

466
672

466

Atti

Torino 26-28 settembre 1963

del XV congresso internazionale
delle materie plastiche
e simposio sugli elastomeri

Prospettive delle nuove gomme sintetiche poliolefiniche

Giulio Natta

Negli ultimi decenni sono state proposte ed applicate, numerose nuove gomme sintetiche, alcune aventi particolari proprietà specifiche, che le rendevano particolarmente adatte per usi speciali, altre invece allo scopo di sostituire la gomma naturale nei suoi principali impieghi.

Tra le nuove gomme, un particolare interesse hanno suscitato le gomme poliolefiniche prevalentemente sature ed in particolare le gomme più recentemente studiate; i copolimeri amorfi dell'etilene con le alfolefine (1). Poichè esse hanno ormai superato la fase di laboratorio, e già s'è iniziata la produzione industriale, può apparire interessante inquadrare la loro presumibile posizione tra la vasta gamma delle gomme sintetiche.

Tale raffronto può essere fatto sia dal punto di vista teorico, in relazione alle nuove teorie sull'elasticità delle gomme, sia dal punto di vista applicativo, tenendo conto anche della loro particolare struttura chimica e del basso costo di produzione.

Le prime gomme sintetiche fabbricate nel periodo che intercorre tra le due ultime guerre erano costituite da macromolecole aventi la catena principale ricca di insaturazioni allo scopo di imitare la natura chimica delle gomme naturali; successivamente sono stati proposti tipi di gomme sintetiche aventi natura chimica molto diversa.

Che le proprietà elastomeriche non fossero necessariamente legate alla particolare natura chimica delle macromolecole della gomma naturale risultava già dagli sviluppi della teoria dell'elasticità della gomma.

Tale teoria, derivata dallo studio termodinamico delle proprietà della gomma naturale vulcanizzata, è applicabile a qualunque tipo di macromolecole lineari (2). Quindi qualunque macromolecola lineare considerata a temperature superiori a quella di fusione ed a quella di transizione vetrosa può comportarsi come un elastomero qualora venga impedito lo scorrimento viscoso a mezzo di legami a

lineari. La teoria dell'elasticità della gomma, che inizialmente veniva riferita ad una gomma ideale, è stata estesa in seguito alle gomme reali e sviluppata esaminando le condizioni di equilibrio conformazionali, ossia gli stati corrispondenti reggiunti in processi considerati reversibili, indipendentemente dal tempo occorrente per raggiungere tali condizioni di equilibrio (3). Con questo presupposto tutte le macromolecole amorfe non vetrose si comportano effettivamente come elastomeri, e il loro comportamento può essere previsto considerando diverse possibili conformazioni che può assumere la catena e la conformazione in condizioni di equilibrio può essere calcolata in base alla variazione di energia interna connessa con ogni variazione con la temperatura della distanza media r tra le estremità dei tratti di catena liberi, distanza che è sperimentalmente determinabile, nel caso di macromolecole libere disciolte, in base a misure di viscosità intrinseca. Non tutti i polimeri lineari aventi proprietà elastomeriche nel senso sopra considerato possono risultare di interesse pratico come elastomeri.

Molti usi pratici delle gomme richiedono non soltanto un completo ritorno elastico nel riprendere la forma iniziale dopo le deformazioni corrispondenti a diverse volte la dimensione originaria, ma richiedono inoltre una notevole rapidità di tale ritorno elastico, che deve avere luogo nel modo il più possibile reversibile, anche nei suoi aspetti dinamici, ossia senza che una parte notevole del lavoro assorbito durante la deformazione, venga dispersa come calore. Tale importante proprietà è posseduta solo dagli elastomeri vulcanizzati derivanti da macromolecole lineari le cui catene posseggono una notevole flessibilità, dovuta a basse barriere energetiche che si oppongono alla rotazione di parti delle macromolecole stesse attorno ai legami di valenza che uniscono atomi della catena principale. Questa proprietà è posseduta in modo precipuo dalla gomma naturale nella cui catena esistono

dei legami $-\text{CH}_2-\text{CH}-$, caratterizzati da bassissimi impedimenti sterici alla libera rotazione attorno ad essi. Le proprietà dinamiche inferiori delle principali gomme sintetiche prodotte durante e dopo l'ultima guerra (Buna S, G.R.S.) costituite da polimeri butadiene-stirolo, sono da attribuirsi al fatto che solo una parte delle unità monomeriche derivate dal butadiene, hanno la struttura 1-4 della gomma naturale ($\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$) mentre le altre posseggono invece un concatenamento 1-2 ($-\text{CH}_2-\text{CH}-$) che analogamen-



te alle unità monomeriche stiroliche ($-\text{CH}_2-\text{CH}-$) presentano



una elevata barriera di potenziale che si oppone alla rotazione attorno ai legami di valenza del corrispondente tratto della catena principale.

Solo la scoperta dei processi stereospecifici di polimerizzazione ha recentemente consentito di ottenere dei polimeri di diolefine aventi struttura esclusivamente (o quasi) 1-4 cis i cui vulcanizzanti presentano proprietà dinamiche praticamente uguali a quelle della gomma naturale (4).

Proprietà dinamiche ancora peggiori di quelle delle gomme butadiene-stirolo sono presentate dalla gomma butile, le cui macromolecole contengono unità monomeriche derivate dall'isobutilene nelle quali la presenza di due gruppi metili legati allo stesso atomo di carbonio crea ancora maggiori impedimenti sterici alla libera rotazione attorno ai legami di valenza della catena principale. Le unità monomeriche isopreniche sono tutte a struttura 1,4 ma in piccola quantità tale da non aumentare la flessibilità della catena (Tab. I).

Anche il polipropilene atattico, che è amorfo, può essere impiegato come elastomero, e allo stato vulcanizzato, possiede proprietà elastiche ottime sia quanto riguarda l'entità delle deformazioni geometricamente

reversibili ed i valori del modulo elastico, ma presenta proprietà dinamiche mediocri (5).

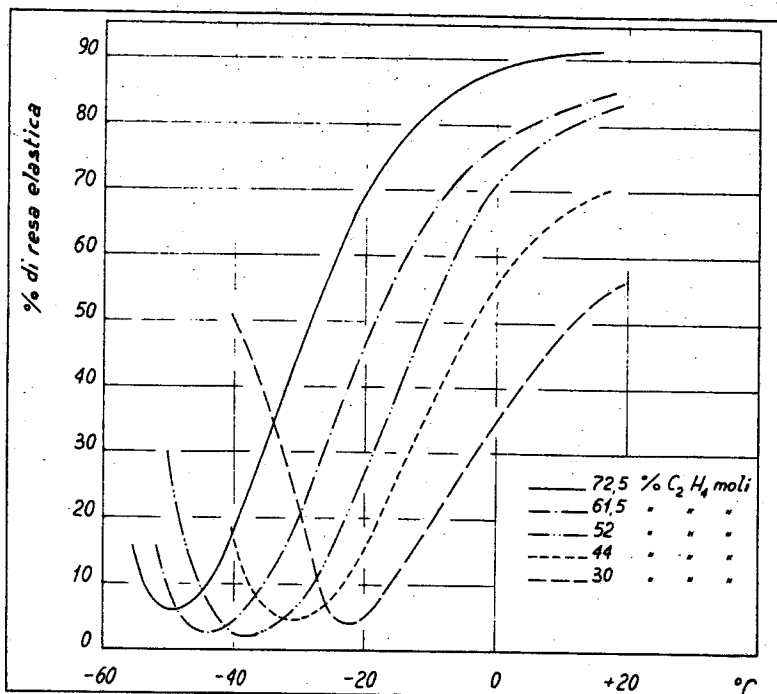
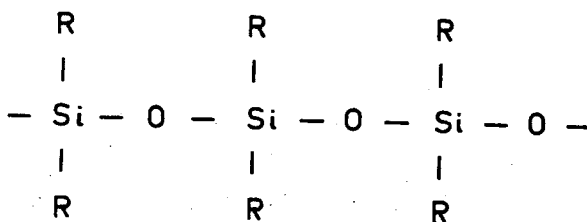
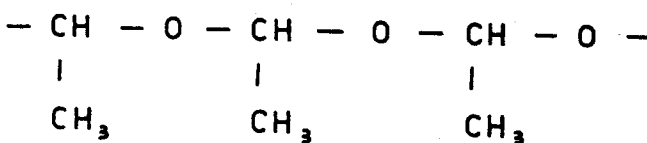
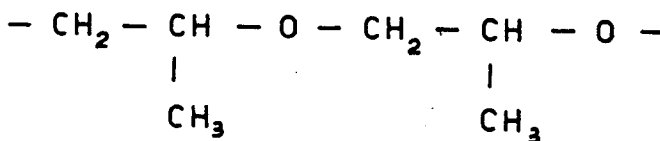
Requisiti strutturali per ottenere elastomeri con buone proprietà dinamiche

Secondo i recenti sviluppi della teoria dell'elasticità applicabili alle gomme reali, lo sforzo necessario per produrre una deformazione risulta costituita da due addendi, il primo dei quali è comune alle gomme ideali e corrisponde al contributo entropico, mentre il secondo, corrisponde alla variazione di energia interna ΔH nella variazione di conformazione della catena che accompagna la deformazione:

Rare sono le gomme reali che si comportano come gomme ideali, per le quali il contenuto energetico risulta nullo o quasi. Nella stessa gomma naturale il contributo energetico pure essendo piccolo risulta apprezzabile. Lo scostamento delle proprietà della gomma naturale dal comportamento ideale si accentua alle alte deformazioni (> 400%) ed è dovuta alla parziale cristallizzazione delle macromolecole orientate per stiro il cui effetto provoca un aumento del carico di rottura paragonabile a quello che sarebbe provocato da una ulteriore vulcanizzazione, pur differendo da quest'ultima per la sua reversibilità. Il contributo energetico all'aumento della temperatura di fusione deriva dalla variazione di energia configurazionale della macromolecola e dalla energia reticolare. La resa elastica dinamica che è elevata nel campo delle basse deformazioni si riduce nel campo delle forti deformazioni che presentano un maggior ciclo di isteresi. Ciò non toglie che tale cristallizzazione espliciti un effetto favorevole per molti impieghi pratici della gomma naturale.

