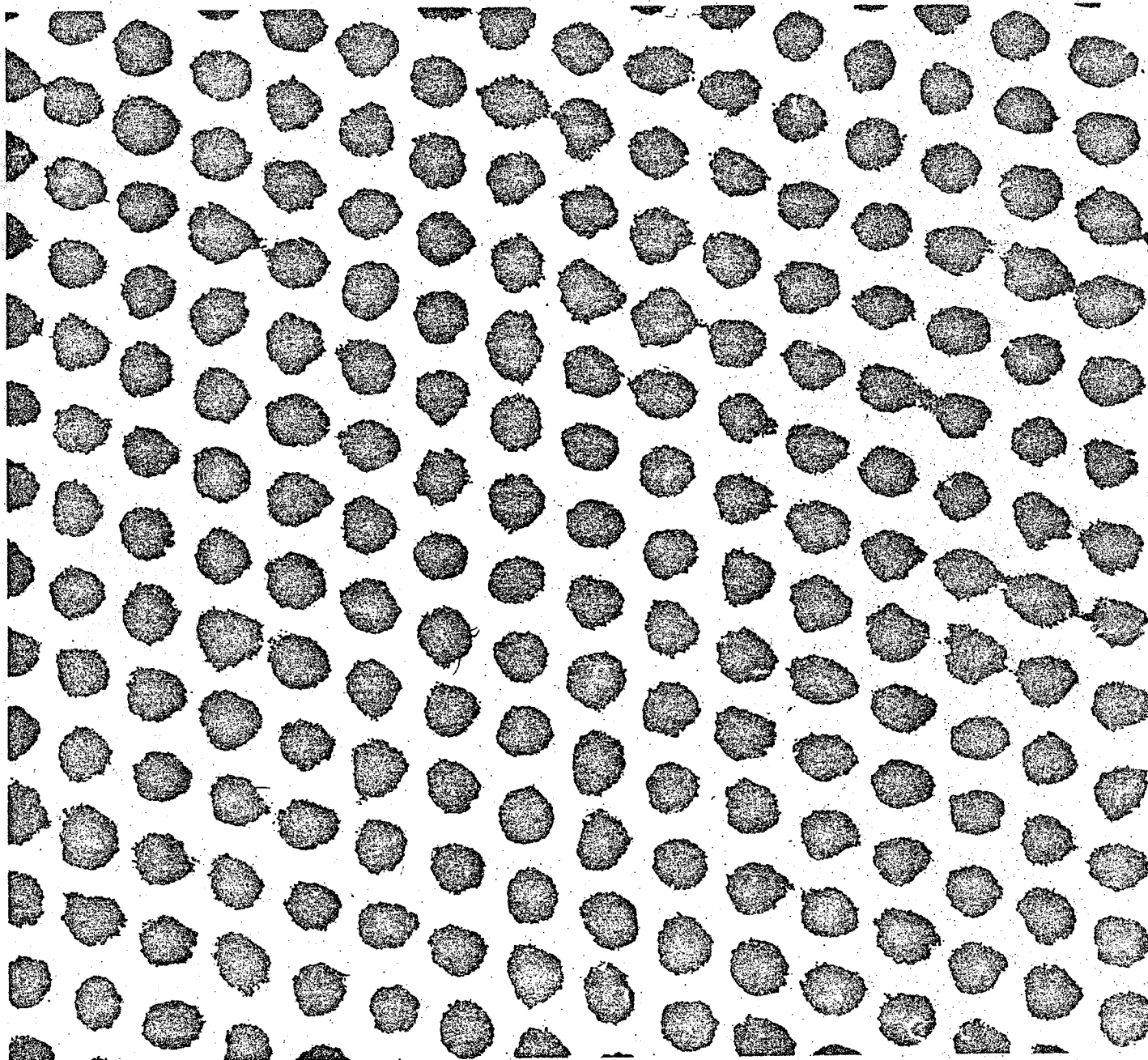


LES MACROMOLÉCULES

par Giulio Natta

600

oscope
d'un
e (30 %)
35
le
le
i en noir,
colorés
on de
osmium
bles
es de ce
Cliché
llot, CBM,



■ Les polymères, molécules géantes composées de molécules plus petites, ou monomères liés chimiquement, sont omniprésents, qu'ils soient naturels (cellulose, protéines), ou synthétiques (textiles, matériaux de construction).

