

452

452

G. Natta

458

Nuovi sviluppi della chimica macromolecolare nel campo degli elastomeri

Le recenti scoperte nel campo della chimica macromolecole ed, in particolare, in quello delle polimerizzazioni ioniche coordinate, hanno consentito di produrre nuove classi di polimeri aventi struttura stereoregolare e di aumentare notevolmente le nostre conoscenze nel campo delle relazioni tra struttura e proprietà delle macromolecole. Tali conoscenze hanno riaccurciato le distanze che esistevano tra le diverse sostanze polimeriche classificabili secondo il loro impiego tecnologico per la loro attitudine ad essere impiegate come materie termoplastiche, come films, come fibre tessili, o come elastomeri (gomme elastiche). Infatti, i prodotti macromolecolari utilizzati a tali diversi scopi sono tutti costituiti o preparati a partire da sostanze polimeriche ad alto peso molecolare aventi una struttura lineare, caratterizzata dalla ripetizione chimicamente regolare per lo più testa-coda di unità monomeriche provenienti dalla polimerizzazione di sostanze non sature a basso peso molecolare o dalla policondensazione di sostanze pure a basso peso molecolare contenenti gruppi terminali reattivi. L'attitudine di tali macromolecole a fornire oggetti per stampaggio aventi buone proprietà meccaniche od a fornire per estrusione fibre tessili pregiate oppure films tenaci, oppure per mescola con ingredienti diversi di creare dei

ponti fra le singole macromolecole, ossia a produrre delle gomme vulcanizzate dipendono non tanto dalla natura chimica delle materie prime monomeriche quanto dalle proprietà fisiche delle singole macromolecole (lunghezza e flessibilità delle catene, cristallinità, orientamento, temperatura di fusione (transizione di I ordine), temperatura di infragilimento (transizione di II ordine).

Conseguentemente una semplice variazione di temperatura trasforma una materia plastica cristallina avente notevole durezza e tenacità, capace di fornire anche delle fibre tessili pregiate, in un prodotto amorfo avente elevata viscosità ed un comportamento da elastomero. Ad es., il polietilene, sia quello preparato ad alta pressione col processo I.C.I. sia quello ottenuto a bassa pressione, sono ben noti per i loro impieghi come materie plastiche e per la produzione di film. Entrambi sono caratterizzati dalla presenza di lunghe catene polietileniche, ma differiscono per il fatto che il secondo presenta una struttura più lineare e risulta esente, o quasi, di ramificazioni. Conseguentemente il polietilene ad alto peso molecolare che contiene meno dello 0.5% di gruppi metilici, indizio di un molto limitato numero di ramificazioni rispetto a quello ottenuto ad alta pressione, presenta una temperatura di fusione più

alta (130-132°) per il polietilene ottenuto a bassa pressione coi più tipici processi Ziegler. Una temperatura di fusione maggiore (137°C) si ha per il polietilene completamente esente da ramificazioni, ottenuto con catalizzatori modificati, caratterizzati dalla presenza di centri attivi sulla superficie di un supporto cristallino aventi reticolo a strati (1).

Quest'ultimo polietilene caratterizzato da una struttura più regolare, presenta una più alta cristallinità ed è più adatto, analogamente ad altri polietileni aventi alta cristallinità ed alto peso molecolare (Marlex 50) a fornire, per estrusione del polimero fuso e per stiro, fibre ad alta tenacità.

Tutti i polietileni scaldati a temperature superiori a quella di fusione diventano dei prodotti viscoelastici e presentano ottime proprietà elastomeriche dopo vulcanizzazione. Studi recenti di Flory (2), hanno dimostrato la grande flessibilità delle catene polimetileniche a temperatura alta alle quali corrispondono ottime proprietà elastiche ed anche dinamiche (bassa isteresi nei fenomeni di deformazione elastica). Gli elastomeri perdono le loro proprietà elastomeriche se vengono raffreddati a temperature inferiori a quelle alle quali ha luogo la cristallizzazione. Ciò dimostra che la stessa sostanza macromolecolare si comporta come materia plastica e come materiale fibrogeno e filmogeno, oppure come ottimo elastomero a seconda della temperatura di impiego.

Qualunque sistema che consenta di abbassare la temperatura di fusione del polietilene al disotto della temperatura ambiente, stabilizza le proprietà elastomeriche del polietilene e lo rende applicabile come gomma elastica. Ciò può essere ottenuto per trattamento del comune polietilene con radiazioni ad alta energia ad es. i raggi γ (emessi ad es. su sostanze radioattive, quali il cobalto 60) o da radiazioni β (quali ad es. i raggi di elettroni emessi ad alta frequenza da generatori Van der Graff). Tali sistemi consentono, localizzando la zona esposta alle radiazioni, di ottenere oggetti stampati e poi irradiati che presentano in alcune loro parti, proprietà di materia plastica caratteristica dei polietileni di partenza, ed in altre loro parti, proprietà elastiche tipiche di una gomma vulcanizzata. Ciò è dovuto al fatto che le radiazioni ad alta energia provocano l'espulsione di atomi di idrogeno dalle catene polimetileniche e formazioni di radicali liberi che portano alla formazione di legami a ponte tra le diverse catene con effetto duplice contemporaneo di ridurre la sua cristallinità a causa delle irregolarità introdotte nelle catene stesse e della vulcanizzazione provocata dai legami a ponte tra le diverse catene. Anche dei processi chimici che alterino la regolarità della catena polimetilenica ed introducano dei gruppi reattivi che facilitino la formazione di ponti tra le catene stesse per reazione con reattivi polivalenti (e quindi la vulcanizzazione) possono trasformare il polietilene da materia plastica in gomma elastica. Tale concetto è stato realizzato dalla DuPont con la clorosolfonazione del polietilene. La clorosolfonazione viene effettuata con miscele di cloro ed anidride solforosa in condizioni tali da introdurre il 25-30% in peso di cloro, quantità necessaria e sufficiente, se distribuita in modo casuale, per

distruggere la cristallinità originaria del polietilene ottenuto ad alta pressione.

