Atti Accademia Nazionale dei Lincei

Classe Scienze Fisiche Matematiche Naturali

Rendiconti

Paolo Corradini

Ordine strutturale nei polimeri

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. **80** (1986), n.4, p. 261–279.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1986_8_80_4_261_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

Articolo digitalizzato nel quadro del programma bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica) SIMAI & UMI
http://www.bdim.eu/

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Accademia Nazionale dei Lincei, 1986.

PAOLO CORRADINI

ORDINE STRUTTURALE NEI POLIMERI (*)

INTRODUZIONE

Desidero ringraziare il prof. Vincenzo Caglioti, al cui insegnamento debbo molta parte della mia formazione di chimico, e la Presidenza dell'Accademia dei Lincei, per avermi invitato a riferire sul tema « Ordine Strutturale nei Polimeri ».

Nello studio dell'ordine strutturale nei polimeri i ricercatori italiani hanno dato contributi di altissimo livello e conseguito un premio Nobel nel 1963 con il prof. Giulio Natta, del quale mi onoro di essere stato un collaboratore, a partire dal 1952, per numerosi anni dopo la laurea.

Il contributo dato da Natta e dalla sua scuola riguarda soprattutto la scoperta di procedimenti sintetici che permettono di regolare l'ordine nei polimeri dal punto di vista della struttura chimica e, di conseguenza, da quello della struttura fisica e delle proprietà d'uso.

In questa conferenza cercherò di lumeggiare le regolarità nella struttura chimica di un polimero che sono un prerequisito alla sua cristallizzabilità; riferirò sui risultati di recenti ricerche sulle relazioni tra struttura chimica, conformazione ed organizzazione allo stato solido delle molecole di un polimero; accennerò infine a recenti contributi di chiarimento sui meccanismi di catalisi stereospecifica che permettono di conseguire una elevata regolarità di struttura nella sintesi di polimeri di α-olefine.

ORDINE NELLA STRUTTURA CHIMICA DEI POLIMERI SINTETICI

È ben noto che i polimeri sono costituiti da molecole molto grandi (o macromolecole) ciascuna delle quali risulta dal concatenamento di centinaia o migliaia di unità chimiche.

È altresì noto che numerosi polimeri di origine naturale, quali la cellulosa, le proteine fibrose, la guttaperca sono cristallini; la gomma naturale cristallizza facilmente per raffreddamento o sotto stiro.

Numerosi polimeri sintetici sono pure cristallini.

I diagrammi di diffrazione a raggi X dei polimeri cristallini sono in generale più diffusi e meno ricchi di riflessioni di quelli dei composti a basso peso

(*) Conferenza tenuta nella seduta del 12 aprile 1986.

molecolare; le differenze indicano dimensioni più piccole delle zone cristalline e imperfezioni all'interno di esse.

L'aspetto che caratterizza lo stato cristallino è l'ordine tridimensionale a lunga distanza. Nei cristalli di sostanze di massa molecolare piccola, l'ordine tridimensionale risulta dalla sistemazione precisa di molecole identiche o al più enantiomorfe in posizioni equivalenti di ogni cella elementare e dalla ripetizione identica in tre dimensioni di tali celle elementari, per dar luogo al reticolo cristallino.

Nel caso dei polimeri, i siti reticolari dei cristalli sono occupati da piccole unità chimiche che si ripetono lungo le catene delle macromolecole. Tali unità sono connesse da legami covalenti.

Ciò apparve evidente fin dai primi studi sull'argomento, riguardanti polimeri naturali.

Un modello schematico proposto nel 1928 per la cellulosa è mostrato nella fig. 1 [1]. Come si vede, le unità strutturali ripetitive giocano nella cella elemen-

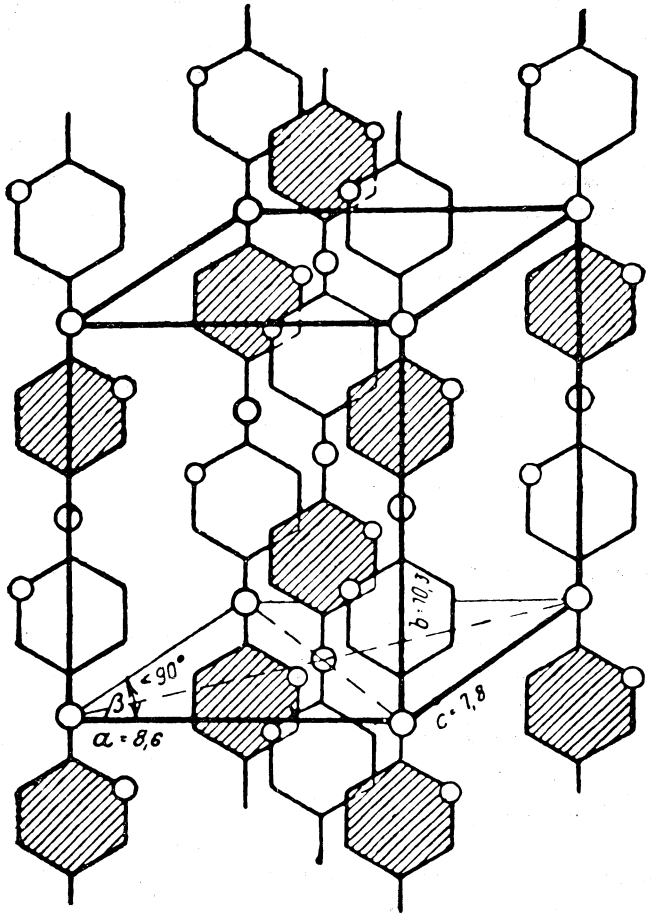


Fig. 1. - Modello schematico della cella elementare della cellulosa secondo K.H. Meyer e H. Mark (1928) [1].

tare della cellulosa un ruolo simile a quello delle molecole singole nel caso di sostanze di massa molecolare piccola: le macromolecole passano da una cella all'altra attraverso tutto il reticolo cristallino lungo l'asse diretto in senso verticale della figura.

L'uguaglianza delle unità strutturali lungo la catena di un polimero cristallino può essere garantita se è regolare la struttura chimica del polimero stesso: ad esempio è stato visto che lungo la catena della cellulosa si succedono unità, tutte di β-glucosio e tutte in concatenamento 1-4.

Oggi noi definiamo *polimero regolare* un polimero lineare le cui molecole possono essere descritte sostanzialmente da una sola specie di unità costituzionale, in un singolo arrangiamento sequenziale. Noi definiamo un *polimero stereoregolare* se è regolare anche la successione di configurazioni (intendendo per configurazione la disposizione spaziale dei legami, prescindendo tuttavia dalla molteplicità delle disposizioni spaziali che possono sorgere per rotazione attorno a legami semplici) [2]. Cellulosa, guttaperca e gomma naturale sono esempi di polimeri stereoregolari, che la natura è capace di sintetizzare.

Nei polimeri ottenuti per sintesi, l'ordine nella struttura chimica delle macromolecole può essere impedito da numerosi tipi di irregolarità.

Le costituzioni chimiche delle unità che si succedono lungo la catena possono essere differenti, come nel caso, abbastanza frequente, che dalla molecola di un certo monomero (nel caso mostrato in fig. 2, il butadiene), si possano ottenere due o più unità costituzionali diverse.

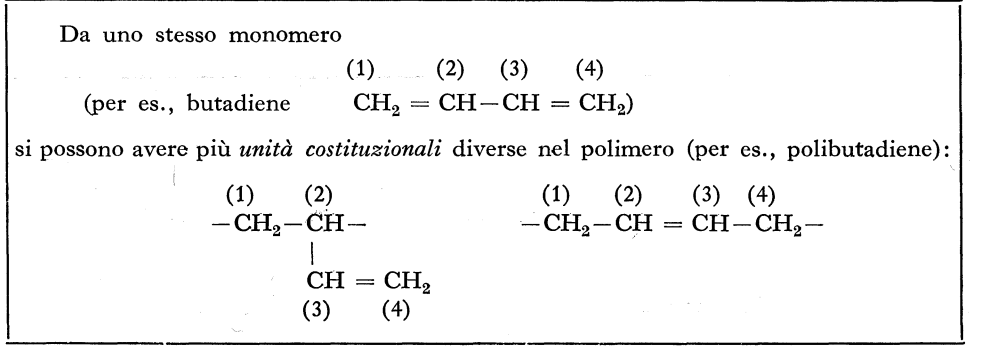


Fig. 2. – Schema illustrativo della isomeria di costituzione nei polimeri (I parte).

