

667

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

GIULIO NATTA

**Relazioni tra struttura molecolare
e proprietà di elastomeri e fibre**

R O M A

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

1 9 6 3

Del presente estratto sono state tirate 50+325+15 copie

Estratto dal volume
CHIMICA DELLE MACROMOLECOLE
Corso Estivo tenuto a
Varenna, Villa Monastero, 18-30 settembre 1961

Printed in Italy

S. A. Arti Grafiche Panetto & Petrelli - Spoleto - Settembre 1963

Relazioni tra struttura molecolare e proprietà di elastomeri e fibre

GIULIO NATTA

Istituto di Chimica Industriale - Politecnico di Milano

1 - Introduzione.

I processi di polimerizzazione ionici coordinati, ed in particolare quelli stereospecifici, hanno consentito di produrre negli ultimi sette anni numerose nuove classi di macromolecole lineari destinate ad enormi sviluppi anche nel campo applicativo [1]. In alcuni campi speciali, ad es. in quello delle fibre tessili [2] e in quello delle gomme elastiche [3] hanno portato a dei risultati che sono stati definiti rivoluzionari.

Dal punto di vista scientifico la disponibilità di nuovi tipi di macromolecole ha consentito di chiarire molti vecchi concetti ed in particolare di comprendere meglio le relazioni tra struttura chimica e sterica delle macromolecole e loro proprietà fisiche (ad es. meccaniche e dinamiche) che ne determinano l'applicabilità pratica.

Prima di descrivere le nuove gomme e le nuove fibre scoperte in questi ultimi anni, desidero premettere alcune considerazioni di carattere generale ed esporre alcuni nuovi punti di vista sulle relazioni tra struttura delle macromolecole e loro attitudine a fornire fibre tessili o gomme sintetiche pregiate.

In entrambi i casi è necessario disporre, come materiale di partenza, di macromolecole lineari aventi peso molecolare relativamente alto. La loro capacità di orientarsi e di cristallizzare in determinate condizioni sono fattori determinanti le proprietà sia delle fibre sia degli elastomeri. Per questi ultimi sono richieste inoltre delle proprietà viscosoplastiche che consentono attraverso trattamenti meccanici e blandi trattamenti termici, la deformazione plastica e la mescolanza intima con ingredienti e prodotti chimici diversi che consentano, dopo ulteriori trattamenti termici (vulcanizzazione), la formazione di legami a ponte tra macromolecole diverse con conseguente impedimento degli scorrimenti viscosi nei prodotti finiti.

2 - Cristallinità e orientamento delle macromolecole nelle fibre tessili.

Come è noto, tutte le fibre tessili organiche (sia naturali che sintetiche) sono costituite da macromolecole aventi una lunghezza di catena di migliaia o decine di migliaia di Å, centinaia o migliaia di volte maggiori del loro diametro. Queste proprietà determinano la loro capacità di disporsi parallelamente, per effetto di uno stiramento meccanico e

di associarsi in fasci paralleli. Però solo quelle macromolecole che sono costituite da sequenze regolari di gruppi equivalenti, sia chimicamente che stericamente, possono cristallizzare.

La linearità e la flessibilità delle singole catene, che inducono la cristallinità dei loro aggregati, sono fattori, che insieme all'orientamento, determinano le proprietà meccaniche delle fibre tessili.

Le fibre più importanti e le più tenaci, naturali o sintetiche, sono tutte più o meno cristalline. Il cotone, la seta, il nylon, il terilene, il « saran », sono tutti cristallini. La tenacità inferiore di certe fibre cellulosiche artificiali, rispetto al cotone e al ramie é da

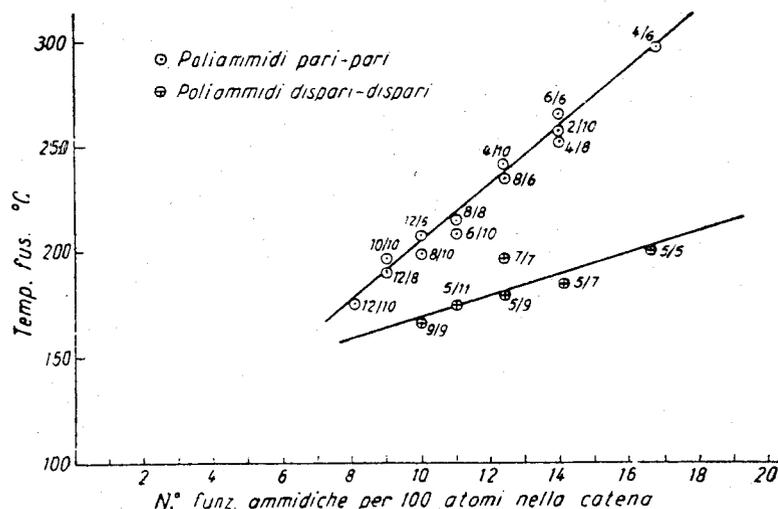


Fig. 1 - Andamento dei punti di fusione delle poliammidi in funzione del numero di funzioni ammidiche per 100 atomi nella catena.

attribuirsi alla minore cristallinità della cellulosa rigenerata, rispetto a quella della cellulosa presente nelle fibre naturali. L'energia reticolare che lega ciascuna macromolecola all'edificio cristallino si oppone allo scorrimento di una macromolecola rispetto all'altra nelle fibre cristalline orientate e ne eleva la tenacità.

Questi concetti non erano ben chiari sino a poco tempo fa perché si riteneva che la cristallinità non fosse di per sé la causa determinante della tenacità delle fibre, ma che questa fosse necessariamente dipendente da ragioni chimiche, quali la presenza di gruppi polari associabili (cloruro di polivinile e poliacrilonitrile) o di ponti di idrogeno (cellulosa e nylon), che consentono delle associazioni tra le singole macromolecole orientate che ne impediscono scorrimenti viscosi. Questa è infatti la ragione per cui è possibile ottenere delle fibre di cloruro di polivinile e poliacrilonitrile pur trattandosi di polimeri aventi bassa cristallinità. Essi però presentano bassa tenacità, molto minore di quella che presenterebbero se tali polimeri avessero una struttura sterica regolare che consentisse una elevata cristallinità. Essi cionondimeno possono fornire, a differenza di altri polimeri vinilici atattici, delle fibre contenenti fasci orientati di macromolecole a causa delle piccole dimensioni dei sostituenti laterali (Cl, CN) della catena principale. Nel caso del nylon, polimero tipicamente cristallino, la temperatura di fusione dipende dalla frequenza dei ponti di ioni idrogeno e si abbassa da 260° per il nylon 6-6 a circa 200° per il nylon 10, e si possono prevedere ulteriori abbassamenti per una minore frequenza dei ponti di ioni idrogeno sino a 138° in assenza di questi ultimi, essendo 138° la temperatura di fusione massima della catena polimetilenica di altissimo peso molecolare [4] (Fig. 1). Ciò

faceva ritenere impossibile ottenere delle fibre tessili pregiate dai polimeri idrocarburici alifatici e in tutti quei casi in cui l'assenza di legami idrogeno e di associazioni polari non impedisca lo scorrimento viscoso tra le singole macromolecole. Ciò appariva confermato dalla bassa tenacità delle fibre di polietilene ottenuto con i processi I.C.I. ad alta pressione, la cui temperatura di fusione (120-125 °C) risulta, a causa della presenza di ramificazioni nella macromolecola, inferiore a quella del polimetilene e dei polietileni rigorosamente lineari (137-138 °C).

TABELLA 1 - Punti di fusione, temperature di transizione del 2° ordine, densità di polimeri stereoregolari e atattici.

POLIMERI	P. F. °C	Transiz. 2° ordine		Densità	
		Atattico	Isotattico	Atattico	Isotattico
Polipropilene	177	-35	-18	0,85	0,92
Poli 1-butene	128	-45	-25	0,87	0,91
Poli 1-pentene	80	-50	-24	—	0,87
Poli 1-esene	-55	—	—	—	0,84
Poli 1-eptene	-40	—	—	—	—
Poli 3-metil-1-butene	325	—	—	—	0,90
4-metil-1-pentene	235	—	—	—	0,83
3,3-dimetil-1-butene	300	—	—	—	—
Vinil cicloesano	305	—	—	—	—
Stirene	240	85	90	1,05	1,08

La scoperta dei polimeri isotattici di α -olefine ha consentito di disporre di macromolecole idrocarburiche cristalline aventi temperatura di fusione relativamente alta che consentono, contro ogni precedente aspettativa, di ottenere delle fibre a elevata tenacità. Nella Tab. 1 sono indicate le temperature di fusione di alcuni polimeri isotattici idrocarburici. Con l'aumentare della lunghezza dei gruppi laterali diminuisce la temperatura di fusione, nel caso che tali gruppi laterali siano costituiti da catene idrocarburiche normali, mentre si osserva un aumento di temperatura di fusione se si passa da catene lineari a catene ramificate o a catene cicliche. Particolare interesse presentano le fibre di polipropilene isotattico che possiede, quando stericamente puro, una temperatura di fusione di 177 °C. Tale temperatura è sufficientemente bassa per consentire una facile ed economica filatura per estrusione del polimero fuso, con la possibilità di ottenere fibre anche di diametro molto piccolo corrispondente a titoli molto bassi. La temperatura di fusione è però sufficientemente alta per consentire alti carichi di rottura a temperature di impiego inferiori a 130 °C che consentono il lavaggio a caldo anche con trielina e la sterilizzazione con acqua bollente o vapore.

Nelle Fig. 2-5 sono indicate alcune caratteristiche delle fibre di polipropilene [5].

