ma anche per addizione 1-2 (oppure 3-4).

La stereoisomeria 1-4 trans sembra favorita dalla presenza di catalizzatori eterogenei e soprattutto da reticoli a strati. E' possibile che in questo caso i doppi legami della di-olefina siano tutti e due chimicamente adsorbiti. E' pure molto probabile che nell'addizione 1-4 trans la reazione abbia luogo fra tre particelle che possono essere considerate come distinte dal punto di vista cinetico, talune costituite dalla di-olefina e altre da cationi e anioni. Una simultanea collisione che dia luogo ad un solo stato di transizione è molto improbabile; il processo avrà luogo probabilmente in più fasi o almeno in due.

L'impiego di complessi di metalli di transizione contenenti ossigeno, per esempio contenenti alcoolati o carbonili, oppure di complessi polidentati (per esem-

pio acetilacetonati), favorisce invece la concatenazione 3-4. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che i gruppi ossigenati sono fortemente coordinati al metallo di transizione. Questi catalizzatori sono solubili negli idrocarburi e non polimerizzano in generale le alfa-olefine. Essi possono fornire nel caso delle diolefine polimeri atattici o isotattici o sindiotattici. Le cause della stereospecificità nel caso della polimerizzazione 1-2 non sono ancora ben definite. Noi abbiamo osservato che i complessi poco ridotti in seguito alla reazione con metallo-alchile forniscono polimeri sindiotattici.

Nel caso invece di complessi molto ridotti nei quali probabilmente anche il numero degli atomi di ossigeno legati al metallo di transizione è ridotto, si ottiene il polimero isotattico delle poli-di-olefine. Nel caso della polimerizzazione stereo-specifica 1-2 delle di-olefine, la presenza di un reticolo cristallino non appare necessaria per la stereospecificità: è sufficiente la presenza di un complesso avente dimensioni considerevoli come quello che si ottiene per reazione degli acetilacetonati o di composti carbonilici dei metalli di transizione molto elettropositivi con AlR_3 (Tab. 5).

Tabella N° 5 - Stereoisomeria nella polimerizzazione delle diolefine a 0° con sistemi catalitici ottenuti per reazione di composti di metalli di transizione con composti alluminio-alchilici in solvente idrocarburico.

Composto originario del metallo di transizione	Rapporto Al/Me	Tipo di stereoisomero
$TiCl_4$ (solubile)	1 ~	in prevalenza 1-4 cis
$TiCl_4$ (solubile)	2 ~	in prevalenza 1-4 trans
$TiCl_3$ violetto, VCl_3 cristallini e insolubili (reticolo a strati)	qualunque	1-4 trans (fino al 98%)
Complessi coordinati del cromo contenenti O o N o CO, ecc.	< 6	1-2 sindiotattico
Complessi coordinati del cromo contenenti O o N o CO, ecc.	> 6	1-2 isotattico

La capacità dell' AlR_3 di coordinarsi con la coppia di elettroni degli atomi di ossigeno permette alla reazione tra acetilacetonati e alluminio-alchile di assorbire un numero elevato di molecole di alluminio-alchile con formazione di un complesso a grandi dimensioni.

Cinetica della polimerizzazione stereospecifica delle alfa-olefine.

Abbiamo visto che i processi di polimerizzazione da noi esaminati sono iniziati da catalizzatori organo-metallici o da idruri o da metalli capaci, nelle condizioni di reazione, di formare composti organo-metallici.

I catalizzatori più attivi contengono composti con almeno due metalli diversi, uno dei quali è in generale un metallo di transizione.

Nella catalisi eterogenea la macromolecola cresce sulla superficie di un solido, essendo l'ione carbonio negativo legato ad un complesso insolubile.

La crescita delle macromolecole può essere paragonata con una immagine suggerita da Mark, a quella di un capello, se si paragona il bulbo di quest'ultimo ad un centro attivo sulla superficie del catalizzatore.

In questa catalisi la crescita del polimero si arresta in assenza di monomero, ma riprende immediatamente e con la medesima velocità appena la concentrazione del monomero è riportata al valore iniziale [45]. Questo comportamento appare molto frequente nel caso delle polimerizzazioni anioniche, ad es. nel caso della polimerizzazione dell'ossido di etilene.

