

451
451

451

Contributo italiano ai recenti sviluppi scientifici e tecnici nel campo delle materie plastiche e degli elastomeri. Contribution italienne aux récents développements scientifiques et techniques dans le domaine des matières plastiques et des élastomères. The italian contribution to recent technical and scientific developments in the field of plastics and elastomers. Italienische Teilnahme zur neuen wissenschaftlichen und technischen Entwicklungen in dem Gebiet der Kunststoffe und Elastomer.

La chimica macromolecolare è una scienza relativamente giovane, ma ha avuto, ed ha tuttora, un enorme sviluppo, sia dal punto di vista scientifico che applicativo. Il primo a creare le basi scientifiche di questa nuova dottrina è stato, circa 40 anni fa, il Prof. Staudinger che è stato chiamato il padre della chimica macromolecolare, ed è stato insignito, per l'opera da lui svolta in questo campo, del premio Nobel per la chimica. I concetti trovati dal Prof. Staudinger hanno avuto importanti applicazioni ed hanno consentito di interpretare la struttura e le proprietà di molte sostanze macromolecolari naturali (gomma naturale, cellulosa, ecc.) e di prodotti sintetici, molti dei quali hanno avuto importanti applicazioni pratiche nel campo delle materie plastiche, delle fibre e delle gomme sintetiche (cloruro di polivinile, polistirolo, poliacrilonitrile, resine poliamicidiche, polietilene, bune, ecc.).

Le teorie di Staudinger hanno consentito di attribuire a molte delle sostanze macromolecolari una struttura lineare, di spiegare la vulcanizzazione delle gomme elastiche con la formazione di legami a ponte tra le diverse catene polimeriche lineari ed hanno consentito di determinare il peso molecolare delle macromolecole lineari e le sue relazioni con le loro proprietà fisiche.

Sono sorte allora le prime applicazioni pratiche delle materie plastiche, la cui industria, come tutti sanno, ha avuto sviluppi superiori ad ogni previsione.

Io mi limito qui ad accennare alle nuove scoperte avvenute nell'ultimo decennio, i cui effetti sono stati definiti rivoluzionari, e sono lieto di poter affermare che tali nuovi sviluppi si devono, in grande parte, alle ricerche di scienziati e tecnici italiani, attraverso la collaborazione dei Laboratori di ricerca scientifica delle Università e quelli applicativi dell'industria. Tali ricerche hanno permesso di aprire nuovi ed ampi orizzonti precedentemente sconosciuti alla chimica macromolecolare. Essi hanno portato alla scoperta di nuove classi di macromolecole aventi una struttura regolare, partendo da materie prime (monomeri) mancanti di simmetria che in passato non erano polimerizzabili che in modo disordinato con formazione solo di bassi polimeri, quindi non suscettibili di fornire per polimerizzazione prodotti aventi caratteristiche praticamente interessanti (1).

La scoperta di nuovi processi di polimerizzazione ha consentito inoltre di ottenere, partendo dalle stesse materie prime, prodotti aventi caratteristiche strutturali diverse, alle quali corrispondono proprietà fisiche diverse, e quindi applicazioni tecnologiche diverse. È stato possibile produrre, partendo dalle stesse materie prime

* Direttore dell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano; Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R. - Sezione I.

(ad es. etilene e propilene), alti polimeri cristallini aventi una temperatura di fusione relativamente elevata e caratteristiche meccaniche elevate, interessanti per la produzione di materie plastiche, di fibre tessili e di films, oppure, con catalizzatori diversi, dei polimeri e copolimeri amorfi aventi proprietà elastomeriche molto interessanti (2).

Sono stati dei chimici italiani a scoprire l'importanza dei fenomeni di stereoisomeria nel campo macromolecolare e le relazioni tra la struttura sterica (ossia il modo e la orientazione relativa con cui sono concatenate le unità monomeriche asimmetriche nelle catene polimeriche), e le proprietà degli alti polimeri sintetizzati (3). Essi hanno trovato il modo di regolare a piacere la struttura chimica e sterica di molti alti polimeri e di ottenere delle macromolecole che in inglese sono definite « taylor-made », ossia sostanze in cui le unità monomeriche componenti sono collegate insieme tra di loro a piacere, come se fossero cucite insieme da un sarto di dimensioni ultramicroscopiche. Sono state così scoperte le classi di polimeri tattici (aventi regolarità di struttura sterica), isotattici (Tab. I e Tab. II) (le cui unità monomeriche presentano almeno per lunghi tratti della catena la stessa configurazione sterica relativa) e sindiotattici (con successione alternata regolare di unità aventi configurazioni opposte) ben differenziati da quelli atattici (mancanti di ordine sterico) (4).

Un notevole e decisivo contributo alla determinazione del tipo di configurazione sterica regolare delle catene polimeriche tattiche è stato dato dall'esame con i raggi X che ha consentito di determinare non solo la configurazione e la conformazione della singola catena polimerica nei cristalli, ma anche in molti casi il tipo di impacchettamento delle singole catene nei cristalli stessi e la posizione esatta dei singoli atomi nel reticolo cristallino (Fig. 1, Fig. 2 e Fig. 3).

Il gran numero di polimeri cristallini esaminati ha consentito di stabilire delle regole generali che consentono di risolvere più facilmente il problema della determinazione della struttura degli alti polimeri per i quali risulta possibile soltanto un limitato numero di gruppi spaziali. Si è potuto vedere inoltre che spesso esiste una corrispondenza tra la simmetria delle singole catene polimeriche e la simmetria del cristallo intero.

Tab. II Polimeri cristallini non idrocarbureici

Polimero	T.F. °C
Poli 2-vinil piridina	ca. 215
Poli dimetilchetene	ca. 255
Poli vinilisopropilene	ca. 98
Poli vinilisobutilene	117
Poli vinil-neopentilene	155

Un ulteriore contributo alla determinazione della struttura e della cristallinità degli alti polimeri è stato dato dall'esame con la spettrografia infrarossa che consente in molti casi di differenziare facilmente polimeri aventi una diversa struttura tattica.

Polimeri tattici d'interesse prevalentemente scientifico sono stati ottenuti, con metodi completamente diversi, dal Prof. Nasini dell'Università di Torino, partendo da diazoetano, che fornisce polimeri cristallini (polietilidene) solo quando la polimerizzazione è condotta con catalizzatori stereospecifici.

Sono state scoperte inoltre da noi *nuove classi di polimeri politattici* contenenti due o più siti di stereoisomeria in ogni singola unità monomerica (comprendendo oltre alla simmetria di tipo ottico, anche la simmetria di tipo geometrico) (5).

I primi polimeri di-isotattici sono stati trovati in seguito a ricerche di carattere puramente scientifico su polimeri ottenuti rispettivamente dagli isomeri cis e trans di propilene α -deuterato, che erano stati preparati allo scopo di interpretare gli spettri infrarossi del polipropilene (Fig. 4). In seguito è stata studiata la sintesi di polimeri politattici aventi gruppi chimicamente diversi, legati a diversi tipi di atomi di carbonio asimmetrici della catena principale (Tab. III).

Sono stati ancora dei chimici italiani che sono riusciti per la prima volta a sintetizzare polimeri politattici otticamente attivi, partendo da monomeri che non lo sono, realizzando così delle sintesi asimmetriche nel campo delle macromolecole (6) (Tab. IV) (Fig. 5).

