



Giulio Natta e la polimerizzazione stereospecifica

ITALO PASQUON

Summary

The stereospecific polymerization has been a revolution in the field of macromolecular chemistry. Besides the discoverer, Natta was its undisputed ruler. With his brilliant insights and tireless work, he was able to guide and coordinate the interdisciplinary work of his collaborators to the discovery and the study of more than a hundred new polymers, over a period of 15 years.

Riassunto

La polimerizzazione stereospecifica è stata una rivoluzione apportata nel campo della chimica macromolecolare. Oltre che lo scopritore, Natta ne è stato il dominatore incontrastato. Con le sue geniali intuizioni e con un'instancabile attività, egli ha saputo guidare e coordinare il lavoro interdisciplinare dei suoi collaboratori, fino alla scoperta e allo studio, nell'arco di una quindicina d'anni, di oltre un centinaio di nuovi polimeri.

Giulio Natta e la polimerizzazione stereospecifica

Giulio Natta, Premio Nobel per la chimica 1963, nato a Porto Maurizio (Imperia) il 26.2.1903, si è laureato, a soli 21 anni, in Ingegneria industriale, Sezione chimica, al Politecnico di Milano nel 1924.

Giulio Natta iniziò subito la carriera universitaria presso l'Istituto di Chimica generale del Politecnico; dopo 3 anni conseguì la libera

docenza in Chimica generale. Nel 1925 gli venne conferito l'incarico di insegnamento di Chimica analitica che tenne fino al 1932. Nel contempo, dal 1929 al 1933 tenne anche un corso di Chimica fisica presso la facoltà di Scienze dell'Università di Milano.

Nel 1932 vinse una borsa di studio con la quale si recò nel laboratorio di Seeman a Friburgo per acquisire le conoscenze sulle apparecchiature per la diffrazione dei raggi di elettroni e dove ebbe occasione di avvicinare Staudinger (futuro Premio Nobel per la Chimica 1953) ed i suoi collaboratori che gli trasmisero il loro entusiasmo per lo studio dei composti macromolecolari.

Nel 1933 vinse la Cattedra di Chimica generale presso l'Università di Pavia, dove rimase fino al 1935, insegnandovi anche Chimica fisica. Nel 1935 venne chiamato a ricoprire la Cattedra di Chimica fisica dell'Università di Roma e, nel 1937, quella di Chimica industriale al Politecnico di Torino. Nel 1938 ritornò al Politecnico di Milano come Professore ordinario di Chimica industriale, e direttore dell'omonimo Istituto, che onorò con il suo insegnamento e le sue ricerche per 35 anni fino al 1973.

La sua prima pubblicazione scientifica reca la data del 1923 e il suo primo brevetto industriale risulta depositato il 12.4.1927. Da allora sono apparsi 617 suoi lavori scientifici o didattici (l'ultimo dei quali, datato 1979, anno della sua scomparsa: *Polimeri*, con I. Pasquon in Enciclopedia Europea Garzanti) e un numero impressionante di brevetti, raggruppabili in 333 "famiglie", che hanno dato luogo alla concessione, in svariati paesi, di oltre 4000 brevetti industriali depositati tra il 1927 e il 1974.

A differenza della maggior parte dei Premi Nobel, Natta non è stato uno "specialista". La sua attività scientifica ha interessato argomenti tra loro assai diversi, ma aventi sempre grande interesse sia scientifico, sia industriale.

Fino ai primi anni '50 i suoi lavori hanno interessato la strutturistica chimica, la catalisi eterogenea, la cinetica chimica, la sintesi del metanolo, di alcoli superiori e della formaldeide, la gassificazione del carbone, il *reforming* del metano, l'idrogenazione dei carboidrati, il frazionamento di miscele di idrocarburi a 4 atomi di carbonio, con un metodo del tutto originale (l'assorbimento frazionato), i settori della gomma sintetica, reazioni di ossosintesi e similari. Questa vastissima ed apparentemente eclettica produzione di carattere scientifico

e tecnico, ha tuttavia alcuni importanti caratteristiche comuni legate alle doti assai rare che coesistevano in Giulio Natta, ovvero il rigore scientifico e l'originalità degli argomenti, spesso legati alla risoluzione di problemi di carattere industriale. Diversi dei risultati di queste ricerche hanno infatti trovato applicazioni industriali in Italia e all'estero. A quel periodo risalgono le sue collaborazioni con le maggiori aziende chimiche italiane ed alcune tedesche e svizzere.