Data l'importanza della cristallinità e dell'orientamento sulle proprietà delle fibre tessili, riportiamo nella Fig. 6 un confronto tra la modificazione smettica del polipropilene, che si ottiene per rapido raffreddamento del polipropilene fuso, e quella monoclinale che si ottiene per ricottura della precedente a temperatura superiore a 80° e per lento raffreddamento del polimero fuso [6].

La modificazione smettica instabile differisce da quella monoclinale stabile per il di-

verso impacchettamento della catena con diverso senso di avvolgimento delle spirali isotattiche. Come indicato nella Fig. 6, le catene corrispondenti alle spirali destre o sinistre sono impacchettate in modo disordinato nella modificazione smettica mentre nella modificazione stabile monoclinica si ha una distribuzione regolare di coppie affacciate di eli-

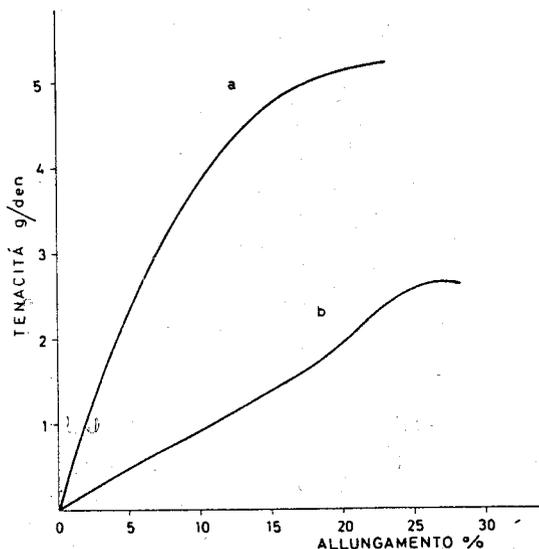


FIG. 2 - Curva sforzo deformazione di fibre di polipropilene (a) avente struttura isotattica; (b) avente struttura e stereoblocchi.

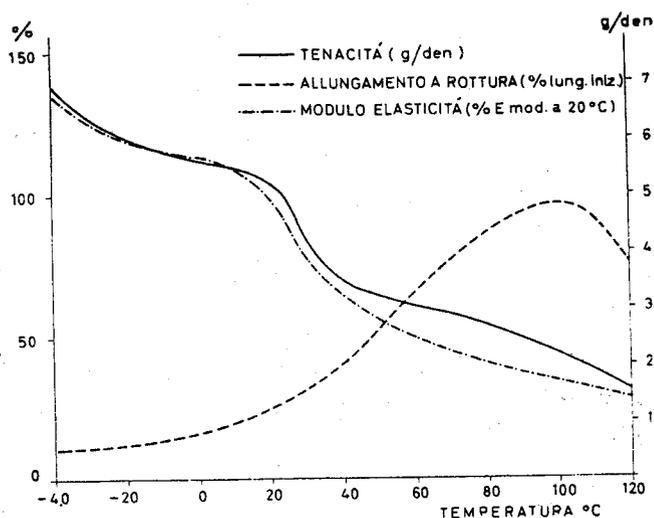


FIG. 3 - Andamento della tenacità, allungamento a rottura e modulo elastico e di fibre di polipropilene in funzione della temperatura.

che destre e sinistre. Come risulta dalla Fig. 7, nella fabbricazione delle fibre per estrusione del polimero fuso [5] si passa, prima di giungere alla fibra finita, attraverso diversi stadi comprendenti la forma smettica e stadi intermedi a cristallinità e orientamento li-

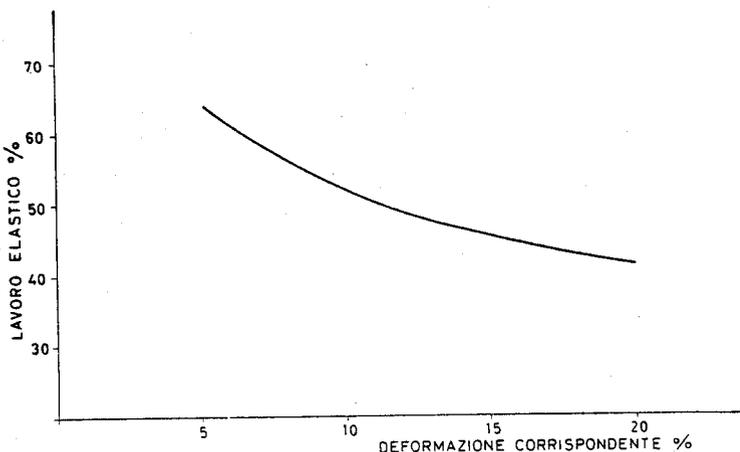


FIG. 4 - Lavoro elastico di fibre di polipropilene in funzione della deformazione.

mitati. Per estrusione, che viene effettuata a temperatura di 210-250 °C, si ottiene infatti per raffreddamento dapprima la modificazione smettica che subisce un orientamento per parallelizzazione dei cristalli con l'asse delle catene nella direzione della fibra durante un primo stiramento a freddo (temperatura minore di 40 °C). Per trattamenti successivi sotto stiro a temperature superiori (120°C) si ottiene un completo orientamento e la tra-

sformazione nella modificazione monoclinica stabile con ottenimento di fibre aventi elevata tenacità.

L'orientamento dei cristalli appare evidente all'esame con i raggi X degli spettri di fibra.

Nelle sostanze macromolecolari la cristallinità non raggiunge mai il 100 %. Ciò è do-

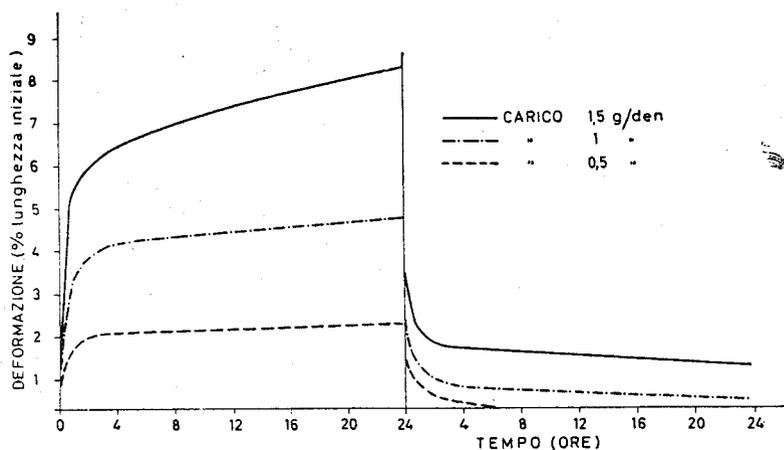


Fig. 5 - Curve di creep di una fibra polipropilenica.

vuto al fatto che i singoli cristalli presentano in generale dimensioni minori della lunghezza delle singole macromolecole, cosicché ciascuna di queste entra a fare parte di cristalli diversi oppure ripiegandosi su se stessa occupa zone diverse dello stesso cristallo. Le parti delle singole catene che collegano cristalli diversi o zone diverse dello stesso cri-

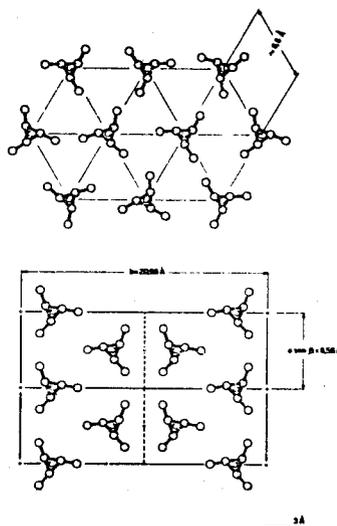


Fig. 6 - Modificazione paracrismatica smettica (alto) e cristallina (basso) del polipropilene.

stallo risultano perciò amorfe. Ciò spiega come con l'aumentare del peso molecolare oltre un certo limite, la cristallinità, a parità di condizioni, tende a diminuire.

Per pesi molecolari piuttosto piccoli (dell'ordine di grandezza del migliaio) ossia per lunghezze di catene dell'ordine di grandezza del centinaio e delle decine di Å, la maggiore probabilità di impacchettamento delle singole macromolecole consente di ottenere alte cristallinità, ma le proprietà meccaniche delle fibre sono scadenti, perché mancano col-

legamenti fra cristallo e cristallo e i prodotti risultano fragili per la facilità con cui avvengono fratture intercristalline.

Per pesi molecolari più alti (decine di migliaia o centinaia di migliaia) la cristallinità si riduce. Poiché le parti amorfe possono subire facilmente scorrimenti viscosi, aumenta l'allungamento a rottura e la capacità di assorbire lavoro per deformazione. Ciò entro certi limiti migliora la resistenza delle fibre all'usura. Con l'aumentare del peso molecolare a valori superiori a qualche centinaio di migliaia, l'aumento della viscosità, sia in

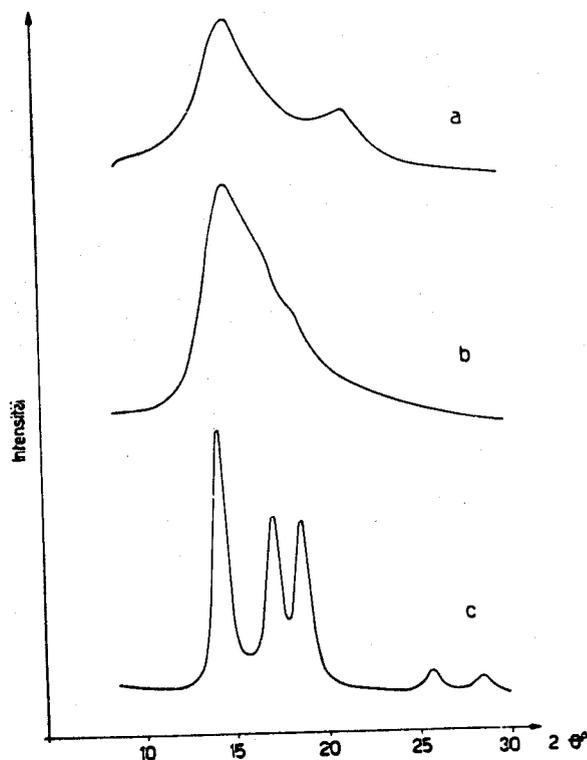


FIG. 7 - Spettri Röntgen di un polipropilene isotattico: <a> fibra filata al di sopra di 250 °C; la medesima fibra dopo stiro; <c> e dopo trattamento termico a 120 °C.

soluzione che allo stato fuso, rende più difficili le operazioni tecnologiche di filatura e ne limita l'impiego alla produzione di monofilamenti di elevato diametro. Nel caso dei polimeri stereordinati, vi è un altro fattore che presenta un'enorme importanza per la cristallinità ed è la purezza sterica. In ciascuna macromolecola solo i tratti che presentano struttura sterica regolare possono entrare a fare parte dei cristalli, mentre i tratti atattici fanno parte di zone amorfe.