Contemporaneamente si introduce durante la clorosolfonazione circa 1% di zolfo sotto forma di gruppi SO_2Cl che sono molto reattivi e facilmente idrolizzabili. La loro presenza consente la vulcanizzazione per opera di reattivi basici polivalenti, quali le diammine, gli ossidi di piombo, di zinco, di magnesio. Questa gomma sintetica (« Hypalon ») si presta alla produzione di manufatti che, essendo costituiti da molecole sature, presentano elevata resistenza all'ossidazione, e che facilmente addizionano cariche bianche e si prestano ad assumere tinte chiare.

Come vedremo in seguito, altri metodi più semplici e meno costosi possono essere impiegati per modificare già in fase di polimerizzazione, la struttura della catena del polietilene allo scopo di ottenere degli elastomeri.

Gli esempi sopra riportati, ed altri che discuteremo in seguito, dimostrano come possano bastare piccole modificazioni chimiche per trasformare una materia plastica in un elastomero. Prima di esaminare i nuovi tipi di gomma sintetica scoperti negli ultimi 8 anni che stanno rivoluzionando l'industria della gomma sintetica, desidero esporre succintamente quali sono le caratteristiche di struttura delle macromolecole da cui dipendono le proprietà elastomeriche.

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 decine 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 ed in adatte condizioni 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 ri-

lassamento, cosicchè 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.

Caratteristiche strutturali 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 (3).

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% (4).

Una teoria dell'alta elasticità, in accordo con dati sperimentali, è stata sviluppata dai lavori classici di Meyer, Mark, Karrer, Kuhn, Treloar e Flory (5).

La teoria cinetica dell'elasticità si basa su alcune ipotesi semplici (6):

I 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 3000 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.

II 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.

III E' 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 un'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 $l \cdot \sqrt{n}$, mentre nello stato teso è uguale a $l \cdot n$ (l distanza fra gli atomi dell'unità, n eguale al numero di unità della catena). Il rapporto medio delle 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, poichè 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 ecc.) ed è chiamata perciò transizione di 2° 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 ecc.

Il passaggio dallo stato gommoso a quello cristallino corrisponde invece ad una transizione di 1° 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 e dalla probabilità 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 temperature superiori a quella di fusione (138°), se viene vulcanizzato (2).

Nel caso del polietilene i successivi legami $-CH_2-CH_2-$ possono mantenere la conformazione zig-zag planare caratteristica dello stato cristallino 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.

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.

Nuovi elastomeri sintetici

Il nuovi processi di polimerizzazione ionica coordinata, hanno consentito di sintetizzare nuovi tipi di ma-

cromolecole 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 2° 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 dall'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 mediante l'impiego di perossidi che forniscono radicali liberi che 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. E' possibile anche vulcanizzare il polipropilene previa introduzione di gruppi reattivi quali quelli ottenuti per solfoclorurazione con miscele di cloro ed anidride solforosa (o con cloruro di solforile). Il prodotto clorosolfonato può essere vulcanizzato per reazione con ossidi di metalli bivalenti (quali l'ossido di magnesio, di zinco, di piombo) (17). Il metodo di clorosolfonazione, come è stato già prima menzionato,

Tab. I 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 .

% mole di m_x nel copolimero	F	% $P(m_x)_n$										
		n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7	n=8	n=9	n≥15	
85	60,57	15,80	13,20	11,20	9,430	7,941	6,687	5,630	4,741	3,992	per n da 10 a 14, $P(m_x)_n = 12,271\%$	9,006
75	30,61	27,07	19,74	14,40	10,50	7,658	5,584	4,073	2,970	2,166	per n da 10 a 14, $P(m_x)_n = 4,631\%$	1,204
60	14,19	44,47	24,69	13,71	7,614	4,228	2,347	1,303	0,724		per n da 9 a 14, $P(m_x)_n = 0,762\%$	0,142
50	8,97	55,89	24,65	10,87	4,796	2,116	0,933	0,412			per n da 8 a 14, $P(m_x)_n = 0,324\%$	0,003
40	5,67	66,70	22,21	7,398	2,464	0,820	0,273				per n da 7 a 14, $P(m_x)_n = 0,136\%$	<1.10 ⁻³
25	2,63	81,20	15,27	2,871	0,540	0,101					per n da 6 a 14, $P(m_x)_n = 0,023\%$	<1.10 ⁻³
15	1,33	89,53	9,377	0,982	0,103						per n da 5 a 14, $P(m_x)_n = 0,012\%$	<1.10 ⁻³

% $P(m_x)_n$ = percentuale di sequenze di etilene (o rispettivamente di propilene) di lunghezza n.

n = numero di unità monomeriche costituenti le sequenze moli propilene

F = $\frac{\text{moli etilene}}{\text{moli etilene} + \text{moli propilene}}$ presenti in soluzione

era già stato applicato dalla DuPont per trasformare il polietilene ottenuto ad alta pressione in un elastomero. Il polipropilene atattico presenta il vantaggio, rispetto al polietilene di essere già amorfo e perciò è sufficiente l'introduzione dell'1% di solfo 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 una 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 2° ordine anche al fatto che la barriera di potenziale che occorre superare per far rotare di 120° il legame $-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_3)$ della catena principale, corrisponde a circa 3.000 calorie, mentre la corrispondente barriera per la rotazione del legame CH_2-CH presente nella catena principale della gomma naturale, è come si è già accennato 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 idrocarburi 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 lo 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 (8). Nel caso che il copolimero contenga (distribuite in modo casuale) più del 25% di unità monomeriche derivanti dal propilene (o dal butilene o da altra alfa-olefina) scompare la cristallinità dovuta alle sequenze dei gruppi metilenici che, soltanto nel caso che costituiscano tratti di catena regolare di 20-30 unità monomeriche, possono cristallizzare in modo visibile ai raggi X.