Nel 1952 venne costituita presso il Politecnico una Scuola Biennale di Perfezionamento in Chimica alifatica, finanziata dalla Montecatini, frequentata da giovani chimici ed ingegneri chimici (tirocinanti) neo-assunti dalla Montecatini. A fine scuola Natta poteva trattenere nei laboratori del Politecnico quei laureati che riteneva più adatti per la ricerca: Natta venne così a disporre di un gruppo consistente di ricercatori che ebbe un'importanza decisiva negli eventi che avvennero poco dopo.

Nel maggio 1952 al convegno della Achema a Francoforte, Karl Ziegler comunicò di aver trovato che l'etilene poteva reagire con alluminio trietile, fornendo dei polietilene perfettamente lineari a basso peso molecolare, per inserimento dell'etilene sul legame alluminio-carbonio, e che le alfa-olefine fornivano solo un dato dimero, mentre i catalizzatori cationici utilizzati in precedenza davano luogo a miscele complesse di isomeri aventi diverse strutture. Alla conferenza di Ziegler erano presenti Piero Pino (assistente di Natta) e Roberto Magri, neolaureato in Chimica distaccato dalla Montecatini all'Istituto diretto da Natta, ove frequentava la Scuola di perfezionamento in Chimica alifatica. Pino informò Natta che intuì l'importanza dei risultati ottenuti da Ziegler, il quale fu subito invitato a tenere una conferenza al Politecnico. Natta propose a Piero Giustiniani, Amministratore delegato della Montecatini di far acquistare dalla Montecatini una licenza esclusiva per l'Italia sulle ricerche ed i brevetti di Ziegler già esistenti e suoi lavori futuri. Giustiniani concordò con Natta un programma per studiare la reazione scoperta da Ziegler e per acquisire il *know-how* necessario per la preparazione e l'impiego dell'alluminio trietile (che esplose a contatto con l'aria e l'umidità, incendiandosi). A questo scopo due chimici, Paolo Chini e Roberto Magri e un ingegnere chimico, Giovanni Crespi, che frequentavano la Scuola di perfezionamento, furono inviati al Max Plank Institut di Muelheim. Agli inizi del 1954 Ziegler riuscì ad ottenere polimeri lineari dell'etile-

ne ad alto peso molecolare con un catalizzatore costituito da alluminio trietile e tetracloruro di titanio, utilizzato a bassa pressione. Grazie alle sue conoscenze sulla catalisi eterogenea, Natta attribuì questo risultato all'attivazione dell'etilene da parte del metallo di transizione, con conseguente aumento della velocità di crescita delle catene polimeriche. Egli ritenne che tale effetto doveva verificarsi anche nella polimerizzazione delle alfa-olefine ed ebbe subito l'idea di provare a polimerizzare il propilene, sebbene il comportamento di questa olefina in varie reazioni fosse ben diverso da quello dell'etilene.

L'11 marzo 1954, Paolo Chini, impiegando un catalizzatore costituito da alluminio trietile e tetracloruro di titanio (catalizzatore Ziegler) in rapporto molare 10 a 1 ottenne un polimero di consistenza semisolida. A seguito di questo risultato Natta ritenne di dover dedicare più forze a questo filone di ricerca, coinvolgendo i tirocinanti Montecatini e i propri assistenti.

Il polimero grezzo ottenuto da Chini venne sottoposto ad estrazioni successive con una serie di solventi a temperature di ebollizione via via crescenti. Il residuo all'estrazione eptanica così ottenuto (circa il 20% del totale) era costituito da una polvere bianca avente temperatura di fusione intorno a 170–175 °C, che, esaminato ai raggi X, risultò essere cristallina: era il polipropilene che Natta denominò (su suggerimento della moglie Signora Rosita) "isotattico" e del quale Paolo Corradini, un giovane tirocinante della Montecatini, esperto di strutturistica definì subito la struttura.