Tale risultato presenta un notevole interesse scientifico per possibili analogie con talune sintesi asimmetriche che hanno luogo sempre con meccanismo ionico, negli organismi viventi.

Tab. I Polimeri isotattici di monomeri $\text{CH}_2=\text{CHY}$

Monomero	T.F. del polimero °C	Periodo di identità Å	Tipo di elica
propilene	177	$6,50 \pm 0,05$	3/1
butene-1	136	$6,50 \pm 0,05$	3/1
3 metilbutene-1	\sim 300	$6,85 \pm 0,08$	4/1
3 metilpentene-1	\sim 235	$6,84 \pm 0,05$	4/1
stirolo	240	$13,85 \pm 0,15$	7/2
o-metilstirolo	$>$ 360	$6,65 \pm 0,05$	3/1
o-fluorostirolo	270	$8,10 \pm 0,08$	4/1
o-vinilnaftalina	\sim 360	$6,63 \pm 0,05$	3/1
2-vinilpiridina	\sim 215	$8,10 \pm 0,08$	4/1
		$6,65 \pm 0,08$	3/1

Lo studio dei polimeri otticamente attivi ottenuti da monomeri, che sono otticamente attivi per la presenza di sostituenti contenenti atomi di carbonio asimmetrici, e dell'attività ottica delle loro soluzioni è stato sviluppato dall'Istituto di Chimica Organica Industriale dell'Università di Pisa. Tale studio ha permesso tra l'altro di individuare delle esaltazioni di attività ottica dovute alla conformazione della catena spiralizzata e di stabilire che una certa spiralizzazione si ritrova nelle soluzioni di polimeri isotattici, più facilmente rilevabile su polimeri ottenuti da monomeri attivi.

Una caratteristica importante dei nuovi processi di polimerizzazione stereospecifica scoperti in Italia ed applicati industrialmente dalla più grande industria chimica italiana, è dovuta al fatto che questi processi consentono l'utilizzazione e la valorizzazione di materie prime straordinariamente economiche, quali le basse olefine (etilene, propilene, butene), presenti nei gas sottoprodotti della produzione di benzina con processi di cracking del petrolio, oppure ottenibili a basso costo ed in quantità praticamente illimitate, ed a concentrazione più alta di quella che si ha normalmente nei gas sottoprodotti del cracking per apposita piroschissione del petrolio stesso, o di sue frazioni medie, oppure dai componenti più pesanti dei gas naturali.

Tra i polimeri stereoregolari delle α -olefine, quelli che hanno avuto le maggiori applicazioni sono i polipropi-

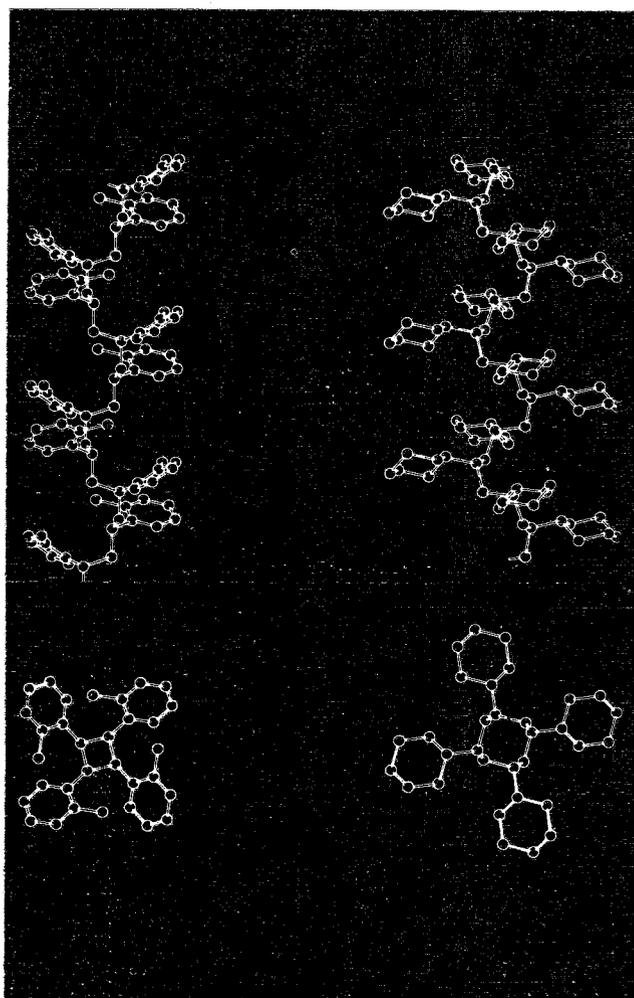
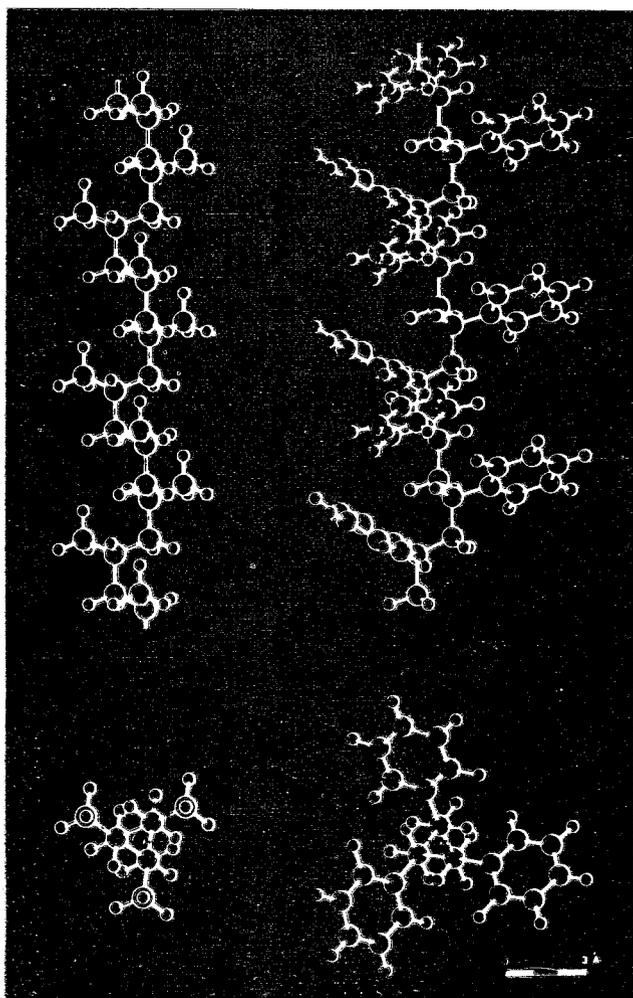
leni ad alta purezza sterica di tipo isotattico, mentre quelli aventi una regolarità sterica di tipo sindiotattico, che sono pure cristallini, sono sinora stati preparati solo su scala di laboratorio.

Un certo interesse presenta anche il *polistirolo isotattico*, che fonde a temperature superiori ai 240°, ma che presenta l'inconveniente di cristallizzare molto lentamente quando si raffredda il polimero fuso. La sua alta temperatura di fusione e le sue proprietà dielettriche potranno rendere interessanti le sue applicazioni nel campo dell'isolamento elettrico.