■ Les premiers polymères vraiment synthétiques — les résines dérivées du phéno-formol connues sous le nom de bakélite — datent des environs de 1940. Une autre étape fut franchie quand G. Natta mit au point certains systèmes catalytiques qui permettaient de créer des polymères ordonnés, comme le sont les polymères naturels. Le premier polymère ainsi obtenu était le polypropylène qui trouve chaque jour de nouveaux débouchés.

■ Dans le monde des macromolécules, la notion de propriétés physiques bien déterminées n'a plus de sens. On considère des valeurs statistiques, des distributions. Propriétés et structures sont intimement liées et peuvent se programmer l'une l'autre. Il est ainsi possible de créer des produits dont les propriétés répondent aux besoins des utilisateurs, ce qui explique l'immense développement de l'industrie des polymères.

Ces géantes qu'on appelle macromolécules.

Giulio Natta est depuis 1938 directeur de l'Institut de chimie industrielle de l'École polytechnique de Milan. Il reçut en 1963 le prix Nobel de chimie pour son travail sur la polymérisation stéréospécifique.

Les principaux constituants de la matière vivante, la cellulose, l'amidon, les protéines, les acides nucléiques, pour n'en citer que quelques-uns, sont des polymères. Ce sont des corps formés de très grosses molécules dont les poids moléculaires varient de quelques milliers à plusieurs millions. Pour se nourrir, se vêtir, construire, l'homme utilise surtout des polymères. Il est donc logique que les chimistes aient déployé beaucoup d'efforts pour connaître la structure de certains de ces composés naturels, comme la cellulose, la laine et le caoutchouc, afin de les synthétiser, de les modifier, et surtout de préparer de nouveaux polymères qui n'existent pas dans la nature. Les utilisations possibles des polymères naturels sont limitées par leurs propriétés physico-chimiques. Au contraire, les polymères synthétiques peuvent être dotés de propriétés particulières en vue de leur emploi sous forme d'élastomères, de films ou de fibres; il suffit pour cela de programmer leurs propriétés physiques et chimiques au moment de la synthèse; ces polymères présentent de surcroît l'intérêt d'un coût relativement bas et d'une obtention aisée.

Tout un chacun connaît la longue série des hydrocarbures homologues qui conduit du gaz méthane aux paraffines solides en passant par les huiles lourdes du pétrole. Bien que les propriétés physiques et chimiques de ces corps soient différentes, ils possèdent des traits structuraux communs: ils sont constitués par un ou plusieurs atomes de carbone dont les quatre valences sont satisfaites par liaison avec un autre atome de carbone ou avec de l'hydrogène. Les chaînes carbonées saturées et linéaires ainsi formées sont dites aussi aliphatiques par opposition aux molécules dans lesquelles les chaînes se replient sur elles-mêmes pour former des cycles. On peut établir une formule générale pour tous ces hydrocarbures saturés aliphatiques: $C_n H_{2n+2}$. Lorsque n est égal à un, nous sommes en présence de méthane; n est égal à 2 pour l'éthane, à 3 pour le propane, etc.

Les propriétés chimiques et physiques des différents termes de la série varient régulièrement avec n , c'est-à-dire, en fait, avec le poids moléculaire. Lorsqu'il augmente, la température de fusion, la température d'ébullition, la densité augmentent. Cependant leurs variations sont de plus en plus faibles à mesure que n s'accroît, si bien qu'il devient peu à peu impossible de distinguer les termes successifs de la série à l'aide de ces propriétés physiques; les méthodes physico-chimiques ou spectroscopiques habituellement employées pour différencier les substances chimiques micromoléculaires deviennent inapplicables lorsque le poids moléculaire devient trop élevé.