Il 6 giugno 1954 la Montecatini depositava una domanda di brevetto, inventore Giulio Natta, in cui si rivendicava un nuovo polimero del propilene ad alta cristallinità.

Il 3 agosto 1954 anche Ziegler depositava un brevetto sulla polimerizzazione del propilene, usando alluminio trietile e titanio tetracloruro, che rivendicava un polipropilene solido (*feste polypropylene*) del quale veniva riportato solo lo spettro all'infrarosso.

Natta comunicò per la prima volta il risultato delle sue ricerche in una seduta dell'Accademia dei Lincei alla fine del 1954, pubblicate poi con il titolo "Una nuova classe di polimeri di alfa-olefine aventi eccezionale regolarità di struttura", in Atti Acc. Naz. Lincei, Mem. S.8, IV (1955), pp 61–71. Si trattava di un polimero avente una stereoregolarità simile a quella presentata soltanto in polimeri naturali, quali ad esempio la gomma naturale, l'amido e le proteine, il che, in occasione del

conferimento del Nobel, fece dire a A. Fredga, membro del Comitato Nobel:

Nature synthesized 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.

Dopo il risultato ottenuto da Chini si presentarono delle difficoltà, tanto che per alcune settimane consecutive non fu più possibile ripetere quella prova. Giorgio Mazzanti, coordinatore dei tirocinanti Montecatini, e Paolo Longi si accorsero che era opportuno preparare il catalizzatore in presenza di monomero e che il catalizzatore perdeva rapidamente la sua attività con il trascorrere del tempo dalla sua preparazione. Inoltre l'originale catalizzatore di Ziegler non presentava alcun interesse pratico per la polimerizzazione del propilene. Venne allora pensato di sostituire il titanio tetracloruro (liquido) con il titanio tricloruro, un solido cristallino. Il nuovo catalizzatore consentì subito di ottenere rese relativamente elevate di polipropilene isotattico, ed è con questo catalizzatore che, già nel 1957, venne avviato a Ferrara il primo impianto industriale per la produzione 15.000 t/anno di polipropilene.

Tra luglio e dicembre del 1954 Montecatini depositò altri tre brevetti industriali, inventori Giulio Natta, Piero Pino e Giorgio Mazzanti, che rivendicavano i metodi per la preparazione del polipropilene (chiamato per la prima volta "isotattico" nei brevetti di dicembre), i nuovi catalizzatori (che da allora presero il nome di catalizzatori Ziegler-Natta) e gli impieghi del polipropilene.

Da allora, in accordo con Piero Giustiniani e con il sostegno determinante della Montecatini, Natta avviò una ricerca sistematica nel nuovo campo della polimerizzazione stereospecifica.

Non è possibile delineare in poche pagine l'ampiezza delle ricerche svolte da Natta e dalla sua Scuola nel campo della polimerizzazione stereospecifica. Mi limiterò a riportare un semplice elenco dei temi affrontati negli anni che vanno dal 1954 al 1971:

- sintesi di oltre 130 tipi di nuovi polimeri, tra i quali in particolare, polimeri di diolefine coniugate aventi le varie possibili stereoregolarità (attività svolta da Lido Porri);

- caratterizzazione della struttura allo stato cristallino e determinazione di talune proprietà chimico-fisiche e meccaniche di decine di questi;
- preparazione, studio e caratterizzazione di sistemi catalitici costituiti da un composto metallo di transizione e da un composto metallorganico (catalizzatori Ziegler-Natta), oppure da soli composti metallorganici, scoperti e messi a punto per la sintesi dei vari polimeri;
- studi sui meccanismi e sulla cinetica di diverse polimerizzazioni;
- sintesi di polimeri e copolimeri di monomeri non idrocarburici, contenenti etero atomi;
- sintesi di polimeri politattici;
- sintesi asimmetriche;
- sintesi di copolimeri poliolefinici a distribuzione statistica e loro applicazione per la preparazione di elastomeri saturi;
- sintesi di copolimeri cristallini alternanti;
- preparazione e caratterizzazione di elastomeri saturi ed insaturi e di fibre;
- polimeri ad innesto;
- polimeri stereoregolari ottenuti da composti di inclusione;
- impiego di polimeri in campo farmacologico;
- applicazione di tecniche spettroscopiche (Ir, Nmr, Esr, Raman), radiochimiche e analitiche varie allo studio di polimeri, monomeri, sistemi catalitici e loro componenti e complessi vari.