Nella tab. I sono indicate le lunghezze delle varie sequenze, per alcune composizioni medie del copolimero per dei rapporti di reattività corrispondenti a quella di un catalizzatore da noi usato ($\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ e VCl_4) che consente una distribuzione casuale delle unità monomeriche (9).

Per la produzione dei copolimeri amorfi etilene-alfa-olefine, i più tipici catalizzatori Ziegler, ottenuti ad es. da TiCl_4 e $\text{Al}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$ non sono adatti, perché tali catalizzatori 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 pro-

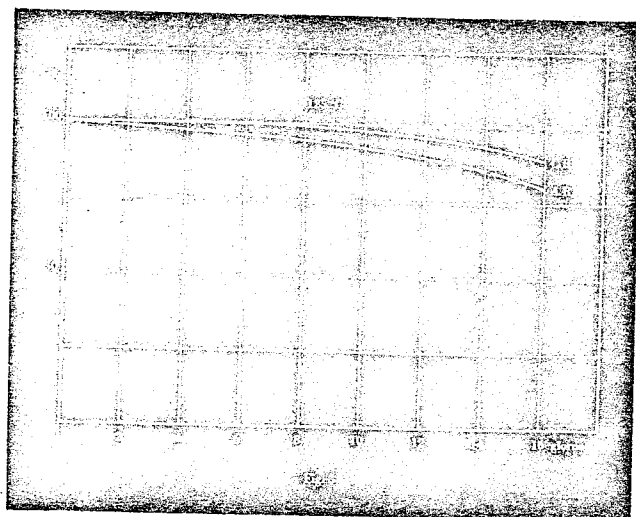
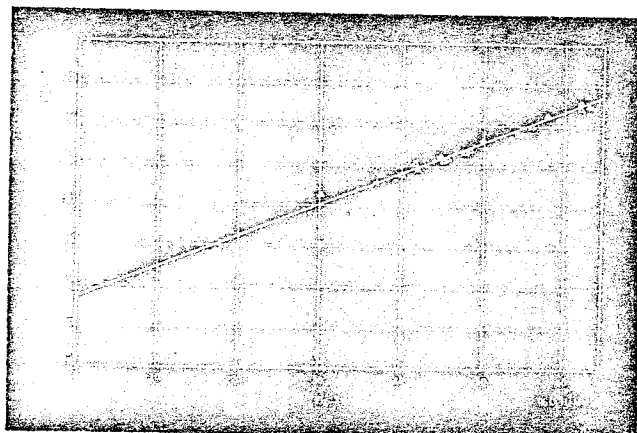
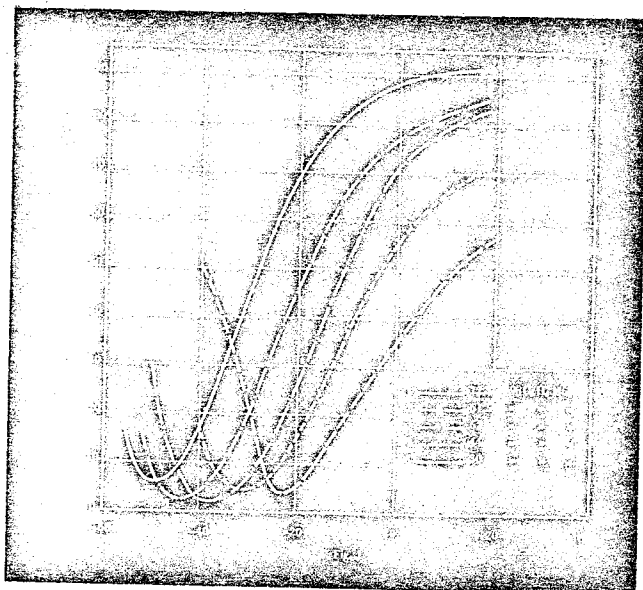


Fig. 1 Resa elastica di copolimeri etilene-propilene a diverso contenuto in etilene in funzione della temperatura.

Fig. 2 Temperatura di minima resa elastica in funzione del contenuto di etilene per copolimeri etilene-propilene.

Fig. 3 Resistenza all'invecchiamento dei copolimeri etilene-propilene.

pile superiori al 25%, si formano dei prodotti che presentano la cristallinità del polietilene a causa della presenza di macromolecole molto più ricche di unità monomeriche etileniche. I catalizzatori 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.

L'aumento del tenore in etilene, migliora le proprietà dinamiche dei copolimeri (10). 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. 1, in cui sono riportate le rese elastiche in funzione della temperatura di copolimeri 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 2° ordine (transizione vetroso) che sono funzioni lineari della composizione (vedi fig. 2) (11).

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 (fig. 3).

Tali copolimeri richiedono però metodi di vulcanizzazione diversi da quelli che i gommai sono abituati a usare nell'impiego delle gomme naturali o sintetiche non sature normalmente impiegate finora. Il problema di rendere vulcanizzabile 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 (12). 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 alfaolefine 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 o formazione di geli già in fase di polimerizzazione.

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

In generale qualunque sia il metodo usato per introdurre le insaturazioni, 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 (13).

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 .