La formula [1] viene seguita dalle gomme reali soltanto se ci si riferisce alle condizioni di equilibrio configurazionali, ma non considera il tempo necessario per raggiungere tale equilibrio. La posizione di esso dipende dalla variazione di energia interna che accompagna ogni variazione di conformazione, mentre il tempo occorrente per raggiungere tale equilibrio dipende da fattori cinetici determinati dalla barriera di potenziale che deve essere superata per

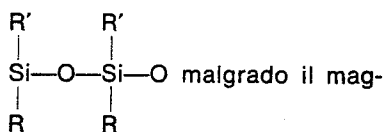
$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V}$$



2. Polimeri contenenti atomi di ossigeno nella catena principale.

3. Curve di resa elastica in funzione della temperatura per copolimeri etilene-propilene a diverso contenuto in etilene.

Il cambiamento di configurazione. Quando tale barriera è piccolissima l'equilibrio viene rapidamente raggiunto e le proprietà dinamiche risultano buone. Il contrario si ha quando le barriere di potenziale sono elevate. Tra le macromolecole organiche a struttura lineare, amorphe, si prestano a fornire elastomeri aventi buone proprietà dinamiche solo quelle amorphe reticolabili aventi una notevole flessibilità della catena dovuta ai bassi impedimenti sterici alla rotazione attorno ai legami di valenza della catena principale, ed aventi temperatura di transizione vetrosa notevolmente inferiore a quella di impiego. Tali caratteristiche sono possedute dai tipi di legami CHR—O—CHR' caratteristici di legami eterei ed acetalici. Notevole flessibilità posseggono anche le macromolecole contenenti legami



gior ingombro sterico dei gruppi Si—R₂ rispetto a quello dei gruppi CHR (figura 2). Come risulta dalle misure di Ciferri (6) nei polimeri silanici lo sforzo richiesto per mantenere una determinata deformazione, varia con la temperatura come per una gomma ideale. I siliconi presentano però l'inconveniente dell'elevato costo e di un alto peso specifico. I polimeri aventi un'alta percentuale di legami eterei sulla catena principale, non sono facilmente sintetizzabili e presentano una solubilità sfavorevole, mentre quelli contenenti legami acetalici, presentano una scarsa stabilità chimica e sono difficilmente vulcanizzabili.

Tra i polimeri idrocarburi del tipo (—CHR—CH₂)_n che presentano un'elevata stabilità chimica, superiore a quella della gomma naturale, la mobilità della catena aumenta col diminuire dell'ingombro del gruppo R e raggiunge il valore massimo per R=H.

Infatti il polietilene amorfo presenta buone proprietà elastomeriche e proprietà dinamiche migliori rispetto a tutte le altre macromolecole idrocarburi saturate.

Il polietilene lineare puro non presenta proprietà elastomeriche a temperatura ambiente a causa della sua cristallinità che

Tab. 1 Resa elastica di diversi elastomeri.

	% a 90 °C	% a 20 °C
Gomma naturale	90	96
Gomma SBR	70	75
Polibutadiene 1-4 cis	88	90
Gomma butile		70
Polipropilene atattico	20	—
Copolimeri etilene-propilene (50% moli C.)	75	80

Resa elastica determinata su vulcanizzati in assenza di cariche con l'apparecchio Microresa Pirelli.

Tab. 2 Influenza del tempo di polimerizzazione sulla viscosità intrinseca dei copolimeri etilene-propilene.

Catalizzatore Vac/AIC₂H₃Cl T = 20 °C

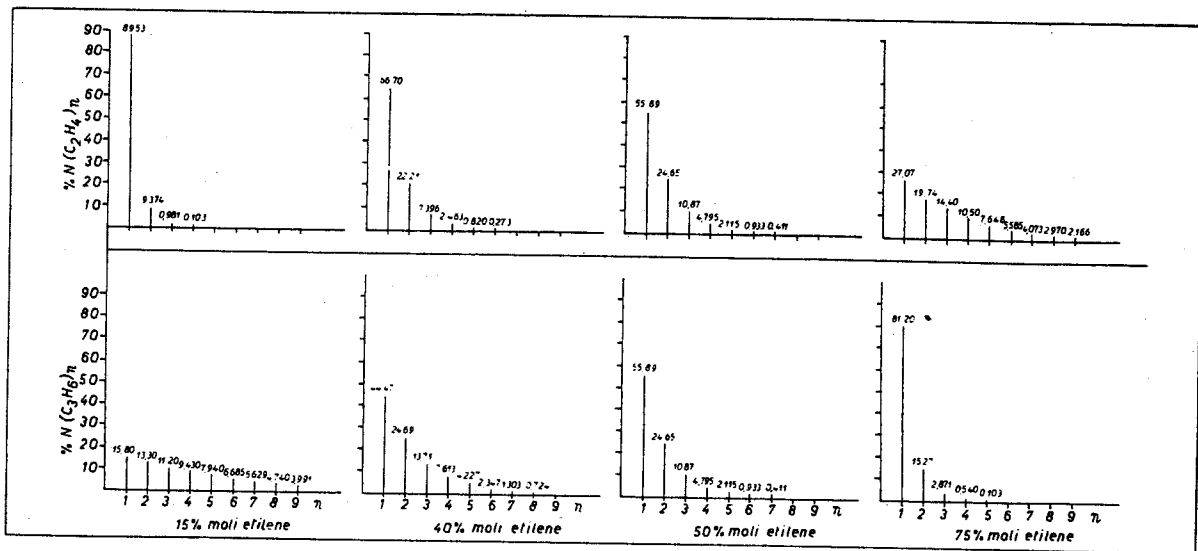
Rapporto C ₂ /C ₁ alimentazione	Tempo di polimerizzazione	Viscosità intrinseca*
6	1	2,55
6	3	2,75
6	4	3,01
6	6	3,11
4	1	5,30
4	3	5,44
4	4	5,70
4	6	5,90

* Determinata in tetralina a 135 °C.

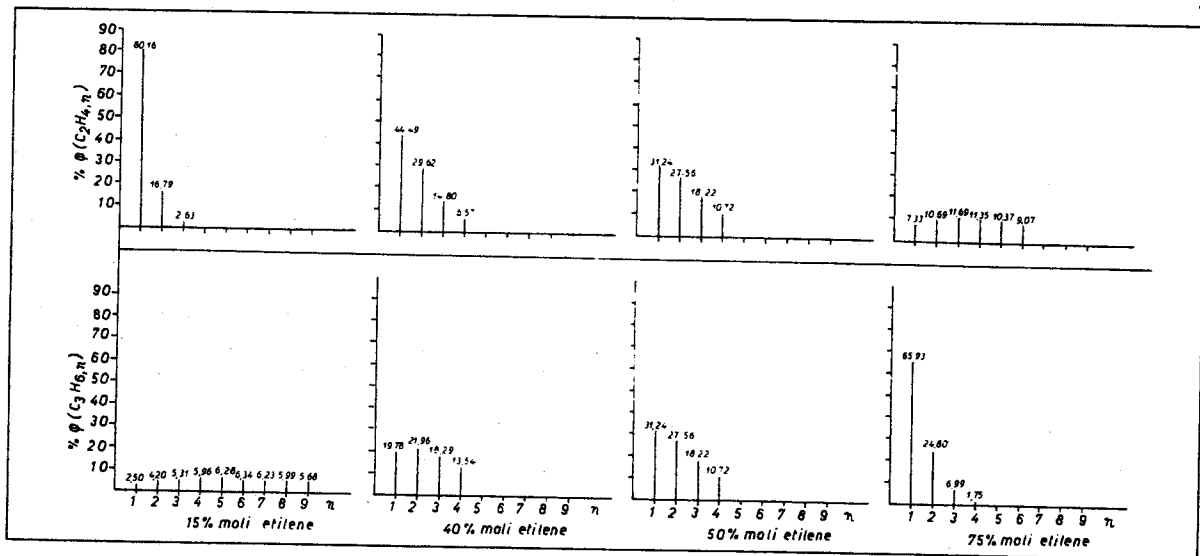
parallelizza e irrigidisce le catene che non possono manifestare, qualora siano incluse in un reticolo cristallino, la loro flessibilità. La temperatura di fusione del polietilene completamente lineare avente peso molecolare superiore a 50.000 è 138°, e si abbassa a 120-130 nei polietilene alquanto ramificati, quali quelli prodotti per polimerizzazione radicalica ad altissima pressione. Per rendere il polietilene applicabile come elastomero a temperatura ambiente occorre impedirne la cristallizzazione in modo che risulti amorfo ossia abbassare la sua temperatura di fusione al di sotto della temperatura di impiego. Tale effetto è ottenibile introducendo delle irregolarità di natura chimica nella catena polimerica. Gli stessi legami a ponte richiesti per la vulcanizzazione sono causa di irregolarità nella struttura chimica della catena principale e contribuiscono ad abbassare la temperatura di fusione. Gli abbassamenti della temperatura di fusione

creati da irregolarità della struttura della catena sono teoricamente calcolabili mediante la formula di Flory (7).

