



Un po' di storia macromolecolare

# GLI ANNI 1954-1963 AL POLITECNICO DI MILANO. RICORDI E RIFLESSIONI SU UN PERIODO CHE RIVOLUZIONÒ LA CHIMICA MACROMOLECOLARE

di Lido Porri<sup>1</sup>

*Lido Porri è professore emerito presso la Facoltà di Ingegneria del Politecnico di Milano. Laurato in Chimica presso l'Università di Firenze, dopo un periodo di lavoro all'Istituto di ricerche "Guido Donegani" di Novara, fu trasferito nel 1954 al gruppo Montecatini che lavorava al Politecnico di Milano nell'Istituto diretto dal Professor Giulio Natta, dove rimase fino al gennaio 1968. Dal 1 febbraio '68 al 30 ottobre 1973 è stato professore di chimica macromolecolare e di chimica organica industriale presso l'Università di Pisa. A fine '73 ritornò al Politecnico di Milano come professore di chimica industriale. Ha lavorato principalmente nel campo della polimerizzazione stereospecifica delle diolefine, sintetizzando numerosi polimeri stereoregolari, individuando nuovi sistemi catalitici e dando una interpretazione, ritenuta oggi generalmente valida, di vari aspetti del meccanismo della stereospecificità nella polimerizzazione di diolefine.*

*Il Comitato Editoriale*

La polimerizzazione stereospecifica è una delle scoperte chimiche più significative degli ultimi decenni e porta un'impronta tutta italiana. Ebbe inizio nel giugno 1954, quando al Politecnico di Milano il Prof. Giulio Natta ed il suo gruppo sintetizzarono i polimeri isotattici del propilene, del butene-1 e dello stirene, utilizzando i catalizzatori metallorganici scoperti poco prima da Karl Ziegler in Germania.

A Milano fu immediatamente capita l'importanza innovativa di queste sintesi, il lavoro fu subito esteso a monomeri diversi dagli 1-alceni ed in breve tempo furono ottenuti omopolimeri e copolimeri stereoregolari da varie classi di monomeri. Veniva aperto un capitolo nuovo nella scienza delle macromolecole, di enorme importanza scientifica e tecnologica, su cui ancora oggi si lavora intensamente in tutto il mondo. Fin dal 1954 vari altri laboratori, sia universitari che di grandi industrie, iniziarono ricerche con i catalizzatori Ziegler ma per vari anni, dal 1954 fino agli inizi degli anni '60, Natta ed il suo gruppo mantennero una indiscussa leadership nel campo. Ziegler

e Natta ricevettero il premio Nobel per la chimica nel 1963, il primo per la scoperta dei catalizzatori di polimerizzazione a base di metalli di transizione, il secondo per avere aperto con questi catalizzatori il capitolo della polimerizzazione stereospecifica.

A cinquanta anni di distanza l'importanza del lavoro svolto al Politecnico di Milano appare più evidente di quanto apparisse allora e ci si domanda con curiosità quali siano stati i fattori di tanto successo. Sono soprattutto i giovani che vogliono informazioni su quel periodo, su Natta, sull'organizzazione del gruppo, sui mezzi di cui si disponeva. Alcuni dei primi ricercatori del gruppo sono morti (Chini, Pino, Giachetti, Farina, Giannini, Corradini), altri sono in pensione o comunque si occupano di altro. Chi scrive è uno dei pochissimi dell'originario gruppo Natta che è ancora attivo nella polimerizzazione stereospecifica. Alcuni colleghi mi hanno chiesto di scrivere qualche pagina su quel periodo, che possa servire ai giovani come informazione e come stimolo.

<sup>1</sup> Politecnico di Milano, Piazza Leonardo da Vinci 32, 20133, Milano.

### Breve profilo di Giulio Natta

Nato nel 1903, studiò al Politecnico di Milano, dove si laureò col Prof G. Bruni all'Istituto di Chimica Generale, che era allora considerato uno dei più avanzati in Italia in campo strutturistico. La sua carriera universitaria fu rapidissima: nel 1933 fu nominato professore di Chimica Generale all'Università di Pavia, nel 1935 venne chiamato all'Università di Roma come professore di Chimica Fisica, nel 1937 venne chiamato al Politecnico di Torino a ricoprire la cattedra di Chimica Industriale, a lui più confacente, ed infine nel 1938 venne chiamato al Politecnico di Milano a sostituire il Prof M. G. Levi, allontanato dall'insegnamento a causa delle leggi razziali.



Figura 1: Il giovane ingegnere Giulio Natta nel 1932.

Natta trovò un Istituto relativamente bene organizzato per quei tempi. Passata la guerra, iniziò una collaborazione con la Soc. Montecatini, allora la più grande industria chimica italiana. Nel 1952 istituì, d'accordo con la Montecatini, una Scuola di Perfezionamento in Chimica Alifatica, che veniva frequentata da chimici (in prevalenza) ed ingegneri chimici neoassunti dalla Montecatini (15-20 all'anno). La Scuola consisteva in poche lezioni teoriche e molto lavoro sperimentale. Alla fine del Corso gli allievi venivano inviati a laboratori e impianti Montecatini, ma Natta poteva trattenere più a lungo alcuni allievi se lo desiderava. Con questa Scuola Natta disponeva ogni anno di un corpo di circa 20 giovani ricercatori ed aveva la possibilità di trattenere i migliori per un periodo indeterminato. L'esistenza di questa Scuola ha avuto una influenza difficilmente valutabile sugli sviluppi che si ebbero in seguito, come vedremo. Per quanto riguarda gli interessi scientifici, Natta all'inizio si dedicò prevalentemente a studi strutturistici, seguendo la tradizione esistente nell'Istituto in cui si era laureato. Poi si dedicò a studiare importanti temi dell'industria chimica, come l'estrazione del butadiene dalla frazione C<sub>4</sub>, la sintesi del metanolo, la reazione d'idroformilazione, i catalizzatori in genere come strumento della sintesi industriale.