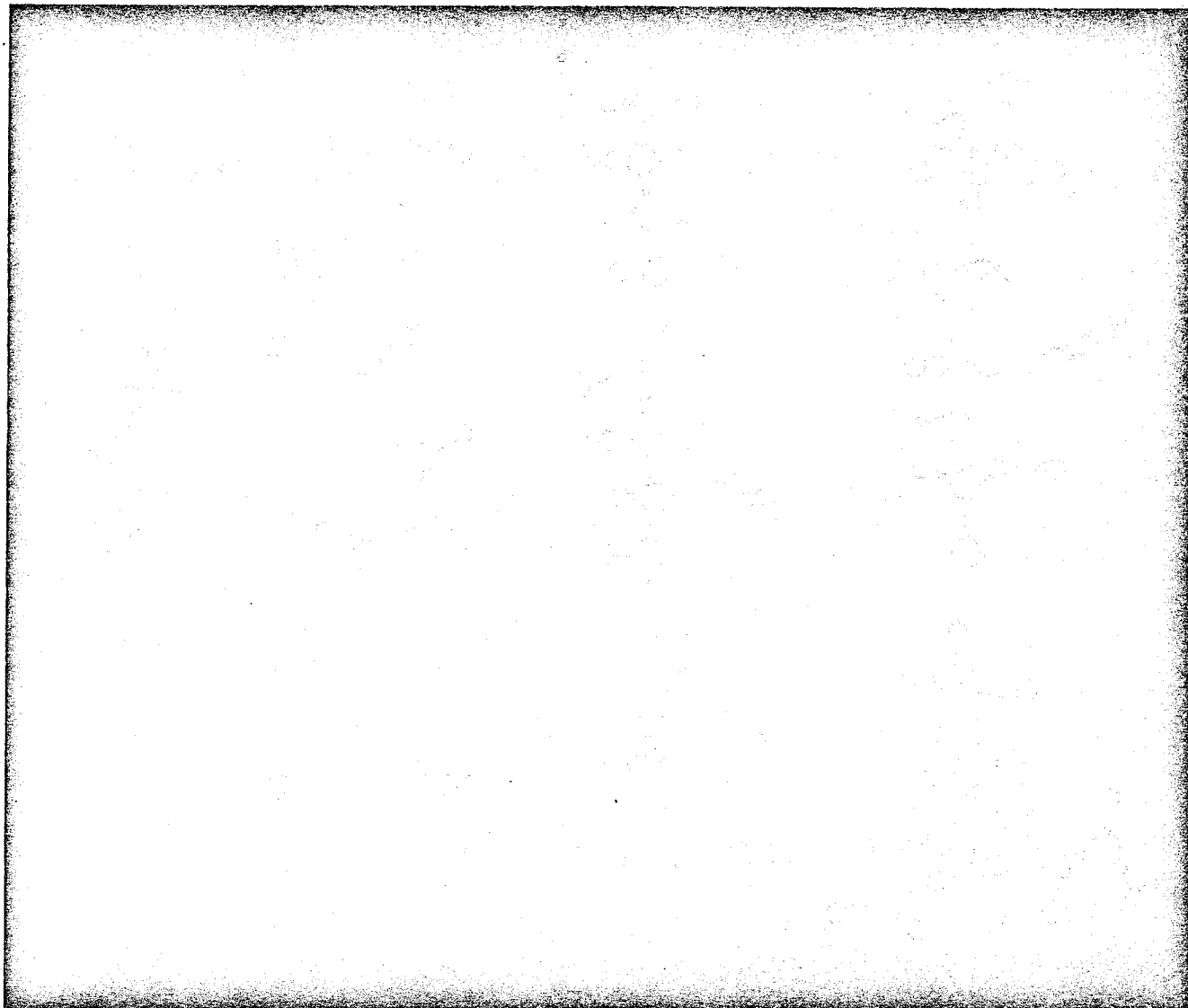
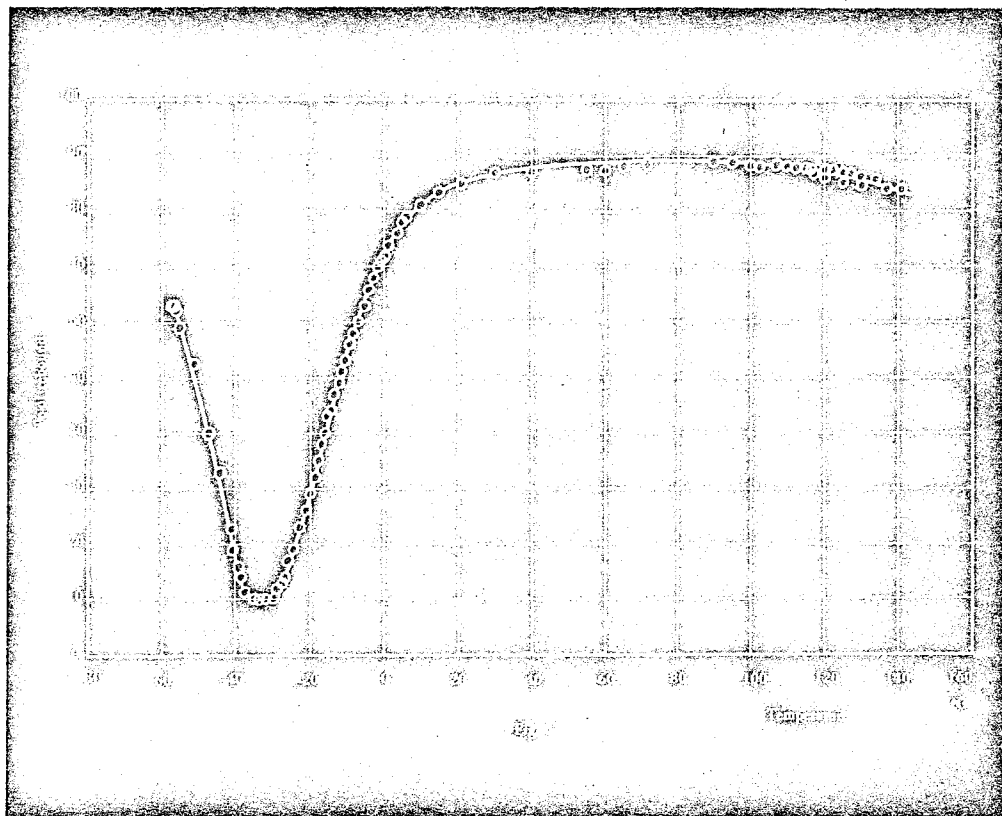
Nella tab. II sono indicate le proprietà di terpolimeri C_2C_3 contenenti fino al 3% di insaturazioni. Anche le rese elastiche dei terpolimeri aventi elevato tenore di etilene sono molto elevate (fig. 4). Il confronto delle rese elastiche di una serie di elastomeri, da noi esaminati, ed i valori particolarmente 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 intervengono nelle deformazioni elastiche prontamente reversibili ed in quelle corrispondenti alla elasticità ritardata. Il mec-