Anche nel caso in cui le costituzioni chimiche delle unità che si susseguono lungo la catena di un polimero sono tutte eguali (fig. 3), la loro struttura può essere « polare » nel senso che i due terminali delle unità sono non equivalenti.

Le unità monomeriche derivabili da un monomero vinilico (ad esempio il propilene) sono illustrative al riguardo.

Il disordine che si può immaginare è nel collegamento delle unità cosiddetto testa–testa oppure testa–coda.

Da un monomero vinilico

(per es., propilene $CH_2 = CH(CH_3)$)

si ottiene una sola unità *costituzionale*:

(per es., (coda) $-CH_2-CH(CH_3)-$ (testa))

Unità successive possono però concatenarsi in modi diversi:

(per es., testa-coda $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-$

testa-testa $-CH_2-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-)$

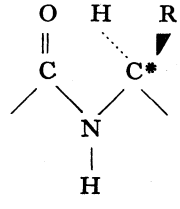
Fig. 3. - Schema illustrativo della isomeria di costituzione nei polimeri (II parte).

Infine, le unità possono avere la stessa costituzione e orientamento polare, ma differire nella cosiddetta *configurazione* o disposizione relativa nello spazio dei legami. Ciò può accadere ogni qualvolta lungo la catena si abbia un doppio legame, oppure un atomo di carbonio tetraedrico legato a due sostituenti diversi (fig. 4).

1) Doppi legami nella catena:

cis $H, CH_3, -CH_2, CH_2-$ (gomma naturale) oppure *trans* $H, CH_2-, -CH_2, CH_3$ (guttaperca)

2) Atomi di carbonio tetraedrici nella catena, legati a sostituenti diversi:



* configurazione L

Fig. 4. - Schema illustrativo della isomeria di configurazione nei polimeri.

Il primo caso è ben illustrato dalle unità monomeriche dei due poliisopreni naturali, guttaperca e gomma naturale, il secondo riguarda sia i polimeri vinilici che la maggior parte dei biopolimeri.

Nel caso dei biopolimeri, in particolare, le strutture sono notevolmente regolari per ogni macromolecola. L'arrangiamento sequenziale delle unità strutturali è precisamente definito nelle proteine, che sono composte da una ventina di residui di amminoacidi, e nei polinucleotidi, che risultano dal concatenamento di quattro unità fondamentali (nucleotidi).

Le chiralità – destra o sinistra – degli atomi di carbonio legati a quattro sostituenti diversi, e che sono presenti in grandi quantità in queste molecole, sono univocamente specificate, così come sono univocamente specificati i centri asimmetrici presenti nelle unità strutturali della cellulosa e di altri polisaccaridi.

L'ottenimento per sintesi di copolimeri da una miscela di molti monomeri, con un concatenamento corrispondente a una sequenza prescritta come nelle proteine native, sarebbe un'impresa ben al di là delle possibilità attuali dei metodi sintetici di cui disponiamo.

E purtuttavia, principalmente attraverso le ricerche di Natta e della sua scuola, la regolazione della struttura chimica e stereochimica è oggi possibile per numerosi polimeri sintetici. La cristallinità che può essere ottenuta per tali polimeri è la chiave per il conseguimento di un insieme di proprietà d'uso altrimenti non ottenibili.

Farò riferimento nel seguito ai polimeri vinilici, cioè a quei polimeri ottenibili da monomeri quali il propilene, lo stirene, il cloruro di vinile.

Come abbiamo già visto, la costituzione di tali polimeri è regolare se l'arrangiamento sequenziale delle unità monomeriche è prevalentemente del tipo testa-coda, come è evidenziato in alto, nello schema di fig. 5, nel caso dei polimeri del propilene.

Questo tipo di ordine strutturale non è però sufficiente, in generale, a conferire ordine tridimensionale e quindi cristallinità a tali polimeri, fintantoché

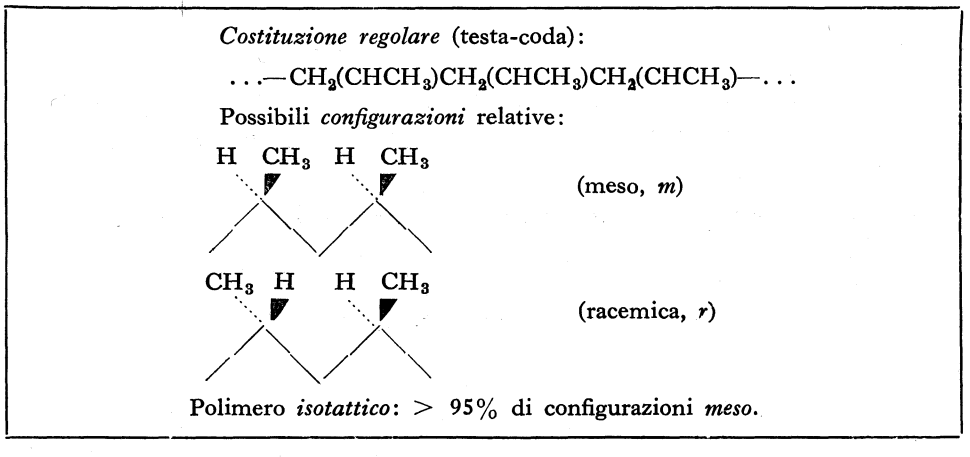


Fig. 5. – Schema illustrativo delle possibili configurazioni relative di unità monomeriche successive nel polimero a costituzione regolare del propilene.

manca l'ordine nella successione delle configurazioni degli atomi di carbonio terziari. La catena è regolare ma non è – come si dice – stereoregolare.

Se consideriamo infatti una porzione della catena polimerica nella sua conformazione estesa, zig-zag planare, noi vediamo chiaramente che si possono avere due diverse configurazioni relative degli atomi di carbonio terziari di una coppia (o diade) di unità monomeriche adiacenti.

Nel caso delle diadi *meso*, i gruppi CH_3 sono dalla stessa parte rispetto al piano della catena distesa nella conformazione zig-zag planare; nel caso delle diadi *racemiche*, i gruppi CH_3 sono da parti opposte rispetto al piano della catena distesa nella conformazione zig-zag planare.

In definitiva, è possibile ottenere l'ordine strutturale chimico e stereochimico che è un prerequisito alla cristallizzabilità di un polimero vinilico con un concatenamento *testa-coda* delle unità monomeriche, per quanto riguarda l'*ordine chimico*; con una successione di diadi tutte *meso* oppure con una successione di diadi tutte *racemiche* per quanto riguarda l'*ordine stereochimico* (fig. 6).