Presenta pure interesse il polibutilene isotattico che fonde però a temperatura inferiore a quella del polipropilene e di poco superiore a quella del polietilene: il maggiore allungamento elastico dei polibutileni isotattici cristallini rispetto al polietilene ne può rendere interessante l'impiego per certe applicazioni particolari, quali ad es. la produzione di film aventi una elevata resistenza alla lacerazione.

Polimerizzazione stereospecifica delle diolefine

Un contributo importante dato dalla chimica italiana allo sviluppo della chimica macromolecolare riguarda la polimerizzazione stereospecifica delle diolefine per la



produzione di elastomeri. Tale argomento verrà sviluppato più dettagliatamente in alcune comunicazioni che verranno presentate in questo congresso. Io mi limito qui ad accennare ad alcuni dei contributi fondamentali. Sin dal principio del 1954 furono iniziate in Italia ricerche sull'uso dei catalizzatori di tipo Ziegler nella polimerizzazione delle diolefine. Il primo brevetto italiano sulla polimerizzazione 1,4 delle diolefine risale al principio del 1955 (7). La produzione di poliisoprene 1,4 trans, che sta per essere effettuata all'estero su licenza Montecatini, rappresenta una applicazione diretta di un'estensione di tale brevetto.

La produzione di *poliisoprene* 1,4 trans pur essendo meno importante dal lato quantitativo di quella dello isomero cis presenta cionondimeno un particolare interesse perchè consente di sostituire vantaggiosamente gli idrocarburi della guttaperca e della balata (polimeri naturali dell'isoprene a struttura 1,4 trans), il cui costo attuale è circa il quadruplo di quello della gomma naturale. Se ne prevede perciò la sostituzione con il prodotto sintetico in tutti i casi in cui interessano gomme che abbiano elevata durezza ed elevati moduli elastici iniziali accompagnati da ottime rese elastiche (Tab. V). Particolarmente interessanti sono stati i risultati delle nostre ricerche sulla *polimerizzazione del butadiene* sulla quale sono state concentrate inizialmente le ricerche riguardanti le diolefine, tenuto conto del fatto che il butadiene era a quei tempi una materia prima più abbondante e molto meno costosa dell'isoprene. In base alla convinzione che le cattive proprietà dinamiche del-

le vecchie gomme sintetiche diolefiniche fossero dovute alla scarsa flessibilità delle catene polimeriche, causata dalla presenza di gruppi CHR nella catena principale (in cui R è un gruppo vinilico o fenolico), le nostre ricerche sono state dirette verso la *sintesi del polibutadiene avente prevalentemente unità monomeriche 1,4 cis*. I primi polimeri ottenuti presentavano proprietà interessanti, ma dal punto di vista delle proprietà dinamiche e della resistenza a trazione, ancora molto inferiori a quelle della gomma naturale. Convinti che tale inferiorità fosse dovuta alla minore purezza sterica del polimero sintetico si è cercato di isolare dai prodotti grezzi di polimerizzazione delle frazioni a più alta purezza sterica (8).

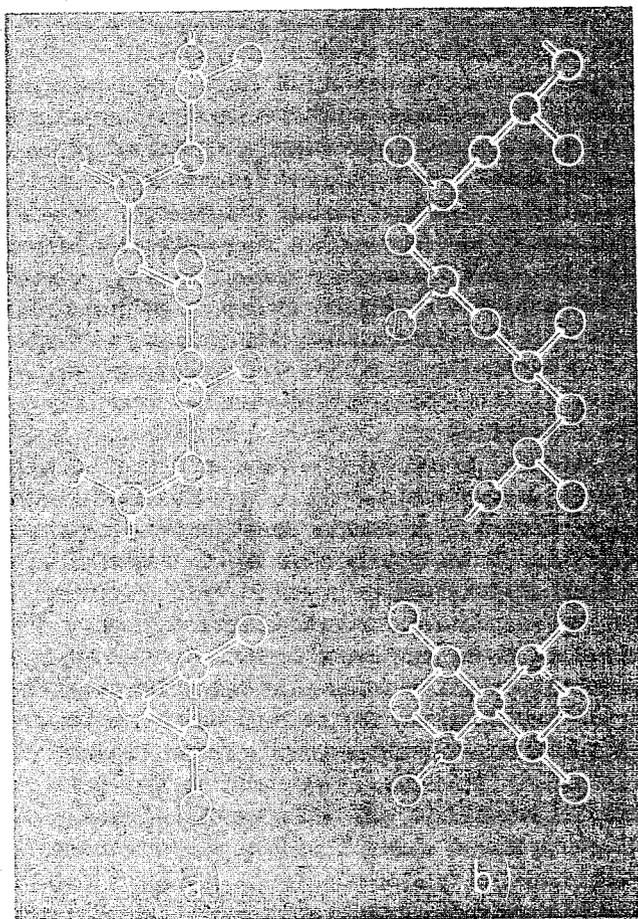
Le proprietà migliori dei polimeri più ricchi di unità 1,4 cis hanno dimostrato che le nostre previsioni erano giuste (Tab. VI). Si è anche dimostrato che presentava una notevole importanza oltre che il tenore di unità 1,4 cis, anche il modo in cui le unità monomeriche diverse sono distribuite nella catena polimerica. Una distribuzione random porta ad un forte abbassamento della temperatura di fusione che influisce in modo notevole nell'impedire a temperatura ordinaria o poco superiore la cristallizzazione sotto stiro dei prodotti vulcanizzati, a differenza di quanto si verifica per certe frazioni estratte dai polimeri ottenuti con catalizzatori Ziegler a base di cloruri di titanio, che presentano una temperatura di fusione più elevata sebbene il titolo di unità 1,4 cis risulti intorno al 96% (9). Tale differenza di comportamento si deve attribuire al fatto che in que-

Tab. III Polimeri politattici

Monomero	Struttura	Temp. di fusione	Periodo di identità	Tipo di elica
	(isomeria ottica)			
1 metil 2 iso butossi etilene trans	treo-di-isotattica	226	13,8±0,15	7/2
1 cloro 2 n.butossi etilene cis	eritro-di-isotattica	> 200	8,6±0,1	4/1
1 cloro 2 n.butossi etilene trans	treo-di-isotattica	> 200	6,5±0,1	3/1
1 cloro 2 isobutossi etilene trans	treo-di-isotattica	> 200	20,8±0,2	10/3
	(isomeria ottica e geometrica)			
β vinilacrilato di metile	iso-trans-tattica	90	4,8±0,1	—
sorbato di metile	eritro-di-iso-trans-tattica	210	4,8±0,1	—
sorbati di butile	eritro-di-iso-trans-tattica	145	4,8±0,1	—
β stirilacrilato di butile	eritro-di-iso-trans-tattica	~ 250	4,8±0,1	—

Tab. IV Polimerizzazione asimmetrica di esteri pentadienoici

Monomero	Catalizzatore	$[\alpha]_D$ in CHCl ₃
Sorbato di metile	(R) 2 metil — litiobutile	— 7,95
Sorbato di butile	»	+ 3,3
β Butil stiril acrilato	»	+ 2,0
β Metil vinil acrilato	(—) mentiletere + litiobutile	+ 7,2
Sorbato di metile	»	+ 6,4
Sorbato di butile	»	+ 8,4
β butil stiril acrilato	»	+ 3,7