Le parti amorfe a temperatura superiore a quella di transizione di II° ordine si comportano come gomme e presentano perciò un'elevata elasticità. Gli scorrimenti viscosi di ciascuna macromolecola, rispetto a quelle vicine, sono però impediti dalla presenza di zone cristalline nelle quali l'energia reticolare si oppone allo scorrimento viscoso e perciò le macromolecole che abbiamo definito a « stereoblocchi » si comportano come se facessero parte di gomme vulcanizzate in cui la vulcanizzazione chimica dovuta a ponti che legano le macromolecole viene sostituita da una vulcanizzazione fisica dovuta all'associazione di parti di macromolecole in cristalli. Quest'ultima vulcanizzazione di natura fisica è termolabile e naturalmente scompare alla temperatura di fusione dei cristalli. Interessante notare che i polimeri a stereoblocchi presentano una temperatura di fusione dipendente

dalla loro purezza sterica e dal modo con cui le irregolarità steriche sono distribuite nei cristalli. La variazione della temperatura di fusione quando le irregolarità sono distribuite in modo casuale, può essere calcolata con la teoria di Flory [7]:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \frac{R}{\Delta H_u} \ln N_a$$

ove T_m è la temperatura di fusione del campione effettivo, T_m^0 è la temperatura di fusione del polimero stericamente puro, R è la costante dei gas, ΔH_u è il calore di fusione riferito all'unità monomerica, N_a è la frazione molare delle unità stericamente irregolari.

Nella Tab. 2 sono indicate le temperature di fusione e la cristallinità di polipropileni a stereoblocchi ottenuti per frazionamento di polimeri greggi ottenuti per sintesi con catalizzatori non rigorosamente stereospecifici.

TABELLA 2 - Temperature di fusione e cristallinità di polipropileni aventi diversa composizione stereoisomerica, ottenuti per estrazione successiva, con solventi diversi, di polimeri greggi.

SOLVENTE IMPIEGATO per l'estrazione	FRAZIONI DI POLIPROPILENE OTTENUTO CON CATALIZZATORE A BASE DI											
	I			II			III			IV		
	TiCl ₄ e Al(C ₂ H ₅) ₃ ; R = 2,5; T = 90 °C; P iniz. = 21 ata			TiCl ₄ e Al(C ₂ H ₅) ₃ ; R = 2,8; T = 35 °C; P cost. = 3,3 ata			TiCl ₃ e Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl; R = 3; T = 70 °C; P iniz. = 21 ata			TiCl ₃ e Al(C ₂ H ₅) ₃ ; R = 2,5; T = 80 °C; P cost. = 6 ata		
	[η] 100 cm ³ /g	cristal- linità %	tempe- ratura di fusione °C	[η] 100 cm ³ /g	cristal- linità %	tempe- ratura di fusione °C	[η] 100 cm ³ /g	cristal- linità %	tempe- ratura di fusione °C	[η] 100 cm ³ /g	cristal- linità %	tempe- ratura di fusione °C
Pentano . . .	0,51	27	114	1,12	11	114	0,35	15	106	0,42	27	110
Esano . . .	0,61	37	130	1,13	29	135	0,67	25	110	0,55	36	127
Eptano . . .	0,68	54	159	0,92	41	159	0,90	41	147	0,63	52	159
2-Etilesano . .	1,22	64	170	1,01	52	168	1,12	53	168	0,86	62	170
Ottano . . .	2,08	68	174	3,11	60	174	1,63	62	174	1,32	64	174,5
Residuo . . .	—	—	—	—	—	—	3,50	64	174	2,97	66	174,5

In Fig. 8 sono indicate le proprietà meccaniche di polipropileni a stereoblocchi quali risultano dal diagramma sforzo-allungamento [8]. Si osservi la elevata elasticità. In certi casi sono consentiti allungamenti reversibili nell'ordine di grandezza del 100 % delle dimensioni iniziali. È facile comprendere come la presenza di molecole a stereoblocchi ad alto peso molecolare possa modificare in modo notevole le proprietà delle fibre dei polimeri isotattici, ed in certi casi, in modo favorevole all'ottenimento di prodotti più elastici aventi più elevata resistenza all'usura. La presenza di macromolecole atattiche, non cristallizzabili, è sempre nociva, perché peggiora le caratteristiche meccaniche e favorisce scorrimenti viscosi irreversibili.

Quanto sopra accennato dimostra che le proprietà delle fibre di polimeri stereoregolari possono variare entro larghi limiti a seconda della regolarità della struttura sterica delle macromolecole e della presenza di piccole quantità di polimeri aventi struttura sterica irregolare o meno regolare.

La prima fibra tessile a base di polipropilene messa in commercio dalla Montecatini è il Meraklon e rappresenta uno tra i tanti possibili tipi di fibre polipropileniche. Essa viene ottenuta da un polimero avente un indice di isotatticità (% di polimero non estrai-

bile con n-eptano bollente) di almeno il 95 % ed avente una viscosità intrinseca non superiore a 1,6 (corrispondente a un peso molecolare di 226.000). Viscosità intrinseche superiori al valore sopra indicato non consentirebbero le altissime velocità di filatura attualmente realizzate a meno di non operare a temperature superiori a 250 °C, alle quali potrebbe aver luogo una degradazione delle macromolecole. Polipropilene a peso molecolare più alto consentono però di ottenere dei monofilamenti aventi tenacità superiore a 10 g/d.

Uno degli inconvenienti iniziali del polipropilene, quello di non essere tingibile con i

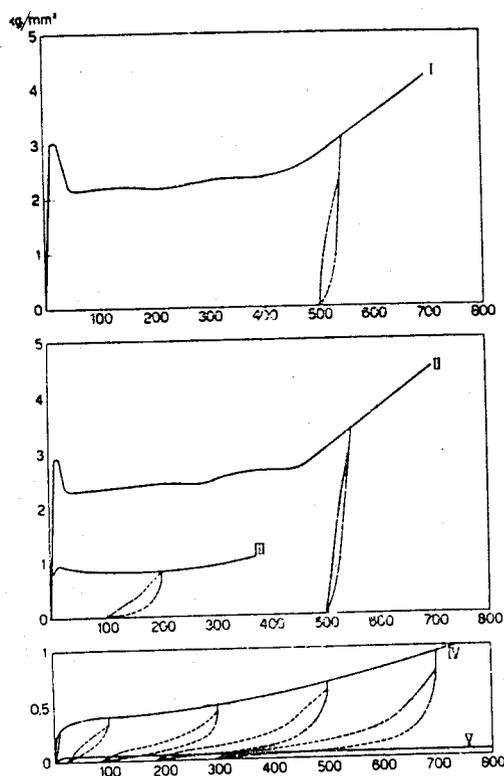


FIG. 8 - Curva sforzo allungamento (a trazione) di un polipropilene:

- I isotattico (crist. 75 %)
- II » (» 65 %)
- III a stereoblocchi (» 40 %)
- IV » » (» 15 %)
- V atattico

comuni coloranti usati con il cotone e con la lana, è stato superato per diverse vie. La più semplice è la tintura in pasta introducendo dei pigmenti coloranti prima della filatura.

L'ACNA ha sviluppato dei coloranti al romantrene per la tintura diretta.

Noi al Politecnico e la Società Polymer nei laboratori di Terni abbiamo studiato metodi diversi per rendere più facilmente tingibile la fibra del polipropilene. Tra i diversi metodi possibili accenno ai metodi di innesto, sulla macromolecola perossidata, di gruppi chimici aventi affinità per certi coloranti. Tale innesto può avere luogo previa perossidazione del carbonio terziario di alcune unità monomeriche della macromolecola e successivo innesto di monomeri non saturi (contenenti gruppi basici o acidi) polimerizzabili con radicali liberi. Un altro modo consiste nell'introdurre piccole percentuali di polimeri (aventi affinità per i coloranti) aventi struttura preferibilmente lineare, solubili in polipropilene fuso e coflabili.

Subito dopo la scoperta dei polimeri vinilici stereordinati, si è presentato il problema di modificare le fibre acriliche e viniliche non cristalline o poco cristalline adottando nella polimerizzazione dei processi stereospecifici.

Le attuali fibre acrilonitriliche e cloroviniliche presentano una cristallinità nulla o molto bassa.

Nel caso del cloruro di polivinile la cristallinità è minore del 10 % ed è dovuta, come noi stessi abbiamo dimostrato, ad una prevalenza delle alternanze di configurazione delle unità monomeriche vicine, rispetto alla conservazione di configurazione delle medesime. È così possibile l'esistenza di limitate regioni cristalline aventi struttura sindiotattica. La cristallinità è però troppo bassa per esercitare un effetto determinante sulle proprietà del polimero che non presenta un'apprezzabile temperatura di fusione.