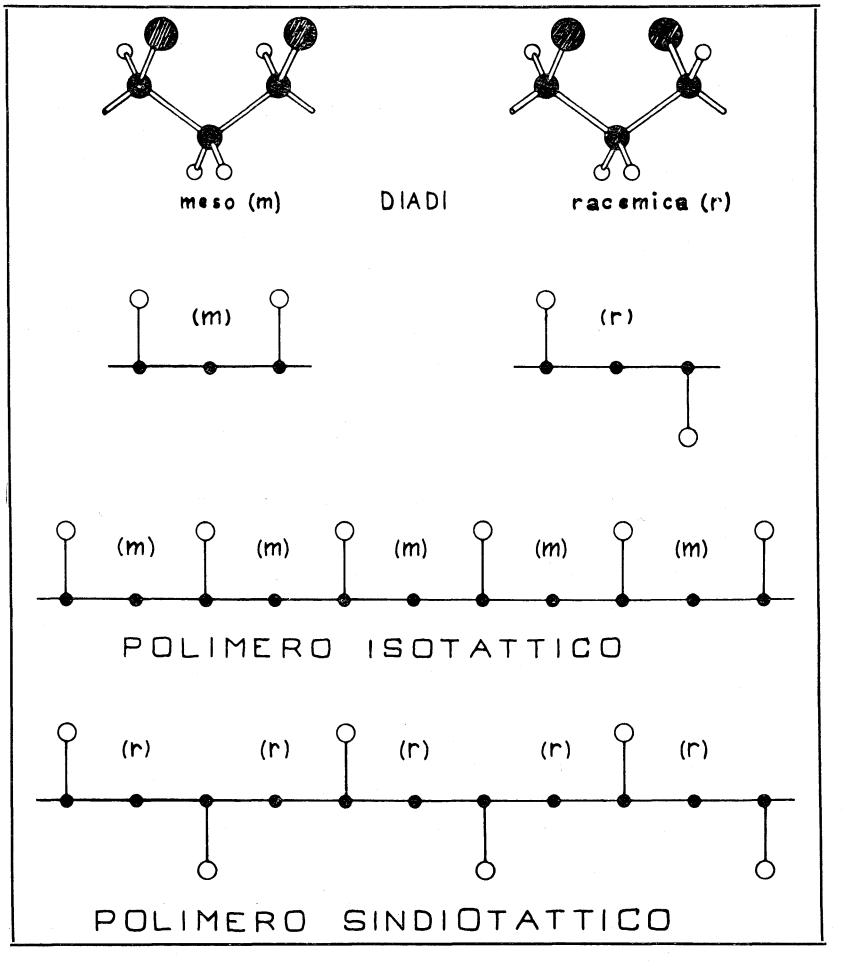


Fig. 6. – Schema illustrativo della configurazione dei due polimeri stereoregolari de propilene.

Nel primo caso, diciamo oggi che il polimero è isotattico (unità successive hanno tutte la stessa configurazione sterica); nel secondo caso, diciamo oggi che il polimero è sindiotattico (unità successive hanno configurazione sterica opposta).

Il modo di ottenere i polimeri isotattici delle α-olefine fu scoperto da Natta e collaboratori presso il Politecnico di Milano agli inizi del 1954.

Di quel periodo ricordo ancora l'entusiasmo e l'attività febbrile che spingeva Natta ed i suoi giovani collaboratori verso la sintesi, il frazionamento e la caratterizzazione dell'ordine strutturale dei nuovi polimeri. Un'enorme quantità di lavoro di ricerca, sperimentale e teorico, venne condotta in brevissimo tempo.

L'esame della struttura cristallina dei polimeri isotattici, in particolare del polipropilene, permise di stabilire che questi polimeri presentano tutti una conformazione elicoidale della catena (fig. 7).

Strutture elicoidali di catena consentono in un polimero la ripetizione di unità monomeriche, che abbiano configurazioni successive identiche, in modo che esse assumano conformazioni equivalenti nei riguardi di un asse [3]. Le ricerche ai raggi X furono perciò determinanti per attribuire una struttura iso-

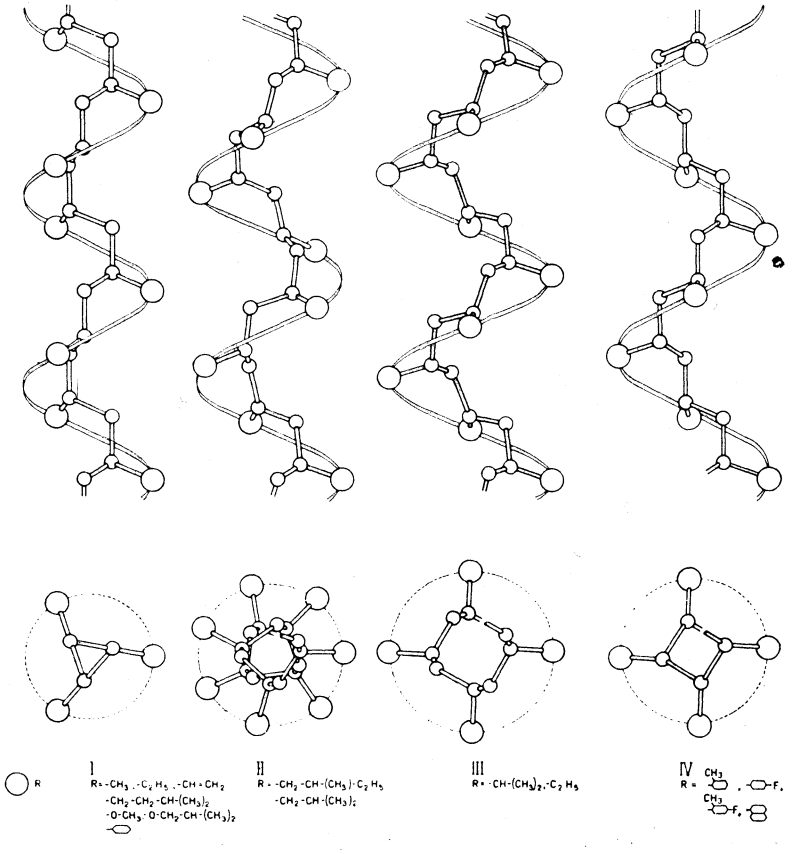


Fig. 7. – Modello di catene elicoidali trovate in differenti polimeri isotattici. La conformazione della catena del polipropilene isotattico corrisponde a un'elica ternaria (I).

tattica ai polimeri cristallini da poco sintetizzati: dalla prima sintesi del polipropilene isotattico alla presentazione di una nota ai Lincei « Sulla struttura cristallina di un nuovo tipo di polipropilene » passarono meno di nove mesi! [4].

Alla scoperta dei polimeri isotattici di α-olefine ha fatto seguito la scoperta di numerosi altri polimeri stereoregolari.

Nel caso dei polimeri dell'isoprene, ad esempio, fu possibile ottenere e caratterizzare strutturalmente polimeri a concatenamento 1-4 con il doppio le-