3

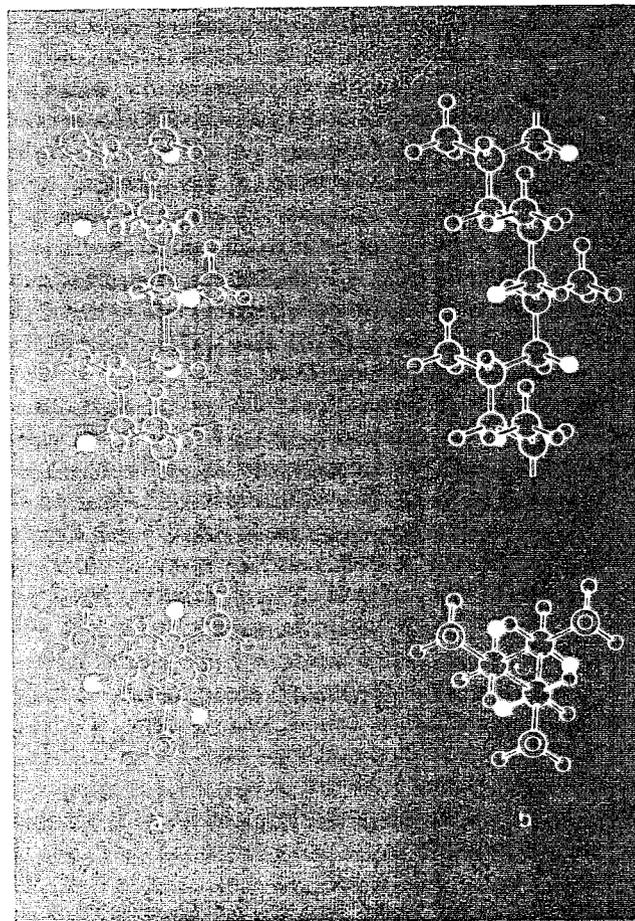
sti ultimi polimeri le impurezze dovute a unità monomeriche di diversa configurazione sono concentrate in particolare tratti (ad es. ad una estremità) di ogni singola catena.

Questi risultati ci hanno incoraggiati a studiare nuovi processi catalitici che consentissero la produzione di polimeri del butadiene ad altissimo tenore in unità 1,4 cis, prevedendo che tali prodotti avrebbero avuto proprietà elastiche e dinamiche superiori a quelle di tutti i polimeri noti del butadiene. Che tali previsioni non fossero ovvie lo dimostrano certi risultati presentati al Congresso della S.P.E. del 1959 (10), in cui sono stati riportati i diagrammi ternari delle proprietà del polibutadiene in funzione della concentrazione di unità monomeriche, rispettivamente 1,4 cis, 1,4 trans e 1,2, nei quali sono state estrapolate per il polimero 1,4 cis puro, proprietà notevolmente inferiori a quelle che sono state rilevate sperimentalmente in prodotti stericamente puri ottenuti successivamente (11).

I principali produttori di questo stereoisomero si sono oggi orientati verso processi che impiegano particolari catalizzatori metallorganici a base di cobalto e alluminioalchili.

Tali procedimenti e prodotti sono stati largamente sviluppati dalla Montecatini. Altri gruppi hanno lavorato in questo campo e ne è derivata una situazione brevettata complessa.

Ad esempio i procedimenti di polimerizzazione del butadiene descritti e brevettati dalla Phillips si valgono anch'essi di catalizzatori del tipo Ziegler. Risultano



4

quindi dominati brevettualmente e forniscono inoltre un prodotto che presenta una purezza sterica inferiore. Le ricerche italiane nel campo della polimerizzazione delle diolefine sono state estese agli omologhi superiori del butadiene e risultati particolarmente interessanti sono stati ottenuti nella polimerizzazione stereospecifica dell'1-metilbutadiene, il quale fornisce polimeri contenenti unità monomeriche, ciascuna delle quali possiede due siti di isomeria sterica, uno di tipo geometrico (dovuto all'isomeria cis e trans del doppio legame della catena principale, derivante da un concatenamento 1,4 delle unità monomeriche), l'altro dovuto alla presenza di atomi di C terziari nella catena, resi asimmetrici dalla presenza di gruppi chimicamente diversi nelle loro immediate vicinanze (12) (Fig. 6). Tale caratteristica ci ha consentito di preparare dei polimeri stereoregolari otticamente attivi isotattici dell'1-metilbutadiene, aventi concatenamento 1,4. Le nostre ricerche ci hanno permesso di trovare dei processi stereospecifici selettivi, con i quali sono stati sintetizzati gli stereoisomeri cristallini, aventi rispettivamente concatenamento 1,4 trans isotattico, 1,4 cis isotattico, 1,4 cis sindiotattico (13). Sono stati preparati inoltre copolimeri pentadiene-butadiene, nei quali le diverse unità monomeriche 1,4 trans si comportano in modo isomorfo, per cui la cristallinità si presenta con qualsiasi rapporto dei 2 comonomeri; questi copolimeri hanno temperatura di fusione intermedia a quella dei corrispondenti omopolimeri. La presenza di unità monomeriche di tipo 1,2 non isomorfe con quelle di tipo 1,4, provoca una dimi-

nuzione della cristallinità accompagnata da un notevole abbassamento, apparentemente anormale, della temperatura di fusione (14). Ciò è stato spiegato in base a considerazioni termodinamiche, tenuto conto del polimorfismo del polibutadiene 1,4 trans, e del fatto che la entalpia di fusione della modificazione stabile ad alta temperatura è molto più bassa di quella della maggior parte dei polimeri cristallini noti. Alcune caratteristiche dei vulcanizzati ottenuti da uno di questi copolimeri sono mostrate in Tabella VII.

I risultati presentano un interesse pratico, oltre che scientifico in quanto dovrebbero permettere di ottenere polidiolefine a concatenamento 1,4 aventi la temperatura di fusione e la cristallinità desiderate, entro larghi intervalli di temperatura, ottenuti modificando la composizione sterica e chimica; ciò consente di ottenere una temperatura di cristallizzazione, come si voglia inferiore o vicina alla temperatura di impiego prescelta.

È da tener presente che le gomme sintetiche ottenute sinora negli U.S.A. per polimerizzazione 1,4 cis dell'isoprene, non hanno fornito prodotti del tutto equivalenti alla gomma naturale, e ciò a causa della minor purezza sterica di questi prodotti sintetici.

Come conseguenza i risultati delle ricerche effettuate in tutto il mondo sulla produzione di nuove gomme sintetiche ed in particolare di quelle aventi struttura stereoregolare, possono mettere a disposizione dell'industria della gomma una notevole varietà di prodotti sintetici per cui può apparire difficile prevedere quali saranno gli orientamenti futuri delle industrie utilizzatrici. In tali condizioni è prevedibile che il gommaio preferisca, quando le differenze di proprietà non sono fondamentalmente diverse, quei prodotti che avranno minor costo. Per tale ragione, tenuto conto anche dei progressi recentemente realizzati nelle piantagioni per quanto riguarda la produzione unitaria, che potrebbero consentire una produzione di gomma naturale a costo inferiore all'attuale, è da prevedersi che una produzione sintetica di poliisoprene 1,4 cis non sia giustificata che dal timore che un approvvigionamento di gomme naturali possa in qualche momento essere reso difficile (come durante l'ultima guerra) per ragioni politiche oppure per ragioni autarchiche e valutarie.