Dans le domaine des macromolécules, il faudra donc faire appel à de nouvelles notions: parler d'individus chimiques bien différenciés n'a plus de sens et l'on considérera plutôt un *mélange de macromolécules* de tailles différentes, provenant de la répétition d'un motif structural et dont l'ensemble constitue un *polymère*; dans le cas particulier des hydro-

carbures saturés aliphatiques, on parlera de *polythène*. La caractéristique des techniques physiques et physico-chimiques utilisées en chimie macromoléculaire (mesure de la viscosité, précipitation fractionnée selon la longueur de la chaîne, etc.) est la suivante: elles ont en général un sens *statistique*, car elles concernent la *moyenne* des macromolécules, pour la plupart différentes entre elles, qui constituent un *polymère*.

Comment classer les polymères ?

Les polymères peuvent être classés de diverses manières selon que l'on considère la nature chimique et l'homogénéité des éléments qui les composent, la forme des macromolécules qui les constituent, ou encore leurs propriétés physiques et les utilisations pratiques qui en découlent.

La classification des polymères peut se faire d'après des critères variés selon que l'on considère leurs propriétés physiques ou leur structure chimique. En fait, comme nous le verrons plus loin, les propriétés macroscopiques des polymères — cristallinité, point de fusion, résistance à l'abrasion, à l'attaque chimique, visco-élasticité, solubilité — dépendent principalement de leur structure moléculaire ou microstructure.

Un polymère résulte, comme son nom l'indique, de la réunion, à la suite de réactions chimiques, d'un grand nombre de molécules plus petites appelées *monomères*. Ces monomères, combinés entre eux, forment les « *unités structurales* » (ou « *unités monomériques* ») qui se répètent tout au long de la chaîne des macromolécules constituant le polymère⁽¹⁾. Ainsi le caoutchouc, polymère de l'isoprène, est un mélange de macromolécules dans lesquelles se succèdent un grand nombre d'unités isopréniques; et le polyéthylène, ou polythène, cité plus haut, sera considéré comme formé d'unités monomériques $(-CH_2-)_2$.

Le polythène et le caoutchouc, ainsi que de nombreux autres composés, sont constitués de chaînes carbonées et d'hydrogène. Mais il existe aussi des polymères dont la chaîne contient, à côté du carbone, divers types d'atomes — azote, oxygène, phosphore —: ce sont la cellulose, les polyuréthanes, les polyamides, etc. D'autres polymères, comme le soufre amorphe $(-S-S-S-)$ ou les polyphosphates, sont complètement inorganiques, tandis que dans les polymères organo-minéraux la chaîne principale est formée d'éléments comme le titane, le silicium, et les chaînes latérales contiennent les groupes carbonés.

Pour certains composés, appelés *homopolymères*, les unités structurales d'une macromolécule seront toutes de même type; au contraire pour les autres, nommés *copolymères*, on trouvera deux ou trois types différents d'unités monomériques, rarement plus. Les protéines font cependant exception à ce

(1) Dans une macromolécule de dimension finie, non cyclique, la première et la dernière unités structurales comportent naturellement des valences résiduelles qui doivent être occupées par des atomes ou des groupements monovalents, ou par des insaturations. Leur formule brute différera donc de celle des autres unités monomériques.