La polimerizzazione dell'etilene con alluminio trietile [20], a bassa temperatura, avviene, almeno all'inizio e sotto certi aspetti, in modo simile a quella osservata in seguito da Szwarc nella polimerizzazione dello stirolo con catalizzatori anionici [48-49]. Contrariamente a quest'ultima, la polimerizzazione dell'etilene si arresta quando i lunghi tentacoli delle catene in sviluppo, che partono dall'atomo centrale di Al, avendo raggiunto una lunghezza di qualche centinaio di Å, tendono a cristallizzare inglobando i piccoli ioni Al legati all'estremità della catena. Nel caso invece della polimerizzazione dell'etilene e dello stirolo sui catalizzatori eterogenei costituiti da taluni complessi bimetallici, insolubili, la crescita che può essere limitata ad un solo gruppo alchilico nel complesso, è molto rapida ed i polimeri ottenuti presentano pesi molecolari che possono facilmente raggiungere un valore di diversi milioni.

Nelle nostre catalisi stereospecifiche la vita media di ogni molecola, a meno che per raffreddamento o per insufficiente alimentazione essa non cada in letargo, è molto breve, ma la capacità del complesso catalitico di produrre altre macromolecole resta invariata. La molecola del polimero resta in vita fin tanto che è legata ad un metallo che può far parte di un complesso attivo. Il distacco della catena dal legame ionico che la lega al complesso provoca la sua

morte ma non distrugge l'attività del complesso stesso che può generare altre molecole.

Usando una espressione che si trova spesso per altri processi di polimerizzazione, nei quali le molecole dei polimeri sono capaci di svilupparsi per tempi molto lunghi, come nel caso — per esempio — della polimerizzazione dello stirolo secondo Szwarc [48-49], si può essere portati, nel caso delle nostre polimerizzazioni catalitiche eterogenee, a definire « vivente » il complesso che genera la macromolecola.

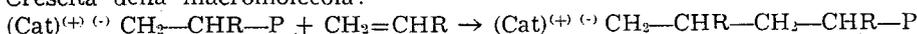
Questo complesso sopravvive alla morte di ogni macromolecola da lui prodotta e può continuare a generare altre macromolecole. Le macromolecole si sviluppano rapidamente e, come fossero delle piante con un fusto debole e di grande lunghezza, esse sono esposte a numerosi pericoli di morte accidentale. La grande esotermicità della reazione di accre-

scimento può provocare aumenti locali di temperatura e di conseguenza l'attivazione termica dell'idrogeno del carbonio terziario vicino al carbonio anionico, dando luogo ad un trasferimento di ione idrogeno nel complesso ed alla formazione di un doppio legame vinilidenico alla fine della catena.

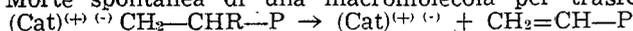
Si tratta di una morte spontanea, la cui probabilità è piuttosto limitata se si opera a temperature sufficientemente basse. In questo caso la molecola muore e si stacca dal complesso al quale, prima di morire, essa ha ceduto un ione idrogeno. Quest'ultimo, legato al complesso, può unirsi con una molecola di monomero e formare un anione alchile che può dare origine a sua volta ad una nuova macromolecola.

Le differenti fasi della polimerizzazione possono essere così schematizzate:

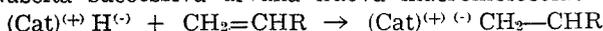
1. Crescita della macromolecola:



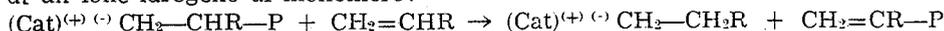
2. Morte spontanea di una macromolecola per trasferimento in un ione idrogeno al complesso:



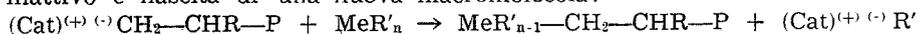
— Nascita successiva di una nuova macromolecola:



3. Morte d'una macromolecola e nascita contemporanea di una nuova macromolecola per trasferimento di un ione idrogeno al monomero:



4. Arresto dello sviluppo di una macromolecola per trasferimento dello ione polimerico su un composto inattivo e nascita di una nuova macromolecola:



5. Riduzione della vita di una macromolecola, senza la morte del complesso generatore:

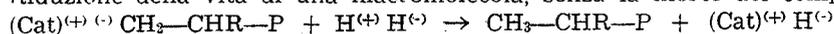
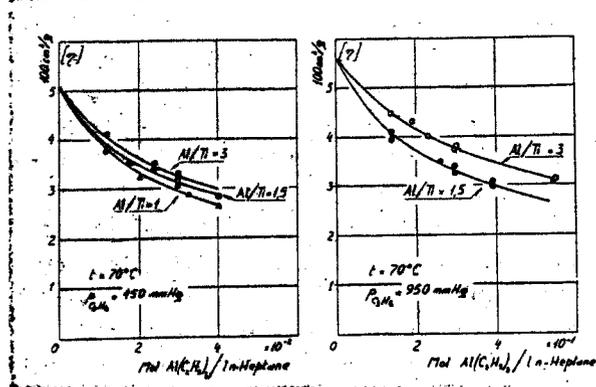