Figura 2: Giulio Natta alla vigilia del premio Nobel nel 1963.

Vorrei citare a questo punto un episodio che mostra come Natta fosse molto attento agli aspetti pratici della ricerca. Un suo assistente negli anni dopo guerra era Piero Pino, che proveniva dall'Università di Firenze, dove aveva collaborato col Prof. Giovanni Speroni. Pino era l'assistente sotto la cui guida io mi laureai a Firenze. Dopo laureato io fui assunto all'Istituto Donegani di Novara e da Novara andavo di frequente, soprattutto il sabato pomeriggio, a fare visita di amicizia a Pino, che trovavo sempre al lavoro nel suo piccolo laboratorio all'Istituto di Chimica Industriale. Pino svolgeva alcune ricerche col Prof. Natta, ma lavorava anche su temi suoi. Un sabato pomeriggio trovai Pino un po' abbattuto e mi spiegò il perché di questo suo stato d'animo mentre andavamo, come di solito, a prendere un caffè in un bar vicino al Politecnico. Pino aveva lavorato per vari mesi su un tema che aveva ereditato da Firenze, la cinetica dell'apertura dell'anello isossazolico in funzione dei sostituenti legati all'anello. Aveva raccolto molti dati e prima di pubblicarli volle esporli a Natta. Come era sua abitudine, Natta ascoltò con attenzione l'esposizione di Pino, ma a esposizione conclusa uscì con questo commento: "Pino, lei crede che questi lavori siano molto importanti?" Pino ci rimase male, ma mi disse poi che aveva imparato molto da quell'episodio.

### La polimerizzazione stereospecifica

Il primo atto di questa storia comincia nel 1952 quando Natta partecipa all'Achema di Francoforte e ascolta una conferenza di Karl Ziegler, direttore del Max Plank Institut für Kohlenforschung di Mühlheim, su un processo di oligomerizzazione dell'etilene catalizzato da alluminio trietile. Ziegler e collaboratori avevano trovato che l'etilene, a circa 100°C e 100 atmosfere, si inserisce sui legami Al-C di Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> e che dopo circa 100 inserzioni si ha, via "hydrogen abstraction", distacco di un oligomero dell'etilene contenente un gruppo vinilico a una estremità e formazione di un legame Al-H. Quest'ultimo per reazione con

etilene riforma il legame Al-Et, che ricomincia il ciclo catalitico. Ziegler chiamò questa reazione “aufbaureaktion”. A quel tempo l’etilene veniva polimerizzato in impianti industriali col metodo radicalico dell’ICI. Gli oligomeri di Ziegler non apparivano di interesse commerciale, ma c’era tuttavia qualcosa di interessante nel processo. Per la prima volta l’etilene veniva oligomerizzato per inserimento del monomero su un legame metallo-carbonio, fornendo prodotti lineari. In linea di principio non si poteva escludere di potere ottenere prodotti a più alto peso molecolare agendo sulle condizioni sperimentali.

Natta, allora consulente Montecatini, suggerì alla Società italiana di acquisire i brevetti Ziegler sulla “aufbaureaktion”. Altre due Società (Farbwerke Hoechst, in Germania; Petrochemical Ltd, in Inghilterra) acquisirono i brevetti, perché ritennero, come Natta, che la reazione potesse avere sviluppi interessanti. Una clausola del contratto stabiliva che Ziegler avrebbe informato i licenziatari degli eventuali sviluppi che si fossero avuti a Mülheim dalle ricerche sulla “aufbaureaktion”.

Come risultato di questo contratto, tre allievi della Scuola di Perfezionamento (Paolo Chini, Roberto Magri, Giovanni Crespi) furono inviati a Mülheim nei laboratori di Ziegler per prendere conoscenza delle tecniche sperimentali necessarie per lavorare con gli alluminio alchili, sostanze altamente piroforiche che richiedono un ambiente anidro e privo di ossigeno.

A Milano alcuni allievi della Scuola di Perfezionamento iniziarono a lavorare sulla reazione di Ziegler. In particolare Pino cominciò ad esaminare col giovane allievo Mario Farina la cinetica della “aufbaureaktion”. I risultati di questo studio furono poi pubblicati nel 1955 [Natta G, Pino P, Farina M, *La Ricerca Sci* 1955;25(Suppl.):120].