La produzione dei polimeri del butadiene risulta favorita dal fatto che i vecchi impianti di GRS e di Buna-S

sono già per la massima parte ammortizzati e che la estensione con olio delle gomme sintetiche ad alto peso molecolare consente in caso di necessità ulteriori diminuzioni dei prezzi di vendita. Comunque l'elevata disponibilità di butadiene già esistente dovrebbe favorire la produzione di polimeri stereoregolari più pregiati di butadiene, mentre quella dei polimeri dell'isoprene richiederebbe ulteriori investimenti per la produzione del monomero.

Elastomeri a base di olefine

A questo punto è necessario tener conto che per quanto riguarda il prezzo di costo, nessun elastomero sintetico può gareggiare con gli elastomeri ottenuti per copolimerizzazione dell'etilene con le α -olefine. Si tratta in questo caso di un'invenzione completamente italiana, non fatta a caso, ma frutto di lavoro e di sistematiche ricerche per amorfizzare con la minor spesa durante la copolimerizzazione dell'etilene con altri monomeri, la catena polimetilenica di per sé molto flessibile, ma che nell'omopolimero dell'etilene presenta una eccessiva tendenza alla cristallizzazione (15). Tali copolimeri, prodotti dalla Montecatini con il nome di « Dutral », hanno incontrato un enorme interesse in tutto il mondo. Essi devono però venir vulcanizzati con ingredienti diversi da quelli che sono usuali per la gomma naturale e le gomme sintetiche insature, a causa della saturazione della catena principale. Tale natura chimica satura delle macromolecole causa però una resistenza all'invecchiamento (Tab. VIII) notevolmente

Tab. VI Proprietà meccaniche di campioni di polibutadieni 1,4 cis vulcanizzati

Proprietà	Campione n. 1	Campione n. 2
Carico di rottura kg/cm ²	170	160
Allungamento a rottura %	880	860
Modulo a 300% kg/cm ²	13	14
Modulo a 700%	34	36
Durezza Shore A	49	51
Resilienza a 20 °C %	78	79
Resilienza a 90 °C %	80	82

Tab. V Confronto delle proprietà fisiche tra guttaperca e poliisoprene 1,4 trans sintetico

Proprietà	Unità di misura	Guttaperca naturale	Poliisoprene 1,4 trans sintetico
Temp. di fusione	°C	56-63	56-62
Carico di rottura	kg/cm ²	260-270	300-310
Allungamento a rottura	%	440-450	460-480
Modulo al 300%	kg/cm ²	150-160	150-160
Durezza Shore D		40-43	40-42

superiore ed una resistenza chimica elevata che rappresentano un notevole pregio rispetto alle attuali gomme insature naturali o sintetiche (16)

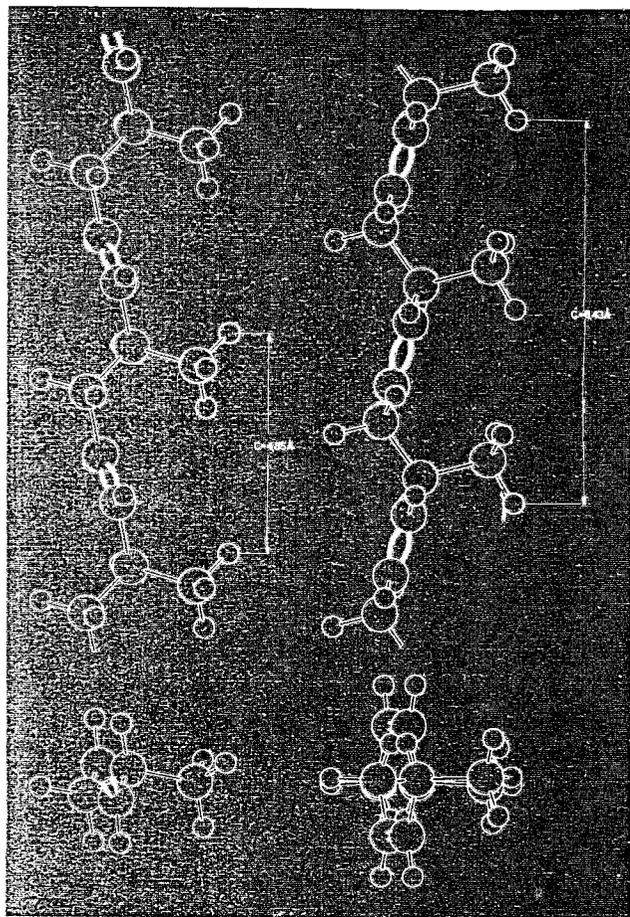
Le nostre ricerche hanno inoltre consentito, con l'introduzione di un numero limitato di insaturazioni nella catena, di rendere vulcanizzabili con zolfo, con le tecniche note per la gomma naturale ed altre gomme insature, i copolimeri etilene- α -olefine, contenenti piccole quantità di unità monomeriche provenienti dalla copolimerizzazione di adatte diolefine. Questo risultato è stato raggiunto senza compromettere la resistenza chimica all'invecchiamento, caratteristica delle catene sature polietileniche (17) (Fig. 7).

È prevista una produzione di tali copolimeri dell'ordine di grandezza delle decine di migliaia di tonnellate/anno, nell'impianto di Brindisi della Soc. Montecatini, e notevoli produzioni sono previste entro pochi anni anche in altri paesi.

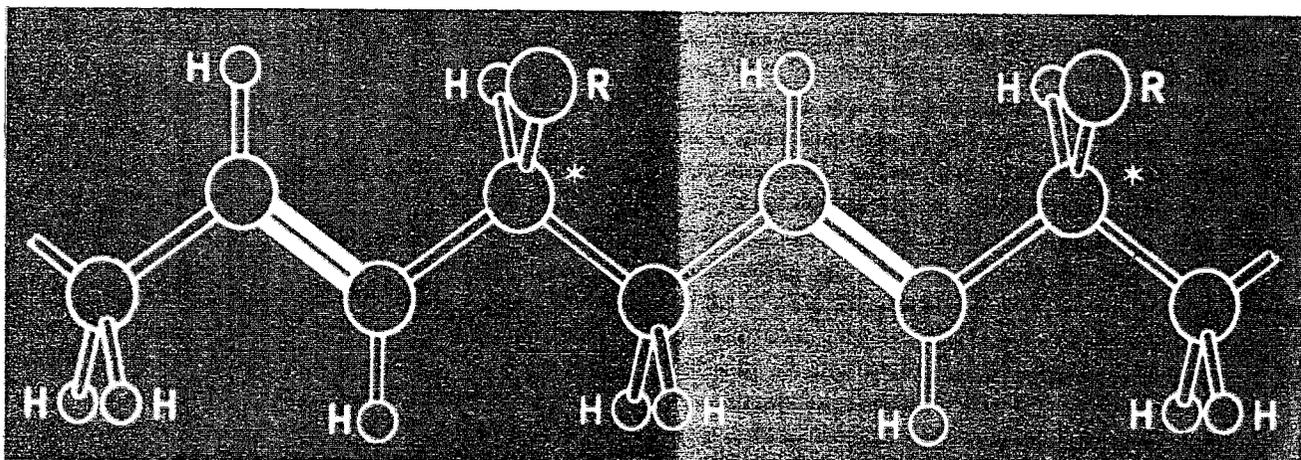
Fibre tessili e films

Un terzo campo di notevole importanza applicativa è quello dell'impiego nel campo tessile dei nuovi polimeri cristallini stereoregolari (18).