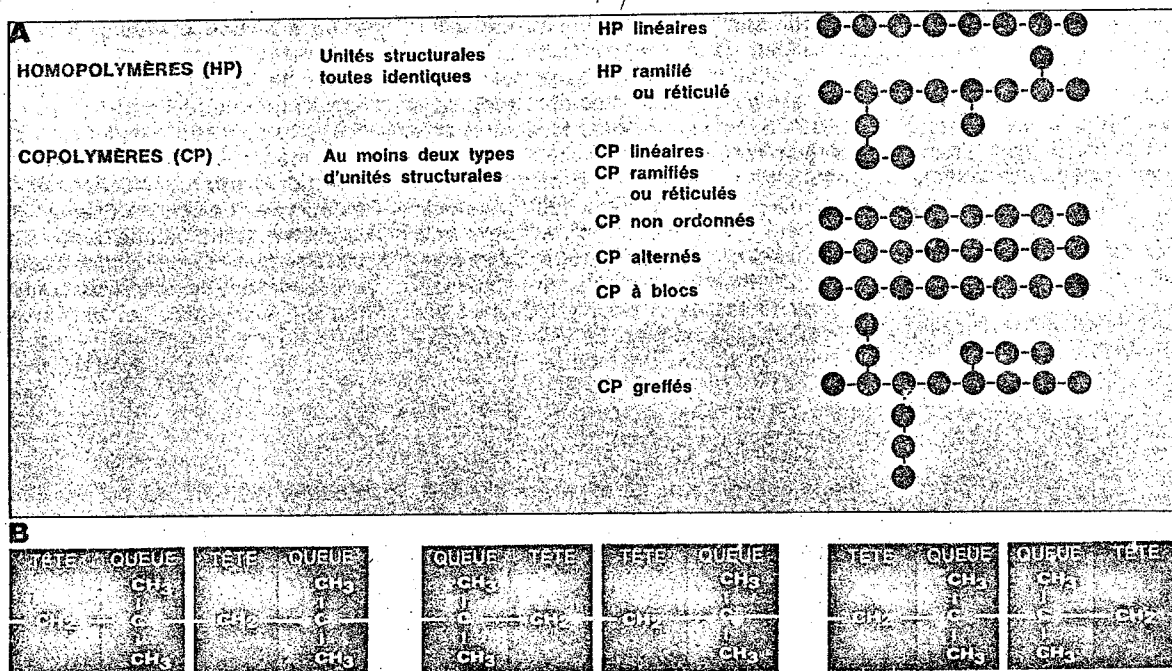


Fig. 1. Les macromolécules peuvent être classées selon certains facteurs structuraux. Il faut remarquer que ces distinctions théoriquement simples et rigoureuses deviennent plus compliquées en expérimentation : une macromolécule rigoureusement linéaire pourrait difficilement se distinguer d'une molécule à bas degré de ramification (A). Connaître la façon dont les molécules s'enchaînent est d'une grande importance car elle indique de quelle manière on doit procéder à la synthèse de ces produits. Le polyisobutylène représenté ci-dessus illustre ces possibilités (B).

principe : si leur unité structurale est toujours un acide aminé de structure $R-CH \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow COOH \end{matrix}$, le radical R peut avoir vingt formules différentes.

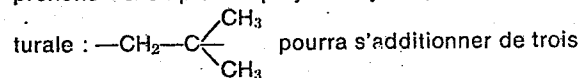
Selon que les monomères sont bi- ou polyfonctionnels, c'est-à-dire selon qu'ils peuvent réagir avec deux ou plusieurs molécules, la macromolécule résultante sera linéaire ou ramifiée. Si les structures ramifiées se recoupent, et que des ponts s'établissent entre les chaînes, il se forme une structure en maille et l'on obtient un polymère réticulé (fig. 1). Les macromolécules qui présentent de nombreuses ramifications finissent par donner lieu à des structures planes ou tridimensionnelles de dimensions pratiquement infinies ; le diamant, par exemple, peut être considéré comme un polymère tridimensionnel

ordonné, constitué par des unités structurales $(-C-)$

tétrafonctionnelles, faisant partie d'une seule macromolécule géante. Mais, contrairement au diamant, la plupart des polymères organiques réticulés donnent lieu à des structures irrégulières.

Dans quelques cas très rares, il existe des homopolymères parfaitement réguliers constitués d'unités structurales identiques et dont les macromolécules ont toutes le même poids moléculaire. A l'exception de ces homopolymères dits « monodispersés », struc-

ture et poids moléculaire se réfèrent à la moyenne des macromolécules présentes dans un certain polymère. Pourtant il importe souvent de connaître en plus du poids moléculaire moyen, la *courbe de distribution* des poids moléculaires. De même pour une caractérisation structurale complète, il ne suffit pas de connaître la ou les unités structurales qui constituent un polymère, mais aussi leurs quantités relatives, la manière dont elles sont réparties au long des chaînes macromoléculaires, leur distribution, et finalement les modes selon lesquels elles sont enchaînées l'une à l'autre. En effet, si nous prenons l'exemple du polyisobutylène, l'unité structurale :



pourra s'additionner de trois manières différentes (tête-tête, tête-queue, queue-queue) à une autre unité semblable (fig. 1). Si l'enchaînement n'est pas constant, il faudra déterminer selon quelle loi statistique elles se succèdent le long des macromolécules. L'analyse structurale se complique encore, si l'on tient compte du fait que parmi les unités monomériques qui proviennent de l'insertion des monomères dans une macromolécule se retrouvent les mêmes phénomènes d'isomérisie qui se rencontrent parmi les substances micromoléculaires, comme nous le verrons plus loin.