Tab. II Proprietà dei terpolimeri vulcanizzati in presenza di cariche rinforzanti.

N	Proprietà del grezzo			Proprietà dei vulcanizzati				
	Contenuto in insaturazioni %	Viscosità Mooney ML 1-4	Carico di rottura kg/cm^2	Allungamento a rottura %	Modulo al 300% kg/cm^2	Durezza Shore A	Resa elastica	
							a 20 °C %	a 90 °C %
1	0.65	70	175	590	47	82	55	56
3	1.25	66	240	620	71	86	53	56
4	1.45	—	224	530	89	80	45	54
5	1.8	51	230	430	120	85	54	60
6	2.2	22	196	440	121	85	43	53
7	2.2	35	227	400	154	84	54	60
8	2.8	54	191	280	—	90	54	64

Fig. 4 *Curve di resa elastica in funzione della temperatura per un terpolimero.*

Fig. 5 *Stereoisomeri del polibutadiene: 1) polibutadiene 1-4 trans, 2) polibutadiene 1-4 cis, 3) polibutadiene 1-2 sindiotattico, 4) polibutadiene 1-2 isotattico.*



canismo, recentemente studiato da Flory, basato sulle ampie rotazioni dei legami semplici, che involgono lo equilibrio chimico fisico fra le diverse conformazioni possibili, dovrebbero influire in modo determinante sui processi di elasticità ritardata. E' da tener presente che anche le molecole 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.

Polimeri stereoregolari naturali e sintetici delle diolefine

La gomma naturale e la guttaperca sono dei polimeri naturali dell'isoprene caratterizzati da una particolare struttura dovuta ad un concatenamento 1-4 delle unità monomeriche. Esse differiscono tra di loro soltanto nella struttura sterica: la gomma naturale è costituita per quasi il 98% di unità aventi configurazione 1-4 cis, la guttaperca e la balata, sono costituite invece da unità monomeriche aventi configurazione 1-4 trans. Mentre la prima è un elastomero poichè cristallizza allo stato non deformato solo con grande difficoltà presentando una temperatura di fusione poco diversa dalla temperatura ambiente, la guttaperca invece, è cristallina a temperatura ambiente e presenta una trasformazione di primo ordine a temperature di circa 55 °C trasformandosi in altra modificazione cristallina con diversa conformazione della catena principale dovuta ad angoli diversi di rotazione interna tra i piani successivi formati dagli atomi della catena e fonde completamente a temperature poco più alte trasformandosi in un prodotto amorfo avente proprietà elastomeriche. Ciò limita le applicazioni elastomeriche della guttaperca, che veniva usata più come materia plastica, ad es. per l'isolamento di cavi elettrici (impiego nel quale è stata oggi sostituita in modo praticamente completo dalle poliolefine cristalline) e come elastomero nel campo della produzione di gomme molto dure (ad es. per la fabbricazione di palle da golf).

La diversità delle proprietà fisiche dei polimeri in dipendenza delle loro caratteristiche è dimostrata in mo-

do ancora più evidente dai polimeri sintetici delle diverse diolefine aventi diversa struttura e diversa purezza sterica.

Le gomme sintetiche prodotte prima del 1954 per polimerizzazione delle diolefine pur possedendo catene sostanzialmente lineari risultavano costituite da unità monomeriche aventi strutture chimiche diverse dovute a diverse possibilità di concatenamento (1-2 oppure 3-4 oppure 1-4) delle unità monomeriche, ed inoltre, un'ulteriore causa di irregolarità dovuta a fenomeni di isomeria sterica per la presenza di atomi di carbonio asimmetrico nelle unità a concatenamento 1-2 o 3-4, ed alla isomeria di tipo geometrico per la presenza di configurazioni cis e trans nell'unità monomerica a concatenamento 1-4.

Per tale ragione le vecchie gomme sintetiche non erano capaci di cristallizzare e possedevano solo una transizione di 2° ordine (transizione vetrosa) a temperatura molto bassa. A temperatura ambiente presentavano bassi moduli elastici, che, a differenza della gomma naturale, non aumentavano in modo notevole con l'allungamento; ciò ne limita gli impieghi pratici a meno di non usarle in presenza di cariche rinforzanti (nerofumo) che ne elevano il modulo elastico ed il carico di rottura. Solo dopo il 1954 la scoperta dei processi di polimerizzazione stereospecifici ha consentito di produrre per sintesi dei polimeri aventi struttura chimica stereoregolare, e tra essi, gli isomeri aventi struttura 1-4 cis ed altri 1-4 trans che mostrano, in certi casi, una purezza sterica anche superiore a quella della gomma naturale ed eventi perciò proprietà elastiche e dinamiche analoghe a quelle dei corrispondenti prodotti naturali. Il poliisoprene avente configurazione 1-4 cis è stato preparato dalla Firestone per polimerizzazione in presenza di litio metallico e di litio-alchili, e dalla Goodrich con l'impiego di catalizzatori di tipo Ziegler (14). La purezza sterica inferiore a quella della gomma naturale è la causa delle loro proprietà leggermente inferiori a quelle della gomma naturale (Tab. III).