I primi processi di interesse pratico applicati per trasformare il polietilene in un elastomero sono due di natura diversa. Il primo consiste nell'irradiazione del polietilene cristallino con radiazioni ad alta energia che provocano la formazione di radicali liberi a causa dello strappamento di atomi di idrogeno. Tali radicali liberi sono molto reattivi, e reagendo tra di loro, portano alla formazione di legami a ponte tra le macromolecole ed hanno un'azione vulcanizzante. Per raggiungere però la completa amorfizzazione per questa via occorrono dosi molto alte di radiazioni che provocano una elevata vulcanizzazione. Poiché prima di esse non si hanno proprietà elastomeriche, la produzione di gomme polietileniche richiede processi di lavorazione ben diversi da quelli convenzionali usati per le gomme comuni. La formazione



4



5

dell'oggetto deve essere fatta coi metodi usati per la lavorazione di materiali termoplastici, poichè le proprietà elastiche si ottengono solo nella successiva vulcanizzazione.

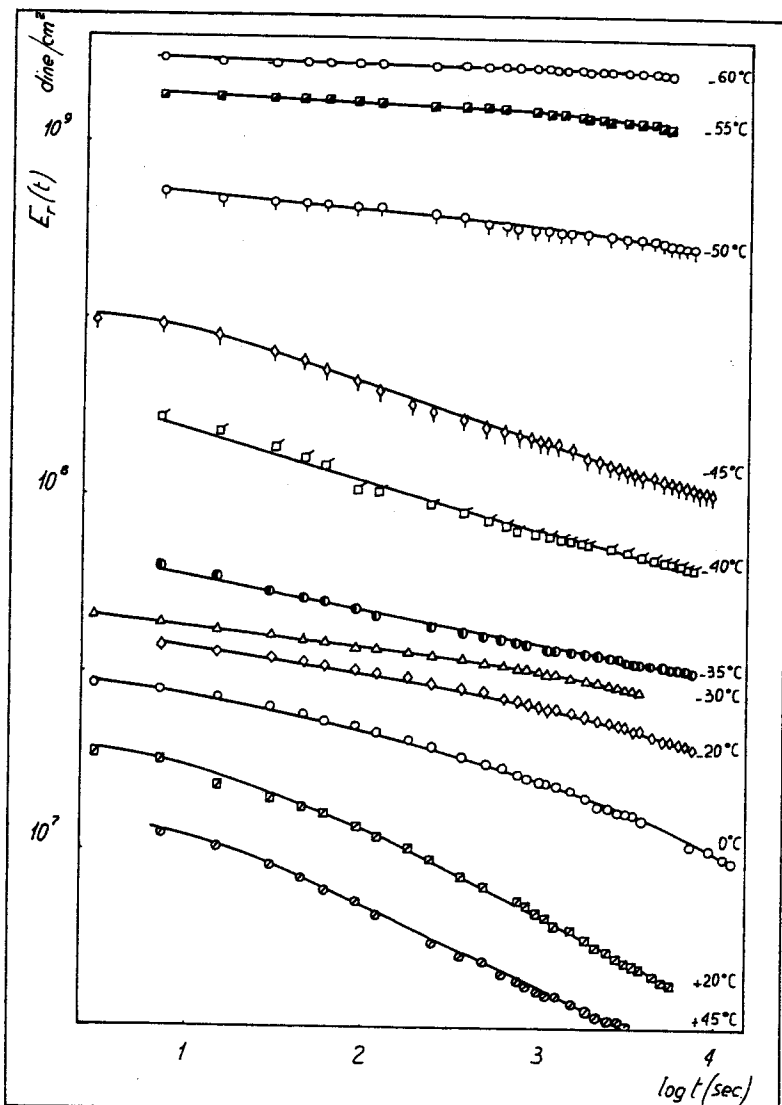
Le proprietà elastomeriche della catena polietilenica, vulcanizzata con le radiazioni, sono state studiate da Flory e Ciferri a temperatura superiore a quella di fusione del polietilene lineare e precisamente sopra i 140° per avere la sicurezza di esaminare un prodotto completamente amorfo. In base alla determinazione del contributo energetico dello sforzo misurato a volume costante è stata trovata una differenza di energia interna tra la configurazione trans e quelle gauches di circa 500 calorie (3). Tale differenza è assai piccola e giustifica le buone proprietà elastomeriche della catena polietilenica amorfa. Tra i metodi applicati per ammorfizzare la catena polimeti-

lenica e renderla vulcanizzabile ricordiamo quello di solfoclorurazione usato da Du Pont per la produzione dell'elastomero Hypalon. Quest'ultimo ha presentato un certo interesse per la sua facile vulcanizzabilità con ossidi metallici senza impiego di zolfo nè di acceleranti. Le buone proprietà meccaniche ottenute in assenza di nerofumo, la possibilità di ottenere dei prodotti vulcanizzati bianchi o colorati a tinte chiare, ed inoltre l'ottima resistenza all'invecchiamento dovuta all'assenza di insaturazioni, ha consentito l'impiego vantaggioso dell'Hypalon per usi speciali. L'ammorfezzazione delle catene polietileniche è dovuta all'irregolarità chimica per la sostituzione di atomi di idrogeno con atomi di cloro distribuiti a caso. Essa richiede però l'introduzione di notevoli quantità (circa il 28% in peso di cloro) mentre la vulcanizzabilità richiede l'introduzione di cir-

4. Distribuzione delle sequenze nei copolimeri etilene-propilene.
5. Distribuzione delle sequenze (funzione ϕ) dei copolimeri etilene-propilene.

ca 1-2% di zolfo come gruppi clorosolfonici. L'introduzione di tali gruppi causa una forte diminuzione della flessibilità della catena polietilenica per ragioni steriche aggravata dalle interazioni inter ed intra molecolare dovuta alla presenza di gruppi polari.

Esse sono la causa delle scadenti proprietà dinamiche di questa gomma. Appare quindi logica l'importanza che può presentare un metodo diverso e più economico di ammorfezzazione della catena polimetenica senza introduzione di notevoli quantità di gruppi polari.