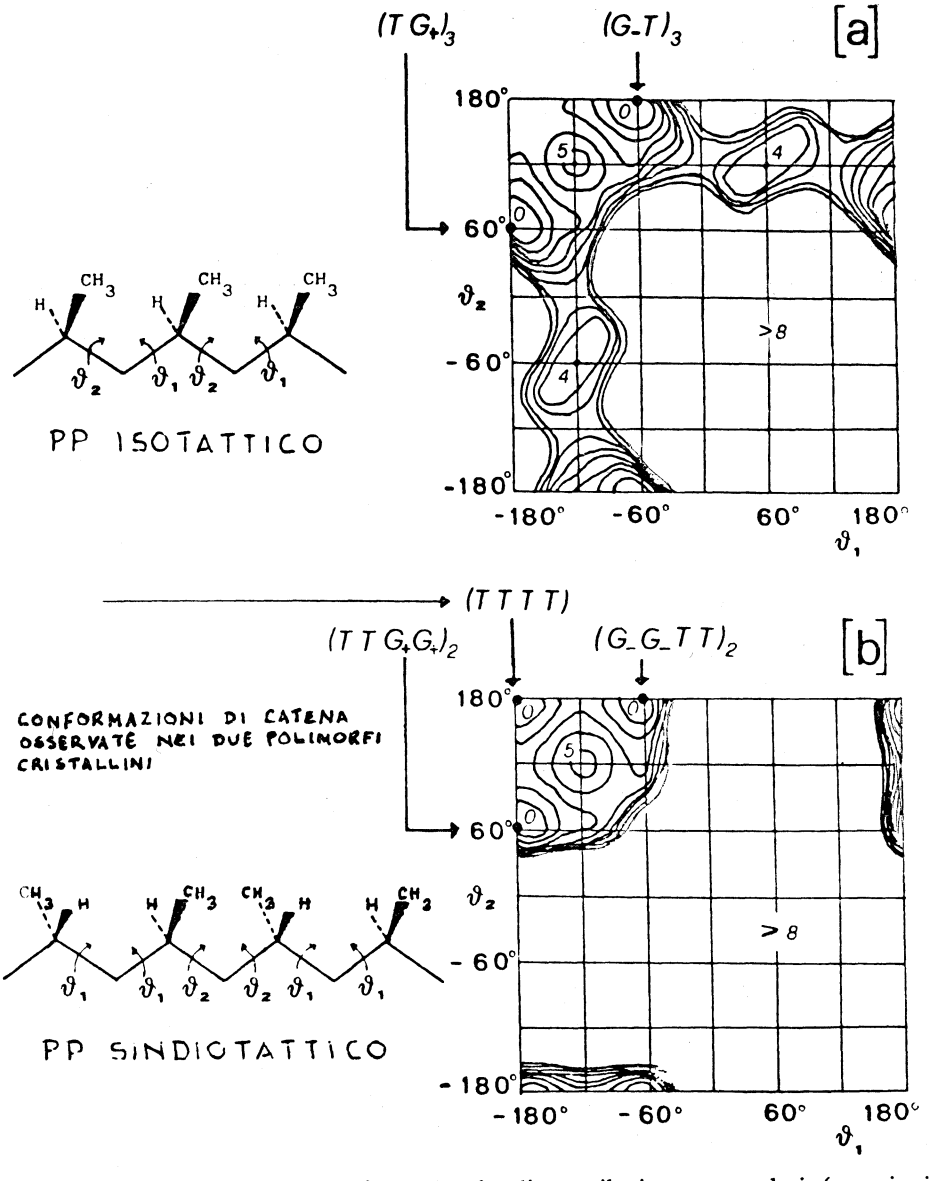


Fig. 8. – Mappe di energia conformazionale di propileni stereoregolari (energie in kcal/mol u.m.) in funzione degli angoli di rotazione interna indicati negli schemi a sinistra (5).

game sempre cis o sempre trans, come nei due polimeri naturali già conosciuti, la gomma naturale e la guttaperca [2].

La catalisi stereospecifica di polimerizzazione aveva permesso quindi all'uomo di penetrare in un campo che si riteneva prima un dominio assoluto della natura.

ORDINE NELLA STRUTTURA FISICA DEI POLIMERI

Per tutti i polimeri che sono stati e vengono continuamente sintetizzati, lo studio della struttura cristallina, cioè della conformazione e del modo di impacchettamento delle catene, è risultato di grande importanza nella caratterizzazione e nello studio delle relazioni tra proprietà e struttura chimica, relazioni che sono per l'appunto mediate dalla struttura fisica.

Le conformazioni delle catene trovate sperimentalmente per i polimeri cristallini si accordano molto bene con quelle che si possono prevedere teoricamente attraverso una minimizzazione dell'energia interna, una volta assegnata la configurazione, sotto il vincolo della ripetizione lungo un asse [5].

Un esempio al riguardo è mostrato nelle due figure seguenti.

Nella fig. 8 sono riportate le mappe dell'energia interna per il polipropilene isotattico (in alto) e per il polipropilene sindiotattico (in basso), in funzione degli angoli di rotazione interna, dalla cui ripetizione si realizza una conformazione della catena caratterizzata da unità monomeriche equivalenti nei riguardi di un asse.

Nella mappa del polipropilene isotattico i due minimi corrispondono alle conformazioni equivalenti di elica sinistra $(TG_+)_3$ e destra $(G_-T)_3$ presenti allo stato cristallino.

Per il polipropilene sindiotattico, sono invece presenti tre minimi, di cui due, equivalenti, corrispondono ad una struttura elicoidale ed uno ad una struttura all'incirca zig-zag planare.

Ciò è in accordo col fatto che il polipropilene sindiotattico è polimorfo, e può esistere in due forme cristalline, che differiscono per la conformazione della catena, come mostrato nella fig. 9.

Calcoli del tipo indicato sono stati da noi eseguiti recentemente per numerosi polimeri, permettendo la variazione, oltre che degli angoli di rotazione interna della catena, anche di tutte le altre coordinate interne, quali gli angoli di valenza e le conformazioni dei gruppi laterali [6]. Tali calcoli sono stati altresì estesi alla previsione del modo di impacchettamento delle catene nel reticolo cristallino (e di proprietà fisiche), con risultati molto buoni [7].

In taluni casi, è stato così possibile trovare la soluzione di problemi di cristallografia macromolecolare che si trascinavano da anni.

La conformazione della catena di un polimero vinilico isotattico è in genere elicoidale e corrisponde ad una successione di angoli di rotazione interna circa trans e circa gauche.

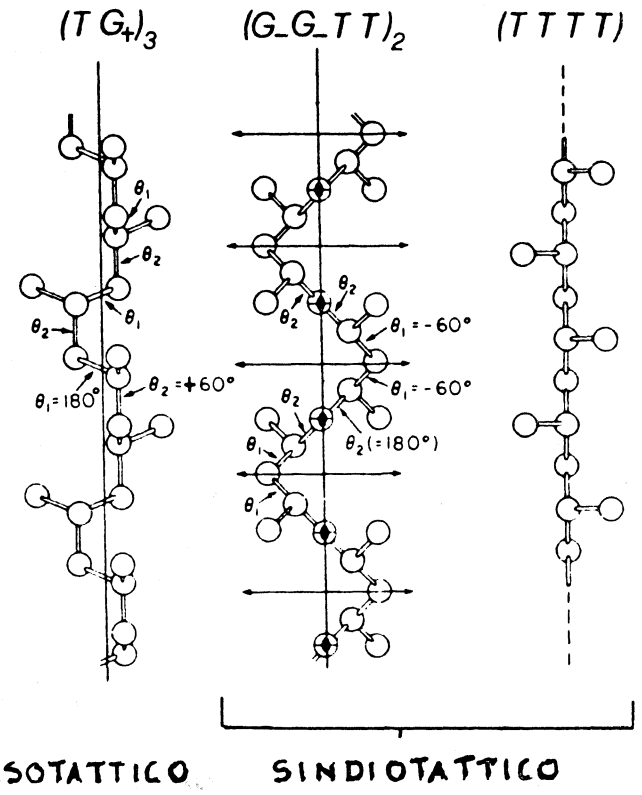


Fig. 9. - Modelli di catene di polipropileni stereoregolari [5].

Nella superficie multidimensionale dell'energia si può avere un solo minimo, in corrispondenza di una data chiralità, come nel caso del polipropilene, oppure due minimi vicini, come nel caso del polibutene [8]; in quest'ultimo caso, l'occorrenza di due minimi spiega bene il polimorfismo conformazionale che caratterizza questo polimero (fig. 10).

Sorprendentemente, nel caso di due polimeri, il polistirene isotattico [11] ed il polimetilmetacrilato isotattico [9], sono state previste allo stato cristallino anche conformazioni della catena quasi zig-zag planari. Le previsioni hanno trovato poi conferma nell'esperienza come mostrato nelle figure 11 e 12.

Abbiamo visto in precedenza che l'ordine tridimensionale a lunga distanza che caratterizza lo stato cristallino ideale della materia si riflette, nel caso dei polimeri, nella necessità di una struttura chimica regolare o, meglio, stereoregolare e nell'assunzione conseguente, da parte della catena polimerica, di una conformazione regolare. È però rilevante notare che l'ordine tridimensionale a lunga distanza non deve necessariamente riguardare tutti gli atomi della macromolecola, ma può eventualmente riguardare anche solo qualche caratteristica di essa.

A titolo di esempio, la figura 13 mostra due catene polipropileniche elicoidali, entrambe sinistre ma con orientamento opposto dei legami che vanno dalla catena ai gruppi metilici.

