

Lido Porri

Fig. 1 - Dall'agenda di Giulio Natta, marzo 1954: "Fatto il polipropilene"

GLI ANNI DELLA POLIMERIZZAZIONE STEREOSPECIFICA AL POLITECNICO DI MILANO. RICORDI E RIFLESSIONI

Sulla base dei ricordi dell'autore viene esposto come il gruppo di Giulio Natta arrivò alla sintesi di una vasta classe di polimeri stereoregolari a partire da 1-alcheni, da olefine coniugate e da altre classi di monomeri, aprendo così il capitolo della polimerizzazione stereospecifica, che ha rivoluzionato la chimica macromolecolare.

Gli anni 1954-1963 furono un periodo di grande prestigio per la chimica italiana. Nei laboratori dell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano, diretto dal prof. Giulio Natta, un gruppo di giovani ricercatori, usando catalizzatori scoperti poco prima da Karl Ziegler in Germania, lavorava sulla sintesi di polimeri stereoregolari, aprendo il capitolo della polimerizzazione stereospecifica, che ha rivoluzionato la chimica macromolecolare. Appena furono resi noti i primi risultati, a fine '54 inizio '55, la comunità chimica internazionale rimase sorpresa e cominciò a guardare con attenzione al lavoro che veniva svolto nei laboratori del Politecnico di Milano, dai quali giungevano con continuità risultati nuovi e inattesi. Borsisti esteri venivano a Milano per imparare tecniche nuove, ma soprattutto per capire quale era lo spirito che animava il gruppo di ricerca diretto dal Prof. Natta.

Giulio Natta e Karl Ziegler, direttore del Max Planck Institut für Kohlenforschung di Mülheim (Germania) ricevettero il premio Nobel 1963 per la chimica.

A cinquant'anni di distanza è possibile dare un giudizio sereno sul contributo scientifico dell'uno e dell'altro e sull'impatto che le loro scoperte hanno avuto sulla chimica in genere e sulla chimica macromolecolare in particolare.

Breve profilo di Giulio Natta

Vorrei cominciare con il dare un breve profilo di Natta. Sulla sua vita e sui risultati del suo lavoro scientifico si è scritto molto, ma i giovani non conoscono molto di Natta, almeno secondo la mia esperienza con gli studenti.

Nato a Imperia il 26 febbraio 1903, Giulio Natta studiò al Politecnico di Milano, dove si laureò nel 1924 svolgendo una tesi all'Istituto di Chimica Generale, che era allora considerato uno dei centri più avanzati in Italia nel campo della strutturistica chimica. Era un brillante studente; la sua grande passione per la chimica è dimostrata dal fatto che si era costruito un piccolo laboratorio chimico nell'appartamento dove viveva a Milano, per fare a casa esperimenti chimici.

La sua carriera accademica fu molto rapida: fu professore di Chimica Generale a Pavia (1933-1935), di Chimica Fisica a Roma (1935-1937), di Chimica Industriale (insegnamento a lui più congeniale) al Politecnico di Torino (1937-1938). Nel 1938 venne chiamato al Politecnico di Milano a sostituire il prof. M.G. Levi, allontanato dall'insegnamento a causa delle leggi razziali fasciste. Rimase al Politecnico di Milano per 35 anni, fino al ritiro per limiti di età nel 1973.

Natta nel 1938 trovò a Milano un Istituto relativamente bene organizzato per quel tempo. Finita la guerra stabilì un rapporto di consulenza con la Montecatini, allora la maggiore società chimica in Italia. Nel 1952 istituì, con l'aiuto della Montecatini, una Scuola Biennale di Perfezionamento in Chimica Alifatica, che veniva frequentata da giovani chimici ed ingegneri chimici neo-assunti dalla Montecatini. A fine scuola i giovani venivano inviati a lavorare in Montecatini, ma Natta poteva trattenere nei laboratori del Politecnico quei laureati che riteneva più adatti per la ricerca. Con questa Scuola Natta venne a disporre di un gruppo di ricercatori consistente, che ebbe un'importanza decisiva negli eventi che avvennero poco dopo.

Per quanto riguarda gli interessi scientifici, Natta, subito dopo la laurea, si dedicò a studi strutturalistici con i raggi X e con diffrazione di elettroni, ma passò poi a studiare reazioni e processi di interesse industriale, quali la sintesi del metanolo e la reazione di idroformilazione.