Naturalmente il lavoro sulla “aufbaureaktion” continuò anche a Mülheim, con l’intento di approfondire la conoscenza della reazione e soprattutto di individuare i fattori che potessero influenzare il peso molecolare degli oligomeri. Nel corso di questa sperimentazione una prova non dette i soliti oligomeri ma solo 1-butene. Dopo qualche giorno di febbrili ricerche il gruppo di Ziegler si accorse che il risultato anomalo era dovuto al fatto che l’autoclave usata per la prova era sporca di nichel impiegato in una precedente reazione. Fu allora indagato sistematicamente l’effetto sulla “aufbaureaktion” di vari composti di metalli di transizione e ci

si accorse che l’alluminio trietile, in combinazione con alcuni composti di metalli di transizione, fornisce catalizzatori in grado di polimerizzare l’etilene ad alti polimeri lineari in condizioni estremamente blande, cioè anche a temperatura ambiente e per semplice gorgogliamento del monomero. Il sistema più attivo risultò essere quello derivante dalla reazione tra  $AlEt_3$  e  $TiCl_4$ .

I brevetti relativi alla polimerizzazione dell’etilene con i nuovi catalizzatori scoperti da Ziegler furono fatti conoscere alla Montecatini (e quindi a Natta) nel dicembre 1953. Al Politecnico di Milano si cominciò a lavorare con questi catalizzatori all’inizio del 1954. È difficile dire se Natta avesse subito intenzione di usarli per polimerizzare il propilene. Natta era persona molto concreta, sapeva che Ziegler non era riuscito a polimerizzare il propilene, conosceva che nella reazione tra  $AlEt_3$  e  $C_2H_4$  (la “aufbaureaktion”) si ottenevano oligomeri a grado di polimerizzazione circa 100, mentre da  $AlEt_3$  e propilene si ottenevano solo dimeri. È possibile che il primo pensiero di Natta non fosse quello di omopolimerizzare il propilene, ma di copolimerizzare etilene con propilene per ottenere elastomeri. Fu verosimilmente nel corso di questi esperimenti sulla copolimerizzazione etilene/propilene che fu esaminata anche la omopolimerizzazione del propilene. Dopo varie prove, Paolo Chini riuscì ad individuare le condizioni per ottenere polipropilene ad alto peso molecolare. Natta scrisse sulla sua agenda da tasca, l’11 marzo 1954: “Fatto il propilene” (Fig. 3).

Il prodotto di polimerizzazione appariva eterogeneo, costituito da una parte gommosa mista con una sostanza bianca. Su suggerimento di Pino il prodotto fu frazionato mediante estrazione con solventi successivi all’ebollizione: l’acetone

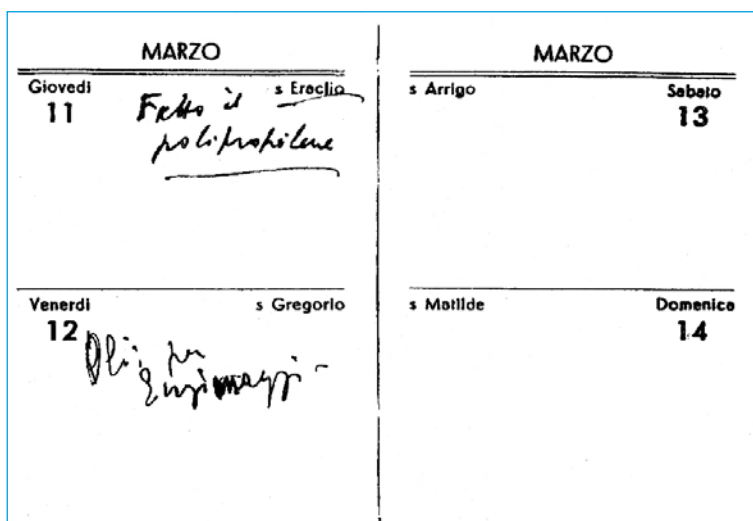


Figura 3: Dall’agenda di Giulio Natta, marzo 1954: “Fatto il polipropilene”.

estraeva prodotti di consistenza oleosa, oligomeri del propilene; l'etere dietilico estraeva un prodotto gommoso, amorfo ai raggi X, costituito da polipropilene atattico ad alto peso molecolare. Il residuo all'estrazione eterea era una polvere bianca cristallina ai raggi X. Il metodo di frazionamento suggerito da Pino era già noto in letteratura, era stato usato da chimici tedeschi per la separazione dei prodotti della Fischer-Tropsch (Pichler H. *Brennst. Chem* 1938;19:226), ma nessuno si aspettava che risultasse così utile per il frazionamento del polipropilene. Questo metodo permetteva infatti di isolare frazioni a differente grado di stereoregolarità, un problema nuovo per i chimici macromolecolari di allora. Non c'è dubbio che questo metodo di frazionamento accelerò notevolmente la caratterizzazione del prodotto di polimerizzazione del propilene.

Dalla frazione cristallina fu preparata una fibra (Natta ne prese nota nella sua agenda (Fig. 4) e dal periodo d'identità, 6,25 Å, si dedusse che la cristallinità era dovuta alla presenza nelle macromolecole di lunghi tratti in cui gli atomi di carbonio terziari avevano la stessa configurazione.