Si les polymères peuvent être classés selon la nature de leurs constituants, on peut considérer aussi leurs propriétés macroscopiques et les diffé-

rencier selon leur utilisation industrielle. Le caoutchouc et ses succédanés, ainsi que la gutta percha, connus pour leurs propriétés élastiques, forment la catégorie des *élastomères* dont le nombre croît sans cesse. Les *plastomères*, les matières plastiques proprement dites, sont moins élastiques, mais par contre ont la propriété de se transformer à chaud, ce qui permet de les mouler. Là encore il faut distinguer les matériaux *thermoplastiques*, dont la forme peut être modifiée plusieurs fois par chauffages successifs, des matériaux *thermodurcissables* qui sont moulés une fois pour toutes, la chaleur y induisant des réactions chimiques irréversibles. Enfin les « fibres » sont peu extensibles et ont un module d'élasticité élevé. Généralement elles sont cristallines. Dans cette catégorie se rangent un certain nombre de composés biologiques qui servent de matériaux de charpente. Ce sont, dans le règne animal, des protéines comme le collagène, la kératine des cheveux, la fibroïne de la soie, et chez les plantes, la cellulose.

Pourquoi le caoutchouc est-il élastique ?

Il existe une relation étroite entre les propriétés macroscopiques d'un polymère et sa structure. Toute modification apportée à cette dernière transforme les propriétés : ainsi ce polymère naturel qu'est la cellulose a pu être modifié pour de nombreux usages.

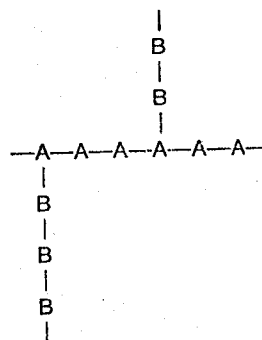
Les propriétés chimiques et physiques des polymères dépendent de leur composition et de leur structure. Cela permet de préparer des polymères dotés de propriétés données en choisissant les unités structurales convenables et en contrôlant leur enchaînement et leur distribution ; inversement des mesures mécaniques et physico-chimiques fournissent des informations structurales qui viennent s'ajouter à celles qui proviennent de mesures spectroscopiques (RMN, IR, rayons X, etc.) : la solubilité d'une macromolécule, par exemple, diminue au fur et à mesure que le nombre de ramifications augmente, si bien que les polymères tridimensionnels ne peuvent être ni fondus, ni dissous.

Propriété physique importante, la *cristallinité* confère aux polymères deux qualités appréciables : rigidité et résistance. Pour cristalliser, un polymère linéaire doit être constitué essentiellement par des unités structurales chimiquement identiques, enchaînées de la même manière, dont les configurations stériques offrent une certaine régularité. Le point de fusion sera d'autant plus élevé que le degré de régularité chimique et stérique sera plus haut ; en d'autres termes, il faut là encore considérer la moyenne des macromolécules. Parmi les copolymères, ceux dont les unités structurales sont distribuées au hasard sont amorphes, tandis que ceux qui présentent une certaine régularité, polymères à blocs ou alternés, peuvent être cristallisés. C'est l'importance que revêt la cristallisation des polymères qui

nous a amené à étudier les moyens d'obtenir des polymères stéréoréguliers et a conduit à la découverte de la polymérisation stéréospécifique dans notre laboratoire en 1954.

Les propriétés élastiques d'un polymère dépendent de la facilité qu'ont les macromolécules de changer d'orientation dans l'espace par rotation autour des liaisons présentes entre les atomes de la chaîne. Cette facilité dépend des différences entre les énergies correspondant à chaque conformation de la molécule ; plus ces différences sont faibles (on dit aussi, plus les barrières de rotation autour du squelette sont basses), plus la molécule est flexible et apte à être utilisée comme élastomère (pourvu toutefois que la température de fusion soit assez basse et qu'il soit possible d'empêcher l'écoulement plastique)⁽²⁾.