La polimerizzazione stereospecifica

Il punto di svolta nella carriera scientifica di Natta avvenne nel 1952. In quell'anno Natta partecipò all'ACHEMA di Francoforte ed ascoltò una conferenza di Karl Ziegler, che riferì sulla oligomerizzazione dell'e-

tilene mediante alluminio trietile come catalizzatore. Lavorando a 100 atm e a temperatura superiore a 100 °C, Ziegler otteneva oligomeri dell'etilene a peso molecolare medio ca. 3.000, tutti terminati da un gruppo vinilico. Ziegler chiamò questa reazione "aufbaureaktion". A quel tempo l'industria già produceva polietene ad alto peso molecolare con il processo radicalico dell'ICI e gli oligomeri di Ziegler non sembravano di immediata utilizzazione pratica. Pur tuttavia i risultati di Ziegler apparivano interessanti perché per la prima volta l'etilene veniva polimerizzato per inserimento del monomero su un legame metallo-carbonio, ottenendo prodotti lineari. Si poteva pensare che variando le condizioni sperimentali fosse possibile giungere a prodotti a peso molecolare più elevato. Inoltre, i gruppi vinilici terminali si prestavano a funzionalizzazioni. La Montecatini, su suggerimento del suo consulente Natta, ed altre due Società, la Petrochemical Ltd. in UK e la Farbwerke Hoechst in Germania, acquistarono il brevetto Ziegler. Una clausola del contratto prevedeva che Ziegler avrebbe informato i licenziatari di eventuali progressi che fossero ottenuti a Mülheim. A Milano si cominciò a lavorare sulla reazione di Ziegler, con lo scopo soprattutto di vedere che cosa succedeva variando le condizioni operative.

Le novità vennero però da Mülheim, dove, anche a seguito di alcuni eventi fortunosi, si trovò che la combinazione di $AlEt_3$ con un composto di metallo di transizione dava luogo ad un catalizzatore in grado di polimerizzare l'etilene. Il più attivo di questi sistemi risultò quello risultante dalla reazione tra $AlEt_3$ e $TiCl_4$, che era in grado di polimerizzare l'etilene anche a temperatura ambiente, per semplice gorgogliamento, dando un polimero praticamente lineare, a differenza del polietene radicalico dell'ICI [1].

I brevetti relativi ai nuovi catalizzatori per la polimerizzazione dell'etilene furono fatti conoscere alla Montecatini (e quindi a Natta) alla fine del 1953. A Milano si cominciò a lavorare sui nuovi sistemi catalitici di Ziegler e dopo alcuni tentativi si riuscì a polimerizzare il propilene, un monomero che non veniva menzionato nei brevetti tedeschi. Natta scrisse sulla sua agenda "fatto il polipropilene" (Fig. 1). Su suggerimento di Pino il prodotto di polimerizzazione fu frazionato mediante estrazione con solventi successivi all'ebollizione: l'acetone estraeva sostanze oleose, oligomeri del propilene; l'etere dietilico estraeva un prodotto gommoso, amorfo ai raggi X, costituito da polipropilene a alto peso molecolare ma a struttura sterica irregolare. Il residuo all'estrazione con etere era una polvere bianca cristallina ai raggi X. Questo metodo di frazionamento permise una rapida caratterizzazione del prodotto di reazione. Era un metodo non nuovo, descritto in un lavoro tedesco [2] per la separazione dei prodotti della Fischer-Tropsch, ma la sua efficienza per separare i prodotti della polimerizzazione del propilene secondo la loro stereoregolarità fu una sorpresa. Dalla frazione cristallina fu preparata una fibra (Natta ne prese nota nella sua agenda; "filato il polipropilene") (Fig. 2) e dal periodo di identità (ca. 6,25 Å) si dedusse che la cristallinità del polipropilene era dovuta al fatto che nelle macromolecole esistevano lunghi tratti in cui gli atomi di carbonio terziari avevano tutti la stessa configurazione.

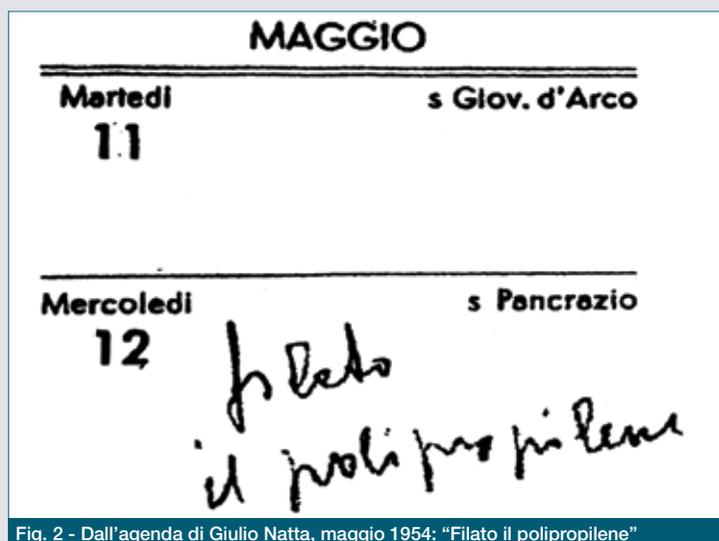


Fig. 2 - Dall'agenda di Giulio Natta, maggio 1954: "Filato il polipropilene"