Fu depositato un brevetto (inventore Giulio Natta) l'8 giugno 1954, in cui si rivendicano, tra l'altro, polimeri cristallini del propilene, aventi "una struttura regolare, probabilmente spiraliforme, corrispondente ad un periodo di identità di 6,4 Å". Un secondo brevetto (inventori Giulio Natta, Piero Pino, Giorgio Mazzanti) fu depositato il 27 luglio sulla polimerizzazione, oltre che del propilene, anche del butene-1 e dello stirene; anche da questi monomeri furono ottenuti polimeri cristallini, dei quali fu determinata la struttura (Fig. 5).

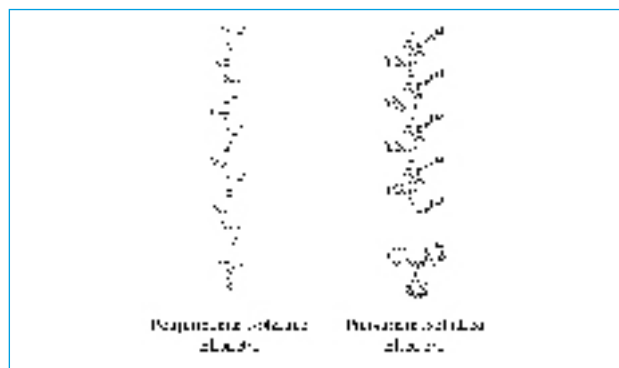


Figura 5: Conformazione delle macromolecole di polipropilene e di polistirene isotattici allo stato cristallino.

Il 3 agosto 1954, circa 8 settimane dopo il deposito del primo brevetto Natta, anche Ziegler depositò un brevetto sulla polimerizzazione del propilene e del butene-1 usando  $AlEt_3-TiCl_4$  e sistemi analoghi (inventori Karl Ziegler, Heinz Breil, Heinz Martin, Erhard Holzkamp). Nel brevetto tedesco si dice che si ottiene un polipropilene solido (feste polypropylene), viene riportato uno spettro IR del polimero grezzo, ma non si parla di esame ai raggi X né di frazionamento del prodotto.

Un semplice confronto tra i due primi brevetti di Milano e quello di Mühlheim indica che a Milano ci si era resi conto di quello che era stato ottenuto, mentre a Mühlheim ci si era limitati ad osservare che era stato ottenuto un polimero solido.

Ritornando al lavoro fatto a Milano, sorprende il fatto che il nome di Paolo Chini, che aveva effettuato la prima sintesi del polipropilene, non compaia nei due brevetti del giugno e luglio '54. Parlando in seguito di questo argomento, Pino si è più volte attribuita tutta la responsabilità di questa dimenticanza, di cui era molto dispiaciuto e che è forse attribuibile al clima teso del momento.

Se si deve attribuire a Chini il merito di avere individuato per primo le condizioni sperimentali per polimerizzare il propilene (principalmente il rapporto molare  $AlEt_3/TiCl_4$  ed il modo di preparazione del catalizzatore, aggiunta di  $AlEt_3$  a  $TiCl_4$  o viceversa), va riconosciuto a Pino il merito di avere indicato un metodo di frazionamento che ha enormemente semplificato la caratterizzazione del prodotto di polimerizzazione, e a Corradini il merito di avere determinato la struttura del polipropilene cristallino.

Natta capì subito l'importanza scientifica e tecnologica dei polimeri cristallini ottenuti. Coniò il termine isotattico per



Figura 4: Dall'agenda di Giulio Natta, maggio 1954: "filato il polipropilene".

indicare questi polimeri, termine che usò per la prima volta in una comunicazione all'Accademia dei Lincei nel novembre 1954, pubblicata qualche mese dopo (Natta G. *Atti Accademia Nazionale Lincei*, Mem 1955;4:61). Si dà un nome a qualcosa d'importante che nasce e Natta aveva capito prima di altri che la sintesi dei polimeri cristallini delle alfa-olefine stava aprendo un capitolo nuovo di grande importanza nella chimica macromolecolare. Prima del 1954 la sintesi di polimeri stereoregolari era un monopolio della natura, ora questo monopolio veniva in parte rotto.

Nell'ottobre del '54 il gruppo di Milano apportò una modifica importante al catalizzatore Ziegler: invece di  $TiCl_4$  fu usato, in combinazione con  $AlEt_3$ ,  $TiCl_3$ , di cui allora era nota solo la modificazione cristallina violetta. Mentre il polipropilene ottenuto con  $AlEt_3-TiCl_4$  conteneva solo il 40% circa di prodotto cristallino, quello ottenuto con  $AlEt_3-TiCl_3$  ne conteneva fino all'80% circa. Un progresso notevole, che aprì la strada per la produzione in larga scala del polipropilene isotattico. Il sistema a base di  $TiCl_3$  fu in effetti il primo sistema usato a Ferrara per la sintesi industriale del polipropilene nell'ottobre '57.

Si è detto e scritto che questo significativo miglioramento del sistema catalitico fu il risultato di una lucida intuizione di Natta e del suo gruppo. Sulla base dei miei ricordi le cose andarono in modo più semplice, non ci fu nessuna folgorante intuizione. Una mattina ci trovammo riuniti, accanto ad un banco di lavoro, Natta, Pino, Mazzanti, Giachetti, io e forse qualche altro. Ricordo bene che qualcuno disse che forse valeva la pena di provare il  $TiCl_3$  invece del  $TiCl_4$ . Le nostre conoscenze sulla natura del catalizzatore erano allora molto scarse ed era difficile dire a priori se  $TiCl_3$  potesse funzionare meglio o peggio di  $TiCl_4$ . Comunque il  $TiCl_3$  fu provato, funzionò molto bene e fu depositato un brevetto.