Le scoperte di Natta ed i suoi lavori ebbero subito una vasta eco nel mondo scientifico e industriale.

Nel 1954 P.J. Flory, uno dei massimi cultori della scienza dei polimeri, futuro Premio Nobel per la Chimica 1974, scrive a Natta: "The results discovered in your manuscript are of extraordinary interest; perhaps one should call them revolutionary in significance". Nel 1957 A.V. Tobolsky, della Princeton University, scrive in un articolo dal titolo *Revolution in Polymer Chemistry* pubblicato su *American Scientist*:

Natta and coworkers using Ziegler type catalysts prepared isotactic poly(propylene) and poly(styrene) among others. It is Natta who first recognized the chemical revolution that was taking place.

Nel 1961 in occasione del conferimento a Natta del “First Synthetic Rubber Award” Sir Robert Robinson, Premio Nobel per la Chimica 1954, disse tra l’altro:

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.

Nello stesso anno il *Journal of Polymer Science*, vol. 51, dedicato a Natta, chiamato nella rivista il “padre della polimerizzazione stereospecifica”, riporta:

Seldom as 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 [...]. 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.

Sul piano applicativo le ricerche di Natta hanno portato alla scoperta di nuovi polimeri di rilevante interesse industriale. Il polipropilene, grazie alle sue peculiarità: carico di rottura 3–4 kg per cmq, temperatura di fusione di circa 170°C, densità inferiore a quella dell’acqua, ha trovato subito importanti applicazioni per la preparazione di materie plastiche, fibre e pellicole sottili.

Con la messa a punto, a partire dal 1970, di sistemi catalitici ad alta resa ed elevata stereospecificità e di nuovi processi da parte del Centro Ricerche Giulio Natta di Ferrara (oggi appartenente al gruppo Lyon-del Basell), le varie tipologie di polipropilene, con una produzione mondiale annua di oltre 55 milioni di t (che colloca il polipropilene al secondo posto, assieme all’ammoniaca — in termini di valore economico — dopo il polietilene, tra tutti i prodotti chimici che hanno un nome specifico) trovano impiego in svariati settori: automobilistico, elettrodomestici, prodotti per la casa, edilizia, tempo libero, imballaggi rigidi e flessibili, fibre sintetiche.

Il polibutadiene 1,4-cis e i copolimeri a base di etilene e propilene occupano, a livello mondiale, il secondo e il terzo posto tra le gomme sintetiche, dopo le gomme SBR. Il successo delle ricerche di Natta è stato frutto di uno straordinario lavoro interdisciplinare che

ha richiesto competenze e mezzi propri di vari settori della chimica, della chimico-fisica, della fisica, della meccanica e dell'ingegneria. Anche per queste ragioni a Natta va riconosciuto il merito di avere creato una "Scuola", il cui nucleo risale al 1954-55, allora costituito da una quindicina tra suoi assistenti e ricercatori della Montecatini, per la maggior parte molto giovani. Nel giro di pochi anni i laureati Montecatini distaccati presso il Politecnico ogni anno divennero 30-35.

La personalità scientifica e le geniali intuizioni di Giulio Natta possono essere meglio illustrate con alcuni episodi. Poco dopo la scoperta della polimerizzazione stereospecifica, nel corso di una conversazione con i suoi collaboratori, egli osservò che la rotazione attorno ai legami carbonio-carbonio del polietilene era facilitata dall'assenza di impedimenti sterici e che tale proprietà era tipica dei legami presenti nelle catene polimeriche degli elastomeri. Sarebbe stato possibile ottenere un elastomero a base di etilene, disturbando l'attitudine del polietilene lineare a cristallizzare, mediante l'introduzione nella sua catena di alcune irregolarità, conseguibili copolimerizzando l'etilene con il propilene. Pochi giorni dopo fu ottenuto il primo copolimeri statistico etilene-propilene di cui vennero accertate le proprietà elastomeriche. Tre anni dopo, nel 1957, un primo impianto industriale veniva avviato a Ferrara.