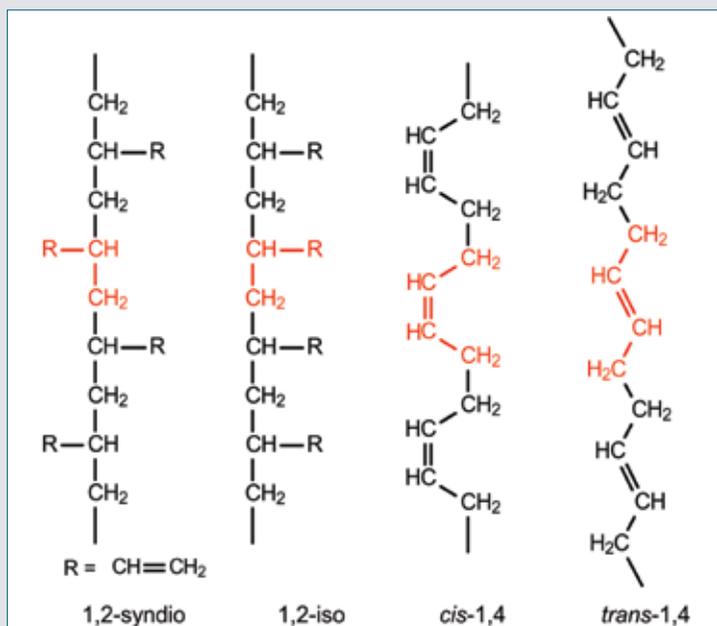


Fig. 3 - Struttura dei quattro polibutadieni stereoregolari

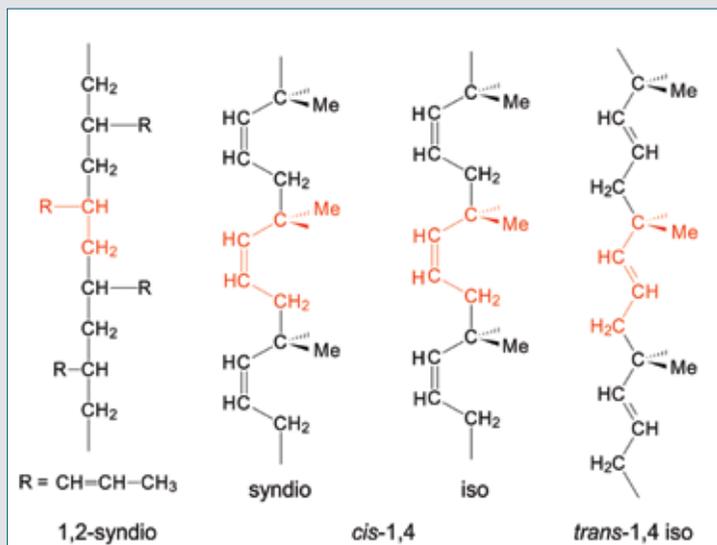


Fig. 4 - Struttura dei polimeri stereoregolari ottenuti da 1,3-pentadiene

Fu depositato un brevetto l'8 giugno 1954 (inventore Giulio Natta), un secondo brevetto fu depositato il 27 luglio 1954 (inventori Giulio Natta, Piero Pino, Giorgio Mazzanti), in cui si rivendicava anche la sintesi di polibutene e polistirene cristallini.

Il 3 agosto 1954 anche Ziegler depositò un brevetto sulla polimerizzazione del polipropilene e del butene-1, usando $AlEt_3-TiCl_4$ e altri sistemi (inventori Karl Ziegler, Heinz Breil, Heinz Martin, Erhard Holzcamp). Nel brevetto si rivendica un polipropilene solido (*feste polypropylene*), di cui come unica caratterizzazione viene riportato lo spettro nell'infrarosso.

Un confronto tra i brevetti di Milano e quello di Mülheim indica che a Milano si era capito da che cosa era costituito il prodotto di polimerizzazione del propilene, mentre a Mülheim ci si era limitati a osservare che era stato ottenuto un polipropilene solido.

Mi sono soffermato su questa prima parte del lavoro di Milano, su cui Giorgio Mazzanti, che lavorava sull'argomento, può riferire con maggiore dettaglio, perché il gruppo tedesco si sentì come privato di un risultato che riteneva suo e questo punto di vista è stato ripetuto anche in un recente libro di Heinz Martin [3]. Non c'è alcun dubbio che il propilene venne polimerizzato a Milano usando il catalizzatore di Ziegler, ma la caratterizzazione del prodotto di polimerizzazione è opera solo di Milano, che rivendica un polipropilene cristallino avente un periodo di identità di 6,25 Å ed una temperatura di fusione di circa 165 °C. Nel brevetto di Mülheim ci si ferma al prodotto grezzo di polimerizzazione, che è una miscela di composti diversi.