Ai primi di gennaio fu inviata una comunicazione all'Editor del *J. Am. Chem. Soc.*, che fece conoscere alla comunità scientifica i primi risultati di Milano. La reazione fu notevole. Il Prof. Paul J. Flory, allora una delle figure più eminenti nel campo della chimica macromolecolare e futuro premio Nobel per la chimica (ricevette il premio nel 1974) inviò una lettera al Prof. Natta, in cui fra l'altro scrisse: "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".

A Milano il clima era diventato febbrile. Natta, oltre ai polimeri stereoregolari, pensava anche ai copolimeri, sia a quelli etilene/propilene per ottenere elastomeri saturi, sia a copolimeri insaturi

vulcanizzabili con i metodi classici. Quando arrivai al Politecnico, se non mi sbaglio il 19-20 agosto '54, 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 analogo del propilene con piccole quantità di butadiene potesse avere proprietà interessanti. Riteneva difficile ottenere polimeri stereoregolari dalle diolefine coniugate, per la varietà di modi in cui questi monomeri possono polimerizzare. Mi disse che in luglio era stata effettuata una omopolimerizzazione del butadiene con  $AlEt_3-TiCl_4$ , che aveva fornito un polimero completamente insolubile e di difficile caratterizzazione. Forse era stato ottenuto un polimero cationico da  $TiCl_4$ .

Cominciai a lavorare sulla copolimerizzazione propilene/butadiene, furono ottenuti dei copolimeri, ma con rese non esaltanti. Fu comunque depositato un brevetto, in cui si rivendicavano copolimeri propilene/butadiene e anche copolimeri del propilene con diolefine non coniugate.

A fine '54 cominciai a lavorare sulla omopolimerizzazione del butadiene e di altre diolefine allora disponibili. Ci si accorse subito di una differenza importante tra polimerizzazione di alfa-olefine e diolefine. Mentre nella polimerizzazione delle alfa-olefine erano altamente stereospecifici solo i catalizzatori eterogenei a base di cloruri di Ti, nella polimerizzazione di diolefine risultarono attivi e stereospecifici anche catalizzatori a base di V, Cr, Mo, metalli dell'VIII gruppo e la stereospecificità non risultava legata alla eterogeneità del catalizzatore. Arrivarono velocemente risultati interessanti. In pochi mesi di lavoro furono ottenuti dal butadiene tutti i quattro polimeri stereoregolari prevedibili per questo monomero: 1,4-trans (dicembre '54); 1,2 sindiotattico (aprile '55); 1,2 isotattico (ottobre '55); 1,4-cis (aprile '56; le date sono quelle che risultano dai quaderni di laboratorio). Polimeri stereoregolari furono ottenuti anche dall'isoprene e da 1,3-pentadiene. Ricordo la sorpresa e la gioia di Natta quando gli fu detto che era stato ottenuto un polibutadiene cristallino a struttura 1,2 in cui le unità monomeriche avevano alternativamente configurazione opposta. Si trattava di un tipo di stereoregolarità che, sia pure in misura molto modesta, era già stata osservata nel poliacrilonitrile e nel polivinilcloruro ottenuti per via radicalica, ma il nuovo polibutadiene 1,2 aveva un alto grado di stereoregolarità. Natta coniò il termine sindiotattico per indicare questo tipo di polimeri (il termine comparve per la prima volta in Natta G. *Makromol Chem* 1955;16:213).

Si pensò allora che le alfa-olefine potessero fornire

polimeri isotattici e che le diolefine, per ragioni non chiare, potessero dare solo polimeri sindiotattici. Ma nell'ottobre '55 fu ottenuto dal butadiene un polimero a struttura 1,2 isotattica. Per la prima volta ci si accorse che uno stesso monomero può fornire polimeri isotattici o sindiotattici, secondo il catalizzatore usato. Questi concetti appaiono ora banali, ma allora il risultato sorprese.

La sintesi di due polibutadieni a struttura 1,2, uno isotattico e l'altro sindiotattico, stimolò la ricerca del polipropilene sindiotattico, che avvenne nel '59. Ho un ricordo su questo punto. Fui chiamato un giorno da Natta nel suo studio e quando arrivai stava terminando una discussione con due collaboratori di Corradini. Oggetto della discussione erano alcuni spettri ai raggi X di polipropilene isotattico, ottenuto con particolari sistemi catalitici. Questi spettri presentavano alcune diffrazioni non presenti negli spettri dei polimeri ottenuti con i catalizzatori normalmente usati, basati su alluminio trialchili e  $TiCl_3$ . Gli strutturisti pensavano ad una modificazione cristallina del polipropilene isotattico, ma le evidenze in favore erano deboli. Ricordo che Natta, a conclusione della discussione, avanzò l'ipotesi che le nuove diffrazioni fossero dovute a polipropilene sindiotattico. Disse che se il butadiene aveva dato due polimeri stereoregolari a struttura 1,2, uno isotattico e l'altro sindiotattico, non si vedeva perché il propilene non potesse dare un polimero sindiotattico. Incaricò il prof. Pegoraro di separare per cromatografia su colonna (fase solida polipropilene isotattico ad alta stereoregolarità) il componente responsabile delle diffrazioni anomale, che risultò essere effettivamente polipropilene sindiotattico. Questa era una caratteristica di Natta: sapeva trovare l'interpretazione giusta in situazioni apparentemente non chiare.