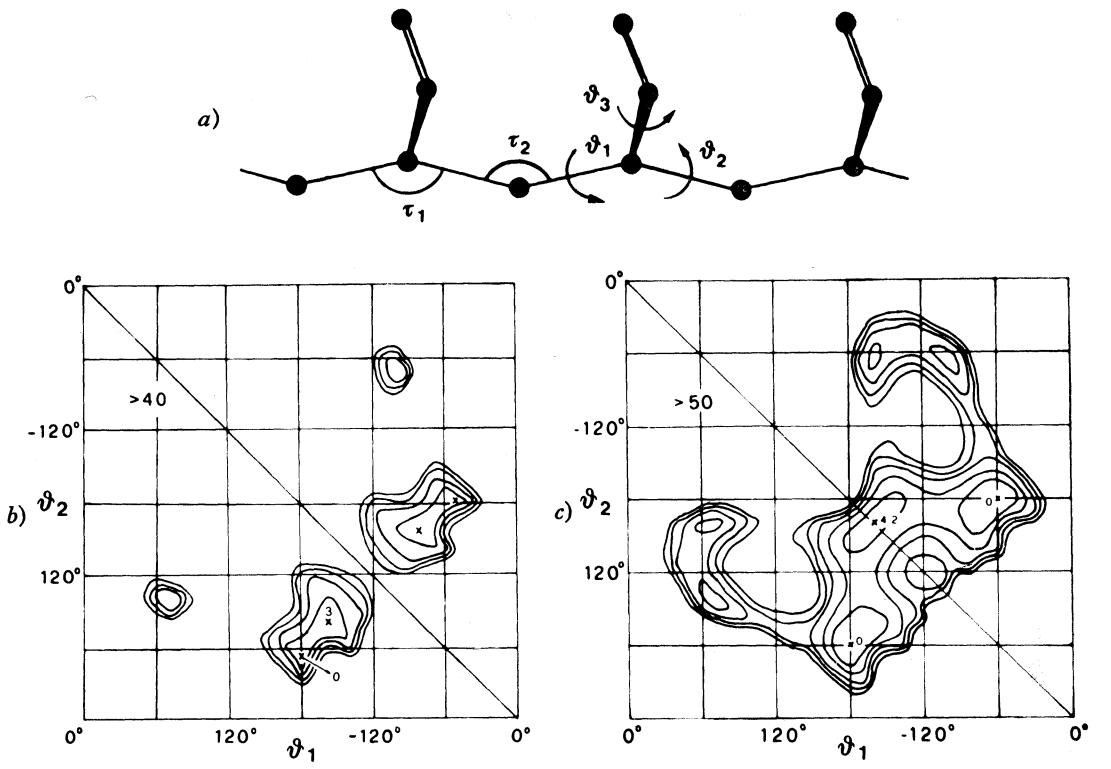


Fig. 10. – *a*) Configurazione della sezione di catena di un polimero isotattico (nel caso in esame, polibutene) utilizzata per i calcoli di energia conformazionale con indicazione dei parametri variati durante la minimizzazione [13]. *b*) Mappa dell'energia interna del polibutene in funzione di ϑ_1 e ϑ_2 (valore più basso, per ogni possibile ϑ_3). Curve ad intervalli di 10 KJ/mol rispetto al minimo assoluto della mappa preso come zero [13]. *c*) Mappa, come in *b*), dell'energia interna del polistirene [13].

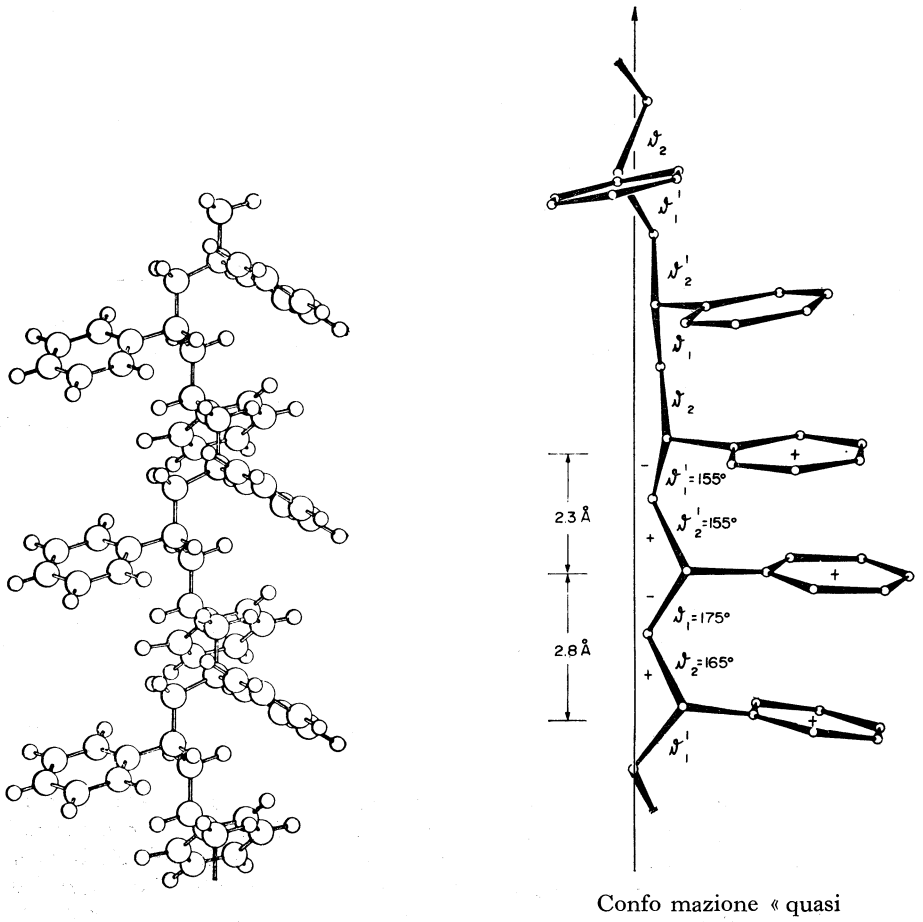
Tali catene possono vicariarsi nello stesso sito di un cristallita, qualora il polimero sia stato assoggettato a determinate storie termiche e meccaniche [14].

I fenomeni di possibile disordine allo stato cristallino, del tipo di quello mostrato, o del tipo conformazionale come nel caso del politetrafluoroetilene [15], sono particolarmente frequenti nei materiali polimerici e giocano un ruolo estremamente importante sulle caratteristiche di lavorazione e di uso [16].

Perché si abbia cristallinità, resta comunque sempre il vincolo che le macromolecole abbiano un asse, e si impacchettino tra di loro secondo un preciso motivo, con assi tutti paralleli tra loro.

Togliendo il vincolo della ripetizione lungo un asse, che caratterizza lo stato cristallino, è possibile prevedere quale può essere la distribuzione di conformazioni nelle catene polimeriche, sia in soluzione che allo stato fuso.

A titolo di esempio (fig. 14), la catena del polipropilene isotattico corrisponderebbe allo stato fuso ad una successione di piccoli tratti spiralizzati in senso alternatamente opposto.



Conformazione elicoidale [12].

Confo mazione « quasi zig-zag planare » [11].

Fig. 11. – Conformazioni possibili del polistirene isotattico allo stato cristallino.

Nella catena del polietilene si succederebbero piccoli tratti trans di lunghezza variabile, separati da conformazioni gauche. In tutti i casi, ciascuna catena assume una conformazione irregolare [17].

Gli studi delle conformazioni macromolecolari hanno avuto una notevole spinta dalla scoperta dei polimeri stereoregolari; e si può prevedere anche per il futuro che tali studi permetteranno di comprendere sempre meglio, in termini fondamentali, le marcate differenze in proprietà che distinguono la grande varietà di sostanze polimeriche, sia naturali che sintetiche.

Il meccanismo catalitico che rende la polimerizzazione stereospecifica

Può essere interessante, a questo punto, riferire sugli studi svolti negli ultimi anni con l'intento di chiarire le ragioni della stereospecificità dei catalizzatori Ziegler-Natta nella polimerizzazione delle α-olefine [18].