Tab. III Caratteristiche di vulcanizzati in assenza di cariche rinforzanti, ottenuti da gomma naturale e da poliisopreni 1-4 cis sintetici.

Proprietà	Gomma naturale	Poliisoprene 1-4 cis Al/Ti	Poliisoprene 1-4 cis Li
Carico di rottura kg/cm^2	340	275	270
Allungamento a rottura %	740	860	1100
Modulo al 300% kg/cm^2	27	15	11
Resa elastica a 20°C %	85	80	77
Grado di reticolazione moli/cc	$2,2 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$

L'orientamento delle singole catene e la cristallizzazione sotto stiro sono le cause dell'elevato carico di rottura, in assenza di cariche rinforzanti; tale cristallizzazione ha luogo per allungamento del 300-400% per la gomma naturale (che ha la purezza sterica di circa 98%), ed avviene invece solo per allungamenti di 800% per i poliisopreni sintetici che posseggono prevalentemente la stessa configurazione 1-4 cis, ma con una purezza sterica del 90-92%.

Il poliisoprene sintetico a concatenamento 1-4 trans avente una purezza sterica superiore al 98%, è stato sintetizzato per la prima volta al Politecnico di Milano (15). A causa dell'alto costo dell'idrocarburo naturale ottenuto dalla guttaperca, il poliisoprene 1-4 trans sta per essere ora preparato industrialmente in Inghilterra su licenza di brevetti di proprietà italiana e se ne prevede l'impiego per scopi particolari, per i quali sono richiesti oltre a buone proprietà dinamiche (elevata resa elastica) elevata durezza ed elevati moduli elastici.

Non meno interessanti e certamente sensazionali sono stati i risultati della polimerizzazione stereospecifica delle altre diolefine semplici, e precisamente del butadiene e dell'1-metil 1-3 butadiene (piperilene).

Nel caso del butadiene sono prevedibili 4 isomeri aventi struttura regolare: due aventi concatenamento 1-4, e precisamente stereoisomeri 1-4 cis ed 1-4 trans; due a concatenamento 1-2 rispettivamente isotattico e sindiotattico (Fig. 5). L'interesse maggiore è presentato da quelli aventi configurazione 1-4. Prodotti aventi una configurazione 1-4 cis, ma una purezza sterica non molto elevata, sono stati ottenuti quasi contemporaneamente negli USA ed in Europa con catalizzatori di tipo Ziegler (16).

I prodotti aventi purezza sterica inferiore al 96% e le impurezze steriche distribuite in modo casuale, presentano una temperatura di fusione assai bassa (circa -9°) cosicchè non cristallizzano a temperatura ambiente che molto difficilmente, e solo per allungamenti molto elevati (superiori al 700-800%) e presentano perciò carichi di rottura piuttosto bassi in assenza di cariche rinforzanti. I prodotti aventi temperature di fusione superiori ai 0° facilmente cristallizzabili sotto stiro sono stati preparati al Politecnico di Milano dapprima per frazionamento di polimeri ottenuti con catalizzatori a base di cloruro di titanio e composti metallorganici (17).

Sebbene tali polimeri denotassero all'esame infrarosso una purezza sterica non molto elevata, essi mostravano migliori caratteristiche meccaniche soprattutto in assenza di cariche rinforzanti. Tali proprietà e la più alta temperatura di fusione debbono attribuirsi alla maggior lunghezza dei tratti di catena aventi configurazione 1-4 cis che può essere giustificata solo se si ammette che le impurezze steriche e chimiche siano concentrate in particolari zone (ad es. ad una delle estremità della catena polimerica).

Purezze steriche, proprietà meccaniche e temperature di fusione ancora più alte sono state ottenute successivamente presso l'Istituto Donegani di Novara e al Politecnico di Milano, con catalizzatori diversi (ed in particolare con quelli solubili) contenenti cobalto e

Tab. IV Proprietà di vulcanizzati in presenza di cariche rinforzanti, ottenuti da polibutadiene 1-4 cis.

Proprietà		
Carico di rottura	kg/cm ²	250-260
Allungamento a rottura	%	400-450
Modulo al 300%	kg/cm ²	140-170
Carico di rottura a 100°C	kg/cm ²	140-160
Durezza Shore A		65-75
Resa elastica a 20°C	%	68-72
Resa elastica a 90°C	%	70-75

composti metallorganici. I prodotti migliori presentano una purezza sterica superiore al 98% di unità 1-4 cis, ed una temperatura di fusione di circa $+2$. Le proprietà elastiche e dinamiche sono molto simili a quelle della gomma naturale, migliore è la resistenza a basse temperature mentre leggermente peggiore è la lacerabilità (18) (Tab. IV). Ottime sono le proprietà delle sue miscele contenenti il 50% di gomma naturale. Poichè la materia prima (butadiene) è disponibile in maggiori quantità, a costi minori (almeno per ora) dell'isoprene, si prevedono in USA delle importanti produzioni di polibutadiene 1-4 cis ottenuto con catalizzatori a base di cobalto. Diverse Società hanno sviluppato e brevettato quasi contemporaneamente l'impiego di catalizzatori contenenti metalli dell'ottavo gruppo del sistema periodico degli elementi. Proprietà molto diverse presentano gli altri tre stereoisomeri del polibutadiene che sono stati tutti preparati per la prima volta, anche a purezza sterica elevata, nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

Il polibutadiene 1-4 trans presenta proprietà fisiche molto simili al poliisoprene 1-4 trans; questo polimero fonde a temperatura più alta (145°).