Fig. 21 - Dimostrazione della terminazione delle catene per trasferimento col monomero, oltre che per trasferimento con l'alchile, nella polimerizzazione del propilene con catalizzatori molto stereospecifici [TiCl₃ cristallino e Al(C₂H₅)₃] per confronto tra le viscosità intrinseche dei polimeri ottenuti a due pressioni differenti.



Alle basse temperature, poichè il peso molecolare è poco influenzato dalla pressione (fig. 21), la causa di morte più frequente della molecola è legata alla probabilità che una molecola di monomero prenda il posto della vecchia catena togliendole un ione idrogeno. Quest'ultimo, staccandosi dall'ultima unità monomerica entrata nella vecchia molecola che muore, dà origine ad una nuova molecola vivente che sarà alimentata a sua volta attraverso il medesimo complesso.

Inoltre, quando la molecola è divenuta troppo lunga, essa si comporta come un grande albero di una foresta esposta alla tempesta; anche un'agitazione meccanica può creare dei turbini che strappano la molecola dalle sue radici: il complesso catalitico radicato al suolo, rappresentato dal reticolo cristallino del supporto.

Se si arresta la nutrizione, vale a dire l'alimentazione del monomero, il sistema non muore ma resta in letargo, e si ha l'arresto della crescita che riprende col medesimo ritmo se si fornisce nuovo alimento, monomero, al complesso generante.

I veleni, che sono per la maggior parte anioni più stabili dell'ione carbonio, provocano la morte delle macromolecole e del complesso che le produce. La presenza di anioni molto più stabili dell'anione carbonio non provoca la morte del complesso generante ma dà luogo ad un'azione competitiva provocando trasferimenti che riducono la vita e, per conseguenza, il peso molecolare del polimero.

Può essere interessante esaminare la vita e la crescita delle macromolecole dal punto di vista della stereospecificità.

Se il catalizzatore è formato partendo da triclورو di titanio e da una soluzione di alluminio trietile, la struttura sterica delle macromolecole, generate dal complesso contenente la coppia alluminio-titanio, dipende dallo stato fisico e dalla struttura morfologica del composto di titanio. Se si parte da un substrato solido e compatto (cristalli di $TiCl_3$ ben sviluppati, come quelli per esempio della modificazione violetta preparata ad una temperatura elevata), si osserva che occorre un certo tempo perchè l'attività catalitica raggiunga un valore massimo, che si mantiene poi costante. Questo periodo di induzione (o meglio di assestamento) è dovuto al tempo necessario perchè, durante la polimerizzazione, l'assorbimento chimico dell' AlR_3 sul $TiCl_3$ si completi sulle superfici fresche di sfaldatura dei cristalli, provocata dalla pressione delle macromolecole in crescita. [45]

Le macromolecole ottenute con questi catalizzatori sono stericamente molto pure, essendo quasi interamente isotattiche. [36]

Quando si impiega invece un triclورو di titanio in aghi non ben cristallizzato, come quello che si ottiene per esempio dal trattamento del $TiCl_4$ con composti metallo-alchilici, si ha una attività iniziale elevata, ma i prodotti della reazione con AlR_3 sono stericamente meno puri. L'alta attività iniziale diminuisce rapidamente in funzione del tempo, le macromolecole generate hanno molto spesso una crescita più breve; sono stericamente impure e molte di esse sono a stereoblocchi, con una temperatura di fusione più bassa, e talvolta sono atattiche e perciò amorfe. [35]

Le specie stericamente più pure, ottenute col $TiCl_3$ violetto ben cristallino, hanno una vita più resistente ed un accrescimento più prolungato. I pesi molecolari sono più elevati.

Nel caso dei catalizzatori eterogenei, la stereospecificità non dipende esclusivamente dalla natura chi-

mica del complesso catalitico, ma anche da cause morfologiche. Ogni coppia alluminio-titanio ha un suo carattere particolare che ne determina la stereospecificità, dovuto a una causa di natura geometrica, e precisamente al modo secondo il quale questa coppia è orientata rispetto ai differenti atomi vicini alla superficie del cristallo ed all'alluminio-alchile.