È oggi comunemente accettato, sulla base di un gran numero di evidenze, sia dirette che indirette, che la polimerizzazione delle olefine comporta la crescita della catena polimerica per coordinazione dell'olefina ad un metallo di transizione (di solito il titanio) ed il successivo suo inserimento su di un legame metallo-carbonio.

È facile in questo modo spiegare l'osservazione sperimentale che il modo di attacco della molecola di monomero alla catena crescente avviene sempre per apertura cis del doppio legame.

Per spiegare la stereospecificità, occorre però ancora che il sito catalitico sia fatto in modo tale che l'orientamento delle molecole di monomero risulti vincolato ad essere sempre lo stesso.

Quando una molecola di un'olefina non simmetrica, come il propilene, si coordina ad un metallo di transizione, essa può coordinarsi in due modi specularmente simmetrici o chirali, destro o sinistro (come le mani, insomma), indi-

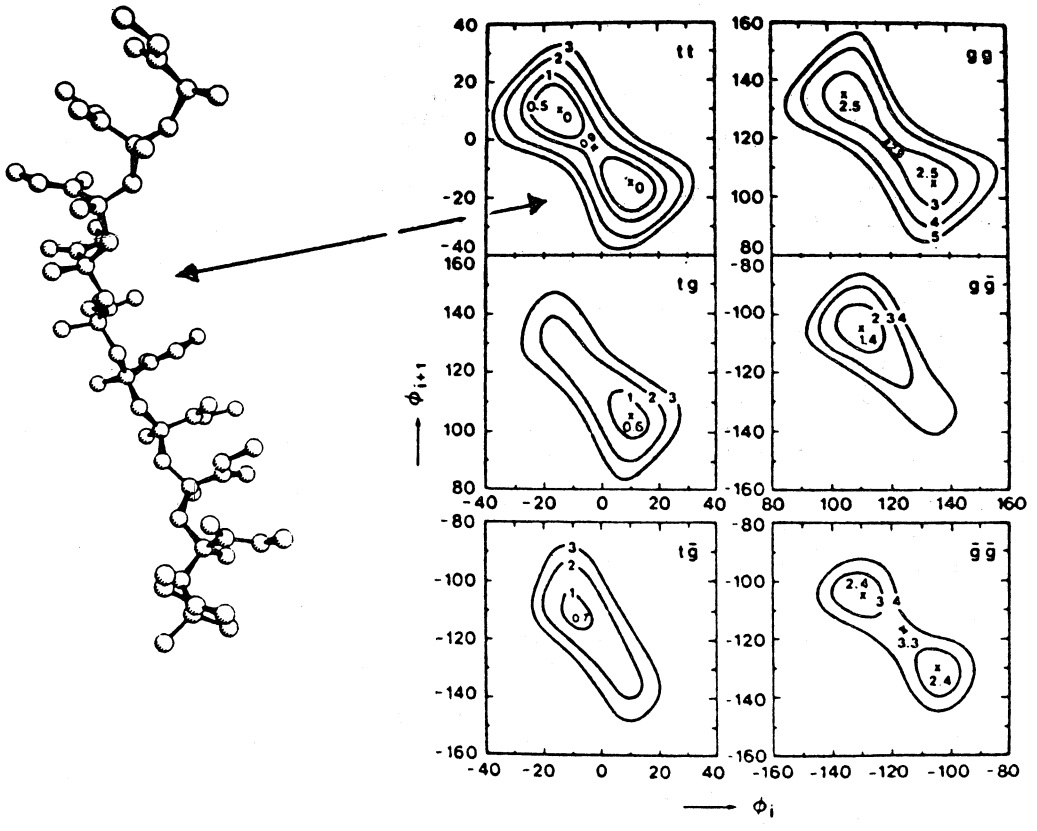


Fig. 12. – Contorni energetici per vari stati di una diade meso del polimetilmetacrilato isotattico (kcal . mol^{-1}). I contorni hanno tutti come zero il minimo corrispondente allo stato t t (in alto a sinistra). Gli angoli di rotazione interna ϕ hanno come zero di riferimento una conformazione trans degli atomi della catena [10]. A sinistra, modello di un pezzo di catena elicoidale con energia corrispondente al minimo assoluto [9]: nei cristalli due catene di conformazione analoga formerebbero una doppia elica.

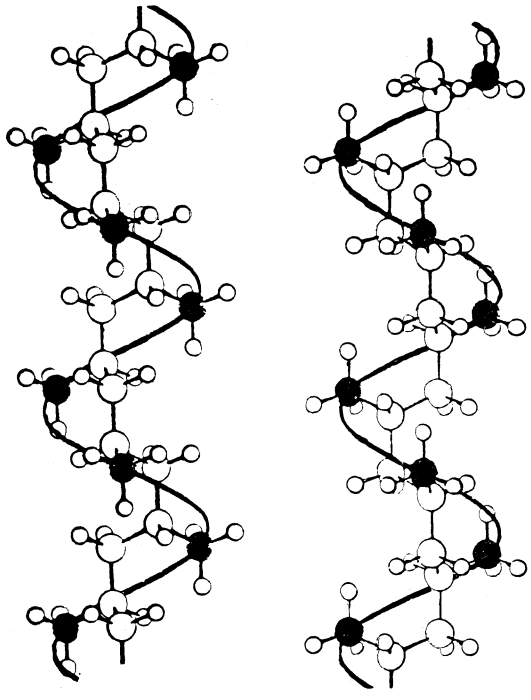


Fig. 13. - Eliche polipropileniche isomorfe (sinistre) con orientamento anticlino dei gruppi CH—CH_3. Nei siti di polipropilene isotattico vi può essere disordine in tale orientamento per vicarianza statistica.

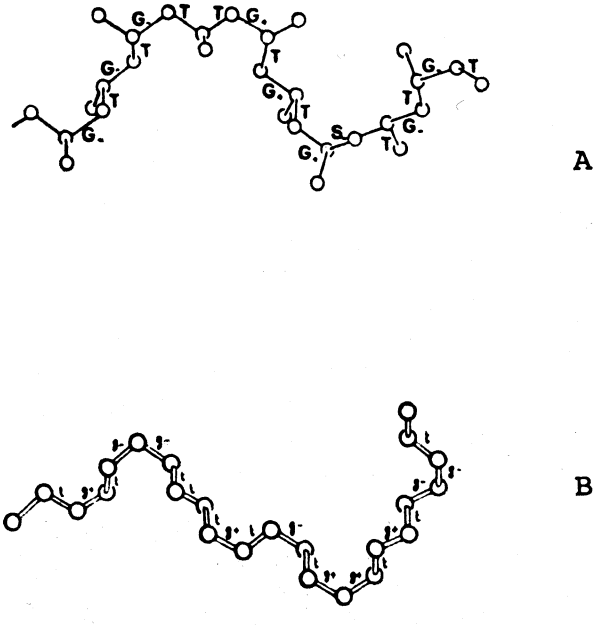
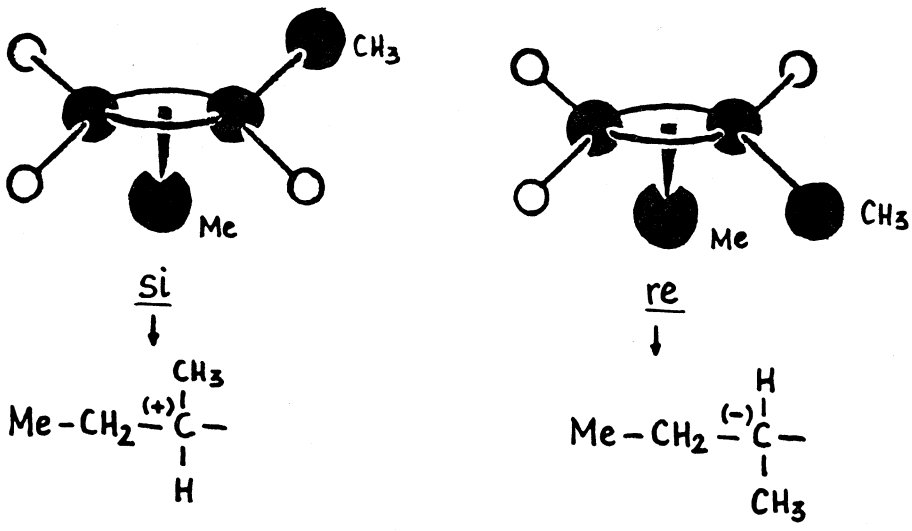


Fig. 14. - Modello schematico della conformazione di catene di polipropilene isotattico (A) e polietilene (B) [17] nello stato fuso.