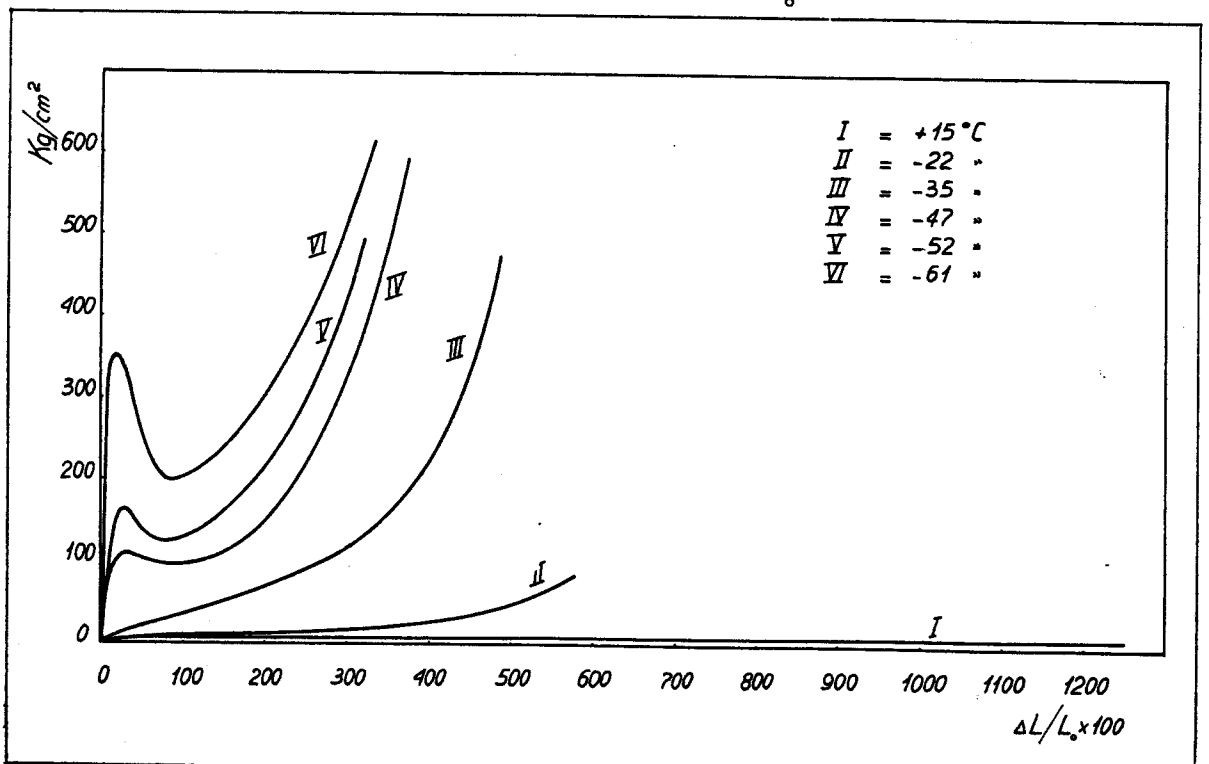


Elastomeri da copolimeri etilene-propilene

Già nel 1954 appena ottenuti per sintesi gli alti polimeri amorfi (atattici) delle alfaolefine, abbiamo studiato la possibilità di impiegare polimeri amorfi ottenuti per polimerizzazione delle alfaolefine o per loro copolimerizzazione con etilene per la produzione di elastomeri. Come era prevedibile le polialfaolefine atattiche da sole forniscono alte deformazioni elastiche reversibili, ma scarse proprietà dinamiche (8). Poiché queste ultime sono da attribuirsi all'ingombro sterico dei gruppi laterali si è studiato quale sia la minima quantità dei gruppi laterali metilici o di altri gruppi alchilici sufficienti per distruggere la cristallizzabilità della catena polietilenica, mantenendo il più possibile, elevato il numero dei legami CH_2-CH_2 per conservare una elevata flessibi-

6. Modulo di rilassamento di un copolimero etilene-propilene (45% in moli di etilene) in funzione del tempo a diverse temperature.

7. Diagrammi sforzo-allungamento per un copolimero etilene-propilene non vulcanizzato a diverse temperature.



lità della catena principale (9). Si è visto che basta il 25% di gruppi metilici distribuiti random nella catena, provenienti dall'introduzione di unità propileniche nella copolimerizzazione dell'etilene col propilene per ottenere prodotti amorfi mentre i copolimeri contenenti il 50% di unità etileniche presentano ancora proprietà dinamiche sufficientemente buone (figura 3).

La resa elastica di tali prodotti vulcanizzati è dello stesso ordine di quella della G.R.S. pur presentando una molto maggiore resistenza all'inevchiamento.

A) Sintesi dei copolimeri etilene-alfa-olefine

La sintesi di copolimeri omogenei ed amorfi etilene-propilene è stata da noi effettuata preferibilmente con catalizzatori solubili o altamente dispersi, ottenuti per reazione di composti di vanadio, solubili in idrocarburi, quali tetracloruro od ossicloruro di vanadio con composti alluminio alchilici (10).

Nel caso che si usino composti del vanadio esenti da alogeni (quali vanadio triacetilacetato o trialcolato di vanadile), il composto alluminio organico deve contenere un alogeno. La reattività dell'etilene anche con tali catalizzatori è superiore a quella del propilene. Occorre perciò operare in presenza di un eccesso di propilene rispetto alla concentrazione relativa corrispondente alla composizione desiderata per il copolimero. Tali concentrazioni possono essere facilmente calcolate in base alla conoscenza dei diversi rapporti di reattività in presenza dell'agente catalitico considerato. Tali rapporti sono stati da noi determinati sperimentalmente per diversi catalizzatori da noi usati (11).

La polimerizzazione può essere condotta nella soluzione dei monomeri in solventi idrocarburi, quale n.eptano. Si può anche operare in assenza di solventi in quanto l'eccesso di propilene in fase liquida può fungere da solvente per l'etilene. In tale caso per evitare pressioni di esercizio elevate conviene operare a temperature piuttosto basse (almeno -10 — 30 °).

Operando senza solventi, conoscendo la solubilità in propilene liquido, una composizione della fase liquida corrisponden-

te ad un determinato rapporto etilene-propilene può essere ottenuta operando a temperatura costante ed a una determinata pressione parziale costante di etilene.

Nel caso invece della polimerizzazione in soluzione di idrocarburi saturi è necessario operare a pressioni parziali costanti sia di etilene che di propilene. La costanza del rapporto tra le concentrazioni dei 2 monomeri risulta necessaria per ottenere, durante la polimerizzazione una costante composizione del copolimero.

La velocità globale di polimerizzazione, qualora si operi con un rapporto costante di tali concentrazioni, è direttamente proporzionale alla pressione complessiva dei due monomeri. Perciò, operando a temperatura costante, le maggiori velocità si ottengono operando in assenza di solventi.

Il peso molecolare dipende da diversi fattori: la viscosità intrinseca aumenta in modo sensibile con l'aumentare della durata della polimerizzazione, solo in presenza di alcuni sistemi catalitici ad es. $Vac_2 + Al(C_2H_5)_2Cl$ come risulta dalla tabella 2. La temperatura di polimerizzazione influisce nel senso che un aumento di essa provoca una diminuzione della viscosità intrinseca del copolimero.

Poichè la lunghezza della macromolecola dipende dalle reazioni di trasferimenti di catena, alle quali partecipano sia i complessi catalitici che i monomeri, un aumento di concentrazione dei catalizzatori, come pure un aumento di concentrazione dei monomeri, provoca una diminuzione di peso molecolare. Essendo maggiore la velocità di reazione delle catene in accrescimento aventi come gruppo terminale legato al catalizzatore una unità monomerica etilenica, ne consegue che il peso molecolare del copolimero, a parità di altre condizioni, aumenta con l'aumentare del rapporto etilene/propilene in fase reagente.

Poichè, analogamente a quanto succede nella formazione degli omopolimeri, un'importante reazione di trasferimento di catena è dovuta allo scambio tra alchile polimero e quello presente nel composto metallorganico impiegato per la formazione del catalizzatore, ne consegue che un aumento del rapporto

tra composto metallorganico dell'alluminio e composti di vanadio, provoca una diminuzione del peso molecolare.

L'inevchiamento preliminare del catalizzatore per alcuni sistemi catalitici (ad esempio $VAc_2 + Al(C_2H_5)_2Cl$ impiegato a -20 °C) provoca un lieve aumento del peso molecolare. Queste caratteristiche dei sistemi catalitici consentono un loro facile impiego della produzione industriale che può essere effettuata operando in modo continuo, ossia con alimentazione continua di monomeri nell'apparecchio di polimerizzazione e scarico continuo dei prodotti di reazione, realizzando facilmente una costanza sia nella composizione dei copolimeri; sia nella distribuzione dei pesi molecolari.

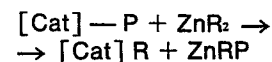
Con il variare del rapporto tra le concentrazioni dei monomeri varia la distribuzione delle sequenze costituite da numeri diversi di unità monomeriche.

In figura 4 viene rappresentato il numero relativo di sequenze costituite da 2,3... unità monomeriche etileniche nei copolimeri.

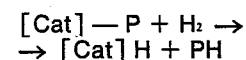
Tale distribuzione, teoricamente, calcolabile in base alla conoscenza dei rapporti di reattività è risultata sperimentalmente confermata dalla determinazione quantitativa delle bande IR dovute a sequenze di gruppi metilenici (12).