Per quanto riguarda gli omopolimeri isotattici, il primo prodotto che ha avuto, per merito dell'industria italiana, applicazioni industriali è il polipropilene isotattico che viene fabbricato nello stabilimento di Terni della



5



6

Polymer (del gruppo Montecatini) con il nome di Meraklon. La elevata tenacità, la sua grande leggerezza (si tratta della fibra più leggera conosciuta, $d=0,91$) e il basso costo della materia prima lasciano prevedere applicazioni importanti di questa nuova fibra (Tab. IX). Le difficoltà iniziali di tintura dovuta alla scarsa reattività del polimero ed all'assenza di gruppi polari sono state risolte in un primo tempo mediante la tintura in pasta effettuata con pigmenti durante la filatura. Successivamente sono stati trovati metodi diversi che rendono tingibile la fibra attraverso una modificazione di natura chimica della fibra stessa, per renderla affine ai coloranti (19).

I nuovi polimeri cristallini presentano anche interesse per la produzione di films trasparenti aventi buone caratteristiche meccaniche. Da questo punto di vista sono

molto promettenti i films di polipropilene isotattico, la cui trasparenza è dovuta al fatto che la modificazione cristallina smettica del polipropilene ottenuta per rapida tempra del polimero fuso, presenta una densità (0,88) poco diversa da quella del polipropilene amorfo (0,85), a differenza di quella cristallina stabile monoclinica (0,94). Va tenuto presente che tutti i prodotti macromolecolari, anche quelli aventi maggiore cristallinità, contengono sempre una parte non cristallizzata che presenta una densità diversa: tale eterogeneità provoca una scarsa trasparenza, quando le due fasi presenti, quella amorfa e quella cristallina, hanno una densità ed un indice di rifrazione molto diversi.

Come si è visto, i maggiori sviluppi nel campo macromolecolare sono dovuti alla sintesi di nuovi polimeri cristallini, aventi una elevata temperatura di fusione

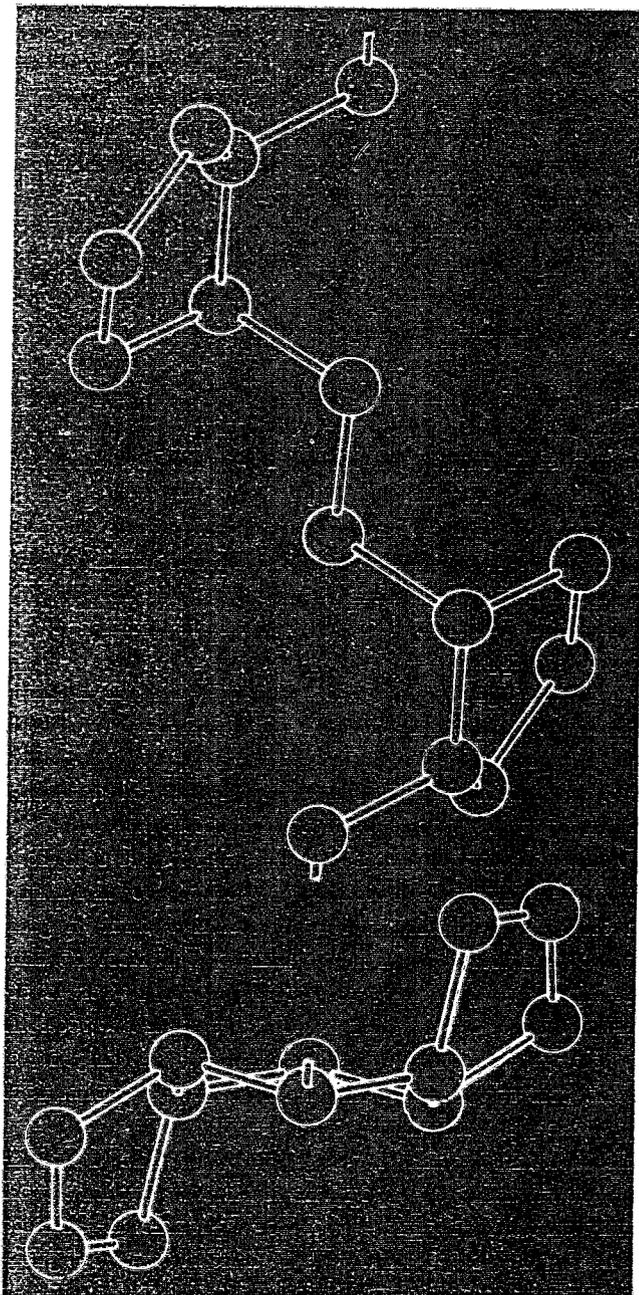
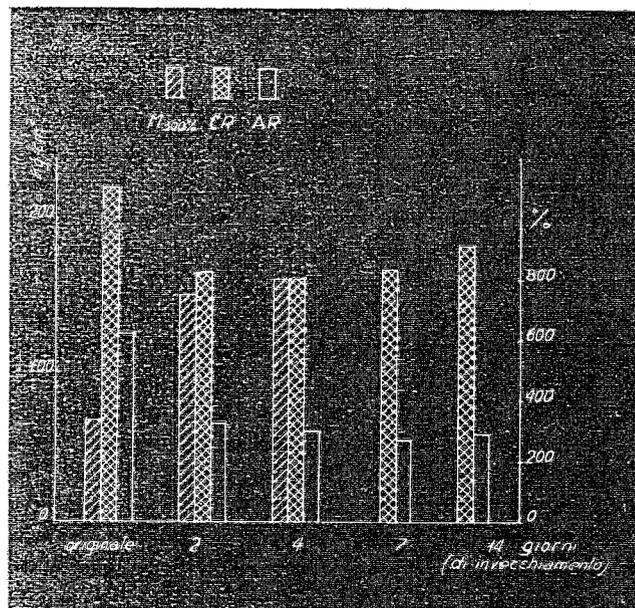
nel caso delle materie plastiche, delle fibre tessili e dei films, e temperatura di fusione vicina alla temperatura ordinaria nel caso degli elastomeri. Anche nel caso dei copolimeri amorfi etilene- α -olefine, è stato riscontrato che nei polimeri amorfi o quasi, ad alto tenore in etilene, una cristallizzazione può essere indotta dallo stiro con aumento sotto sforzo del modulo elastico e conseguente elevata carica di rottura a trazione, pur presentando il materiale poco deformato un basso modulo elastico.