Ho già detto che Natta era all'inizio piuttosto scettico sulla possibilità di ottenere risultati interessanti dalla polimerizzazione di diolefine coniugate, per il fatto che questi monomeri possono dare vari tipi di unità monomeriche. Tuttavia, quando i risultati arrivarono ne rimase colpito. Nel dicembre '57 tenne al Politecnico la prolusione all'apertura dell'anno accademico '57-'58, in cui illustrò i principali risultati ottenuti nel suo Istituto sulla polimerizzazione stereospecifica. Nella prolusione disse fra l'altro: "I più sensazionali risultati nelle catalisi stereospecifiche sono stati però ottenuti nel campo delle gomme elastiche cristallizzabili. Da oltre 50 anni i chimici si erano sforzati di ottenere dei prodotti sintetici aventi le proprietà della gomma naturale... Tutti i tentativi di riprodurre la gomma elastica 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".

È interessante rileggere a distanza di tanti anni la prolusione di Natta, reperibile on line ([www.polipress.polimi.it](http://www.polipress.polimi.it)). Appare chiaro quali fossero le sue preferenze in un vasto campo come la polimerizzazione stereospecifica, che spazia dalla metallorganica alla catalisi, alla stereochimica, alla caratterizzazione chimica, fisica e tecnologica dei prodotti. Natta era affascinato soprattutto dall'interesse industriale dei nuovi polimeri.

Mi sono diffuso sulla parte riguardante le diolefine perché questo era il campo in cui lavoravo, ma esistevano vari gruppi di lavoro. Ogni gruppo era costituito da un piccolo nucleo permanente e da collaboratori, tutti neoassunti Montecatini, che rimanevano uno o più anni e poi venivano assunti nei laboratori della Società. Il gruppo più grande era quello che lavorava sulla omo- e copolimerizzazione delle alfa olefine, ma gruppi più piccoli lavoravano su monomeri funzionalizzati, sulle cicloolefine, mentre esistevano gruppi dedicati alla caratterizzazione fisica e tecnologica dei prodotti. I nomi di tutti i componenti il gruppo di Milano (alcuni di essi sono raffigurati nelle Figure 6-10), sono reperibili nella *Nobel Lecture* di Natta, pubblicata in varie riviste (*Chimica e industria* 1964;46:597; *Angew Chemie* 1964;76:553; *Science* 1965;147:261).



Figura 6: Alcuni collaboratori del Prof. Natta, in gita durante un fine settimana (1955?). Da sinistra: Umberto Giannini, Ivano Walter Bassi, Paolo Corradini, Romano Mazzocchi.

Per tutto il gruppo Natta furono anni di intenso lavoro e di grande soddisfazione quelli che vanno dal 1954 ai primi degli anni '60. A cominciare dal '59 cominciarono ad arrivare al Politecnico di Milano borsisti esteri, dagli USA, dalla Gran Bretagna, dal Canada, dall'Accademia di Scienze dell'Unione Sovietica.



Figura 7: Foto di alcuni collaboratori del Prof. 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.

Nel 1961 il *Journal of Polymer Science*, all'epoca una delle più quotate riviste scientifiche nel campo dei polimeri, dedicò un numero (Vol 51, issue 156) a Natta, chiamato nella rivista il padre dei polimeri stereoregolari. È interessante leggere le prime frasi della prefazione scritta dall'Editor della rivista per rendersi conto di quale considerazione godessero all'estero Natta e la sua scuola.

"Seldom has a scientific contribution aroused such profound fundamental interest and has been followed by such a rapid technical development as the series of publications by Professor Giulio Natta and his coworkers on the stereospecific polymerization of olefins, which started to appear in the Italian journals several years ago and have continued ever since. Many prominent scientists in many large research laboratories have become interested in the new technique and have focused their interest and efforts in their promotion. Yet Professor Natta has succeeded in maintaining undisputed leadership in this field of polymer chemistry and continues to surprise his colleagues by new and unexpected results".



Figura 8: Natta con alcuni collaboratori, 1958 (da sinistra: Mario Farina, Giorgio Mazzanti, Lido Porri). È difficile esporre in breve l'insieme dei risultati

ottenuti a Milano. Furono sintetizzati alcune decine di omopolimeri stereoregolari da olefine, diolefine, cicloolefine a piccolo anello (ciclobutene e norbornene) e inoltre copolimeri alternati stereoregolari (da etilene e butene-2-cis, da etilene e ciclopentene, da etilene e butadiene). Furono sintetizzati anche copolimeri etilene/propilene a carattere elastomerico. Polimeri stereoregolari furono ottenuti anche da monomeri non idrocarburici come alcuni vinilalchilieri, metossistirene, N-vinilcarbazolo, benzofurano, usando vari tipi di catalizzatori. Va ricordato che alcune delle strutture sintetizzate non trovano riscontro in Natura, per esempio i polimeri sindiotattici.