Ritornando al lavoro di Milano, Natta capì subito l'importanza scientifica e tecnologica dei polimeri cristallini ottenuti. Coniò il termine isotattico per indicare questi polimeri stereoregolari, termine che comparve per la prima volta in una comunicazione ai Lincei nel novembre 1954, pubblicata qualche mese dopo [4]. Si dà un nome a qualcosa di nuovo che nasce e Natta aveva capito che stava nascendo un capitolo nuovo, di grande importanza scientifica e tecnologica, nel campo della chimica macromolecolare. Nel gennaio 1955 fu inviata una comunicazione al *Journal of the American Chemical Society* [5], che fece conoscere alla comunità chimica internazionale i primi risultati ottenuti a Milano. La nota produsse sorpresa nel mondo scientifico. Il prof. Paul J. Flory, allora una figura eminente nel campo della chimica macromolecolare e futuro premio Nobel per la Chimica (1974), scrisse una lettera al prof. Natta, in cui fra l'altro dice: "The results disclosed in your manuscript are of extraordinary interest; perhaps one should call them revolutionary in significance. The possibilities opened up by such asymmetric polymerizations are of utmost importance, I am sure." Due anni dopo, il prof. A.V. Tobolsky, della Princeton University, ripeteva una opinione simile in un lavoro [6] intitolato "Revolution in Polymer Chemistry": "Natta and coworkers, using Ziegler-type catalysts, prepared isotactic polypropylene and polystyrene among others. It is Natta who first recognized the chemical revolution that was taking place".

A Milano il clima era diventato febbrile e Natta, che aveva capito l'importanza dei catalizzatori di Ziegler, decise di estendere la ricerca a monomeri diversi dalle α -olefine.

Quando arrivai al Politecnico di Milano, nell'agosto 1954, Natta mi incaricò di esaminare la copolimerizzazione propilene/butadiene. Aveva in mente la gomma butile, che è un copolimero dell'isobutene con piccole quantità (3-4%) di isoprene e pensava che un copolimero propilene/butadiene potesse avere proprietà interessanti. Riteneva che la omopolimerizzazione di diolefine non potesse dare risultati interessanti per la varietà di modi in cui questi monomeri possono polimerizzare. Era forse influenzato dal fatto che una prova di polimerizzazione del butadiene effettuata con il sistema a base di $TiCl_4$ prima del mio arrivo al Poli aveva dato esito negativo. Cominciai a lavorare sulla copolimerizzazione propilene/butadiene, ma i risultati non furono esaltanti. A fine 1954 iniziai a lavorare sulla omopolimerizzazione del butadiene e di altre diolefine allora disponibili ed arrivarono presto

risultati interessanti. Ci si accorse subito di alcune differenze tra la polimerizzazione di monoolefine e diolefine. Mentre nella polimerizzazione di monoalcheni erano altamente stereospecifici solo catalizzatori eterogenei a base di cloruri di titanio, nella polimerizzazione di diolefine risultarono stereospecifici anche catalizzatori omogenei a base di Ti, Cr, V, Mo, Ni, Co. Non furono subito capiti i motivi di questa differenza, che comunque furono chiariti qualche anno dopo.

Dalla polimerizzazione delle diolefine arrivarono comunque risultati entusiasmanti. In pochi mesi di lavoro furono ottenuti dal butadiene tutti i quattro polimeri stereoregolari teoricamente prevedibili: 1,4-trans (dicembre '54); 1,2-sindiotattico (aprile '55); 1,2-isotattico (ottobre '55); 1,4-cis (aprile '56) (Fig. 3). Le date riportate sono quelle che risultano dai quaderni di laboratorio, le date dei brevetti relativi sono successive. Polimeri stereoregolari furono ottenuti anche dall'isoprene e dal 1,3-pentadiene (Fig. 4). Ricordo la sorpresa e la gioia del prof. Natta quando nell'aprile '55 gli dissi che era stato ottenuto un polimero cristallino del butadiene in cui le unità monomeriche avevano alternativamente configurazione opposta. Si trattava di quel tipo di stereoregolarità che era già stata osservata, in misura molto modesta, nel poliaccrilonitrile e nel policloruro di vinile ottenuti per via radicalica, ma il nuovo polimero del butadiene aveva una stereoregolarità molto elevata. Natta cercò un nome per questo nuovo tipo di stereoregolarità ed arrivò infine, con l'aiuto della professoressa di greco della figlia Franca, al termine sindiotattico (sindio in greco significa ogni due). Questo termine apparve per la prima volta in una pubblicazione del 1955 [7]. A Milano si cominciò a pensare che con i catalizzatori metallorganici le monoolefine potessero dare solo polimeri isotattici, mentre le diolefine, per motivi non chiari, potessero dare solo polimeri sindiotattici. Ma nell'ottobre del '55 fu ottenuto dal butadiene un polimero a struttura 1,2-isotattica.

Per la prima volta ci si accorse che uno stesso monomero poteva fornire sia un polimero isotattico che un polimero sindiotattico in dipendenza del catalizzatore usato. Questi concetti appaiono ora ovvii, ma allora causarono sorpresa.