In un'altra occasione ci chiese di "trovare" — per motivi di difesa brevettuale — un polipropilene cristallino diverso dal polipropilene isotattico, ossia il polipropilene sindiotattico, la cui esistenza era stata solo ipotizzata. Esaminai allora tutti gli spettri ai raggi X dei numerosi campioni di polipropilene preparati con vari sistemi catalitici e osservai che gli spettri relativi a una serie di polimeri ottenuti con un dato tipo di sistema catalitico presentavano tutti un piccolo picco che venne subito attribuito ad un nuovo polimero: si trattava del polipropilene sindiotattico, del quale Paolo Corradini definì prontamente la struttura. Ma il nuovo polimero era presente solo in piccolissima percentuale nei polimeri grezzi. Natta ci suggerì il modo di aumentarne la concentrazione mediante estrazione in una colonna cromatografica e con l'aiuto di Mario Pegoraro riuscimmo ad ottenere un polipropilene sindiotattico con elevato grado di purezza. Poco tempo dopo, con Adolfo Zambelli, preparammo un catalizzatore stereospecifico per la sintesi del nuovo polimero. C'è da chiedersi se questi ed altri numerosi importanti risultati sarebbero stati conseguiti senza i suggerimenti e le

intuizioni di Natta. Natta era un lavoratore instancabile. Dopo un'intera giornata trascorsa in Istituto, quasi ogni sera, dopo cena, Natta riceveva a turno i suoi collaboratori a casa sua, in via Mario Pagano 54, per discutere di ricerca. Lo stesso si ripeteva nei fine settimana. Alla domenica si pranzava con lui e si riprendevano poi le discussioni fino alle ore 17, quando la signora Rosita ci portava tutti a messa. Durante i periodi di vacanza e in qualche week-end alcuni di noi erano ospiti (a volte con le proprie famiglie) nelle sue case di villeggiatura: alla mattina si passeggiava nei boschi alla ricerca di funghi o ci si dedicava alla pesca delle trote e al pomeriggio si lavorava. Natta era un profondo conoscitore di funghi, di botanica e di minerali. Quando non aveva nessuno con cui discutere, ci scriveva. Conservo sue lettere datate 24 dicembre o 15 agosto.

Nel contempo Natta manteneva stretti rapporti con i vari settori della Montecatini e alcuni Istituti universitari e del CNR e con il mondo esterno, documentati da un ponderoso carteggio che copre essenzialmente l'arco temporale 1950–1970, conservato al Politecnico di Milano e riprodotto sul sito internet Archivio di Giulio Natta.

Il materiale conservato concerne le relazioni intercorse con:

- oltre 500 tra personalità scientifiche italiane e straniere (USA, D, GB, F, B, URSS, CH, NL, J, S, CDN, ecc), tra cui alcuni Premi Nobel, e Università e altre istituzioni scientifiche (rapporti non solo epistolari, ma anche scambi di visite e inviti famigliari);
- oltre 300 grandi aziende mondiali (di cui circa la metà statunitensi), per discutere di ricerche ed anche di concessioni di licenze;
- praticamente tutti i settori Montecatini, Montecatini–Edison (Settore Idrocarburi, Settore Resine, Istituto Donegani, ACNA, Settore Progetti e Studi, Settore Prodotti Chimici per l'Industria) nei quali venivano anche effettuati studi e ricerche da lui stesso indirizzati e seguiti;
- l'Amministratore Delegato ing. Piero Giustiniani di Montecatini, per un'ampia gamma di argomenti;
- le società di rappresentanza Montecatini all'estero;
- l'Ufficio Brevetti Montecatini, con il quale seguiva il deposito dei brevetti in Italia e la loro estensione e concessione all'estero, talvolta molto laboriosa e complessa: basti ricordare che il

carteggio riguardante la concessione negli USA del brevetto sul polipropilene isotattico (depositato negli USA nel 1954 e concesso solo nel 1963) occupa tre voluminosi raccoglitori;

- il CNR, presso il quale vennero creati il Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole — con diverse sedi in Italia — e l'Istituto Nazionale di Chimica delle Macromolecole (ICM) del cui Consiglio Scientifico Natta venne nominato presidente;
- l'Accademia Nazionale dei Lincei ed altre Accademie e Associazioni scientifico-culturali, italiane e straniere, delle quali era membro;
- il Rettorato del Politecnico e il Preside della Facoltà di Ingegneria;
- varie riviste e case editrici italiane e straniere.