Le fibre di cloruro di polivinile (ad es. quelle prodotte in Italia con il nome di Movil e in Francia col nome di Rovil) possono essere usate soltanto a temperature non elevate, perché a temperature vicine a quelle di transizione di secondo ordine (transizione vetrosa a 85 °C circa) si contraggono fortemente. Nel caso delle fibre ottenute da polimeri amorfi, la filatura viene per lo più fatta in soluzione (ad es. per le fibre acriliche e cloroviniliche), meno frequentemente allo stato fuso (polistirolo atattico) allo scopo di parallelizzare le macromolecole, le quali a temperature inferiori a quella di transizione di secondo ordine, restano come congelate, evitando scorrimenti viscosi. Naturalmente le fibre fatte con gli stessi monomeri ma con polimerizzazione stereoregolare, dovrebbero presentare una temperatura di fusione notevolmente superiore a quella di transizione di secondo ordine, e quindi proprietà meccaniche superiori e possibilità di impiego a temperature più alte. Sebbene si possa prevedere che operando in condizioni particolari si possa riuscire ad ottenere polimeri più cristallini del cloruro di polivinile, cionondimeno non si prevede di poterle usare vantaggiosamente per la produzione di fibre, né si prevede che il problema possa essere facilmente risolto. È prevedibile che un polivinilcloruro isotattico o sindiotattico ad alto peso molecolare fonda a temperatura di circa 250 °C (alla quale il polimero già tende a decomporsi per deidroalogenazione) e non sia solubile nei solventi e nelle condizioni usate attualmente per la filatura. Polimeri a basso peso molecolare (dell'ordine di grandezza del migliaio) aventi struttura sindiotattica, sono stati ottenuti sia da noi sia da altri, ma a causa della bassa solubilità e del basso peso molecolare, sono inadatti per la produzione di fibre, che risulterebbero troppo fragili.

Il problema di ottenere fibre organiche aventi basso costo e temperatura di fusione molto alta (superiore a 300 °C) è tuttora insoluto, sebbene la Du Pont produca fibre di polimeri fluorurati (piuttosto costosi) ad altissima temperatura di fusione.

Ad un'alta temperatura di fusione corrisponde in generale una relativamente elevata temperatura di transizione del 2° ordine che impartisce una certa fragilità ai manufatti di molti polimeri altofondenti. La parallelizzazione delle macromolecole nella direzione della fibra riduce tale fragilità, ma non la elimina completamente. In questi casi la tecnologia della filatura deve subire delle modifiche in quanto l'orientamento delle macromolecole, che per le fibre di polipropilene isotattico e del politene lineare viene effettuato per stiro a temperatura ambiente dovrebbe essere sostituito con uno stiro a temperature superiori a quella di transizione di secondo ordine (ad es, 85 °C. nel caso del polistirolo isotattico che presenta lo stesso valore della transizione di secondo ordine di quello atattico).

L'importanza nel campo tessile delle polimerizzazioni stereospecifiche deriva dal fatto che esse rendono possibile l'impiego di monomeri di bassissimo costo, di cui si può disporre in quantità praticamente illimitate, per la fabbricazione di polimeri filabili aventi caratteristiche pregiate. Il propilene ad es. è uno dei monomeri meno costosi (il suo costo può essere valutato, a seconda delle condizioni locali, da 2,5 a 6 centesimi di dollaro alla

libbra). Si prevede che con l'affinamento dei processi di polimerizzazione e di filatura e con l'aumento della potenzialità degli impianti le fibre di polipropilene costeranno molto meno di qualsiasi altra fibra sintetica e probabilmente anche meno del costo attuale del cotone.

Uno dei pregi della fibra polipropilenica è la sua bassissima densità: 0,90-0,91 in confronto dell'1,5 delle fibre cellulosiche. Ciò significa che a parità di peso si ottiene il 65 %

TABELLA 3 - Densità delle principali fibre naturali e sintetiche.

FIBRA	DENSITÀ
Saran (polivinilidencloruro)	1,72
Cotone	1,50 - 1,55
Canapa, iuta, lino	1,48 - 1,50
Seta greggia	1,33 - 1,34
Lana	1,30 - 1,32
Terilene, terital, dacron	1,38 - 1,39
Movil (cloruro di polivinile)	1,35 - 1,38
Nailon	1,14
Polipropilene (modificazione stabile)	0,90 - 0,92
Polipropilene (modificazione smettica)	0,85 - 0,88

TABELLA 4 - Temperature di fusione di alcuni polimeri isotattici non idrocarburi.

POLIMERO	TEMP. FUSIONE °C
Polivinilmetilene	144
Poliviniletene	86
Polivinil-n-propilene	76
Polivinilisopropilene	190
Poliviniln--butilene	64
Polivinilisobutilene	165
Polivinilterz. butilene	iso 240-260
Polivinilneopentilene	216
Poli- α -vinilpiridina	207-212
Polimetilmetacrilato	iso 160 sindio 200
Poliisopropilacrilato	162 iso
Politerz. butilacrilato	72
Poliisobutirraldeide	260
Poli-n-butirraldeide	225

in più di fibra o di tessuto. Nella Tab. 3 sono indicate le densità delle principali fibre naturali e sintetiche.

La scoperta recente dei processi di polimerizzazione stereospecifica di monomeri contenenti ossigeno o azoto rende possibile la produzione di nuove classi di polimeri cristallini, adatti alla produzione di fibre. Nella Tab. 4 sono indicate le temperature di fusione

di alcuni polimeri isotattici non idrocarburi. Rispetto ai polimeri idrocarburi essi risultano notevolmente più costosi, alcuni di essi però presentano il vantaggio di una più facile tingibilità, senza richiedere trattamenti chimici speciali.

Taluni presentano l'inconveniente di essere più solubili nei solventi (ad esempio trielina) usati nei lavaggi a secco.

3 - Elastomeri.

3.1 - Definizione degli elastomeri.

Vengono denominati elastomeri (o gomme elastiche) le sostanze che presentano caratteristiche fisiche di alta elasticità, che sono cioè caratterizzate da deformazioni molto elevate per effetto di sforzi meccanici relativamente piccoli, e da un allungamento massimo, a rottura, di qualche centinaio sino al migliaio per cento, riferito alla lunghezza iniziale (valori enormi, se confrontati con quelli della massima parte dei solidi cristallini e vetrosi per i quali l'allungamento a rottura risulta di qualche unità o decina di unità per cento). Gli elastomeri posseggono un modulo di elasticità a trazione molto basso, dell'ordine di grandezza dei 10 kg/cm^2 (invece delle migliaia o decine di migliaia di kg/cm^2 che si osservano per molti corpi cristallini o vetrosi). Gli elastomeri devono le loro proprietà ad uno stato particolare della materia, intermedio tra lo stato liquido e quello solido: essi presentano infatti un coefficiente di Poisson molto più alto di quello degli altri corpi solidi e dei vetri, molto vicino a 0,5 (eguale a quello dei liquidi o dei prodotti eterogenei contenenti una fase liquida predominante).

Le caratteristiche di alta elasticità non devono essere confuse con quelle della vera elasticità. La vera elasticità, caratterizzata dal fatto che l'oggetto deformato ritorna rapidamente e completamente alle dimensioni iniziali quando cessa lo sforzo che ha prodotto la deformazione, non si verifica in generale in un modo perfetto che per certi materiali duri e rigidi (come l'acciaio). In tutte le gomme, anche in quella naturale, si provoca in generale, per effetto di una deformazione prolungata, un effetto di rilassamento, cosicché lo sforzo necessario per provocare una certa deformazione diminuisce col tempo; inoltre si constatano sensibili fenomeni d'isteresi, per cui una certa parte del lavoro assorbito nella deformazione elastica non è più recuperabile, ma è disperso sotto forma di calore. Spesso si osserva un comportamento che si definisce elasticità ritardata, per cui, cessato lo sforzo, una parte notevole del ritorno elastico verso la forma iniziale ha luogo in un tempo assai lungo (di minuti o di ore). Lo stato particolare della materia al quale corrispondono proprietà elastomeriche è connesso con una particolare struttura delle molecole ed è limitato ad un certo intervallo di temperatura, caratteristico per ciascun elastomero.

3.2 - Struttura degli elastomeri.

La scoperta recente di nuovi tipi di elastomeri aventi proprietà elastiche pregiate, ci consente oggi di meglio chiarire le relazioni tra le strutture delle molecole e le loro proprietà elastomeriche.

I lavori di STAUDINGER (1924) resero noto che la gomma naturale è formata da macromolecole lineari aventi un peso molecolare medio compreso tra 200 000 e 400 000.

Come è stato illustrato da KATZ (1925) e da MEYER e MARK, queste macromolecole possono cristallizzare se vengono parallelizzate per effetto di deformazione a trazione superiore al 400 %.

Una teoria dell'alta elasticità, in accordo con dati sperimentali, è stata sviluppata dai lavori classici di MEYER, MARK, KARRER, KUHN, TRELOAR e FLORY.

La teoria cinetica dell'elasticità [9] si basa su alcune ipotesi semplici:

<1> Esistenza di lunghe macromolecole lineari caratterizzate da una considerevole flessibilità interna. Nelle gomme costituite da idrocarburi essa è dovuta alla facile rotazione del legame alifatico semplice.

Se il legame semplice è posto tra due gruppi CH_2 , la rotazione completa di un gruppo CH_2 sul cono di valenza deve superare tre barriere di potenziale di circa 3.000 calorie, poste a 120° una dall'altra. Se il legame semplice è adiacente a un doppio legame ed è perciò compreso tra un gruppo CH ed uno CH_2 come succede per una parte dei legami della catena principale della gomma naturale, la barriera di potenziale è ancora più bassa che nel caso precedente ed è ridotta ancora di più se il legame semplice è adiacente ad un legame acetilenico.