La sintesi dei polibutadieni 1,2-isotattico e 1,2-sindiotattico fu di aiuto per arrivare all'individuazione del polipropilene sindiotattico, che avvenne nel '58. Ricordo che un giorno Natta mi chiamò nel suo studio e quando arrivai stava concludendo una discussione con ricercatori del laboratorio raggi X. Oggetto della discussione erano alcuni spettri di polipropilene isotattico, ottenuto con particolari catalizzatori, che presentavano diffrazioni non presenti nei polimeri ottenuti con i catalizzatori convenzionali. Gli strutturisti pensarono a forme polimorfe del polipropilene, ma

le evidenze a favore erano deboli. Ricordo che Natta, a conclusione della discussione con gli strutturisti, avanzò l'ipotesi che le diffrazioni anomale fossero da attribuire alla presenza di polipropilene sindiotattico. Disse che se il butadiene era stato polimerizzato a polimero 1,2-isotattico e 1,2-sindiotattico, non si vedeva perché il propilene non potesse fornire un polimero sindiotattico. Incaricò il prof. Pegoraro di frazionare il mediante cromatografia su colonna il polimero contenente le diffrazioni anomale e con questa tecnica si arrivò all'isolamento di un prodotto che era effettivamente polipropilene sindiotattico. Questa era una delle caratteristiche di Natta: individuare la soluzione giusta di problemi complessi.

Ho già detto che Natta era piuttosto scettico nel '54 sulla possibilità di ottenere polimeri stereoregolari da diolefine, ma quando i risultati arrivarono ne fu entusiasta. Alla fine del '57 tenne al Politecnico la prolusione all'apertura dell'anno accademico '57-'58, in cui espose i risultati fino ad allora ottenuti nel suo Istituto. Disse tra l'altro: "...I più sensazionali risultati nelle catalisi stereospecifiche sono stati però ottenuti nel campo delle gomme cristallizzabili. Da oltre cinquant'anni i chimici si erano sforzati di ottenere dei prodotti sintetici aventi le proprietà della gomma naturale. ... Tutti i tentativi erano però falliti. Nel nostro Politecnico si sono ottenuti tutti i quattro polimeri a struttura regolare prevedibili del butadiene e la prima gomma elastica che presenta le proprietà eccezionali della gomma naturale".

Oltre a butadiene, isoprene e pentadiene, furono polimerizzate altre diolefine coniugate: alcuni omologhi del pentadiene, da cui furono ottenuti polimeri 1,4-trans; il 4-metil-1,3-pentadiene, da cui fu ottenuto un polimero 1,2 isotattico; il 2,3-dimetil-1,3-butadiene, dal quale furono ottenuti polimeri cristallini a struttura 1,4. Si riuscì anche a capire che alcune delle differenze osservate tra la polimerizzazione di 1-alcheni

e di diolefine coniugate erano attribuibili al differente tipo di legame tra catena crescente e metallo di transizione (Mt) del centro catalitico: un legame di tipo σ nella polimerizzazione di 1-alcheni e di tipo η^3 -alilico nel caso delle diolefine (Fig. 5). Il gruppo Mt- η^3 -butenilico è chirale, come si vede dalla figura, e questo spiega perché polimeri come il polibutadiene 1,2-isotattico e il polipentadiene 1,4-cis isotattico poterono essere ottenuti con catalizzatori preparati da precursori non chirali [per es., $Ti(OBu)_4$; $Cr(acac)_3$]. La polimerizzazione di diolefine non richiede l'uso di precursori chirali perché la specie catalitica diventa chirale non appena si forma la prima unità monomerica per inserimento del monomero sul centro catalitico.

Mi sono diffuso sulla parte riguardante la polimerizzazione di diolefine perché que-

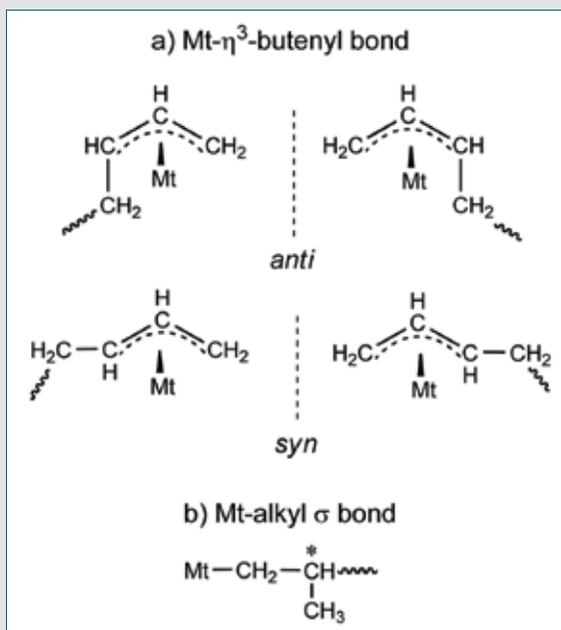


Fig. 5 - Legame tra catena polimerica crescente e il metallo di transizione (Mt) del catalizzatore nella polimerizzazione a) del 1,3-butadiene e b) del propilene

Tab. 1 - Polimeri cristallini sintetizzati da monomeri vinilici negli anni 1947-1954. Solo dopo i lavori del gruppo Natta ci si accorse che alcuni dei polimeri sintetizzati prima del 1954 avevano struttura "isotattica"

1947	C.E. Schildknecht	Polyalkyl-vinyl-ethers
1950	A.A. Morton	Polystyrene
1950	Standard Oil Co.	Polypropylene
1951	Phillips Petroleum Co.	Polypropylene
1954	Natta	Polypropylene (8 June)
1954	K. Ziegler	Polypropylene (3 August)

sto era il campo di cui mi sono maggiormente interessato, ma il lavoro di Milano non era limitato a monoolefine e diolefine. Nell'Istituto di Natta esistevano vari gruppi di lavoro, ogni gruppo era costituito da un piccolo nucleo permanente e da collaboratori, chimici neoassunti dalla Montecatini, che rimanevano uno o più anni prima di essere inviati nei laboratori o centri di produzione della Montecatini.