Regolazione del peso molecolare

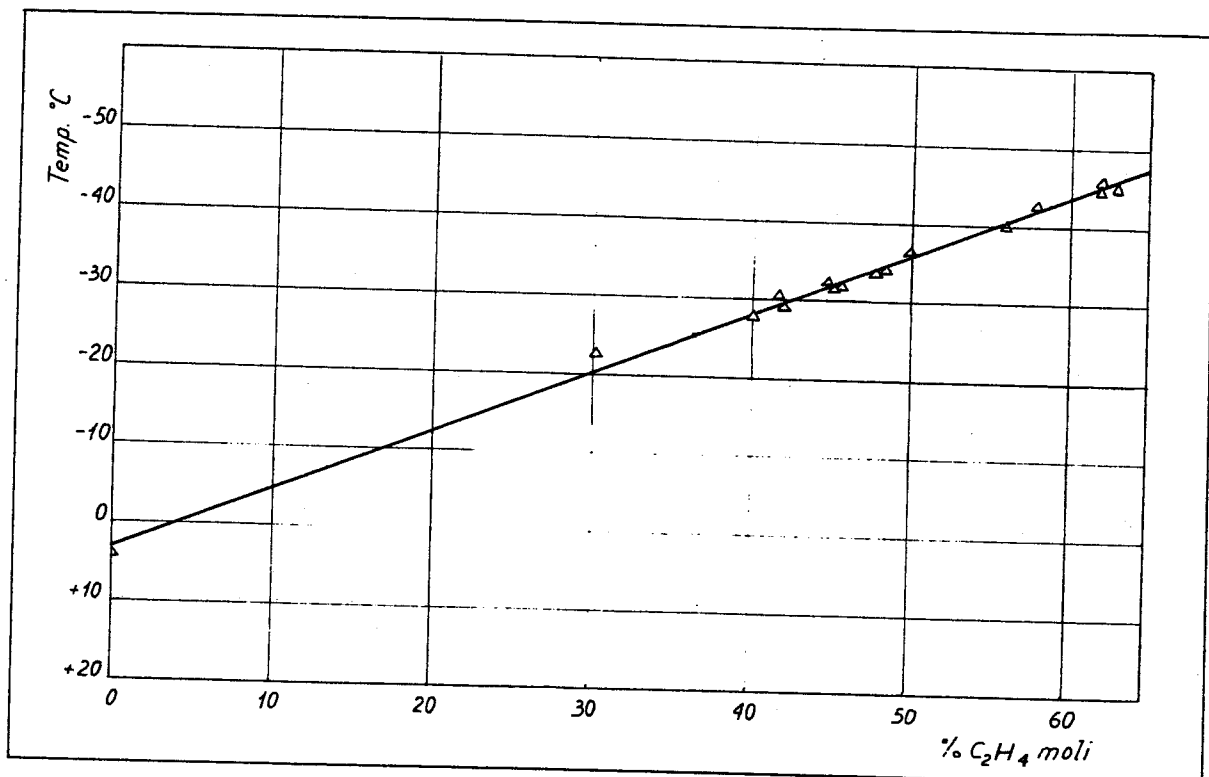
Una ulteriore regolazione di peso molecolare può essere ottenuta anche con l'aggiunta ai sistemi catalitici di sostanze aventi l'effetto di favorire il trasferimento di catena. Ad esempio l'aggiunta di zinco alchile riduce il peso molecolare secondo lo schema seguente:



dove R = alchile, e P rappresenta la catena polimerica in accrescimento, legata al catalizzatore. Così pure un'analoga azione è fornita dalle piccole quantità di idrogeno presenti od appositamente aggiunte alla miscela di olefine di alimentazione:



I complessi $[Cat] R$ o $[Cat] H$ agiscono da iniziatori di nuove



catene polimeriche, cosicchè gli agenti sopra considerati causano un abbassamento del peso molecolare senza praticamente alterare la velocità globale di polimerizzazione e la struttura delle catene polimeriche.

Distribuzione delle unità monomeriche nei segmenti di diversa lunghezza delle catene polimeriche

I copolimeri per presentare ottime proprietà elastomeriche devono essere completamente amorfi all'esame ai raggi X. Ciò si verifica quando sono praticamente assenti tratti di catene aventi strutture regolari contenenti più di 20 unità monomeriche uguali. Poichè i catalizzatori usati non sono stereospecifici nella omopolimerizzazione del propilene, la presenza di lunghe sequenze di unità monomeriche propileniche non è nociva dal punto di vista sopra considerato, poichè dei tratti costituiti da unità monomeriche propileniche presentano una struttura non stereoregolare e quindi non possono cristallizzare. Però, come si è già accennato, la minore flessibilità delle catene polipropileniche causa un peggioramento delle proprietà dinamiche dell'elastomero, cosicchè un'elevata proporzione di lunghi tratti di catene co-

stituite da sole unità propileniche, deve essere evitato. Ben diverso è l'effetto dei tratti di catena costituiti da sole unità etileniche che non presentano problemi di stereoregolarità, cosicchè lunghi tratti di catena costituiti da sole unità etileniche sono cristalizzabili.

La distribuzione delle unità monomeriche nelle sequenze di differente lunghezza può essere teoricamente calcolata mediante l'espressione (12):

$$y(m_1, n) = \frac{n P_{11}^{n-1} P_{12}}{1/P_{12}} = n P_{11}^{n-1} (P_{12})^2$$

dove (m_1, n) rappresenta la frazione di unità m_1 present in sequenze di n unità. Ne consegue:

8. Temperatura di minima resa elastica in funzione del contenuto in etilene nei copolimeri etilene-propilene.

giore parte delle corrispondenti unità monomeriche sono presenti in sequenze non unitarie.

$$y(m_1, n) = \frac{n P(m_1) n}{\sum_{n=1}^{\infty} n P(m_1) n} = \frac{n P_{11}^{n-1} P_{12}}{\sum_{n=1}^{\infty} n P_{11}^{n-1} P_{12}}$$

analogamente

$$y(m_2, n) = n P_{22}^{n-1} (P_{21})^2$$

In figura 5 sono rappresentati i valori di tale funzione corrispondenti ai diversi valori di n (numero di unità monomeriche nelle sequenze).

Si osserva che quando un monomero è contenuto in percentuale superiore al 50%, la mag-

Cinetica della polimerizzazione

La velocità globale di polimerizzazione dipende da molti fattori come ad esempio dalla quantità di catalizzatore presente. In pratica conviene operare con concentrazioni non troppo elevate per ragioni economiche e pratiche. Conviene inoltre operare in con-

dizioni per le quali il polimero prodotto corrisponda almeno a 100-200 volte il peso del catalizzatore impiegato ed inoltre la viscosità del liquido contenuto nel reattore di polimerizzazione non deve essere troppo alta per favorire lo scambio termico e facilitare lo scambio del prodotto quando si operi in modo continuo.

Come abbiamo già visto la velocità globale di polimerizzazione è proporzionale alla concentrazione totale dei due monomeri, in fase reagente, quando si operi con un rapporto costante tra di essi.

Operando con un catalizzatore presentante attività costante nel tempo, un aumento di temperatura corrisponde alla maggiore velocità di reazione di entrambi i monomeri, ma ha poca influenza sui rapporti delle loro velocità di copolimerizzazione. Infatti il calore di attivazione risulta identico (~ 6600 cal.) per le reazioni di addizione di entrambi i monomeri alle catene in accrescimento.

Tale uguaglianza dei calori di attivazione, malgrado la notevolmente più elevata velocità di polimerizzazione dell'etilene, dimostra che il meccanismo di attivazione è lo stesso per entrambi i monomeri e che la diversa velocità di polimerizzazione, è dovuta a fattori sterici.

B) Proprietà fisiche ed elastiche dei copolimeri etilene-propilene

E' noto che tutti gli elastomeri devono essere impiegati a temperature più alte di quella di transizione vetrosa, poichè avvicinandosi a tale temperatura si osserva un aumento del modulo elastico ed una diminuzione della resa elastica e quindi un peggioramento delle proprietà elastiche. Da questo punto di vista, i copolimeri etilene-propilene si comportano in modo eccezionalmente favorevole, poichè la loro temperatura di transizione, come si è accennato, risulta assai bassa soprattutto per i copolimeri ricchi di etilene essendo la temperatura di transizione vetrosa tanto più vicina a quella dell'omopolimero (che è inferiore a -100°C) tanto più è alto il tenore di etilene).

In figura 6 sono indicati i moduli di rilassamento dello sforzo a temperatura tra -65 e 45°C per un copolimero avente un contenuto del 40% in moli di etilene. Malgrado il basso tenore

Tab. 3 Proprietà dei copolimeri etilene-propilene.

Densità	0,86 - 0,87	g/cm ³
Cristallinità (Raggi X)	assente	
Apparenza	incoloro	
Viscosità Mooney	30 - 80	(ML 1 + 4 a 100 °C)
Calore specifico	0,52	cal/°C g
Temperatura infragilimento (Brittle Point)	-95	°C
Solubilità	solubile in idrocarburi (alifatici, cicloalifatici, aromatici) in idrocarburi clorurati insolubile in metanolo, acetone	

re in etilene, tale copolimero presenta a -60° un modulo di rilassamento di 10^7 dine/cm², valore che è ancora lontano da quello che assume in generale tale modulo allo stato vetroso (13).

Dal punto di vista del comportamento a basse temperature, i copolimeri etilene-propilene si comportano molto bene, meglio di molte altre gomme sintetiche, ad esempio dei copolimeri butadiene-stirolo.