Copolimeri cristallini

L'importanza della cristallinità ci ha indotto a studiare le condizioni che consentono di ottenere non solo omopolimeri, ma anche copolimeri cristallini. Era già noto che certi copolimeri di un monomero i cui omopolimeri sono cristallini si mantengono ancora cristallini (pur risultando abbassate le temperature di fusione e la cristallinità) qualora l'altro comonomero sia presente in quantità limitate (inferiori al 20-25%). Ciò si verifica anche per i polimeri cristallini la cui cristallinità è dovuta ad una struttura stereoregolare. In questi casi un abbassamento della temperatura di fusione e della cristallinità può essere provocato dalla presenza sia di unità monomeriche chimicamente diverse sia di unità monomeriche aventi configurazione sterica diversa, disperse in modo casuale. In generale i copolimeri contenenti uno dei due comonomeri in concentrazioni comprese tra $1/4$ e $3/4$ risultano amorfi. Le ricerche del nostro laboratorio hanno consentito di ottenere copolimeri cristallini anche per tali intervalli di composizione in due casi: I° - quando si copolimerizzano in qualsiasi rapporto monomeri le cui unità monomeriche presentano forme e dimensioni poco diverse l'una dall'altra. Abbiamo attribuito tale proprietà ad un isomorfismo di unità monomeriche; in tali casi la temperatura di fusione dei copolimeri varia in modo regolare con la composizione tra quelle di due omopolimeri puri (20). II° - Interessanti copolimeri cristallini corrispondenti ai rapporti 1:1 delle unità monomeriche sono stati ottenuti per copolimerizzazione alternata di unità monomeriche anche molto diverse tra loro. Nel caso in cui una unità monomerica presenta dei centri di simmetria, i copolimeri alternati risultano cristallini solo quando si ha polimerizzazione stereospecifica. La copolimerizzazione alternata è stata osservata in alcuni casi quando un monomero omopolimerizza facilmente e l'altro comonomero non omopolimerizza, ma è capace di copolimerizzare nelle condizioni in cui polimerizza il primo (21).

Copolimeri cristallini a composizione molto vicina a quella dei copolimeri alternati possono ottenersi quando i rapporti di reattività presentano un valore elevato riferito alla unità monomerica terminale di uno dei comonomeri e valori piccolissimi (vicini a 0) riferiti all'unità monomerica dell'altro comonomero.

Copolimeri alternati sono stati da noi ottenuti per copolimerizzazione dell'etilene con olefine lineari o cicliche aventi un doppio legame interno (ad es. con i sistemi etilene-cis-butene-2, etilene-ciclopentene o ciclopte-



ne). Usando catalizzatori metallorganici agenti con meccanismo anionico coordinato, nel caso dei copolimeri con ciclopentene, si hanno sempre prodotti cristallini, quando la loro composizione corrisponde a quella del copolimero alternato (Fig. 8). Nel caso invece dei copolimeri con butene-2, i prodotti cristallini si hanno solo quando si impiegano particolari catalizzatori eterogenei che agiscono in modo stereospecifico e si usa l'isomero *cis* del butene-2.

I copolimeri cristallini ottenuti in questo caso presentano una struttura sterica regolare del tipo eritro diisotattico.

Un nuovo tipo di copolimeri alternati cristallini scoperti da chimici italiani sono quelli ottenuti per copolimerizzazione di cheteni con chetoni od aldeidi. Nel caso dell'impiego di aldeidi superiori alla formica sono stati ottenuti dei polimeri cristallini usando catalizzatori che agiscono in modo stereospecifico, perchè in questo caso si hanno delle unità ripetentesi che contengono atomi di carbonio asimmetrici. Nel caso invece di copolimeri dei cheteni con chetoni simmetrici i copolimeri alternati sono sempre cristallini. Tutti questi copolimeri alternati ottenuti per copolimerizzazione di cheteni sono costituiti da unità ripetentesi aventi la struttura di poliesteri. Essi differiscono dai poliesteri convenzionali perchè sono ottenuti per poliaddizione invece che per policondensazione.

Il contributo italiano allo sviluppo scientifico nel campo macromolecolare non si limita soltanto alla scoperta dei processi di polimerizzazione stereospecifica ed alla sintesi di nuove classi di polimeri stereoregolari, ma si è esteso anche allo studio dei sistemi catalitici e dei meccanismi di reazione, alla determinazione della struttura delle catene sia sterica, che determina il tipo di regolarità, sia cristallina, e delle relazioni tra proprietà e struttura.

Le scoperte italiane hanno avuto una grande risonanza in tutto il mondo. La Società Montecatini ha concesso la licenza per la produzione del polipropilene isotattico in molti paesi in cui l'industria chimica è già molto sviluppata.

La fama raggiunta da certe Università italiane è dimostrata dalle numerose visite e dalle numerose richieste di chimici e tecnici stranieri, provenienti dall'università e dall'industria, di svolgere un periodo di addestramento presso i nostri laboratori di ricerca.

Il notevole lavoro scientifico ha portato nel solo Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano a oltre 400 pubblicazioni negli ultimi 6 anni in gran parte su riviste straniere specializzate. Tali ricerche hanno richiesto spese elevate per il personale, per le attrezzature e per i consumi. Esse sono state possibili grazie agli aiuti dell'industria italiana i cui dirigenti si sono resi subito conto delle possibilità di applicazioni pratiche delle nuove scoperte.

Recentemente anche il Consiglio Nazionale delle Ricerche ha deciso di appoggiare le ricerche dei laboratori universitari istituendo il Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R., articolato nelle seguenti sezioni presso i seguenti istituti universitari:

— La sezione 1^a ha sede presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano ed è diretta dal Prof. Natta. È particolarmente attrezzata per lo studio dei meccanismi di polimerizzazione, per le misure chimico-fisiche (analisi I.R. e raggi Z, diffrazione elettronica, risonanza magnetica nucleare, viscosimetria, dilatomètria, ultracentrifuga), per le misure radiochimiche e per lo studio delle proprietà fisiche fondamentali. La sezione si è particolarmente specializzata nello studio della determinazione della struttura sterica e della cristallinità dei polimeri e della loro relazione con le altre proprietà fisiche.

— La sezione 2^a presso l'Istituto Chimico dell'Università di Torino, diretta dal Prof. Nasini, è pure bene attrezzata nel campo delle misure fondamentali per la chimica fisica delle macromolecole, in particolare per lo studio delle proprietà reologiche dei polimeri, sia fusi che in soluzione.

— Le sezioni 3^a e 7^a hanno sede presso l'Università di Napoli e sono dirette rispettivamente dai Proff. Liquori e Corradini. Sono entrambe specializzate nel campo della strutturalistica con metodi roentgenografici, eventualmente mediante controllo delle strutture reticolari con modelli ottici. Dispongono inoltre della microscopia elettronica che viene applicata anche allo studio morfologico dei polimeri cristallini.

— La sezione 4^a ha sede presso l'Istituto di Chimica Organica Industriale dell'Università di Pisa ove è diretta dal Prof. Pino. Questa sezione si occupa in particolare della chimica dei composti metallorganici utilizzati nella preparazione dei sistemi catalitici e dello studio delle relazioni tra l'attività ottica e la configurazione e conformazione delle catene di polimeri stereoregolari otticamente attivi.

— La sezione 5^a ha sede presso l'Istituto di Chimica Industriale dell'Università di Genova ed è diretta dal Prof. Rossi. Si dedica principalmente allo studio di certe proprietà fisiche di soluzioni di polimeri e delle relazioni tra proprietà e pressione interna di materiali macromolecolari.