Il gruppo più grande si occupava della polimerizzazione di monoalcheni, ma gruppi più piccoli lavoravano sulla polimerizzazione di cicloolefine, di monomeri funzionalizzati, mentre altri gruppi si occupavano della caratterizzazione strutturale e tecnologica dei prodotti.

Gli anni che vanno dal '54 ai primi anni Sessanta furono un periodo di intenso lavoro per tutto il gruppo Natta. In quegli anni furono sintetizzate alcune decine di polimeri stereoregolari da olefine, diolefine, cicloolefine a piccolo anello e furono anche ottenuti copolimeri alternati come etilene/cis-2-butene; etilene/ciclopentene; etilene/butadiene. Furono ottenuti polimeri cristallini anche da monomeri non idrocarburi, come metossistirene, alchilvinileteri, benzofurano, *n*-vinilcarbazolo, usando vari tipi di catalizzatori. Fu anche ottenuto (1958) un polimero cristallino, a struttura trans, dall'acetilene, usando il sistema $AlEt_3-Ti(OBu)_4$. Questa sintesi fu ripetuta tredici anni dopo dal chimico giapponese Shirakawa per ottenere un film di poliacetilene, che fu poi usato, in collaborazione con McDiarmid e Heeger, per ottenere, dopo dopaggio con iodio, il primo polimero organico conduttore. Shirakawa, McDiarmid e Heeger ottennero nel 2000 il premio Nobel per i loro lavori sui conduttori organici; il primo di questi polimeri conduttori fu proprio il poliacetilene, sintetizzato con il catalizzatore usato a Milano. Il lavoro del gruppo Natta non si limitò alla sintesi e alla determinazione della struttura cristallina dei polimeri. Vennero individuati nuovi sistemi catalitici, venne messa in evidenza la relazione esistente tra grado di stereoregolarità e proprietà fisiche e tecnologiche dei polimeri, vennero applicati alla chimica macromolecolare i concetti della stereochimica classica, venne realizzata per la prima volta una polimerizzazione asimmetrica in cui, operando con catalizzatori otticamente attivi, furono ottenuti polimeri otticamente attivi partendo da monomeri non chirali. Leggendo la Nobel Lecture di Natta [8] si ha un'idea della vastità e complessità del lavoro svolto in pochi anni a Milano. Vorrei qui riportare quanto disse il prof. Robert Robinson [9] quando presentò il prof. Natta alla cerimonia per la consegna del First Synthetic Rubber Award,

a Londra nel 1961: "Natta has developed the theme of polymerization as a grandiose fugue. The successful initiation, prosecution and completion of so much and so varied research is the result of his most unusual originality, drive and power of sustained work".

Natta fu effettivamente, come suggerisce Sir Robinson, un grande direttore di orchestra. Nella sua orchestra aveva solisti di valore da lui stesso selezionati, tutti provenienti, è opportuno segnalarlo, da università italiane.

Sintesi di polimeri stereoregolari prima del 1954

Dopo la sintesi dei primi polimeri stereoregolari il gruppo di Milano prese in esame alcuni brevetti e pubblicazioni apparsi prima del 1954 e si accorse che polimeri "isotattici" erano stati già ottenuti, ma nessuno se ne era accorto (Tab. 1). Nel 1947 C. E. Schildknecht, che lavorava allo Stevens Institute of Technology di Hoboken (USA), sintetizzò polimeri cristallini da alchil vinil eteri, usando catalizzatori cationici a bassa temperatura.. Dallo spettro di fibra misurò un periodo di identità di 6,25 Å, da cui dedusse erroneamente che i suoi polimeri avevano quel tipo di struttura che oggi chiamiamo sindiotattica. A Milano si chiarì che i polivinileteri di Schildknecht avevano struttura isotattica.

È da notare che uno strutturista inglese, C.W. Bunn, che lavorava all'I-CI, aveva previsto [10] nel 1942 che un polimero vinilico avente struttura che oggi chiamiamo isotattica avrebbe assunto allo stato cristallino una conformazione spiralizzata con periodo di identità di circa 6,25 Å. Nessuno, neppure a Milano, era a conoscenza di questo lavoro, pubblicato in piena guerra e difficilmente accessibile. Se Schildknecht avesse conosciuto il lavoro di Bunn avrebbe assegnato una struttura corretta a suoi polimeri. E d'altra parte se Bunn avesse letto i lavori di Schildknecht, peraltro pubblicati su riviste internazionali, avrebbe fatto notare l'errore in cui Schildknecht era incorso.