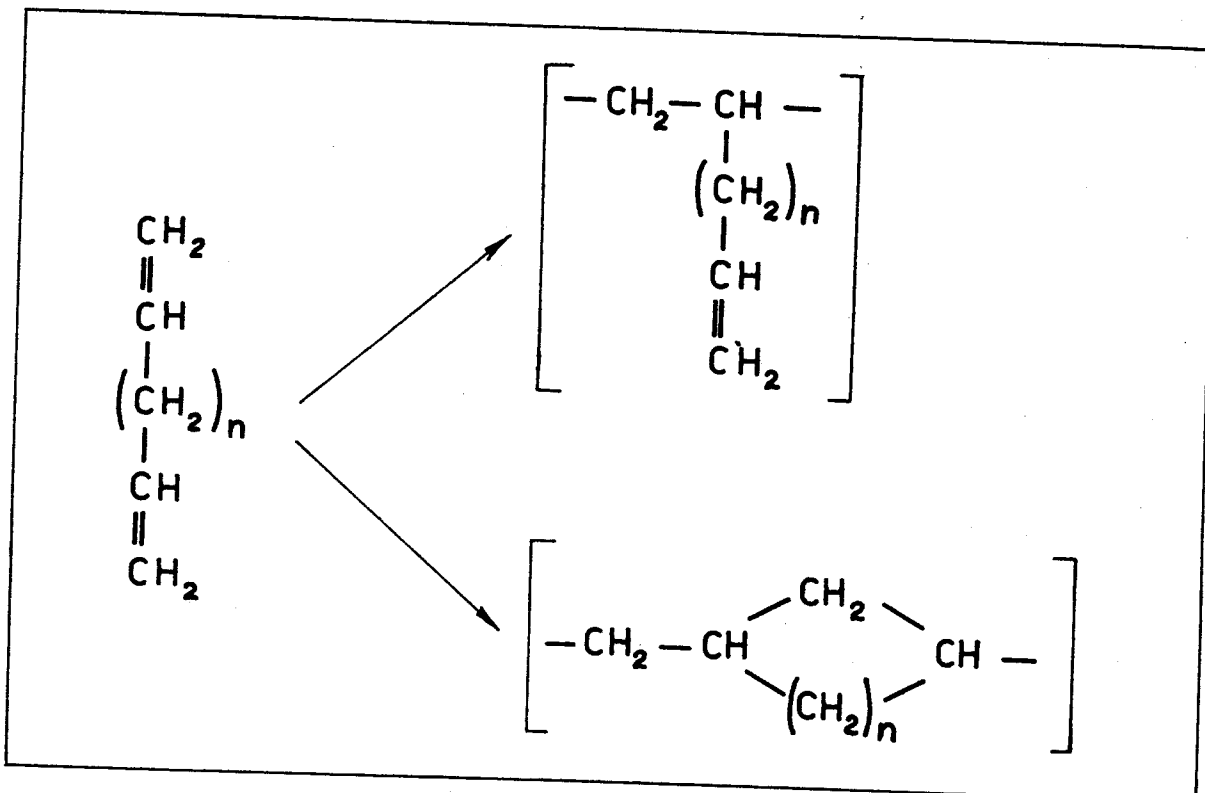
In figura 7 sono indicate le curve sforzo-allungamento a temperature diverse. E' interessante il fatto che il modulo elastico aumenta notevolmente con l'aumentare dell'allungamento, fenomeno analogo a quello che si osserva nella gomma naturale, sebbene non sia giustificato dalla presenza di una certa cristallinità, rilevabile con i raggi X per i copolimeri orientati per stiro. Probabilmente la grande linearità delle catene ed il limitato ingombro dei gruppi metilici consente un'elevata parallelizzazione delle catene ad elevati stiri ed un'associazione dei tratti polimetilenici delle catene che simula l'effetto di una cristallinità, per quanto riguarda la riduzione degli scorrimenti viscosi.

In tabella 3 sono indicate le principali proprietà fisiche dei copolimeri etilene-propilene. Notevole è la bassa densità, inferiore a quella della gomma naturale e delle gomme sintetiche costituite da copolimeri butadiene-stirolo. Tale proprietà è gradita dai consumatori perchè consente di ottenere da un peso determinato di elastomero un volume maggiore di manufatti.

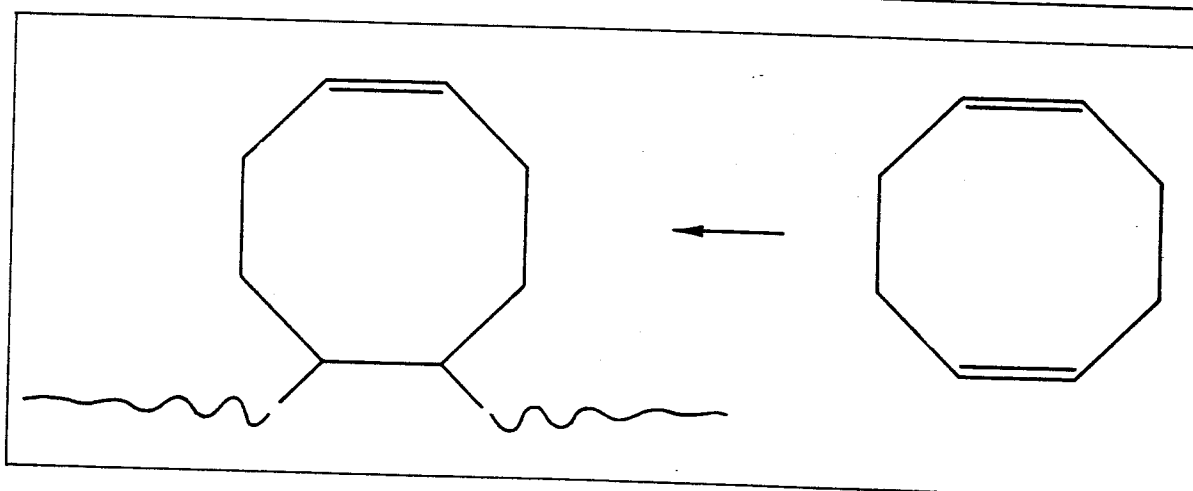
C) Vulcanizzazione dei copolimeri etilene-alfa-olefine

I copolimeri etilene-alfa-olefine a causa della loro natura chimi-

ca paraffinica non sono vulcanizzabili con i metodi convenzionali impiegati per la vulcanizzazione della gomma naturale e delle altre gomme non sature. Diversi metodi sono stati proposti per la loro vulcanizzazione. Alcuni basati sulla modificazione chimica introducendo dei gruppi reattivi per innesto o per reazione chimica (ad esempio solfochlorurazione oppure innesto di anidride maleica (13). Tali processi richiedono un particolare trattamento chimico del copolimero, risultano praticamente meno interessanti e più costosi rispetto alla introduzione di gruppi reattivi durante la polimerizzazione stessa. Di questo argomento riferiremo nel prossimo capitolo. Ci limitiamo ora a descrivere la vulcanizzazione diretta dei copolimeri, mediante l'impiego di perossidi, da soli od in presenza di altri ingredienti che favoriscono la formazione di ponti tra le catene in presenza di radicali liberi. Numerosi perossidi possono essere impiegati a tale scopo (14). Nel caso che la vulcanizzazione debba essere fatta a temperatura uguale o poco superiore di quelle usate nei processi convenzionali per la vulcanizzazione delle gomme non sature e le stesse tecniche usate in questo caso per la preparazione delle mescole, è necessario impiegare dei perossidi poco volatili. L'impiego dei perossidi come agenti vulcanizzanti era già noto per la vulcanizzazione di altri elastomeri. Essa è basata sulla formazione dei radicali liberi per decomposizione termica dei perossidi, reazione successiva di tali radicali con atomi di idrogeno della catena polimerica e trasferimento del radicale libero sulla catena stessa e successiva reticolazione con legami a ponte per reazione tra di loro dei radicali liberi polimerici. Non tutti



9



10

i polimeri idrocarburici sono convenientemente vulcanizzati con tale metodo a causa di reazioni secondarie che portano ad un consumo di radicali liberi in tali reazioni secondarie tra le quali sono particolarmente temibili quelle che causano una degradazione del polimero stesso. In generale i polimeri il cui calore di polimerizzazione è basso (ad esempio i poliisobutileni) sono maggiormente suscettibili di degradazione. Il poliisobutilene trattato coi perossidi facilmente si degrada a bassi polimeri oleosi, mentre il polietilene viene facilmente vulcanizzato. Il polipropilene presenta un comportamento intermedio. I copolimeri etilene propilene si comportano in modo più vicini

no a quello del polietilene tanto più quanto maggiore è il tenore di unità monomeriche etileniche. L'aggiunta di sostanze capaci di reagire con radicali liberi e di favorire la formazione di legami a ponte (14) permette di aumentare ulteriormente la resa di reticolazione riferita alla quantità di perossidi impiegati. I primi tentativi di vulcanizzazione con perossidi (quali quello di cumene) e zolfo forniscono ottimi risultati come rese di vulcanizzazione, ma presentavano l'inconveniente di sviluppare un odore sgradevole. La sostituzione del perossido di cumene con altri perossidi ancora meno volatili e la sostituzione dello zolfo con altri coagenti che espli-

9. Tipi di unità monomeriche derivate da diolefine lineari non coniugate.

10. Unità monomerica derivata dal cicloottadiene 1,5.

cano un'azione reticolare analoga hanno permesso di eliminare gli inconvenienti sopra indicati e consentito di vulcanizzare i copolimeri in modo ottimo a temperatura di 150-170 °C usando le stesse apparecchiature per le mescole, e per la vulcanizzazione usate per la gomma naturale.