Mentre in generale in tutti i processi noti di sintesi organiche, che non derivino da sostanze già otticamente attive, sono dei fattori casuali quelli che determinano la distribuzione delle configurazioni steriche delle molecole prodotte, ciò non si verifica nel nostro caso, se si ammette che ogni centro attivo non lavora a caso, ma produca molecole isotattiche di un determinato tipo.

Conviene notare che dal modo secondo il quale si distribuiscono i diversi caratteri (le due configurazioni steriche possibili per le unità monomeriche che si susseguono), attraverso una competizione tra fenomeni casuali e fenomeni determinati dalla struttura del complesso attivo, si può praticamente ottenere una infinità di tipi possibili di molecole generate.

Più che dal peso molecolare, le proprietà del polimero dipendono dal modo secondo il quale questi caratteri si combinano durante lo sviluppo di ogni macromolecola.

Prima di terminare, desidero precisare che con l'espressione « vita del complesso generante delle macromolecole », ho voluto semplicemente indicare con una forma più espressiva dei processi cinetici, rilevati mediante misure chimico-fisiche molto rigorose. La parola « vita » ha solamente un significato di « crescita nel tempo » riferentesi ad un processo chimico, così come l'espressione « vita di un cristallo » è stata talvolta usata per rappresentare un processo di crescita, in questo caso puramente fisica.

L'immaginazione, che ama talvolta spiccare più ampi voli, potrebbe essere ora tentata di ricercare, pur sotto aspetti molto più semplificati, analogie con la formazione delle macromolecole nei processi biologici. Molte macromolecole naturali sono formate infatti da unità monomeriche asimmetriche, e possono anch'esse acquisire proprietà e caratteri differenti, a seconda del modo col quale un complesso enzimatico le può generare per ripetizione di un modello determinato.

Siamo indulgenti verso i voli della fantasia: se è bene imbrigliata, essa non può nuocere al ricercatore: per esplorare nuovi orizzonti può essere spesso necessario estrapolare, con l'immaginazione, il metodo « stocastico » (illustrato da Pauling [5] al di là dei limiti della logica rigorosa).

Tutta la storia della chimica organica, la cui evoluzione poteva sembrare in passato in gran parte empirica, dimostra come una ricca messe di risultati sia spesso derivata da qualche grande intuizione.

Un lento progresso, frutto di una enorme mole di lavoro sperimentale di molti ricercatori, crea basi sempre più solide (il campo base) a partire dalle quali il pensiero può prendere il volo verso nuove più alte mete.

Molte scoperte erano basate al loro inizio su un presupposto assai debole di dati sperimentali. L'intuizione, che segue sentieri impreveduti, mostra talvolta improvvisamente, come in un sogno, la giusta via. Questa divisione del pensiero tra sogno e realtà è ciò che può rendere più attraente e pervadere di un soffio di poesia la dura ed estenuante fatica quotidiana del chimico ricercatore.