<2> Le interazioni tra le molecole devono essere deboli, dello stesso tipo di quelle che si esercitano tra le molecole di un liquido non associate. Le molecole dei migliori elastomeri non devono contenere frequenti gruppi polari.

<3> È necessaria la presenza di un certo numero di legami trasversali tra le macromolecole, in modo da formare un reticolo tridimensionale che limiti i movimenti relativi delle macromolecole impedendo gli scorrimenti viscosi. Si ottiene così una maggiore reversibilità dei processi di deformazione. Secondo la teoria di Flory si ammette una distribuzione gaussiana per le distanze tra le estremità dei segmenti della catena. Si suppone che gli elementi di ciascuna catena siano soggetti al movimento browniano, come quelli di un liquido, con la differenza che i segmenti non sono del tutto indipendenti in quanto questi fanno parte di lunghe molecole. Queste vibrazioni presentano una ampiezza maggiore nelle direzioni perpendicolari che in quella della catena, in quanto le forze che tendono ad impedirle (valenza secondaria) sono più piccole di quelle che agiscono nella direzione della catena (valenza principale). Si crea così una repulsione fra le catene parallele e distese che causa una retrazione delle estremità delle catene che tendono così ad assumere una disposizione irregolare ma statisticamente determinata.

Lo studio della funzione di distribuzione conduce alla conclusione che la distanza più probabile tra le estremità della catena è proporzionale a $l\sqrt{n}$, mentre allo stato teso è uguale a ln (l distanza fra gli atomi della catena, n eguale al numero di unità della catena).

Il rapporto medio tra le distanze tra gli estremi delle catene considerate allo stato teso e allo stato più probabile è conseguentemente proporzionale a \sqrt{n} . Questa tendenza ad assumere una conformazione disordinata corrisponde, dal punto di vista termodinamico, al principio dell'entropia massima. Il lavoro assorbito nella deformazione della gomma ideale dovrebbe corrispondere così ad una diminuzione dell'entropia e non di energia interna.

Questa teoria cinetica è confermata dal fatto sperimentale che, se si deforma per trazione un provino di gomma vulcanizzata, la tensione indotta è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta per lo meno quando è impedito lo scorrimento viscoso.

Sulla base di questa teoria lo stato gommoso appare come uno stato particolare della materia, differente dallo stato cristallino e dallo stato vetroso; lo stato gommoso può trasformarsi alle basse temperature in uno dei due precedenti, poiché nel campo delle basse temperature aumentano le forze intermolecolari e si attenuano i movimenti browniani.

Il passaggio dallo stato gommoso a quello vetroso avviene senza cambiamento delle proprietà estensive (come l'entalpia, il volume specifico, etc.) ed è chiamato perciò transizione di secondo ordine.

A tale temperatura si ha una variazione delle derivate di tali grandezze ossia si ha la variazione dei calori specifici, dei coefficienti di dilatazione, etc.

Il passaggio dallo stato gommoso a quello cristallino corrisponde invece ad una tran-

sizione di primo ordine e non si presenta che per certe strutture regolari delle catene, in certi casi solo per certe particolari configurazioni degli atomi che compongono le macromolecole. Lo si ottiene sia per raffreddamento sia disponendo, con azioni meccaniche, le molecole parallelamente le une alle altre.

Le vecchie teorie sullo stato gommoso non consentivano di differenziare in modo quantitativo i diversi elastomeri, le cui proprietà dipendono in modo notevole dalla struttura e dalla flessibilità delle singole catene. Numerosi autori hanno recentemente tentato di risolvere questo problema determinando la distanza più probabile tra le estremità delle catene in base alla facilità di rotazione dei singoli legami ed alla probabilità

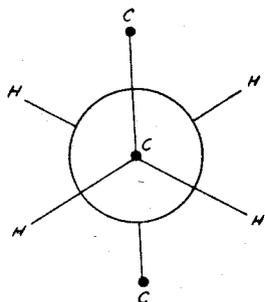


FIG. 9 - Configurazione zig zag planare del polietilene.

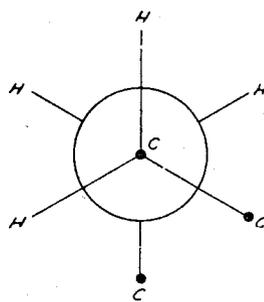


FIG. 10 - Configurazione distorta (gauche) del polietilene.

maggiore o minore che gli atomi a loro legati hanno di assumere ciascuna delle diverse conformazioni a cui corrispondono minimi di energia potenziale.

Flory ha supposto che le diverse conformazioni corrispondano ad un equilibrio termodinamico. Egli ha verificato la teoria sperimentalmente nel caso del polietilene lineare, che presenta proprietà elastomeriche ottime a temperatura superiore a quella di fusione (138 °C), se viene vulcanizzato [10].

Nel caso del polietilene i successivi legami $-CH_2-CH_2-$ possono mantenere la conformazione zig-zag planare caratteristica nello stato cristallino (Fig. 9), oppure una delle due conformazioni distorte (gauche) che si ottengono per rotazioni attorno a un legame carbonio-carbonio di 120° in un senso o nell'altro (Fig. 10).

Mentre la conformazione zig-zag planare della macromolecola tesa corrisponde alla massima distanza delle estremità della catena, tale distanza si raccorcia in modo tanto maggiore, quanto maggiore è il numero di legami distorti.

La sostituzione nella catena del polietilene di atomi di idrogeno con gruppi più voluminosi, aumenta la barriera di potenziale che si oppone alla rotazione dei legami C-C peggiorando le proprietà elastomeriche.

3.3 - Nuovi elastomeri sintetici.

I nuovi processi di polimerizzazione ionici coordinati, hanno consentito di sintetizzare nuovi tipi di macromolecole lineari. Nel caso dei monomeri vinilici, l'impiego di catalizzatori stereospecifici fornisce macromolecole isotattiche aventi struttura sterica regolare, per lo più cristallina a temperatura ambiente, adatte perciò all'impiego come materie plastiche e per la produzione di fibre e di film.

L'impiego, invece, di catalizzatori non stereospecifici fornisce con gli stessi monomeri, polimeri lineari amorfi che, alla temperatura ambiente, si comportano come elastomeri non vulcanizzati quando la temperatura di transizione di secondo ordine è

inferiore alla temperatura di impiego, oppure come dei solidi vetrosi quando la temperatura di transizione è superiore.

Ad es. il propilene polimerizzato con catalizzatori anionici coordinati non stereospecifici (come quelli ottenuti da certi composti ossigenati del vanadio per reazione con composti metallorganici) caratterizzati dalla assenza di una fase cristallina, fornisce dei polimeri atattici ad alto peso molecolare che presentano le proprietà di elastomeri non vulcanizzati. Essi possono venire vulcanizzati per trattamento con perossidi che forniscono radicali liberi e facilmente si trasferiscono sugli atomi di carbonio terziario presenti nella catena principale del polipropilene, consentendo la formazione dei legami a ponte tra le macromolecole e quindi la vulcanizzazione. È possibile anche vulcanizzare il polipropilene previa introduzione di gruppi reattivi quali quelli ottenuti per solfoclorurazione per reazione con miscele di cloro ed anidride solforosa. Il prodotto solfoclorurato può essere vulcanizzato per reazione con ossidi di metalli bivalenti (quali l'ossido di magnesio, di zinco, di piombo) [11]. Questo metodo di solfoclorurazione era già stato applicato dalla Du Pont per trasformare il polietilene ottenuto ad alta pressione in un elastomero. In questo caso però è necessario introdurre nel polimero il 25-30 % in peso di cloro affinché l'aumento di irregolarità dovuto ad una sostituzione casuale di idrogeno con altri atomi o gruppi più voluminosi distrugga la cristallinità del polietilene di partenza. Il materiale risultante è stato prodotto commercialmente dalla Du Pont, sotto il nome di Hypalon.

Tale prodotto presenta la caratteristica di non richiedere per la vulcanizzazione l'impiego di nerofumo, e si presta perciò all'ottenimento di prodotti finiti bianchi o di tinte chiare.

Il polipropilene atattico presenta il vantaggio, rispetto al politene di essere già amorfo e perciò è sufficiente l'introduzione dell'1 % di zolfo e di pochissimo cloro per renderlo vulcanizzabile.

Gli elastomeri a base di polipropilene, presentano allungamenti elastici molto elevati ed un ritorno elastico pure elevato: essi presentano però, in confronto alla gomma naturale, delle proprietà dinamiche mediocri, dovute ad un'elevata isteresi, per cui una parte notevole del lavoro di deformazione, non è meccanicamente recuperabile, e si trasforma in calore. La resa elastica misurata con il pendolo Pirelli presenta, alla temperatura ordinaria, valori piuttosto bassi che sono nettamente inferiori a quelli della gomma naturale. Le peggiori proprietà dinamiche del polipropilene atattico rispetto alla gomma naturale sono dovute, oltre che all'elevata temperatura di transizione del secondo ordine, anche al fatto che la barriera di potenziale che occorre superare per far ruotare di 120° il legame $-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_3)$ della catena principale, corrisponde a circa 6-7000 calorie, mentre la corrispondente barriera per la rotazione del legame CH_2-CH presente nella catena principale della gomma naturale, è molto inferiore.

Nel caso del poliisobutilene, che costituisce il principale componente della gomma butile, la barriera di potenziale, che si oppone alla rotazione del legame $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ è molto più alta. Per ottenere polimeri idrocarburici saturi aventi buone proprietà elastiche e dinamiche, il materiale più adatto sarebbe la catena polimetilenica, ma occorre distruggere la tendenza a cristallizzare che essa presenta.