Il sito catalitico è stereospecifico (polimero isotattico) se: 1) L'olefina si coordina solo in un modo; 2) L'olefina si può coordinare in entrambi i modi, ma solo quando è coordinata in un modo può addizionarsi alla catena polimerica.

Fig. 15. – Schema illustrante i due modi di coordinazione di una olefina (propilene) a un metallo, e la chiralità dell'atomo di carbonio terziario nella catena, conseguente a una inserzione *cis*.

cati con si e re nella figura 15. È stato il nostro gruppo che ha evidenziato questa possibilità per la prima volta da un punto di vista sperimentale [19].

Ma che cosa può obbligare un'olefina ad addizionarsi a una catena polimerica crescente, quando o se è coordinata, in uno soltanto di due possibili modi?

Noi abbiamo studiato questo problema, facendo l'assunzione – largamente accettata dalla comunità scientifica internazionale in altri campi, per esempio nella chimica biologica per gli enzimi – che la stereospecificità sia dovuta in generale e principalmente ad interazioni tra atomi non-legati sul sito catalitico.

Il $TiCl_3$, nelle sue varie forme polimorfe attive nella polimerizzazione stereospecifica, è costituito da una successione di strati di atomi di cloro, titanio, cloro, che si ripetono l'uno sull'altro.

Un esempio di tali strati è mostrato nella figura 16. Gli atomi di titanio sono rappresentati con sfere piene; ciascuno di essi, tranne che sui bordi, è coordinato ottaedricamente a sei atomi di cloro. Si può dimostrare che atomi di titanio adiacenti in uno strato hanno chiralità opposta, designata nella figura secondo le regole IUPAC come Λ o Δ.

Al margine di tali strati nei cristalli, su siti quindi coordinativamente insaturi, e più precisamente su spigoli, gradini e rilievi di facce cristallografiche diverse da quelle basali, sono da localizzare i siti catalitici attivi nei cristalli [20].

Gli elementi di chiralità che possono giocare un ruolo nel determinare la stereospecificità sono tre (fig. 17): la chiralità Λ o Δ dell'atomo di titanio, la chi-

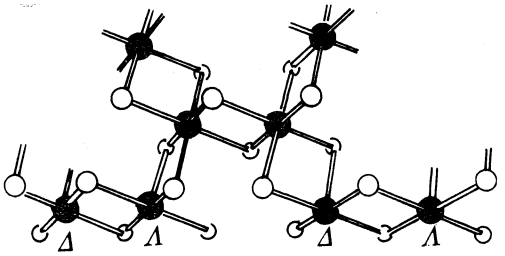


Fig. 16. - Modello del bordo di uno strato di $TiCl_3$ solido (α, γ o δ). È indicata la chiralità Δ o Λ degli atomi di titanio superficiali [20].

ralità R o S dell'atomo di carbonio terziario della catena in accrescimento adiacente al sito attivo e la chiralità di coordinazione dell'olefina.

Da calcoli di interazioni tra atomi non-legati sul sito si vede in modo molto chiaro che l'intorno chirale dell'atomo di titanio (fig. 18) forza la catena crescente, indipendentemente dalla presenza o meno di atomi di carbonio asimmetrici su di essa, ad un orientamento chirale: il primo legame carbonio-carbonio della catena, che deve assumere un angolo di rotazione interna vicino a gauche e quindi chirale, in modo da essere « predisposto » alla successiva addizione cis dell'olefina, è forzato ad avere una chiralità di circa $+ 90^0$ se l'intorno dell'atomo di titanio è Λ, una chiralità di circa $- 90^0$ se l'intorno dell'atomo di titanio è Δ.

Ne consegue, corrispondentemente alla natura Δ o Λ dell'atomo di titanio, un unico modo di coordinazione preferito dell'olefina, adatto all'inserimento nella catena crescente.

Un gran numero di osservazioni sperimentali possono essere spiegate con il modello sopra riportato. Alcune di esse sono elencate nella fig. 19.

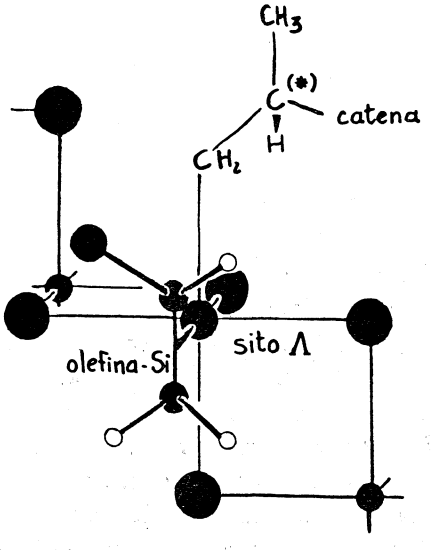


Fig. 17. - I tre elementi di chiralità del sito catalitico: 1) Chiralità dell'atomo di titanio; 2) Coordinazione chirale dell'olefina; 3) Chiralità della catena crescente.

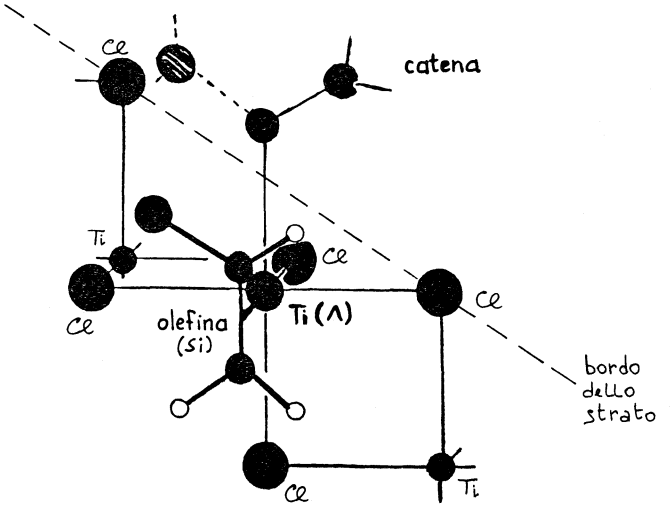


Fig. 18. – Modello possibile di un sito catalitico stereospecifico, sul bordo di uno strato di $TiCl_3$ solido. L'orientamento della catena come indicato in tratteggio risulta molto più difficile.

Inoltre, il modello non consente soltanto di spiegare la stereospecificità nel caso dei catalizzatori a base di $TiCl_3$, ma anche nel caso di catalizzatori di ultima generazione, cosiddetti ad alta resa, in cui il titanio è supportato su $MgCl_2$ solido. Questi ultimi catalizzatori sono capaci di produrre il polipropilene con una resa così alta (1.000.000 g di polimero per grammo di titanio) e con un controllo dell'ordine sterico così elevato da permettere l'eliminazione, nei più recenti impianti di produzione, degli onerosi processi di depurazione del catalizzatore e di estrazione delle frazioni amorfe [21].