Bibliografia

- (1) G. NATTA, *Atti Accad. Lincei* 4 (8), 61 (1955); *J. Polym. Sci.* 16, 143 (1955).
- (2) G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI e G. MORAGLIO, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 1708 (1955).
- (3) G. NATTA, *Chim. e Industr.* 37, 888 (1955).
- (4) G. NATTA, P. PINO et G. MAZZANTI, *Chim. e Industr.* 37, 927 (1955).
- (5) A. V. TOBOLSKI, *Amer. Scient.* 45, 34 (1957).
- (6) G. NATTA, L. PORRI e G. MAZZANTI, Brevetto italiano 536.631 (12.3.1955).
- (7) G. NATTA, P. CORRADINI e L. PORRI, *Rend. Accad. Lincei* 29 (8), 728 (1956).
- (8) G. NATTA e P. CORRADINI, *Angew. Chem.* 68, 615 (1956).
- (9) F. W. STAVELY e coll. *Industr. Engin. Chem.* 48, 778 (1956).
- (10) S. E. HORNE e coll., *IkOX729. Engin. Chem.* 48, 784 (1956).
- (11) G. NATTA e P. CORRADINI, *Rend. Accad. Lincei* 19 (8), 229 (1955).
- (11-bis) G. NATTA, L. PORRI, Brevetto italiano 538.453, 15-7-1955.
- (12) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI e D. MORERO, *Rend. Accad. Lincei* 20 (8), 560 (1956).
- (13) P. U. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University Press, New York 1953), p. 237.
- (14) H. MARK e coll., *Naturwissenschaften* 23, 319 (1935).
- (15) K. H. MEYER e H. MARK, *Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe* (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1930), p. 205.
- (16) G. NATTA, M. BACCAREDDA e R. RIGAMONTI, *Monatshfte Chem.*, 66, 64 (1935).
G. NATTA e R. RIGAMONTI, *Rend. Accad. Lincei* 24, (6), 381 (1937).
- (17) G. NATTA e M. BACCAREDDA, *Chim. e Industr.* 21, 393 (1939).
- (17-bis) G. NATTA, *Rendiconti Ist. Lombardo Scienze e lettere* 78 (1) 304 (1945).
- (17-ter) G. NATTA, M. SIMONETTA, *Rendiconti Ist. Lombardo Scienze e lettere* 78 (1), 336 (1945).
- (18) G. NATTA e E. MANTICA, *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 3152 (1952).
- (19) K. ZIEGLER, *Brennstoff-Chem.* 33, 193 (1952).
- (20) G. NATTA, P. PINO e M. FARINA, *Atti Simposio Internaz. Chim. Macrom., Supplemento a La Ricerca Scientifica* (1955), p. 120.
- (21) K. ZIEGLER, Brevetto belga 533.362, priorità tedesca (16-11-1953).
- (22) G. NATTA, P. PINO e G. MAZZANTI, Brevetto italiano 535.712 (8.6.1954); Brevetto italiano 537.425 (27-7-1954).
- (23) G. NATTA e P. CORRADINI, *Atti Accad. Lincei* 4 (8), 73 (1955).
- (24) G. NATTA, P. CORRADINI e M. CESARI, *Rend. Accad. Lincei* 21 (8), 365 (1956).
- (25) C. C. PRICE, M. OSGAN, R. E. HUGHES e C. SHAMBELAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 690 (1956).
- (26) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. CORRADINI e U. GIANNINI, *Rend. Accad. Lincei* 19 (8), 397 (1955).
- (27) G. NATTA, P. CORRADINI e I. BASSI, *Rend. Accad. Lincei* 19 (8), 404 (1955).
- (28) G. NATTA, P. CORRADINI e I. BASSI, *Makromol. Chem.* 21, 240 (1956).
- (29) G. NATTA, G. CRESPI, D. BRUZZONE, Richiesta di brevetto italiano N. 3630/57.
- (30) G. NATTA, G. MAZZANTI, C. CRESPI e G. MORAGLIO, *Chim. e Industr.* 39, 275 (1957).
- (31) G. NATTA, D. SIANESI e R. SERRA, Brevetto italiano 560.712 (23-2-1956).
- (32) J. L. R. WILLIAMS, J. VAN DEN BERGHE, K. R. DUNHAM e W. J. DULMAGE, *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 1716 (1957).
- (33) S. C. NYBURG, *Acta crist.* 7, 385 (1954).
- (34) G. NATTA, Conferenza tenuta a The International Symposium on Synthetic Rubber (London, March 1957); *Rubber Plastics Age* 38, 495 (1957).
- (35) G. NATTA, G. MAZZANTI e G. BOSCHI, Brevetto italiano 554.803 (23-12-1955).
- (36) G. NATTA, P. PINO e G. MAZZANTI, Brevetto italiano 526.101 (3-12-1954); Brevetto italiano 545.332 (16-12-1954).
- (37) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI e P. LONGI, *Gazz. chim. ital.* 87, 570 (1957).
- (38) G. NATTA, *Chim. e Industr.* 38, 751 (1956).
- (39) G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI e M. PERALDO, *Chim. e Industr.* 38, 124 (1956).
- (40) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, E. MANTICA et M. PERALDO, *Chim. e Industr.* 39, 19 (1957).
- (41) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, e U. GIANNINI, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957).
- (42) H. N. FRIEDLÄNDER, Fall Meeting, 1956 (American Chemical Society, Atlantik City, N. J.).
- (43) A. A. MORTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 3785 (1950).
- (44) C. C. PRICE e M. OSGAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 4787 (1956).
- (45) G. NATTA, I. PASQUON e E. GIACHETTI, *Angew. Chem.* 69, 213 (1957).
- (46) C. E. SCHILDNECHT, S. T. GROSS, H. R. DAVIDSON, J. M. LAMBERT e A. O. ZOISS, *Industr. Engin. Chem.* 40, 2104 (1948).
- (47) G. NATTA, I. BASSI e P. CORRADINI, *Makromol. Chem.* 18-19, 455 (1955).
- (48) M. SZWARC, M. LEVY e R. MILKOVICH, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 2656 (1956).
- (49) M. SZWARC, *Nature* 178, 1168 (1956).
- (50) L. PAULING, Conferenza inaugurale del XIII Congresso di Chimica Pura e Applicata (Stoccolma, 29 luglio 1953).