Figura 9: Natta ed alcuni suoi collaboratori in un laboratorio del Politecnico (ottobre 1963). Da sinistra: Gino Dall'Asta (di spalle), Piero Pino, Italo Pasquon, Lido Porri, Giulio Natta, Raffaele Ercoli, Enrico Mantica.

Un polimero cristallino a struttura trans fu ottenuto dall'acetilene nel 1958, usando il sistema  $AlEt_3-Ti(OBu)_4$ . È giusto ricordare questa sintesi perché tredici anni dopo il chimico giapponese Shirakawa usò lo stesso sistema per ottenere un film di poliacetilene che poi, in collaborazione con McDiarmid e Heeger, dopò con iodio, ottenendo il primo polimero conduttore organico. Shirakawa, McDiarmid e Heeger ottennero nel 2000 il premio Nobel per la chimica per i loro lavori pionieristici sui polimeri conduttori. Il primo di questi polimeri fu proprio il poliacetilene ottenuto col sistema usato nel '58 a Milano.

Il lavoro del gruppo Natta non si limitò alla sintesi di polimeri stereoregolari. Vennero scoperti nuovi sistemi catalitici altamente stereospecifici, venne inoltre 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. Parallelamente allo studio della polimeriz-

zazione venne condotto lo studio della struttura cristallina dei nuovi polimeri e delle loro proprietà fisiche, il che rese possibile mettere in evidenza la stretta relazione esistente tra la disposizione spaziale degli atomi delle macromolecole e le proprietà fisiche e tecnologiche dei polimeri. Furono inoltre applicati sistematicamente alla chimica macromolecolare i concetti della stereochimica classica; lavorò su quest'ultimo punto soprattutto Mario Farina, morto prematuramente nel 1994. Un quadro completo dell'insieme dei risultati ottenuti a Milano nel periodo '54-'63 è riportato nella *Nobel Lecture* di Natta, "Dalle polimerizzazioni stereospecifiche alla sintesi asimmetrica autocatalitica di macromolecole", già citata.



Figura 10: Natta in un laboratorio del Politecnico con alcuni collaboratori (ottobre 1963). Da sinistra: Lido Porri, Piero Pino, Raffaele Ercoli, Enrico Mantica, Ferdinando Danusso, Giulio Natta, Gino Dall'Asta, Mario Farina.

Dopo la sintesi dei primi polimeri stereoregolari il gruppo di Milano riesaminò alcuni lavori e brevetti apparsi prima del '54 e notò che polimeri aventi struttura isotattica erano già stati ottenuti, ma che nessuno se ne era accorto.

Negli anni 1947-1949, C. E. Schildknecht, dello Stevens Institute of Technology di Hoboken (New Jersey, USA), aveva ottenuto polimeri cristallini da alcuni alchilvinileteri, operando a bassa temperatura con iniziatori cationici. Sulla base del periodo di identità (6,2 Å) Schildknecht prese in considerazione varie possibilità per la struttura dei suoi polimeri, ma alla fine concluse che la cristallinità era verosimilmente dovuta a quel tipo di stereoregolarità che oggi chiamiamo sindiotattica. I polimeri furono riesaminati a Milano e risultarono avere invece struttura isotattica.

È da ricordare che uno strutturista dell'ICI, C. W. Bunn, aveva previsto nel 1942 (*Proc Roy Soc* 1942; A180:67) che in un polimero vinilico avente

quel tipo di regolarità sterica che oggi chiamiamo isotattica le macromolecole avrebbero assunto una conformazione spiralizzata con periodo di identità di circa 6,2 Å, lo stesso valore trovato da Schildknecht per i suoi alchilvinileteri. Il lavoro di Bunn era poco conosciuto, forse perché pubblicato in tempo di guerra, un periodo in cui la diffusione dei risultati scientifici non era facile. Anche a Milano il lavoro di Bunn non era noto. Se Schildknecht nel 1949 avesse letto il lavoro di Bunn avrebbe attribuito una struttura corretta ai suoi polialchilvinileteri; d'altra parte se Bunn avesse letto nel 1949 i lavori di Schildknecht si sarebbe accorto dell'errore commesso da quest'ultimo. Se tutto questo fosse accaduto la storia della polimerizzazione stereospecifica avrebbe preso verosimilmente un altro corso.

Tabella 1: Polimeri cristallini sintetizzati nel periodo 1947-1954. Solo dopo i lavori di Natta ci si accorse che alcuni polimeri sintetizzati prima del '54 avevano struttura "isotattica".

1947	C. E. Schildknecht	Polialchilvinileteri
1950	A. A. Morton	Polistirene
1950	Standard Oil Co.	Polipropilene
1951	Phillips	Polipropilene
1954	G. Natta	Polipropilene (8 giugno)
1954	K. Ziegler	Polipropilene (3 agosto)