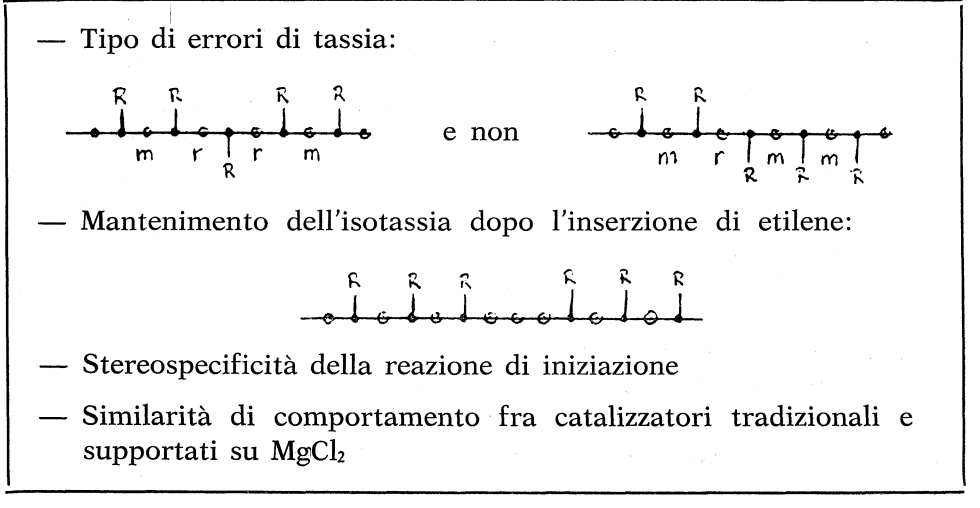


Fig. 19. – Schema che illustra alcuni dei fatti sperimentali spiegati dal modello proposto.

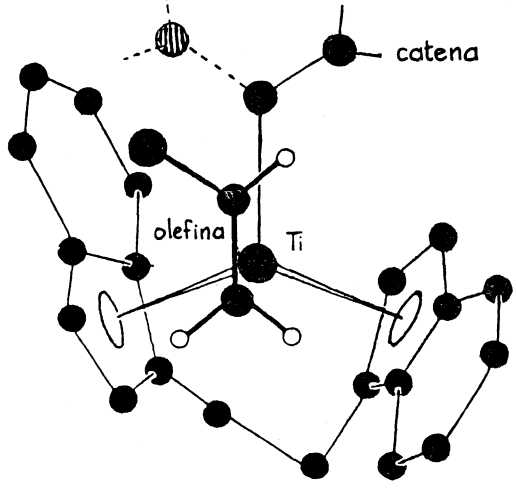


Fig. 20. – Modello schematico del modo di coordinazione di olefina e catena in un complesso catalitico stereospecifico solubile. L'orientamento della catena come indicato in tratteggio risulta molto più difficile.

Oltre ai recenti catalizzatori ad alta resa, un significativo progresso nella catalisi stereospecifica è stato fatto un anno fa, con la scoperta di una nuova classe di catalizzatori che sono questa volta *solubili* nel mezzo di polimerizzazione [22].

Un modello di complesso catalitico è mostrato nella fig. 20, ed è anche in questo caso l'intorno chirale dell'atomo di metallo a determinare la stereospecificità. Sembra confermato dal calcolo che questo intorno chirale obbliga la catena polimerica crescente, anzi – più precisamente – il legame tra il metallo ed il primo atomo di carbonio della catena, ad un orientamento conformazionale chirale. Sarebbe questo orientamento il fattore principale a determinare la stereospecificità, come avevamo trovato nel caso della polimerizzazione del propilene con catalizzatori eterogenei, su $TiCl_3$ o su catalizzatori ad alta resa.

In conclusione, una sostanziale unità sembra legare tutti i modelli che spiegano il modo di conferire ordine alla struttura chimica delle poliolefine, con il controllo stereochimico demandato all'intorno asimmetrico dell'atomo di metallo.

Conclusioni

Si può parlare di ordine strutturale nei polimeri a due diversi livelli, quello della struttura chimica e quello della struttura fisica.

L'ordine nella costituzione chimica e nella configurazione spaziale delle unità monomeriche che si succedono lungo la catena dei polimeri è un prerequisito perché si raggiunga l'ordine tridimensionale che è caratteristico dello stato cristallino.

Nel caso dei polimeri vinilici, di cui è stato sviluppato con qualche dettaglio l'esempio, solo i polimeri stereoregolari – isotattici oppure sindiotattici – sono capaci di cristallizzare.

L'ottenimento di polimeri stereoregolari richiede l'azione di catalizzatori stereospecifici, capaci cioè di indirizzare le molecole dei monomeri secondo uno specifico ordine spaziale.

Lo studio, teorico e sperimentale, dell'ordine strutturale nei polimeri si è sviluppato enormemente negli ultimi trent'anni, subito dopo le scoperte fondamentali di Giulio Natta e della sua scuola sull'ottenimento dei polimeri stereoregolari di olefine e diolefine.

L'ordine nella struttura stereochimica di un polimero è una caratteristica che fino a trent'anni fa era un monopolio della natura; questo monopolio è stato perduto a seguito di tali scoperte, e ciò ha contribuito al progresso senza precedenti che hanno avuto successivamente la scienza e la tecnologia dei mateciali polimerici.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

[1] K.H. MEYER, H. MARK, « Berichte Chem. Gesell. », *61*, 593 (1928).
[2] P. CORRADINI, « Attuali prospettive nella scienza dei polimeri », Acc. Naz. Lincei. Fondazione Donegani Roma, pag. 11 (1982).
[3] G. NATTA, P. CORRADINI, « Nuovo Cimento », *15*, 9 (1960).
[4] G. NATTA, P. CORRADINI, « Atti Acc. Naz. Lincei », 4, 73 (1955).
[5] P. CORRADINI, G. GUERRA, B. PIROZZI, in R.W. LENZ, F. CIARDELLI eds. « Preparation and Properties of Stereoregular Polymers », D. Reidel Publ. Co., 317 (1980).
[6] P. CORRADINI, in F. CIARDELLI, P. GIUSTI Eds., « Structural order in Polymers », Pergamon Press Oxford and N.Y., 25 (1981).
[7] P. CORRADINI, V. PETRACCONE, B. PIROZZI, « Eur. Polym. J. », *19*, 229 (1983).
[8] P. CORRADINI, R. NAPOLITANO, V. PETRACCONE, B. PIROZZI, « Eur. Polym. J. », *20* 931 (1984).
[9] M. VACATELLO, P.J. FLORY, « Macromolecules », *19*, 405 (1986).
[10] P.R. SUNDARARAJAN, « Macromolecules », *19*, 415 (1986).
[11] P. CORRADINI, G. GUERRA, V. PETRACCONE, B. PIROZZI, « Eur. Polym. J. », *16*, 1089 (1980).
[12] G. NATTA, P. CORRADINI, I.W. BASSI, « Nuovo Cimento », *15*, *68* (1960).
[13] P. CORRADINI, C. DE ROSA, GONG ZHI, R. NAPOLITANO, B. PIROZZI, « Eur. Polym. J. »,*21* , 635 (1985).
[14] P. CORRADINI, G. GIUNCHI, V. PETRACCONE, B. PIROZZI, H.M. VIDAL, « Gazz. Chim. Ital. », *110*, 413 (1980).
[15] P. CORRADINI, G. GUERRA, « Macromolecules », *10*, 1410 (1977).
[16] G. GUERRA, V. PETRACCONE, C. DE ROSA, P. CORRADINI, « Makromol. Chem. Rapid Commun. », *6*, 573 (1985).
[17] P. CORRADINI, « J. Polym. Sci., Symp. », *50*, 327 (1975).
[18] P. CORRADINI, V. BARONE, R. FUSCO, G. GUERRA, « Gazz. Chim. Ital. », *113*, 601 (1983).
[19] G. PAIARO, P. CORRADINI, R. PALUMBO, A. PANUNZI, « Makromol. Chem. », *71*, 184 (1964).
[20] P. CORRADINI, V. BARONE, R. FUSCO, G. GUERRA, « J. of Catalysis », 77, 32 (1982).
[21] P. PINO, R. MULHAUPT, « Angew. Chem. Int. Ed. Engl. », *19*, 857 (1980).
[22] J.A. EWEN, « J. Am. Chem. Soc. », *106*, 6355 (1984).