

547

GIULIO NATTA

POLIMERIZZAZIONI STEREOSPECIFICHE
E MACROMOLECOLE STEREOREGOLARI

ESTRATTO DA

Cultura e scuola - n. 17, Gennaio-Marzo 1966

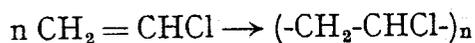
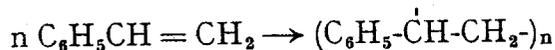
POLIMERIZZAZIONI STEREOSPECIFICHE E MACROMOLECOLE STEREOREGOLARI

La chimica macromolecolare è assurta a scienza a se stante solo dopo le scoperte di Staudinger, sebbene diversi tipi di macromolecole esistano in natura e siano stati utilizzati anche per scopi pratici dagli uomini da millenni (ad esempio, fibre tessili naturali, gomme elastiche, ecc.).

In contrasto con i concetti prevalenti in passato, Staudinger scoprì che un gran numero di macromolecole naturali presentano una struttura lineare, regolare e contengono (chimicamente legate tra loro in catena) migliaia di piccole unità (unità monomeriche) aventi basso peso molecolare ma la stessa formula bruta delle macromolecole da esse derivate. Ad es. trovò che la gomma naturale presenta un peso molecolare dell'ordine di grandezza di centinaia di migliaia ed è costituita da un concatenamento di tante piccole molecole idrocarburiche, legate regolarmente in lunghe catene lineari non sature, aventi la stessa formula bruta dell'isoprene (C_5H_8).

Le fibre cellulosiche sono costituite pure da macromolecole (cellulosa) formate dal concatenamento lineare di unità monomeriche provenienti dalla condensazione del glucosio con eliminazione di acqua.

Staudinger scoprì anche che numerose sostanze sintetiche macromolecolari sono costituite da catene lineari, ad es. il polistirolo, ottenuto per polimerizzazione dello stirolo, ed il polivinilcloruro, ottenuto per polimerizzazione del cloruro di vinile



dove n può assumere valori dell'ordine di grandezza delle migliaia.

A differenza delle macromolecole lineari naturali, che sono per lo più cristalline a temperatura ambiente (cellulosa, seta naturale) o possono diventare cristalline per orientamento provocato da una azione meccanica di stiro (gomma naturale), la massima parte dei prodotti sintetici conosciuti prima d'ora, sono amorfi, soprattutto quelli ottenuti per polimerizzazione di monomeri asimmetrici. Solo certi polimeri sintetici provenienti da monomeri simmetrici, come l'etilene $CH_2=CH_2$, il cloruro di vinilidene $CH_2=CCl_2$, e pochi altri, sono cristallini.

Qui probabilmente è utile chiarire al lettore il concetto di cristallinità per le macromolecole lineari. È ben noto che i cristalli di sostanze a basso peso mo-

lecolare come la maggior parte dei minerali sono costituiti da celle elementari (cioè il più piccolo elemento solido possibile, che conserva le caratteristiche di simmetria del cristallo) che contengono un numero intero di molecole, e tali cristalli in molti casi si possono ottenere in forme macroscopiche. Nel caso invece delle sostanze macromolecolari, ogni singola macromolecola è molto più lunga non soltanto della cella elementare ma anche dell'intero cristallo, cosicché una sola macromolecola può far parte di cristalli diversi oppure di zone diverse dello stesso cristallo, per ripiegamento ed associazione parallela di tratti diversi della stessa catena. I cristalli macromolecolari non sono in generale macroscopici ma sono caratterizzati dalla presenza di associazioni parallele di tratti di catene aventi struttura regolare, che impartiscono al materiale durezza e caratteristiche meccaniche superiori.

Le macromolecole ed i cristalli che le contengono sono orientabili per stiro e la loro cristallinità è facilmente rilevabile (in particolare nei campioni orientati) dalle diffrazioni dei raggi X e dei raggi di elettroni, che consentono in molti casi di definirne la struttura cristallina.

A causa della mancanza di cristallinità, molti polimeri sintetici non posseggono caratteristiche adatte per certi usi pregiati, ad esempio per la produzione di fibre tessili e di film aventi alta tenacità, o per la produzione di gomme sintetiche aventi elevati moduli elastici ed alti carichi di rottura. Ciò ha rappresentato un notevole inconveniente alla applicazione pratica di molti polimeri organici sintetici.