Nella seconda metà degli anni '40, A.A. Morton (Università di Akron, USA) aveva individuato nuovi catalizzatori, costituiti da Na-allile/Na-isopropilato/NaCl, i cosiddetti catalizzatori Alfin, per la polimerizzazione del butadiene e con questi catalizzatori aveva polimerizzato anche lo stirene. Il polistirene ottenuto con i catalizzatori Alfin fu riesaminato nel 1955 e fu trovato avere struttura isotattica come il polistirene ottenuto un anno prima a Milano.

Agli inizi degli anni Cinquanta la Standard Oil Co. (Indiana) e la Phillips Petroleum Co. avevano brevettato la polimerizzazione dell'etilene e del propilene usando come catalizzatori $CoO/MoO_3/Al_2O_3$ (Standard Oil) e $CrO_3/Al_2O_3/SiO_2$ (Phillips). A Milano c'era molta curiosità sulla natura del polipropilene ottenuto da Standard Oil e Phillips; furono quindi preparati i catalizzatori usati da queste società, fu polimerizzato il propilene e fu esaminata la struttura del polimero ottenuto. Il prodotto Standard Oil conteneva, oltre a propilene, anche etilene, derivante dalla reazione di metatesi del propilene sul catalizzatore a base di Mo, e quindi non poteva essere considerato polipropilene puro. Il prodotto Phillips era effettivamente polipropilene ed a Milano fu trovato che conteneva quantità molto piccole di polimero isotattico. I risultati

furono pubblicati da Natta [11] e furono poi usati contro la Montecatini nella *litigation* brevettuale che ne seguì. Negli Stati Uniti il brevetto sul polipropilene isotattico fu assegnato alla Phillips, perché questa Società, come il gruppo di Milano aveva dimostrato, aveva effettivamente ottenuto polipropilene isotattico, anche se non ne aveva chiarito la struttura. La legge americana consente questo.

Un interessante lavoro sui problemi brevettuali relativi alla sintesi del polipropilene isotattico è stato pubblicato da P. Pino e G. Moretti [12]. C'è da chiedersi perché, nonostante che polimeri poi chiamati isotattici siano stati sintetizzati prima del 1954, queste sintesi non abbiano avuto alcun impatto sulla chimica macromolecolare. Per quanto riguarda il lavoro di Standard Oil e Phillips si può osservare che le rese in polipropilene isotattico erano troppo basse per arrivare ad una caratterizzazione completa del polimero. Il gruppo di Milano disponeva di un catalizzatore che permetteva di ottenere rapidamente grammi di polimero ed inoltre aveva messo a punto un sistema di separazione dell'amorfo dal cristallino, che certamente rese più facile il processo di caratterizzazione. I ricercatori di Standard Oil e Phillips non disponevano di tutto questo. Il polistirene Alfin era ad alto peso molecolare e solo dopo prolungata ricottura presentava cristallinità ai raggi X. È anche possibile che Morton non avesse neanche esaminato il suo polistirene, essendo il suo interesse concentrato sul polibutadiene. Solo Schildknet disponeva in quantità discrete di un polimero isotattico, ma sfortunatamente aveva sbagliato la struttura. Le sintesi di polimeri isotattici riportate prima del '54 ebbero quindi carattere episodico, con scarsa influenza sulla chimica macromolecolare; la polimerizzazione stereospecifica, con le sue rivoluzionarie conseguenze nella scienza e tecnologia, iniziò a Milano, nel '54.



Fig. 6 - Foto di alcuni collaboratori di Natta (1955?). In piedi da sinistra: Attilio Palvarini, Paolo Corradini, Mario Ragazzini. Seduti: Umberto Giannini, Giorgio Gaudiano, Giorgio Mazzanti, Romano Mazzocchi, Paolo Chini, Ivano Walter Bassi



Fig. 7 - Natta con alcuni collaboratori (inizio 1958?) (da sinistra: Mario Farina, Giorgio Mazzanti, Lido Porri)

La polimerizzazione stereospecifica nel periodo dopo Natta

Natta era solito dire, nei colloqui con i suoi collaboratori: "Penso che su questo campo si lavorerà ancora nel secolo prossimo". Aveva visto giusto. Anche dopo il 1963 gli studi iniziati a Milano sono continuati intensamente in tutto il mondo. Mi limito a menzionare alcuni dei risultati più significativi del periodo post-Natta. A Ferrara, nei laboratori dell'allora Montedison, sono stati sviluppati catalizzatori a base di $TiCl_4$, $MgCl_2$ e datori di elettroni, che sono fra i migliori oggi esistenti per la produzione industriale del polipropilene isotattico. In Germania, all'Università di Amburgo, sono stati sviluppati, negli anni Ottanta, catalizzatori solubili a base di metalloceni di Ti, Zr, Hf, e metilalluminosani, che presentano un'attività notevolissima nella polimerizzazione dell'etilene, ma sono anche in grado di polimerizzare il propilene a polimero isotattico, sindiotattico o atattico, in dipendenza del gruppo ciclopentadienilico legato al metallo di transizione. Questi catalizzatori hanno avuto il merito di chiarire il meccanismo del controllo sterico nella polimerizzazione del polipropilene a polimero isotattico e sindiotattico. Hanno anche permesso di ottenere polimeri da varie cicloolefine e copolimeri cicloolefine/etilene. Alcuni di questi copolimeri hanno trovato applicazioni in vari campi, dall'ottica all'elettronica.