Interessanti sono le variazioni di proprietà che accompagnano la trasformazione che ha luogo a circa 60° del polimero cristallino in prodotto pure cristallino, ma avente una conformazione diversa dalla catena principale caratterizzata da un più corto periodo di identità e da un maggior ingombro trasversale. Se si scalda un campione cristallino orientato (ad es. un filo teso) si osserva alla temperatura di trasformazione, una forte contrazione di lunghezza, che può essere accompagnata, se contrastata, da produzione di lavoro meccanico. E' possibile immaginare il suo impiego attraverso un ciclo termodinamico che trasforma il calore in lavoro utilizzando la variazione della temperatura di fusione in funzione dello sforzo meccanico applicato. Tale ciclo differirebbe da quello di Carnot, perchè a differenza di quest'ultimo, utilizza un cambiamento di stato cristallino, invece della trasformazione di stato da liquido a vapore, e non richiede perciò l'impiego di fluidi e di apparecchiature a tenuta di gas o vapore.

Gli altri due stereoisomeri del polibutadiene avente concatenamento 1-2 e configurazione rispettivamente isotattica e sindiotattica, si comportano come materie plastiche avendo temperatura di fusione rispettivamente di 128°C e 158°C .

Il loro stereoisomero atattico è una gomma vulcanizzabile, ma presenta proprietà dinamiche peggiori del polibutadiene 1-4 cis, poichè contiene dei gruppi vinilici laterali, che col loro ingombro sterico limitano la flessibilità della catena principale paraffinica. A causa della reattività dei gruppi laterali, possono prestarsi a trasformazioni chimiche diverse, ed anche alla produzione di copolimeri per innesto.

L'avvenire della gomma sintetica. Raffronti con la gomma naturale

Sino a pochi anni orsono esistevano pochi tipi di gomma sintetica che differivano notevolmente dalla gomma naturale e che non potevano sostituirla in tutti gli usi. Tra di esse alcune, come il Neoprene, polimero del 2-cloro 1-3 butadiene e la Buna N (copolimero del butadiene con nitrile acrilico), presentavano interesse per la loro alta resistenza ai solventi ed hanno trovato impieghi per particolari usi quali i rivestimenti protettivi ai solventi ed ai liquidi corrosivi. Un'altra gomma sintetica, la così detta gomma-butile (copolimero dell'isobutilene contenente 1-3% di isoprene) ha trovato larghi e interessanti impieghi per la fabbricazione di camere d'aria a causa dell'eccezionalmente bassa permeabilità ai gas. Gli sforzi fatti per applicare tale gomma ad altri usi quali la fabbricazione completa dei pneumatici non hanno avuto che scarsi risultati, malgrado gli enormi sforzi fatti da compagnie americane (una sola delle quali ha speso in ricerche 5.000.000 di dollari) principalmente a causa delle deficienti proprietà dinamiche a temperature vicine alla temperatura ambiente.

Le uniche gomme sintetiche che hanno avuto, ed hanno ancora larghe applicazioni (che possono coprire circa il 70% degli impieghi della gomma) sono i copolimeri butadiene stirolo, la cui produzione era stata iniziata in Germania già prima dell'ultima guerra mondiale col nome di Buna S, e sviluppata successivamente negli USA e Canada sotto il nome di GRS (ora gomma SBR). Malgrado le sue deficienti proprietà dinamiche (che ne impediscono l'impiego per i pneumatici di notevole sezione, che disperdono difficilmente il calore svolto per isteresi elastica nelle deformazioni ripetute) tale tipo di gomma ha avuto inizialmente applicazioni per cause contingenti, dovute alle difficoltà di approvvigionamento di gomma naturale, e le ha conservate ancor oggi a causa del suo basso prezzo di vendita (24 cents per libbra di fronte ai 30 cents della gomma naturale). Particolari gomme butadiene stirolo (SBR) ad alto peso molecolare sopportano notevoli cariche di oli minerali come plastificanti (sino ad oltre il 50%) ed hanno trovato larghe applicazioni a causa del minor prezzo (attualmente 19 cents per libbra).

Secondo Cake (19) solo una riduzione del prezzo della gomma naturale a 16-17 cents per libbra potrebbe rendere non più conveniente la produzione di gomme sintetiche SBR.

E' da tener presente che l'attuale fabbisogno mondiale di gomme supera i 4.000.000 di tonnellate, mentre la

produzione di gomma naturale si aggira sui 2 milioni di tonnellate. Non si può dire perciò che sia una competizione tra gomma naturale e gomme sintetiche, ma piuttosto che queste ultime abbiano una funzione complementare per coprire certi impieghi per i quali non basterebbe quantitativamente la gomma naturale, oppure come già sopra accennato per certi usi speciali. La situazione potrebbe risultare modificata in futuro a causa delle nuove gomme trovate in questi ultimi anni dopo la scoperta delle polimerizzazioni stereospecifiche. Infatti, il poliisoprene 1-4 cis presenta composizione chimica e proprietà quasi identiche alla gomma naturale, e può sostituirla in molti usi per i quali sono richieste le sue elevate proprietà dinamiche, non possedute dalle gomme sintetiche precedentemente note. Proprietà analoghe presenta il polibutadiene 1-4 cis ad alta purezza sterica, la cui produzione è oggi possibile secondo i processi trovati indipendentemente in Italia ed in USA e può essere fatta ad un costo attualmente inferiore a quello del poliisoprene 1-4 cis. Superata così quella singolarità di proprietà dinamiche possedute precedentemente dalla sola gomma naturale, potranno in futuro crearsi delle condizioni diverse dalle attuali, per cui l'ulteriore sviluppo della gomma naturale e delle gomme sintetiche, dipenderanno in grado notevole dai rispettivi prezzi di costo. Da questo punto di vista i copolimeri etilene-propilene si troveranno, per grandi produzioni, in una posizione molto favorevole a causa del basso costo delle materie prime. Delle previsioni in proposito sono state fatte da G. Cake, Vicepresidente della United States Rubber ad un recente congresso a Parigi (aprile 1962).
Riporto prezzi di vendita (Tab. V) previsti per le diverse gomme sintetiche nelle condizioni degli Stati

Tab. V Prezzo di vendita della gomma sintetica per un interesse sul capitale investito del 10%.