Noi abbiamo risolto il problema copolimerizzando l'etilene con il propilene con catalizzatori anionici coordinati, che consentono una distribuzione casuale dei due tipi di unità monomeriche dipendente soltanto dalle concentrazioni di ciascuno dei due monomeri e dai rapporti di reattività [12]. Nel caso che il copolimero contenga più del 25 % di unità monomeriche derivanti dal propilene (o dal butilene o da altra alfa-olefine) scompare la cristallinità dovuta alle sequenze dei gruppi metilenici.

TABELLA 5 - Distribuzione delle sequenze per copolimeri etilene-propilene di diversa composizione preparati in solvente n-eptano con catalizzatore ottenuto da $Al(C_6H_{13})_3$ e VCl_4 .

% molare di m_x nel copolimero	F (c)	% $P(m_x)_n$ (a)									$n \leq 14$		$n \geq 15$
		$n = 1$ (b)	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$	n	$P(m_x)_n$ %	
85	60,57	15,80	13,20	11,20	9,430	7,941	6,687	5,630	4,741	3,992	10 ÷ 14	12,271	9,006
75	30,61	27,07	19,74	14,40	10,50	7,658	5,584	4,073	2,970	2,166	10 ÷ 14	4,631	1,204
60	14,19	44,47	24,69	13,71	7,614	4,228	2,347	1,303	0,724		9 ÷ 14	0,762	0,142
50	8,97	55,89	24,65	10,87	4,796	2,116	0,933	0,412			8 ÷ 14	0,324	0,003
40	5,67	66,70	22,21	7,398	2,464	0,820	0,273				7 ÷ 14	0,136	$< 1 \times 10^{-3}$
25	2,63	81,20	15,27	2,871	0,540	0,101					6 ÷ 14	0,023	$< 1 \times 10^{-3}$
15	1,33	89,53	9,377	0,982	0,103						5 ÷ 14	0,012	$< 1 \times 10^{-3}$

(a) % $P(m_x)_n$ = percentuale di sequenze di etilene (o rispettivamente di propilene) di lunghezza n .
(b) n = numero di unità monomeriche costituenti le sequenze.
(c) $F = \frac{\text{moli propilene}}{\text{moli etilene}}$ presenti in soluzione.

Nella Tab. 5 sono indicate le lunghezze delle sequenze polietileniche per alcune composizioni medie del copolimero per dei rapporti di reattività corrispondenti a quella di un catalizzatore da noi usato, (VCl_4 e $Al(C_6H_{13})_3$) che consente una distribuzione casuale delle unità monomeriche [13].

Per la produzione dei copolimeri amorfi etilene-alfa-olefine, i più tipici catalizzatori Ziegler, ottenuti ad es. da $TiCl_4$ e $Al(CH_2-CH_3)_3$ non sono adatti, perché tali catalizzatori

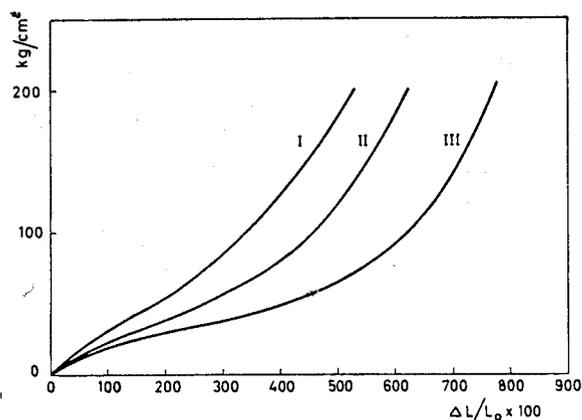


FIG. 11 -- Curve sforzo allungamento di copolimeri etilene-propilene diversamente vulcanizzati.

sono eterogenei e contengono centri attivi di diverse attività e corrispondenti a rapporti diversi di reattività.

Con tali catalizzatori si ottengono dei copolimeri di composizione più eterogenea e anche nel caso di una composizione media corrispondente a tenori di propilene superiori al 25 %, si formano dei prodotti che presentano la cristallinità del politene a causa della presenza di macromolecole molto più ricche di unità monomeriche etileniche. I catalizza-

tori da noi usati per la produzione di elastomeri sono invece di composizione più omogenea e contengono un solo tipo di centri attivi, caratterizzati da ben definiti rapporti di reattività.

Nella Fig. 11 sono indicate le curve sforzo-allungamento di copolimeri diversamente vulcanizzati. L'aumento del tenore in etilene migliora le proprietà dinamiche dei copo-

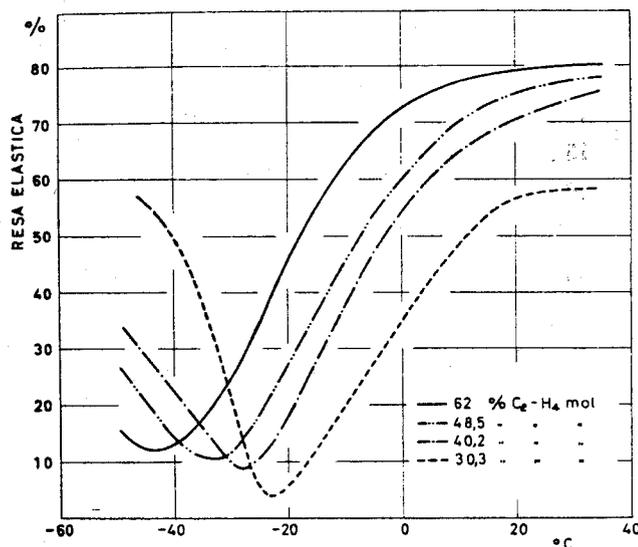


FIG. 12 - Rese elastiche di copolimeri etilene-propilene a diversa percentuale di etilene in funzione della temperatura.

limeri [14]. I migliori prodotti sono quelli che contengono la quantità minima di propilene (o di alfa-butene) sufficiente ad eliminare la cristallinità del polietilene, come risulta dalla Fig. 12, in cui sono riportate le rese elastiche in funzione della temperatura di co-

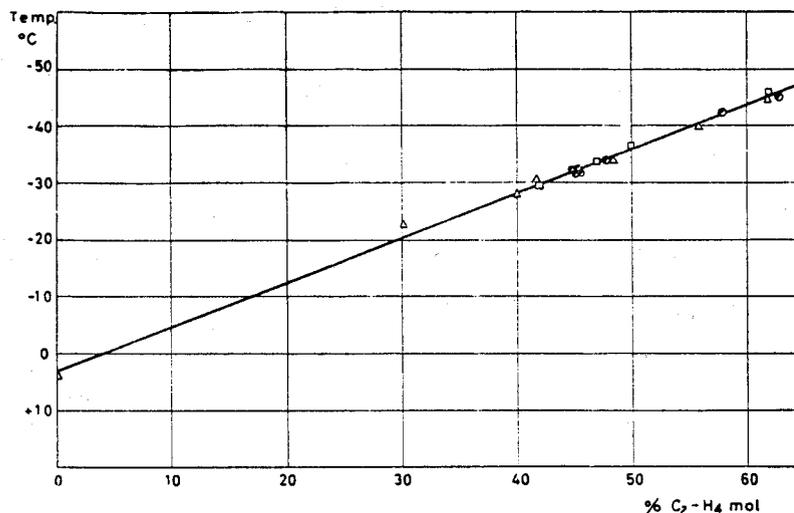


FIG. 13 - Temperatura di minima resa elastica in funzione del contenuto in etilene dei copolimeri etilene propilene.

polimeri di diversa composizione; quelli a maggior contenuto di etilene presentano anche migliore comportamento a bassa temperatura. Le temperature dei minimi di resa elastica corrispondono a quelle di transizione di secondo ordine (transizione vetrosa) che sono funzioni lineari della composizione (Fig. 13) [15].

L'interesse suscitato nel mondo dai copolimeri etilene-propilene, è dovuto alle loro buone proprietà elastiche e dinamiche, accompagnate da una maggiore resistenza all'ossidazione ed all'invecchiamento, in confronto alle gomme diolefiniche naturali e sintetiche, e soprattutto dal minor costo delle olefine in confronto alle diolefine.

Tali copolimeri richiedono però metodi di vulcanizzazione diversi da quelli che i gommai sono abituati ad usare nell'impiego delle gomme naturali o sintetiche non sature normalmente impiegate finora. Il problema di rendere vulcanizzabili con zolfo i copolimeri etilene-propilene è stato da noi risolto con metodi diversi che consentono di introdurre un piccolo numero di insaturazioni nei copolimeri stessi [16]. Tale risultato è stato ottenuto per vie diverse sia operando sul copolimero saturo (ad es. per blanda clorurazione e successiva deidroclorurazione termica o per deidrogenazione per reazione con zolfo ad alta temperatura) o meglio nella fase di copolimerizzazione agendo con catalizzatori speciali che consentono la copolimerizzazione di etilene e del propilene con diolefine. Un particolare interesse presenta l'impiego di diolefine non coniugate contenenti un doppio legame vinilico ed un doppio legame interno. Tali monomeri copolimerizzano con l'etilene come se fossero alfa-olefine e le unità monomeriche, da esse derivanti, contengono un doppio legame, non polimerizzabile con l'etilene, presente nelle corte catene laterali. Tali doppi legami sono reattivi nella vulcanizzazione con lo zolfo, ma non indeboliscono la resistenza all'ossidazione della catena principale, che risulta satura e mantiene le proprietà elastomeriche dei copolimeri C_2C_3 e la elevata resistenza chimica delle catene paraffiniche sature. Nel caso delle diolefine coniugate, contenenti almeno un doppio legame vinilico si ottiene qualcosa di analogo solo quando la polimerizzazione ha luogo con concatenamento 1-2 o 3-4 ma solo per quelle che non contengono, come il butadiene, due gruppi vinilici terminali.