Sono stati proposti anche catalizzatori post-metalloceni, a base di legandi azotati, attivi sia nella polimerizzazione sia di etilene che di 1-alcheni. L'individuazione di nuovi catalizzatori ha portato alla sintesi di nuovi polimeri da monomeri vari, come stirene, diolefine coniugate, alleni. L'attività in questo campo è tuttora intensa sia in laboratori dell'industria che universitari.

Natta aveva quindi visto giusto quando pensava che in questo campo si sarebbe lavorato anche nel nuovo secolo. Ed aveva visto giusto anche l'Accademia di Scienze di Stoccolma che nella motivazione del Nobel a Natta aveva tra l'altro scritto: "The scientific and technical consequences of your discovery are immense and cannot even now be fully estimated".



Fig. 8 - Natta con alcuni collaboratori in un laboratorio del Politecnico (ottobre 1963). Da sinistra: Lido Porri, Piero Pino, Raffaele Ercoli, Enrico Mantica, Ferdinando Danusso, Giulio Natta, Gino Dall'Asta, Mario Farina

L'uomo Natta

Dopo 14 anni passati nell'Istituto da lui diretto vorrei permettermi un breve cenno a Natta uomo. Era una persona semplice, direi quasi timida, il cui interesse predominante era la ricerca scientifica. Negli anni prima della comparsa della malattia che lo afflisse lo si poteva vedere frequentemente nei laboratori a parlare con i suoi collaboratori sull'andamento del lavoro. Nel suo Istituto lavoravano liberi docenti, assistenti del Politecnico, ricercatori CNR, ricercatori Montecatini, tecnici vari, ma di fatto non esisteva alcuna gerarchia. Per Natta i ricercatori erano tutti eguali, guardava solo alla qualità del loro lavoro.

Dopo il Nobel, l'ho sentito dire più volte: "Penso che abbiamo fatto risparmiare alla chimica macromolecolare cinque anni circa". Io personalmente credo che ne abbiamo fatti risparmiare di più, comunque la frase di Natta mostra la modestia dell'uomo, altri premi Nobel si sono espressi in maniera diversa, esaltando i loro risultati. Altre volte l'ho sentito dire "siamo stati fortunati". Non c'è dubbio che la fortuna ha spesso avuto un ruolo importante nelle scoperte scientifiche, ma la fortuna nella scienza non è cieca. Aiuta di solito le persone intelligenti, le persone intuitive, le persone che hanno sete di conoscere, che lavorano duro, e soprattutto che sono capaci di afferrare subito l'importanza di un risultato, di un problema.

Giulio Natta era un uomo di questo tipo.



Fig. 9 - Giulio Natta festeggia l'annuncio del Nobel con alcuni suoi collaboratori al bar del Politecnico

Bibliografia

- [1] Per informazioni su come il gruppo di K. Ziegler giunse alla reazione di oligomerizzazione dell'etilene e poi alla scoperta dei catalizzatori a base di metalli di transizione cfr. per es. G. Wilke, in "Structural Order in Polymers", F. Ciardelli P. Giusti (Ed.), Pergamon Press, Oxford, 1981, p. 11-23.
- [2] H. Pichler, *Brennst. Chem.*, 1938, **19**, 226.
- [3] H. Martin, *Polymers, Patents, Profits*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [4] G. Natta, *Accad. Naz. Lincei, Mem.*, 1955, **4**, 61.
- [5] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1708.
- [6] A. V. Tobolsky, *American Scientist*, 1957, **45**, 34.
- [7] G. Natta, *Makromol. Chem.*, 1955, **16**, 213.
- [8] G. Natta, *Chimica e Industria*, 1964, **46**, 597; *Angew. Chem.*, 1964, **76**, 553; *Science*, 1965, **147**, 261
- [9] R. Robinson, *Rubber and Plastic Age*, 1961, p. 1195.
- [10] C. W. Bunn, *Proc. Roy. Soc.*, 1942, **A180**, 67.
- [11] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, *Chimica e Industria*, 1955, **37**, 927
- [12] P. Pino, G. Moretti, *Polymer*, 1987, **28**, 683.

ABSTRACT

The Years of the Stereospecific Polymerization at the Milan Polytechnic. Memories and Some Considerations

On the basis of the author's experience it is reported how the group of Giulio Natta, using Ziegler's catalysts, succeeded in synthesizing a vast class of crystalline stereoregular polymers starting from 1-alkenes, conjugated diolefins, and other types of monomers. This work opened up the chapter of the stereospecific polymerization, which has revolutionized polymer chemistry.