I - SBR (capacità di produzione: 100.000 t/anno)	
Metodo di fabbricazione	Cents U.S./libbra
Butadiene e stirolo al prezzo di mercato	23,8
II - Cis-polibutadiene (capacità di produzione: 20.000 t/anno)	
Metodo di fabbricazione	Cents U.S./libbra
Butadiene al prezzo di mercato	26
III - Etilene-propilene (capacità di produzione: 10.000 t/anno)	
Metodo di fabbricazione	Cents U.S./libbra
Etilene e propilene al prezzo di mercato	24,3

Uniti in condizioni però non del tutto comparabili. Sebbene le condizioni europee differiscano sensibilmente da quelle americane tale confronto risulta interessante anche per noi.

La situazione futura dipenderà anche dall'aumento di consumo delle gomme il cui fabbisogno è previsto in 6 milioni di tonni nel 1965. Per quanto notevoli risultati siano stati ottenuti negli studi fatti in Malesia per aumentare la produzione unitaria per ettaro di piantagione, ottenibile selezionando gli alberi di *Hevea Brasiliensis* (si parla della possibilità di raddoppiare la produzione unitaria) cionondimeno il costo ed il tempo occorrenti per rinnovare le vecchie piantagioni, per farne delle nuove, sono tali da far prevedere che difficilmente la produzione di gomma naturale potrà superare il 50% del fabbisogno mondiale. Resta quindi un margine notevole per le gomme sintetiche, cosicché la loro produzione non dipenderà prevalentemente da ragioni politiche, autarchiche o valutarie o militari, come è avvenuto agli albori della nascita di tale industria, ma sarà basata su sane basi economiche valide anche in un mercato completamente libero. Ciò giustificherà il sorgere di nuove fabbriche di gomme sintetiche in molte località dell'Europa e dell'America che, già sono allo studio o in costruzione da parte delle maggiori industrie chimiche e petrolifere, malgrado che siano sorte recentemente nuove fabbriche, non ancora ammortizzate, di gomme SBR anche in Europa. Il basso prezzo di costo della SBR ed in particolare quello della gomma plastificata con alta percentuale di oli minerali, l'insufficienza quantitativa della gomma naturale, ed il tempo occorrente perchè le Società trasformatrici imparino a conoscere le nuove gomme, lasciano prevedere che le gomme SBR verranno usate ancora per un certo numero di anni, anche se le nuove gomme sintetiche dovessero superarle sia per le loro proprietà, sia per il loro costo.

Certamente l'industria della gomma sintetica sta attraversando una svolta importante a causa delle recenti scoperte, ed è per noi Italiani motivo di soddisfazione il fatto che le nuove scoperte siano dovute in parte notevole a Laboratori di ricerca italiani col contributo dell'industria chimica italiana.

Bibliografia

- (1) G. NATTA, *Angew. Chemie* 68, 393 (1956); *Chimica e Industria* 38, 751 (1956).
- (2) A. CIFFERI, C. A. J. HOEWE, P. J. FLORY, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1015 (1961).
- (3) H. STAUDINGER, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, Springer Berlin 1932.
- (4) J. R. KATZ, *Chem. Z.* 49, 353 (1925)
- (5) K. H. MEYER, G. VON SUSICH, E. VALKO, *Kolloid Z.* 59, 208 (1932);
W. KUHN *ibid* 68, 2 (1934); 76, 258 (1936);
E. GUTH, H. MARK, *Makromol. Chemie* 65, 93 (1934);
L. R. G. TRELOAR, *The Physics of Rubber Elasticity* Oxford 1949;
P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell 1953.
- (6) W. F. BUSSE, *J. Chem. Physics* 36, 2862 (1932).
- (7) G. NATTA, G. CRESPI, M. BRUZZONE, *Chimica e Industria* 42, 463 (1960).
- (8) G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO, *Chimica e Industria* 39, 733 (1957).
- (9) G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI, D. MORERO *ibid* 42, 125 (1960).
- (10) G. NATTA, G. CRESPI, *ibid* 41, 123 (1959).
- (11) G. NATTA, G. CRESPI, *Rev. Gen. du Caoutchouc* 37, 1003 (1960).
- (12) G. NATTA, G. CRESPI, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI, P. SCAGLIONE, *Rubber Age* 45, 636 (1961).
- (13) G. NATTA, G. CRESPI, G. MAZZANTI, *IV Rub. ber Techn. Conference Londra* 22-25.5.1962.
- (14) G. ALLIGER e al. *Rubber World* 67, 549 (1959).
F. H. STAVELY e al, *Ind. Eng. Chemistry* 48, 778 (1956).
S. E. HOME e al, *ibid* 48, 784 (1956).
- (15) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, *Chimica e Industria* 40, 362 (1958).
- (16) G. NATTA, *Rubber Plastics Age* 38, N. 4 (1957);
Chimica e Industria 39, 653 (1957);
G. KRAUS e al. *ibid* 38, 880 (1957).
- (17) G. NATTA, L. PORRI, A. MAZZEI, D. MORERO, *Chimica e Industria* 41, 398 (1959).
- (18) G. NATTA, G. CRESPI, G. GUZZETTA, S. LEGHISSA, F. SABBIONI, *Rubber Plastics Age* 42, 402 (1961).
G. NATTA, *S.P.E. Journal* 15, 373 (1959).
- (19) W. E. CAKE, *International Rubber Conference - Parigi* 14-18 maggio 1962.