I copolimeri aventi un peso molecolare medio corrispondente ad una viscosità Mooney compresa tra 20 e 60 risultano facilmente lavorabili al mescolatore. E' possibile però lavorare dei copolimeri aventi un Mooney più alto plastificandoli con oli minerali preferibilmente di tipo paraffinico (particolarmente a struttura lineare), meno reattivi di quelli aromatici, rispetto ai radicali liberi. Questa possibilità risulta interessante data la facilità con cui si possono ottenere in fase di polimerizzazione in assenza di speciali trasferitori di catena, copolimeri ad alto peso molecolare e data la riduzione di costo dei manufatti per la diluizione del copolimero con oli minerali di basso costo. Come risulta dalle tabelle allegate il copolimero vulcanizzato, presenta interessanti proprietà fisiche anche a bassa temperatura. Ciò è dovuto alla bassa temperatura di transizione vetrosa che, come risulta dalla figura 8 appare tanto più bassa quanto maggiore è il tenore di etilene del copolimero. In tabella 4 sono indicate alcune proprietà di copolimeri etilene-propilene vulcanizzati.

Terpolimeri a bassa insaturazione

Appena è stato rilevato da noi che le catene dei copolimeri amorfi dell'etilene con le alfaolefine si prestavano a fornire degli ottimi elastomeri si è subito cercato di introdurre nella catena polimerica, dei gruppi non saturi, per rendere il copolimero vulcanizzabile con i metodi convenzionali usati per la vulcanizzazione con zolfo delle gomme non sature (15). Si è pensato che gli elastomeri di questo tipo potessero incontrare un'ancora migliore accoglienza dal consumatore abituato a vulcanizzare con zolfo e con acceleranti le gomme naturali e sintetiche non sature e anche quelle a bassa insaturazione (gomma butile). Ciò avrebbe anche favorito l'impiego di questo

Tab. 4 Esempi di vulcanizzazione con tre tipi di copolimero a diverso peso molecolare

Dutral 35 ML (1 + 4) 100 °C	100	100	—	—	—
» 45 ML (1 + 4) 100 °C	—	—	100	—	—
» 80 ML (1 + 4) 100 °C (esteso con 40 ppc di olio paraffinico)	—	—	—	100	100
Nerofumo HAF (Vulcan 3)	50	50	50	50	50
Zolfo	0,3	0,4	0,3	0,4	0,6

Vulcanizzazione: 40' a 165 °C

Carico di rottura (Kg/cm ²)	180	175	190	157	142
Allungamento a rottura (‰)	415	350	420	550	370
Modulo al 300‰ (Kg/cm ²)	120	145	130	68	108
Resistenza allo strappo (Kg/cm)	46	40	43	55	35
Deformazione permanente a compressione a 70 °C per 22 ore %	14	10	10	14	9
Durezza IRHD	60	65	61	50	58

tipo di elastomeri per la produzione di manufatti composti costituiti da mescole diverse ottenute in parte con materie prime convenzionali. Numerose ricerche sono state effettuate allo scopo di introdurre, già in fase di polimerizzazione, delle unità monomeriche non sature. Volendo non alterare la natura idrocarburica dell'elastomero occorre copolimerizzare l'etilene ed il propilene con un monomero non saturo che dopo polimerizzazione con i catalizzatori di tipo anionico coordinato usati nella produzione dei corrispondenti copolimeri amorfi lasciasse una insaturazione ancora libera. Occorre che il terzo monomero si distribuisca in modo statistico e tale da fornire un terpolimero di composizione il più possibile omogenea (16). E' stata così da noi studiata in particolare la copolimerizzazione con monomeri acetilenici o diolefinici. Tra gli idrocarburi acetilenici è stato prevalentemente studiato l'impiego dell'acetilene preferito per ragioni di costo, rispetto agli acetileni superiori. Solo con l'impiego di particolari catalizzatori, è stato possibile evitare la contemporanea omopolimerizzazione dell'acetilene. E' comunque difficile riuscire ad evitare un lento avvelenamento del catalizzatore che provoca una riduzione delle rese nella polimerizzazione. Sono stati così ottenuti dei terpolimeri vulcanizzabili ma i prodotti vulcanizzati presentavano proprietà in generale meno buone di quelle ottenibili, come vedremo in seguito, nella copolimerizzazione con certi monomeri diolefinici.

Lo studio della copolimerizzazione dei monomeri diolefinici è stato esteso ad un notevole numero di varietà di monomeri. Tra i primi, sono state studiate le diolefiniche coniugate quali il butadiene e l'isoprene essendo già noto l'impiego dell'isoprene per rendere vulcanizzabili i polimeri dell'isobutilene nella fabbricazione della gomma butile. Occorre però impiegare un metodo di polimerizzazione ben diverso da quello usato per la produzione della gomma butile dato che l'etilene e il propilene a differenza dell'isobutilene non forniscono alti copolimeri lineari con l'impiego di iniziatori agenti con meccanismo cationico. Inoltre le diolefine coniugate possono polimerizzare in modo diverso a seconda del catalizzatore impiegato e precisamente con l'apertura 1-4 (cis e trans) oppure 1-2. Nel primo caso la catena principale del terpolimero risulterebbe non satura, mentre nel secondo caso risulterebbe satura con i doppi legami contenuti nei gruppi laterali. Nel caso del butadiene tali gruppi laterali sono di tipo vinilico. A causa della loro reattività con i catalizzatori usati nella copolimerizzazione dell'etilene col propilene si può temere che provochino la formazione di ramificazioni non desiderate, che possono ridurre la lavorabilità degli elementi elastomeri così ottenuti. In pratica i catalizzatori che sono risultati adatti alla formazione di terpolimeri non sono selettivi per quanto riguarda la loro specificità e forniscono nella polimerizzazione del butadiene e dell'isoprene, unità monomeriche di

struttura diversa. Ad esse corrispondono diversi rapporti di reattività che contrastano una distribuzione perfettamente random delle unità monomeriche non sature nel terpolimero ed inoltre potrebbero presentare una diversa reattività nella successiva vulcanizzazione del terpolimero. Questi possibili inconvenienti sono evitati con lo impiego di diolefine lineari, a catena aperta, non coniugate (15,17). Tra queste risultano particolarmente convenienti quelle presentanti un solo doppio legame vinilico, essendo l'altro di tipo vinilidenico o interno. Tali monomeri forniscono però accanto a unità monomeriche presentanti insaturazioni nella catena laterale anche unità monomeriche cicliche sature, generate attraverso un meccanismo di polimerizzazione inter-intra-molecolare

In fig. 9 sono riportate le due unità monomeriche ottenute per polimerizzazione 1-2 e per polimerizzazione inter -intra-molecolare.

Questo fatto comporta un aumento della quantità totale di terzo monomero che bisogna introdurre nel copolimero per avere un certo tenore di insaturazione.

Operando con opportuni sistemi catalitici agenti in fase omogenea ed in opportune condizioni sperimentali è possibile comunque ottenere terpolimeri nei quali le unità dieniche sono polimerizzate prevalentemente con concatenamento 1-2. Un altro inconveniente di questa classe di monomeri è la loro relativamente difficoltosa preparazione.

Una particolare classe di monomeri facilmente accessibile è quella costituita dalle diolefine endometileniche, ad es. dicitclopentadiene, norbornadiene.

Un'altra particolare classe di monomeri diolefinici che hanno fornito risultati particolarmente interessanti è quella costituita dalle diolefine cicliche non coniugate, quali il cicloottadiene 1-5 (18).

L'impiego di monomeri che non omopolimerizzano il concatenamento contiguo di due o più unità monomeriche non sature e ciò favorisce anche la miglior utilizzazione delle insaturazioni nella vulcanizzazione.

Le unità monomeriche ottenute da questi monomeri ciclici si inseriscono tra tratti di catena

Tab. 5 Proprietà di terpolimeri vulcanizzati.

	100	100	100	100	
Terpolimero (ML 50)					
Terpolimero (ML 90)					
Terpolimero (ML 140)					
70 terpolimero /olio					
nerofumo HAF			100		
zolfo	50	50	50	70	
TMTD	2	2	2	2	
MRT	1	1	1	1	
Ac. stearico	0,5	0,5	0,5	0,5	
ZnO	1	1	1	1	
	5	5	9	5	
Vulcanizzazione 150 °C × 60 min					
Carico di rottura	kg/cm ²	182	225	200	180
Allungamento a rottura	%	400	300	360	300
Modulo al 300%	kg/cm ²	122	225	162	180
Durezza IRHD		65	72	65	80
Resa elastica a 20 °C	%	60	65	65	50

saturi del copolimero etilene-alfaolefina senza compromettere la continuità della catena satura, comprendente quella parte del ciclo il cui doppio legame si è aperto, rimanendo i doppi legami residui nel tratto di catena ciclica derivata rispetto alla prima, secondo lo schema (fig. 10).

Questa costituzione consente di mantenere le ottime proprietà dei copolimeri saturi etilene-alfa-olefine alla degradazione per ossidazione o per invecchiamento. Infatti anche se ha luogo un'ossidazione che provochi una rottura di doppi legami presenti nel terpolimero essa non causa un raccorciamento della catena polimerica satura.