Da ricordare ancora che finché lo stato di salute glielo consentì Natta continuò a tenere le sue lezioni, che preparava sempre con cura (per un'ora prima di ciascuna lezione non voleva essere disturbato) preparando dettagliati appunti anch'essi riprodotti su internet e ad esaminare personalmente ogni allievo. Natta introdusse per primo in Italia una concezione nuova dell'insegnamento della Chimica industriale basata sui fondamenti chimico-fisici, anziché sulla semplice descrizione dei processi e degli impianti, riuscendo in tal modo a conferire all'insegnamento un carattere altamente formativo.

Natta era un uomo riservato. Sapeva mantenere con tutti rapporti sinceramente umani, anche se mascherati da un apparente distacco, certo dovuto a timidezza. Sapeva incutere rispetto senza mai alzare la voce, non dava ordini né ai collaboratori né agli studenti, ma solo consigli e suggerimenti. Per tutti era il "Professore". Non di meno seppe coordinare, con tatto garbato, ma con grande fermezza l'attività dei diversi gruppi di ricerca, ciascuno con le proprie competenze specialistiche, accettandone le singole e diverse personalità.

Il Professore passò gli ultimi anni della sua vita a Bergamo, accanto alla figlia Franca. Lì morì il 2 maggio 1979, per l'acuirsi della malattia che lo affliggeva, dopo alcuni anni di sofferenza sopportata con grande forza d'animo.

Natta fu socio nazionale dell'Accademia dei Lincei; membro effettivo dell'Istituto lombardo Accademia di scienze e lettere; socio dell'Accademia delle scienze di Torino; membro dell'Istituto veneto

di scienze, lettere ed arti; membro onorario a vita della New York Academy of Sciences (1960); membro onorario della: Società chimica belga (medaglia d'oro Stas, 1962); Società chimica austriaca; Società chimica svizzera (1963); Società chimico-fisica francese (medaglia d'oro Perrin, 1963); Società chimica di Francia (medaglia d'oro Lavoisier, 1963); Académie des sciences de l'Institut de France (1964); Accademia internazionale di astronautica di Parigi (1965); Accademia delle scienze di Mosca (1966); Società di chimica industriale di Parigi (1966). Ebbe lauree honoris causa dall'Università di Torino (1962); dalla facoltà di scienze naturali dell'Università Johannes Gutenberg di Magonza, Germania (1963); dal Politecnico di Brooklyn, New York (1964); dall'Università di Genova (1964); dall'Università cattolica di Lovanio, Belgio (1965). I principali premi e medaglie ottenuti, oltre al Nobel (conferitogli assieme a Ziegler "per le loro scoperte nel campo della Chimica e della Tecnologia degli alti polimeri", sono: Premio ministeriale dell'Accademia nazionale dei Lincei; Premio reale dell'Accademia nazionale dei Lincei (1943); Medaglia d'oro del Comune di Milano come cittadino benemerito (1960); Medaglia d'oro del presidente della Repubblica come benemerito della scuola della cultura e dell'arte (1961); Medaglia d'oro International Synthetic Rubber conferitagli da Rubber & Plastics Age (1961); Medaglia d'oro della Provincia di Milano come benemerito della Provincia (1962); Fronda d'oro della Liguria (1962); Medaglia d'oro della Society of Plastics Engineers di New York (International Award in Plastics Science and Engineering) (1963); Medaglia Perkin della Society of Dyers and Colourist inglese (1963); John Scott Award del board of directors del City trust di Filadelfia (1963); Medaglia Exposition nationale suisse, Losanna (1964); Medaglia Lomonosov sovietica (1969).

Italo Pasquon

Politecnico di Milano
italo.pasquon@polimi.it