La ragione di ciò è dovuta al fatto che, in generale, i monomeri asimmetrici (come ad esempio le alfa-olefine, $RCH=CH_2$) anche se polimerizzate in modo da ottenere polimeri testa-coda a struttura chimicamente regolare [del tipo $(RCH-CH_2-RCH-CH_2)_n$] non forniscono macromolecole che presentano regolarità sterica. Questo è dovuto al fatto che contengono atomi di carbonio asimmetrici (gli atomi di carbonio terziari a cui è legato il gruppo R) che possono presentare due conformazioni enantiomorfe, non sovrapponibili, immagini speculari una dell'altra.

Affinché la macromolecola cristallizzi, occorre che tutti gli atomi di carbonio terziari di ogni macromolecola presentino la stessa configurazione sterica, oppure un'alternanza regolare di unità aventi configurazione sterica opposta. Tali strutture sono state definite da Natta e coll. rispettivamente « isotattiche » e « sindiotattiche », dopo che essi riuscirono a produrre per primi per sintesi, nel 1954, con la polimerizzazione stereospecifica, dei polimeri cristallini di alfa-olefine asimmetriche.

Nella fig. 1 sono schematicamente rappresentate le strutture di catene isotattiche e sindiotattiche come apparirebbero se la catena principale venisse arbitrariamente stesa a zig-zag su un piano. Nella fig. 2 è rappresentata la struttura spiraliforme che assume la molecola del polipropilene allo stato cristallino. I polimeri isotattici sono caratterizzati dal fatto che tutti gli atomi di carbonio di ciascuna macromolecola presentano la stessa configurazione sterica, mentre nei polimeri sindiotattici si alternano regolarmente unità monomeriche contenenti atomi di carbonio aventi configurazione opposta. Le singole molecole di polimeri isotattici risultano otticamente attive a differenza di quelli sindiotattici nei quali le attività ottiche opposte delle unità enantiomorfe si compensano vicendevolmente. I polimeri isotattici grezzi ottenuti per sintesi non sono otticamente attivi perché sono miscele di catene polimeriche aventi attività ottica opposta.

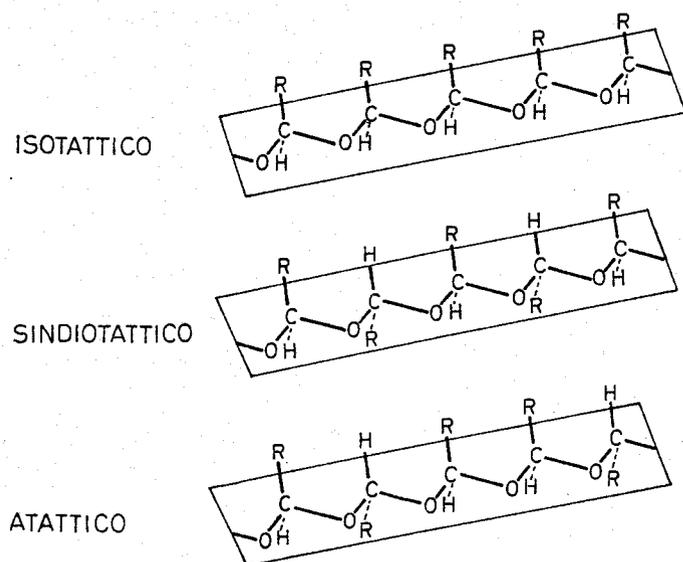


Fig. 1

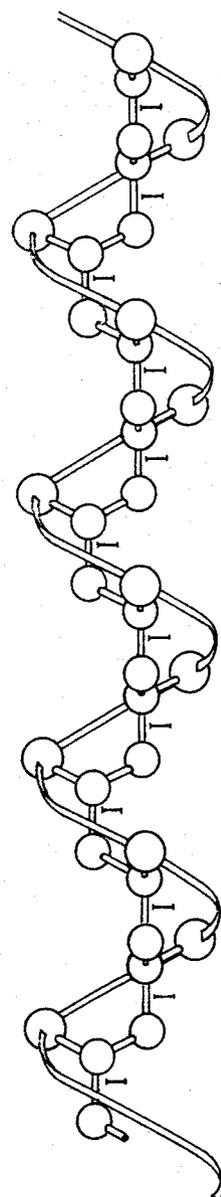


Fig. 2

La scoperta dei polimeri stereoregolari ha rappresentato, dopo la scoperta di Staudinger, l'avvenimento più importante sia dal punto di vista scientifico che tecnico nel campo macromolecolare. È per tale ragione che fu conferito all'autore del presente articolo, insieme al Prof. Karl Ziegler di Mulheim, il Premio Nobel per la Chimica nel 1963.