L'ossidazione di terpolimeri contenenti insaturazioni situate al di fuori della catena principale effettuata in laboratorio con energici ossidanti, quali ozono ed acqua ossigenata ha prodotto la distribuzione quasi quantitativa dei doppi legami stessi, generalmente con produzione di polimeri lineari contenenti i gruppi carbossilici nei gruppi laterali, senza provocare una sensibile degradazione della lunghezza iniziale delle singole catene polimeriche. I prodotti così ottenuti presentano proprietà più idrofile del copolimero di partenza e maggiori proprietà adesive rispetto alle fibre cellulose e possono essere vulcanizzati con ossidi metallici, fornendo elastomeri le cui proprietà meccaniche si avvicinano a quelle dei prodotti vulcanizzati derivati dalla reticolazione diretta dei terpolimeri originali.

Nel confronto tra i monomeri poliolefinici ciclici, i migliori risultati sono stati da noi ottenuti con impiego del cicloottadiene, prodotto facilmente ottenibile dimerizzazione del butadiene con buone rese secondo il metodo proposto da Ziegler.

Nella tabella V sono indicate le proprietà tecnologiche di alcuni terpolimeri etilene-propilene ciclo-ottadiene.

Un contenuto del 2-4% in peso di cicloottadiene è sufficiente per consentire una buona vulcanizzabilità dei terpolimeri cosicché è prevedibile che la produzione industriale si orienti verso un contenuto all'incirca del 3% in peso di tali unità.

E' però possibile produrre copolimeri a più alto tenore d'insaturazione, e siccome esse contribuiscono a rendere non cristallizzabile la catena polietilenica, la loro presenza può consentire di ridurre il tenore del propilene o di altra alfaolefina nel terpolimero.

Raffronti tra copolimeri etilene-propilene e loro terpolimeri a bassa insaturazione

A questo punto ci si può domandare se i terpolimeri prevarranno nei futuri usi pratici rispetto ai copolimeri completamente saturi di etilene e alfaolefine. Poiché i terpolimeri sopra descritti possono essere prodotti praticamente con gli stessi impianti impiegabili per la produzione di copolimeri binari, l'industria che inizia la produzione di un copolimero di un dato tipo può facilmente con-

vertire la sua produzione in quella di un terpolimero, o inversamente a seconda della richiesta del mercato.

E' difficile prevedere già sin d'ora quali saranno le preferenze dei consumatori.

Dal lato economico si può prevedere che i costi dei manufatti differiranno di molto poco. Infatti sul costo del prodotto finito l'influenza del costo derivante dal valore di un comonomero quale il cicloottadiene è limitato e non dovrebbe superare il 10% del costo complessivo del terpolimero. D'altra parte la vulcanizzazione del terpolimero non saturo è più facile di quella di un copolimero binario saturo.

Il costo del solo perossido occorrente per la vulcanizzazione dei copolimeri binari supera o equivale al costo della diolefina impiegata per la fabbricazione del terpolimero. Naturalmente per un confronto completo tra i due prodotti molti altri fattori devono essere presi in considerazione, cosicché è difficile per il momento valutare in modo generale i relativi costi dei manufatti finiti, che dipendono naturalmente anche dai diversi tipi di impiego. Probabilmente se si manterranno entrambi i prodotti la preferenza dipenderà dal tipo di impiego. Ad es. i fabbricanti di cavi si sono dimostrati assai favorevoli all'impiego del copolimero binario a causa sia della semplicità delle mescole, che per quanto riguarda le ottime proprietà isolanti del prodotto vulcanizzato. E' probabile invece, che per la produzione di pneumatici già in studio da società diverse sia in Europa che in America possa venir preferito il terpolimero probabilmente più adatto ad essere impiegato nella fabbricazione di manufatti di costruzione diversa nelle loro singole parti. Comunque, agli elastomeri costituiti prevalentemente da unità monomeriche derivanti da etilene e propilene, è certamente prevedibile in futuro un largo consumo, che potrà anche superare quello delle altre gomme sintetiche. Infatti la resa elastica dei copolimeri può superare o comunque non essere inferiore a quella dei copolimeri butadiene-stirolo attualmente largamente usati, ma li supereranno enormemente per quanto riguarda la resistenza all'invecchiamento, all'ossidazione e per il compor-

tamento alle basse temperature.

Inoltre le materie prime di partenza, etilene e propilene, costeranno sempre meno della metà od un terzo del butadiene e dello stirolo.

L'abbassamento di costo oggi realizzato per i copolimeri butadiene stirolo, ed in particolare per le gomme fredde, con la diluizione con olii minerali, può essere esteso ai copolimeri binari ed ai terpolimeri prodotti facilmente con un peso molecolare più alto.

Da questo punto di vista i terpolimeri risultano più adatti dei copolimeri binari, perchè presentano meno esigenze per quanto riguarda il tipo di olio minerale impiegato come plastificante.

Per quanto riguarda la competizione dei polimeri stereospecifici delle diolefine, è prevedibile che quelli aventi alta purezza sterica di tipo 1-4 cis potranno essere preferiti per i manufatti di notevoli dimensioni (ad es. pneumatici per grossi autocarri) per i quali la maggior difficoltà di disperdere il calore svolto nelle deformazioni ripetute, rende preferibile l'impiego della gomma naturale o di altre gomme ad altissima resa elastica.

Mentre però può sorgere una competizione tra i polimeri stereoregolari di diolefine con la gomma naturale, il cui costo di produzione potrebbe essere ridotto, a causa della maggior resa unitaria delle piantagioni, anche al disotto del limite di economicità della produzione dei polimeri di diolefine stereospecifici, tale timore non sarebbe giustificato per elastomeri a base di etilene e propilene dato il basso costo delle materie prime ed i bassi costi della polimerizzazione che potranno consentire prezzi di vendita di questi ultimi elastomeri molto bassi in futuro qualora saranno ammortizzate le spese per le ricerche e per l'avviamento industriale delle nuove produzioni. E' prevedibile che, a parità di prestazioni, i consumatori indurranno la loro preferenza ai prodotti più economici, che consentiranno un ulteriore maggior aumento di consumo. Anche da questo punto di vista, oltre che da quello della maggior resistenza all'invecchiamento, l'avvenire degli elastomeri poliolefinici si presenta particolarmente interessante.

Bibliografia

1. G. Natta, *Rubber and Plastic Age*, **38**, 495 (1957); G. Natta, *Materie Plastiche ed Elastomeri*, **1**, 446 (1963).
2. H. Mark et al., *Naturwissenschaften* **23**, 319 (1935); K. H. Majer, H. Mark, *Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe* (Akademischer Verlag - Leipzig 1930).
3. P.J. Flory, A. Ciferri, C.A.J. Hoeve, *J. Polymer Sci.* **45**, 235 (1960); P. J. Flory, A. Ciferri, R. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1023 (1961).
4. F. W. Stavely et al., *Industrial Eng. Chem.* **48**, 778 (1956); S. E. Home et al. *ibidem* **48**, 784 (1956). G. Natta, G. Crespi, G. Guzzetta, S. Leghissa, F. Sabbioni, *Rubber and Plastics Age* **42**, 402 (1961).
5. G. Natta, G. Crespi, M. Bruzzzone, *Chimica e Industria* **42**, 463 (1960).
6. A. Ciferri, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 846 (1961).
7. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press (1953); 569.
8. G. Natta, G. Crespi, M. Bruzzzone, *Chimica e Industria* **42**, 463 (1960).
9. G. Natta, G. Crespi, *Chimica e Industria* **41**, 123 (1960).
10. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Pajaro, *Chimica e Industria* **39**, 733 (1957); G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Pajaro, *Chimica e Industria* **39**, 743 (1957); **39**, 825 (1957), G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, *Chimica e Industria* **40**, 717 (1958); **40**, 896 (1968).
11. G. Natta, *J. Polymer Sci.* **34**, 531 (1959).
12. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, D. Morero, *Chimica e Industria* **42**, 125 (1960).
13. G. Natta, G. Crespi, M. Bruzzzone, *Kautschuk und Gummi* **1**, 54 W. T. (1961).
14. G. Natta, G. Crespi, E. Di Giulio, G. Ballini, M. Bruzzzone, *Rubber & Plastic Age*, **42**, 53 (1961). G. Crespi, E. Di Giulio, *Revue Générale du Caoutchouc*, **40**, n. 1, 99 (1963).
15. G. Natta, G. Crespi, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, P. Scaglione, *Rubber Age*, **89**, 636 (1961).
16. G. Natta, G. Crespi, *J. Polymer Sci.* **61**, 83 (1962).
17. G. Natta, G. Crespi, G. Mazzanti, 4° *Rubber Technology Cong. Londra* (1962).
18. G. Natta, G. Mazzanti, G. Crespi, A. Valvassori, G. Sartori, *Rubber Chem. and Technol.* **36**, 988 (1963); G. Natta, G. Mazzanti, G. Mazzanti, G. Crespi, A. Valvassori, G. Sartori, *Chimica e Industria* **45**, 651 (1963).