Nella seconda metà degli anni '40, A.A. Morton, dell'Università di Akron (USA), aveva individuato nuovi catalizzatori per la polimerizzazione del butadiene, i cosiddetti catalizzatori Alfin, costituiti da Na-allile, Na-isopropilato e NaCl. Morton aveva polimerizzato con questi catalizzatori anche lo stirene, ma non aveva caratterizzato il polimero, forse perché il suo interesse era concentrato sul polibutadiene. Il polistirene Morton fu riesaminato nel '55 e fu trovato che aveva struttura isotattica come quello sintetizzato l'anno prima a Milano. Agli inizi degli anni '50 la Standard Oil e la Phillips avevano brevettato la polimerizzazione dell'etilene e del propilene con catalizzatori a base di ossidi di molibdeno (Standard Oil) e ossidi di cromo (Phillips) supportati su silice/allumina. Il polipropilene ottenuto con questi catalizzatori fu esaminato a Milano. Il prodotto Standard conteneva, oltre ad unità monomeriche propileniche, anche unità derivanti da etilene, formatosi per metatesi del propilene, e quindi non poteva essere considerato brevettualmente come polipropilene. Il prodotto Phillips era invece polipropilene e a Milano fu trovato che conteneva quantità molto piccole di polimero isotattico. Il gruppo di Natta fu certamente facilitato, nell'esame del prodotto Phillips, dal fatto che possedeva una caratterizzazione completa del

polipropilene isotattico, facilmente ottenibile con i sistemi a base di  $TiCl_4$  o  $TiCl_3$ . Natta e collaboratori riportarono in un lavoro i risultati dell'esame del polipropilene Phillips (Natta G, Pino P, Mazzanti G. *Chimica e Industria* 1955;37:927) e questo lavoro fu poi usato dalla Phillips contro la Montecatini in una "litigation" brevettuale che ne seguì. Negli Stati Uniti il brevetto sul polipropilene isotattico fu concesso alla Phillips, perché questa Società aveva effettivamente ottenuto nel 1951 un polipropilene isotattico, come il lavoro di Natta sopra citato aveva dimostrato. La Phillips non si era accorta di averlo ottenuto, ma secondo la legge americana le fu concesso il brevetto di prodotto. Un esame dettagliato dei problemi brevettuali relativi alla sintesi del polipropilene isotattico è riportato in un bel lavoro di P. Pino e G. Moretti (*Polymer* 1987;28:683).

### Il Premio Nobel

Natta ricevette il premio Nobel per la chimica nel 1963, insieme con Karl Ziegler (Fig. 11).

Molti ritengono che il premio gli sia stato assegnato per la sintesi del polipropilene isotattico che è certamente il più importante sul piano industriale tra i polimeri stereoregolari sintetizzati a Milano. In realtà il premio gli è stato assegnato per avere aperto un capitolo nuovo nel campo della chimica macromolecolare, il capitolo della polimerizzazione stereospecifica, come appare chiaro dalla motivazione del premio: "...Nature synthesizes many stereoregular polymers, for example cellulose and rubber. This ability has so far been thought to be a monopoly of Nature operating with biocatalysts known as enzymes. But now Professor Natta has broken this monopoly. ...Professor Natta. You have succeeded in preparing by a new method macromolecules having a spatially regular structure. The scientific and technical consequences of your discovery are immense and cannot even now be fully estimated".

Sono passati 44 anni dal premio Nobel e ci accorgiamo che il capitolo aperto a Milano è più vitale di quanto allora si pensasse. Ricordo che Natta ha detto più volte: "Penso che su questo campo si lavorerà ancora nel secolo prossimo". Aveva visto giusto.

Ma quali sono stati i motivi di tanto successo? Si possono dare varie risposte, ma a mio avviso i motivi del successo sono principalmente due:

a) l'organizzazione che Natta aveva dato al suo Istituto, dove lavoravano sullo stesso tema chimici, strutturisti, spettroscopisti, tecnologi, il che permetteva un approccio interdisciplinare



Figura 11: Giulio Natta, al braccio del figlio, va a ricevere il Premio Nobel da Gustav VI Adolf. Dietro il Prof. Natta si vede il prof. Karl Ziegler.

ai problemi. La stragrande maggioranza dei ricercatori del gruppo Natta era costituita da giovani dipendenti Montecatini, senza i quali sarebbe stato impossibile mantenere a lungo la "undisputed leadership" menzionata nel numero citato del *Journal of Polymer Science*. È giusto anche ricordare che la Montecatini forniva, oltre agli uomini, anche i mezzi, cioè apparecchiature e prodotti;

b) l'intuito del Professor Natta, che aveva una mente creativa rivolta sia ai problemi scientifici che industriali. Lasciava liberi i suoi ricercatori nel loro lavoro, ma ogni nuovo risultato che arrivava veniva da lui valutato nel modo giusto. Aveva capito prima di altri che i catalizzatori scoperti da Ziegler stavano rivoluzionando la chimica macromolecolare. I nomi che coniò per i polimeri stereoregolari, isotattico e sindiotattico, sono una riprova che egli avvertiva che stava nascendo qualcosa di nuovo. È interessante a questo proposito ricordare che cosa scrisse il Professore A.V. Tobolsky, della Princeton University, in un articolo dal titolo "Revolution in Polymer Chemistry" apparso nel '57 (*American Scientist* 1957;45:34): "...Natta and coworkers, using Ziegler-type catalysts, prepared isotactic polypropylene and polystyrene, among others. It was Natta who first recognized the chemical revolution that was taking place".

In conclusione, la presenza di una mente intuitiva, animata da insaziabile curiosità scientifica, e di un gruppo di lavoro costituito da giovani dotati di capacità sperimentali e di fantasia furono alla base del successo di Milano, a giudizio di chi scrive.