Ziegler aveva scoperto dei nuovi tipi di catalizzatori che consentivano di ottenere, per polimerizzazione dell'etilene a bassa pressione, macromolecole perfettamente lineari che non possedevano le irregolarità di struttura (ad esempio le ramificazioni) dei polimeri precedentemente noti ottenuti ad alta pressione per via radicalica. Tale regolarità di struttura chimica impartisce al polietilene Ziegler maggiore densità, più alta temperatura di fusione e migliori caratteristiche meccaniche nei confronti dei polietilene precedentemente noti.

Natta e coll. estesero l'impiego dei catalizzatori Ziegler alla polimerizzazione delle alfa-olefine e delle diolefine, e riuscirono a modificare gli originali

catalizzatori Ziegler in modo da renderli stereospecifici sia per la produzione di polimeri isotattici che sindiotattici.

Esaminiamo separatamente i polimeri stereoregolari delle alfa-olefine e di altri monomeri vinilici; successivamente descriveremo i polimeri stereoregolari delle diolefine.

I polimeri isotattici delle alfa-olefine ed in particolare il polipropilene presentano importanza a causa della loro cristallinità e della loro alta temperatura di fusione. Il polipropilene ad esempio, per il suo basso costo e per la facile preparazione del monomero dai gas di cracking del petrolio, presenta notevole interesse sia come materia plastica altofondente, nota commercialmente in Italia con il nome di MOPLEN (temperatura di fusione di circa 175 °C) per la sua durezza e brillantezza superficiale, sia per la produzione di film trasparenti (MOPLEFAN) sia per la produzione di fibre tessili ad alta tenacità (MERAKLON), che sono le fibre più leggere che esistano (densità = 0.92).

Un campo di notevole importanza pratica è quello della produzione di elastomeri per sintesi. Il consumo di gomma nel mondo è oltre il doppio della produzione di gomma naturale, e risulta elevato l'incremento di produzione annua. Data la lentezza richiesta per fare nuove piantagioni di gomma naturale e la limitata estensione agricola adatta per tali piantagioni, praticamente tutto l'aumento di consumo viene coperto con la produzione di gomme sintetiche. Le prime gomme sintetiche sono state prodotte da polimeri e copolimeri del butadiene, in Russia (BUNA) ed in Germania (BUNA S) (GRS), già prima dell'ultima guerra mondiale, per ragioni autarchiche e negli USA durante l'ultima guerra.

Negli USA si sviluppò già oltre 30 anni fa la produzione del cloroprene (gomma sintetica clorurata) a causa della sua alta resistenza ai solventi. Tali prime gomme sintetiche presentavano però caratteristiche elastiche (in particolare dinamiche) peggiori della gomma naturale.

Solo con la scoperta della polimerizzazione stereospecifica sono stati trovati nuovi tipi di gomme aventi proprietà eguali o superiori a quelle della gomma naturale. Negli USA fu ottenuto un polimero dell'isoprene avente la stessa struttura della gomma naturale e praticamente le stesse proprietà. In Italia è stata preparata per la prima volta una gomma sintetica del butadiene avente la stessa struttura sterica della gomma naturale ed ottime proprietà elastiche.

Gli alti polimeri sintetici hanno perciò consentito non soltanto di sostituire i prodotti naturali, alcuni dei quali insufficienti a coprire il fabbisogno, ma anche di ottenere nuovi prodotti non esistenti in natura ed aventi particolari proprietà a seconda del modo di preparazione.

Essi hanno assunto una grande importanza come materiale da costruzione sostituendo la cellulosa ed il legno, la gomma naturale, ecc. e consentendo di ottenere nuove fibre, aventi proprietà anche migliori di quelle delle fibre naturali (ad esempio, il nylon per la sua resistenza meccanica, il polipropilene per la sua grande leggerezza oltre che per la elevata resistenza meccanica).

In tutto questo sviluppo le ricerche italiane nei Laboratori dell'Università e delle grandi industrie chimiche hanno portato un contributo della massima importanza.

341

101

GIULIO NATTA

POLIMERIZZAZIONI STEREOSPECIFICHE
E MACROMOLECOLE STEREOREGOLARI

ESTRATTO DA

Cultura e scuola - n. 17, Gennaio-Marzo 1966