Nel caso del butadiene il concatenamento 1-2 lascia un legame vinilico nella catena laterale, con pericolo di reticolazione già in fase di polimerizzazione con formazione di geli.

Terpolimeri C_2C_3 con comonomeri endometilenici, ad es. col dicitlopentadiene, forniscono anch'essi gomme non sature vulcanizzabili con zolfo.

In generale qualunque sia il metodo usato per introdurre le insaturazioni (purchè siano distribuite casualmente), è sufficiente una percentuale dell'1-3 % di unità monomeriche non sature per ottenere prodotti vulcanizzabili usando mescole del tipo di quelle usate per la gomma butile [17].

A causa della piccola quantità di diolefine richieste, il costo di questi terpolimeri si mantiene basso, di poco superiore a quello dei copolimeri C_2C_3 . Essi presentano il vantaggio sulla gomma butile di richiedere temperature meno basse per la polimerizzazione rendendo meno costosa questa fase della produzione. Inoltre, come già accennato, questi terpolimeri presentano proprietà dinamiche molto buone, come i copolimeri C_2C_3 .

Nella Tab. 6 sono indicate le proprietà di terpolimeri C_2C_3 contenenti il 2 % di insaturazione. Anche le rese elastiche dei terpolimeri aventi elevato tenore di etilene sono molto elevate.

Il confronto delle rese elastiche di una serie di elastomeri, da noi esaminati, ed i valori particolarmente alti, che si rivelano effettuando misure con apparecchi del tipo del pendolo Pirelli, basate su rapide e piccole deformazioni, ci fa ritenere che meccanismi diversi intervengano, in grado diverso, nelle deformazioni elastiche prontamente reversibili ed in quelle corrispondenti alla elasticità ritardata. Il meccanismo, recentemente studiato da Flory, basato sulle ampie rotazioni dei legami semplici, che involgono l'equilibrio chimico-fisico tra le diverse conformazioni possibili, dovrebbe influire in modo determinante sui processi di elasticità ritardata. È da tener presente che anche le mole-

TABELLA 6 - Proprietà dei copolimeri vulcanizzati in assenza di cariche rinforzanti, usando la formulazione A - Vulcanizzazione a 150 °C per 30 minuti.

Proprietà dei polimeri				Proprietà dei vulcanizzati					
Campione N°	Doppi legami %	Viscosità intrinseca dl/g	Viscosità Mooney ML 1 - 4	Resistenza a trazione kg/cm ²	Allungamen- to a rottura %	Modulo al 300 % kg/cm ²	Resilienza		
							durezza Shore A	a 20 °C %	a 90 °C %
1	0,65	2,06	70	60	750	10,0	65	75	76
2	1,15	1,92	—	27	620	9,8	58	75	70
3	1,25	1,96	66	21	550	10,0	62	75	74
4	1,45	1,63	—	24	510	11,8	56	66	72
5	1,8	1,74	51	33	465	14,5	64	76	78
6	2,2	1,55	22	22	460	12,0	58	69	71
7	2,2	1,62	35	34	460	15,2	65	80	82
8	2,8	1,80	54	25	325	21,5	68	80	86

FORMULAZIONE A (parti in peso):	
Copolimero	parti 100
acido stearico	» 2
ossido di zinco	» 5
tetrametiluramedisolfuro	» 1
mercaptobenzotiazolo	» 0,5
zolfo	» 2
fenil β naftilammina	» 1

cole più flessibili possono subire elevate deformazioni elastiche, che portano all'allontanamento delle estremità delle catene, senza necessariamente coinvolgere ampie rotazioni che richiedono il superamento di elevate barriere energetiche.

Se consideriamo ad es. le sequenze $-\text{CH}_2-$ in un polimero elastico dell'etilene, è facile comprendere come rotazioni di pochi gradi di ciascun legame, possano aver luogo per opera di minimi sforzi, corrispondenti a bassi moduli elastici. Rotazioni di pochi gradi per ciascun legame $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ in una macromolecola contenente una elevata proporzione di tali legami, può portare di per sé a un notevole allontanamento delle estremità delle singole catene senza che debbano necessariamente intervenire deformazioni più ampie che, per la loro reversibilità richiedono l'intervento di equilibri termodinamici tra le diverse conformazioni. Ci ripromettiamo di esaminare questi problemi da un punto di vista quantitativo confrontando polimeri e copolimeri di composizione diversa, e sottoponendoli a deformazioni di diversa grandezza e a diverse temperature.

4. - Polimeri stereordinati di diolefine.

Uno dei campi in cui l'applicazione di processi di polimerizzazione stereospecifica ha portato ai risultati più sensazionali, è quello della polimerizzazione delle diolefine coniugate. Il problema è complicato dal fatto che oltre agli isomeri chimici provenienti dal concatenamento 1-4 oppure 1-2 (o 3-4) si possono presentare fenomeni diversi di stereoisomeria di tipo geometrico (nel caso del concatenamento 1-4, isomeri cis o trans) e del tipo dovuto alla presenza di atomi di carbonio asimmetrici (con possibilità di ottenimento di polimeri isotattici, sindiotattici, atattici per la presenza di atomi di carbonio terziari nella catena principale, nel caso della polimerizzazione con concatenamento 1-2 o 3-4) [3].

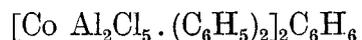
Le ricerche sulla polimerizzazione stereospecifica delle diolefine sono state iniziate

quasi contemporaneamente in Europa e negli USA 7 od 8 annior sono. Mentre in America ci si era prevalentemente concentrati sulla polimerizzazione dell'isoprene con l'ottenimento del poliisoprene 1-4 cis avente una configurazione sterica corrispondente a quella della gomma naturale [18], le nostre ricerche sono state rivolte prevalentemente alla polimerizzazione del butadiene a causa della maggior difficoltà di disporre di isoprene ad altissima purezza. Inoltre eravamo convinti che il butadiene fosse una materia prima preferibile, perché ottenibile più a buon mercato e prevedevamo anche che un polimero di butadiene avente un concatenamento 1-4 cis dovesse presentare, se stericamente puro, le stesse proprietà del poliisoprene 1-4 cis per quanto riguarda le proprietà elastiche e dinamiche. Già nei primi mesi del 1954 iniziammo una serie di ricerche sistematiche sulla polimerizzazione stereospecifica del butadiene e per primi arrivammo alla sintesi del polibutadiene 1-4 trans e del poliisoprene 1-4 trans aventi alta purezza sterica. Le maggiori difficoltà si erano riscontrate nella sintesi del polibutadiene 1-4 cis, cionondimeno riuscimmo a separare per frazionamento con solventi, su polimeri grezzi ottenuti con catalizzatori eterogenei, delle frazioni molto ricche in unità monomeriche 1-4 cis [3].

Riteniamo di essere stati i primi ad ottenere un polimero di composizione e di purezza sterica tali da fornire prodotti aventi temperatura di fusione maggiore di 0 °C che, vulcanizzati, cristallizzano sotto stiro a temperatura anche superiore alla temperatura ordinaria.

Le buone proprietà meccaniche sono dovute alla presenza di sequenze di unità monomeriche molto lunghe aventi la stessa configurazione. Nel frattempo la Phillips sviluppava negli USA un processo (basato sull'impiego di catalizzatori a base di TiJ_4) coll'ottenimento di prodotti contenenti dal 90 al 95 % di unità monomeriche 1-4 cis. Tali prodotti presentano una bassa temperatura di fusione (circa -9 °C) probabilmente a causa di una maggiore dispersione delle impurezze (unità monomeriche di diversa natura chimica o sterica). Come conseguenza di ciò il polibutadiene Phillips non presenta proprietà elastiche e dinamiche così buone come la gomma naturale e come il polibutadiene 1-4 cis più puri che cristallizzano sotto stiro a temperature superiori a quella ordinaria. Le differenze di proprietà si osservano soprattutto sui prodotti vulcanizzati in assenza di cariche rinforzanti. Polibutadieni aventi purezza sterica superiore al 97-98 % (anche superiore quindi a quella della gomma naturale che contiene il 97 % di unità monomeriche 1-4 cis) sono stati ottenuti dall'Istituto Donegani e dal Politecnico di Milano con l'impiego di catalizzatori solubili.

I catalizzatori contenenti cobalto ed altri metalli dell'ottavo gruppo differiscono da quelli contenenti metalli di transizione dei gruppi IV, V, VI e VII del sistema periodico per il fatto che essendo i metalli dell'VIII gruppo meno elettropositivi, non formano legami metallorganici stabili a temperatura ambiente o superiore. I catalizzatori al cobalto vengono ottenuti per reazione di sali di cobalto con monoclorodialchil-alluminio che presenta proprietà alchilanti più deboli dell'alluminio trialchile. Si forma così un composto di cobalto monovalente che essendo solubile può coordinare il butadiene solo per una configurazione cis. Complessi cristallini del Co monovalente di formula



e aventi la proprietà di polimerizzare il butadiene con configurazione 1-4 cis sono stati isolati e studiati presso il Politecnico di Milano.

L'impiego di catalizzatori al cobalto era stato pure studiato dalla Shell, ma ritengo che noi siamo stati i primi a stabilire l'importanza dell'impiego di un catalizzatore solubile per l'ottenimento di polimeri aventi un altissimo titolo in unità 1-4 cis e a rilevare la notevole importanza pratica dell'alta purezza sterica per l'ottenimento di prodotti

aventi superiori proprietà meccaniche ed in particolare dinamiche [19]. Infatti le previsioni pubblicate in America estrapolando i dati di polimeri stericamente meno puri portavano a caratteristiche peggiori della realtà. In Fig. 14 sono indicate le curve sforzo-allungamento di polibutadieni 1-4 *cis* aventi un titolo superiore al 97 %, vulcanizzati senza impiego di cariche rinforzanti. Si osservi il basso modulo elastico iniziale del prodotto amorfo e l'impennamento della curva sforzo-allungamento dovuto all'aumento del modulo elastico per la cristallizzazione che subiscono le molecole parallelizzate dallo stiro, per allungamenti superiori al 400 %.