— La sezione 6^a, diretta dal Prof. Baccaredda presso l'Istituto di Chimica Applicata e Industriale della Facoltà di Ingegneria all'Università di Pisa, si è specializzata nello studio delle proprietà meccaniche, in particolare modulo elastico e dispersione, mediante l'esame di polimeri con gli ultrasuoni.

— La sezione 8^a è diretta dal Prof. Bezzi ed ha sede presso l'Istituto di Chimica Organica dell'Università di Padova. Questa sezione si occupa in particolare di macromolecole biologiche e della struttura dei polimeri della formaldeide e di catene polipeptidiche e, analogamente alla sezione di Genova, opera in connessione anche con il comitato per la biologia del C.N.R.

I lavori di ricerca presso questi diversi istituti avvengono con uno stretto coordinamento che non potrà mancare di fornire ottimi frutti.

Altri importanti laboratori di ricerca nel campo macromolecolare sono sorti negli ultimi anni anche presso le più grandi industrie chimiche italiane; basta accennare

Tab. VII Proprietà dei vulcanizzati di copolimeri contenenti 78% di butadiene- 22% di pentadiene (in moli)

	Carico di rottura (kg/cm ²)	Allungamento a rottura %	Modulo (kg/cm ²) al		Durezza ISO	Resa elastica a 20 °C %
			300%	700%		
(A)	165	1250	3,6	7,2	46	67
Senza cariche rinforzanti	90	1140	4,9	8,5	47	70
	87	960	5,8	12,5	47	67
	(B)	215	740	36	198	66
Con cariche rinforzanti	258	700	50	258	71	60

Tab. VIII Caratteristiche di elastomeri copolimeri etilene-propilene vulcanizzati ed invecchiati all'aria ad alta temperatura

Copolimero (Money 50)	Carico di rottura kg/cm ²	Allungamento alla rottura %	Modulo a 300% kg/cm ²	Carico di rottura kg/cm ²	Allungamento alla rottura %	Modulo a 300% kg/cm ²
Nerofumo - HAF		100			100	
Fenil-beta-naftilamina		50			50	
Zolfo		—			0,5	
Dicumilperossido		0,3			0,3	
		2,6			2,6	
Dopo trattamento per 20 min a 165 °C	180	300	122	185	520	90
Dopo invecchiamento all'aria a 125° dopo 4 giorni	182	370	125	184	460	116
» » » 8 »	174	370	128	185	460	114
» » » 16 »	65	300	—	155	440	104
a 150° dopo 1 giorno	176	360	110	178	460	96
» » » 2 »	142	360	80	153	430	79
» » » 4 »	38	340	—	80	400	55

Tab. IX Caratteristiche di alcune fibre

	Tenacità g/denaro	Allungamento a rottura %	Densità g/cm ³	Resistenza al calore	Resistenza chimica
Cotone	2÷6	4÷8	1,50÷1,55	buona	media
Lana	1,2	25÷45	1,30÷2,32	buona	media
Rayon viscosa	2÷4,6	17÷30	1,50	buona	media
Nylon-6-6	5÷9	14÷25	1,14	buona	buona
Polipropilene	6÷8	10÷30	0,90÷0,92	(p.f. 265°) media	buona
Poliacrilonitrile	2,5	15÷25	1,17	(p.f. 175°) media	buona
Politereftalato di glicol	3,6÷5	15÷30	1,38÷1,39	buona	buona
Polivinilcloruro	2,5÷3,5	25÷30	1,35÷1,38	(p.f. 250°) bassa	buona
Polietilene lineare (bassa pressione)	4÷6	20÷30	0,96	bassa (p.f. 137°)	buona

a quelle della Soc. Montecatini e dell'ENI. Mentre i laboratori di ricerca universitaria svolgono ricerche di carattere prevalentemente scientifico, di tipo fondamentale, i laboratori dell'Industria svolgono accanto a ricerche fondamentali quelle relative allo sviluppo dei procedimenti ed alle applicazioni dei prodotti.

Particolari frutti ha fornito la collaborazione delle università con l'industria; mentre sino a qualche anno fa la maggior produzione italiana nel campo delle materie plastiche e delle fibre tessili sintetiche si basava su licenze di procedimenti stranieri, oggi si è creata una situazione ben diversa in quanto importanti società straniere hanno chiesto licenze su procedimenti italiani nel campo di nuovi polimeri sia per la produzione di materie plastiche che di fibre sintetiche e di elastomeri.

Bibliografia

- (1) G. NATTA - Atti Accad. Naz. Lincei, Memoria (8) 4 (88), 61 (1955); *Chimica e Industria* 37, 888 (1955).
- (2) G. NATTA - *Experientia Suppl.* VII, 21 (1957); *Materie Plastiche* 1 (1958).
- (3) G. NATTA, P. CORRADINI - Atti Accad. Naz. Lincei, Memorie (8) 4, 73 (1955).
G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI - *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8) 19, 404 (1955).
- (4) G. NATTA - *Angew. Chemie* 68, 393, (1956); *Chimie Industrie* 77, 1009 (1957); *Chemistry and Industry* 47, 1520 (1957).
- (5) G. NATTA, M. FARINA, P. CORRADINI, M. PERALDO, M. DONATI, P. GANIS - *Chimica e Industria* 42, 1361 (1960); *Chimica e Industria* 42, 1363 (1960).
- (6) G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, G. BRESSAN - *ibidem* 43, 160 (1961); *Makromol. Chemie* 43, 68 (1961).
- (7) G. NATTA, G. MAZZANTI, L. PORRI - Brev. Ital. 536.631 del 12.3.55.
G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO - *Chimica e Industria* 40, 362 (1958).
- (8) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI - Brev. Ital. 566.940 del 31.7.1956.
- (9) G. NATTA - *Chimica e Industria* 42, 1207 (1960).
- (10) G. KRAUS e coll. - Congresso Spe - Gennaio 1959.
- (11) G. NATTA - *SPE Journal* 15, 373 (1959).
G. NATTA, G. CRESPI, G. GUZZETTA, S. LEGHISSA, F. SABBIONI - *Rubber and Plastics Age* 42, 402 (1961).
- (12) G. NATTA - *Pure and Applied Chem.* 4, 363 (1962).
- (13) G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, F. CIAMPELLI, G. ALLEGRA - *Makromol. Chemie* 51, 229 (1962).
- (14) G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, G. LUGLI - *Makromol. Chemie* 53, 52 (1962).
- (15) G. NATTA - *Rubber and Plastics Age* 38, 495 (1957).
- (16) G. NATTA, G. CRESPI, E. DI GIULIO, G. BALLINI, M. BRUZZONE - *Rubber and Plastics Age* 42, 53 (1961).
- (17) G. NATTA, G. CRESPI, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI, P. SCAGLIONE - *Rubber Age* 89, 617 (1961).
G. NATTA, G. CRESPI, G. MAZZANTI - IV Rubber Tech. Conf. Londra 22-25/5/1962.
- (18) G. NATTA - *Chimica e Industria* 41, 647, (1959).
- (19) G. NATTA - *Osterr. Chem. Ztg.* 62, 205 (1961)
- (20) G. NATTA - *Makromol. Chemie* 35, 93 (1960).
- (21) G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, I. PASQUON, A. VALVASSORI, A. ZAMBELLI - *Makromol. Chemie* 54, 95 (1962).
G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, F. CIAMPELLI - *Kolloid Zeitschrift*, 50-82 (1962).