Questo fenomeno che si osserva pure per la gomma naturale e in grado minore per il

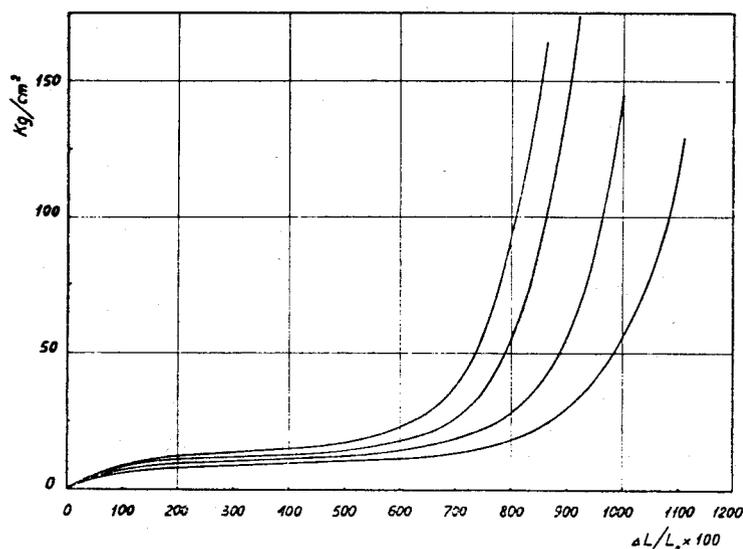


FIG. 14 - Diagramma sforzo allungamento di polibutadieni 1-4 *cis* vulcanizzati.

poliisoprene 1-4 *cis* sintetico (stericamente meno puro) è dovuto al fatto che la cristallizzazione ha un effetto paragonabile ad una vulcanizzazione fisica reversibile nell'impedire lo scorrimento viscoso elevando un carico di rottura. Interessante è anche l'elevata elasticità che il polibutadiene 1-4 *cis* mostra anche a temperature molto basse (circa -50°C) alle quali la maggior parte delle altre gomme si infragiliscono. Tutti gli altri stereoisomeri del butadiene (polibutadiene 1-4 *trans*, polibutadieni a concatenamento 1-2 isotattico e sindiotattico) sono stati sintetizzati da noi per primi, a purezza sterica elevata. A causa della loro alta temperatura di fusione (Tab. 7) essi non sono degli elastomeri a temperatura ambiente a meno che non se ne abbassi la temperatura di fusione con accorgimenti diversi. La cosa può avere interesse per il polibutadiene 1-4 *trans* e per il poliisoprene 1-4 *trans* per l'ottenimento di gomme dure aventi buone caratteristiche dinamiche a temperatura elevata.

I polimeri amorfi a concatenamento 1-2 presentano lo svantaggio, rispetto ai pre-

TABELLA 7 - Dati roentgenografici e temperature di fusione di polibutadieni.

Polimero	Asse della catena C	Densità ai raggi X	Punto di fusione $^{\circ}\text{C}$
1,4 <i>trans</i>	4,9 Å	1,02	148
1,4 <i>cis</i>	8,60 Å	1,01	> 0
1,2 sindiotattico	5,14	0,96	155
1,2 isotattico	6,50	0,96	135

cedenti, di possedere proprietà dinamiche scadenti a causa della costituzione della catena principale in cui sono presenti solo legami saturi del tipo $\text{CH}_2\text{-CHR}$ (come nelle poli α -olefine). Possono però presentare interesse come supporto per innesto di catene polimeriche di monomeri diversi copolimerizzabili con processi radicalici con i doppi legami simmetrici presenti nelle catene laterali dei polibutadieni a concatenamento 1-2.

Di tutti i diversi stereoisomeri del butadiene abbiamo determinato la struttura cristallina ed in particolare la conformazione delle catene nei cristalli (Fig. 15).

Fenomeni di stereoisomeria più complessi presentano i polimeri degli omologhi su-

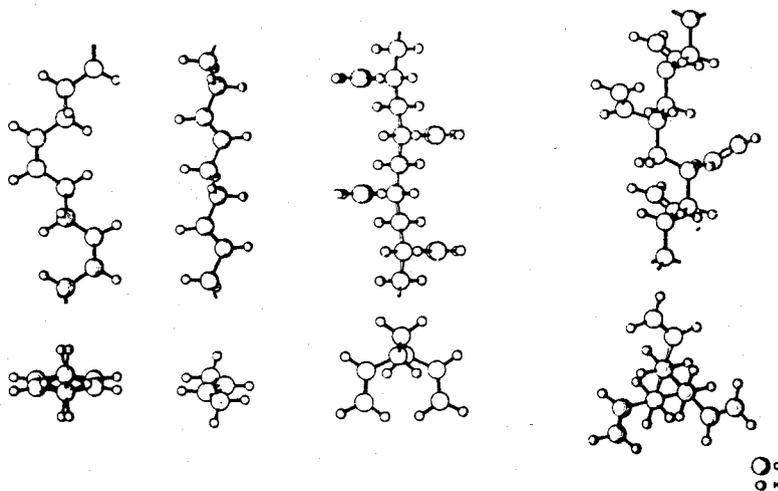


FIG. 15 - Vari stereoisomeri del polibutadiene: (1) Polibutadiene 1,4 *cis*; (2) Polibutadiene 1,4 *trans*; (3) Polibutadiene 1,2 sindiotattico; (4) Polibutadiene 1,2 isotattico.

periori del butadiene. Nel caso ad es. dell'1-metil butadiene (1-3 pentadiene o piperilene) con l'impiego di diversi catalizzatori stereospecifici, abbiamo ottenuto polimeri aventi concatenamento 1-4 *cis* ed 1-4 *trans*. Tali polimeri contengono nella catena principale un atomo di carbonio terziario per ogni unità monomerica. Il polimero 1-4 *cis* da noi ottenuto è cristallino e presenta una struttura sterica regolare di tipo sindiotattico. Il polimero 1-4 *trans*, da noi ottenuto con catalizzatori eterogenei contenenti una fase solida di TiCl_3 o VCl_3 aventi reticolo a strati, è pure cristallino e presenta una più elevata temperatura di fusione (Tab. 8).

TABELLA 8 - Dati roentgenografici e temperature di fusione di polipentadieni.

Polimero	Asse della catena C	Punto di fusione
1,4 <i>trans</i> isotattico .	4,82 Å	95 °C
1,4 <i>cis</i> sindiotattico .	8,5 Å	53 °C

È interessante osservare che gli atomi di carbonio terziario del polimero isotattico sono veramente asimmetrici anche se si considera soltanto la composizione chimica dei gruppi vicini ad essi legati (a differenza dei polimeri vinilici isotattici). Ciò ci ha permesso di ottenere dei polimeri otticamente attivi polimerizzando il pentadiene con certi catalizzatori stereospecifici otticamente attivi [20], realizzando così una sintesi asimmetrica (caso particolare più avanzato di catalisi stereospecifica) di macromolecole otticamente attive da monomeri che non lo sono.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] G. NATTA: in *Atti Acc. Naz. Lincei*, (8) 4, 61 (1955).
- [2] G. NATTA: in *La Chimica e l'Industria*, 41, 647 (1959).
- [3] G. NATTA: in *Rubber and Plastics Age*, 38, 495 (1957).
- [4] G. CHAMPETIER: in *La Chimica e l'Industria*, 41, 83 (1958).
- [5] G. NATTA: in *Österreichische chemiker Zeitung*, 62, 205 (1961).
- [6] G. NATTA: in *Suppl. Nuovo Cimento*, (10), 15 (1960).
- [7] P. J. FLORY: in *Principles of polymer chemistry*, p. 570 (Cornell University Press, 1953).
- [8] G. NATTA: in *Materie Plastiche*, 7, 3 (1957).
- [9] G. NATTA: in *Colloques internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique; LVII, Strasbourg, 4-7 ottobre 1954*.
- [10] A. CIFERRI, C. A. J. HOEVE & P. J. FLORY: in *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1015 (1961).
- [11] G. NATTA, G. CRESPI & M. BRUZZONE: in *La Chimica e l'Industria*, 42, 463 (1960).
- [12] G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI & G. PAJARO: *ibid.*, 39, 733 (1957).
- [13] G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI & D. MORERO: *ibid.*, 42, 125 (1960).
- [14] G. NATTA & G. CRESPI: *ibid.*, 41, 123 (1959).
- [15] G. NATTA & G. CRESPI: in *Revue Gen. du Caoutchouc*, 37, 1003 (1960).
- [16] G. CRESPI & M. BRUZZONE: *ibid.*, 43, 137 (1961).
- [17] G. NATTA *et al.*: in *Rubber Age*, 45, 636 (1961).
G. NATTA, G. CRESPI & G. MAZZANTI: in *Fourth Rubber Technology Conference, London 22-25 May 1962*.
- [18] G. ALLIGER *et al.*: in *Rubber World*, 67, 549 (1959).
F. W. HAVELY *et al.*: in *Ind. Eng. Chem.*, 48, 778 (1956).
S. E. HOME *et al.*: *ibid.*, 48, 784 (1956).
- [19] G. NATTA *et al.*: in *Rubber and Plastics Age*, 42, 402 (1961).
- [20] G. NATTA: Dati non ancora pubblicati.