Une fois le polymère obtenu, on peut encore modifier ses propriétés physiques ou chimiques à l'aide de réactions convenables. Ainsi on peut préparer des copolymères *greffés* en initiant la polymérisation du polymère B avec une macromolécule (A)_n, de manière à obtenir des ramifications composées uniquement d'unités B « greffées » sur une chaîne principale de structure (A)_n :



En mélangeant ainsi des polymères différents, on obtient des produits dont les propriétés sont intermédiaires entre celles de chaque composant qui par ce procédé on peut préparer des caoutchoucs aux propriétés particulières, des fibres élastiques. La vulcanisation est une réticulation partielle de chaînes linéaires du caoutchouc qui lui confère une résistance accrue. Les transformations chimiques de la cellulose fournissent aussi une gamme de produits d'usages variés. L'unité structurale de la cellulose contient trois groupements hydroxyles (—OH) sur lesquels on peut additionner différents groupements pour obtenir des fibres textiles (acétate de cellulose), des échangeurs d'ions (amino- ou carboxy-cellulose) ; d'autres types d'estérification provoquent la soudure et la fusion. Dernière mention parmi les techniques utilisées pour modifier les polymères, l'irradiation⁽³⁾ peut soit dégrader les molécules, soit provoquer leur réticulation.

(2) Notons que contrairement aux macromolécules minérales dont le diamant est un exemple, la cristallinité d'une macromolécule organique n'est que partielle. On parle de degré de cristallinité, qui indique le rapport au sein d'un polymère entre des domaines ordonnés et des domaines non organisés.

(3) L'écoulement plastique est la déformation permanente que subit un matériel soumis à un effort quelconque (par exemple à la traction).

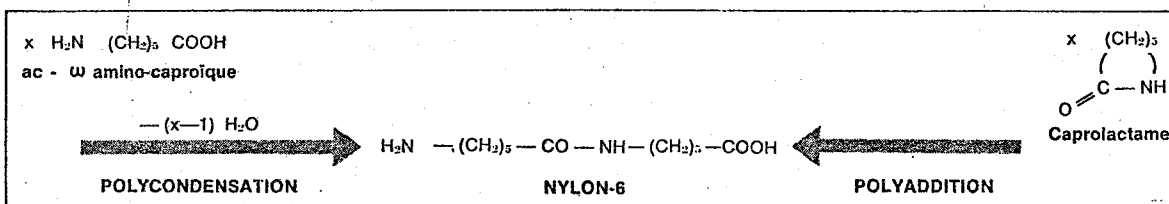
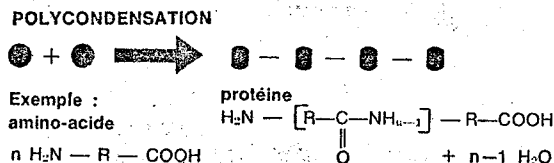
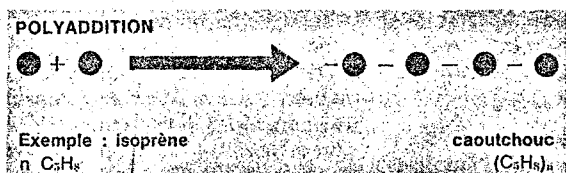
(4) Voir la Recherche, n° 2, p. 135.

Des monomères aux polymères : polyaddition et polycondensation.

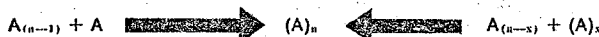
L'union des molécules de monomère peut se faire de deux manières différentes : si les monomères s'additionnent purement et simplement par ouverture d'un cycle ou d'une double liaison, le monomère et l'unité monomérique ont même formule brute ; c'est la *polyaddition*. Au contraire, si la liaison entre molécules s'établit par élimination de petites molécules, en général de l'eau ou de l'acide chlorhydrique, les unités monomériques n'auront plus la même formule brute que les monomères ; c'est ce que l'on nomme la *polycondensation* (fig. 2).

En réalité la distinction entre les deux types de polymérisation n'est pas si nette. Un même polymère peut être obtenu avec ou sans élimination de petites molécules en partant de monomères différents : c'est ainsi que le nylon-6 peut être obtenu à partir de l'acide ω -amino-caproïque par élimination d'eau ou à partir du caprolactame sans aucune élimination (fig. 2).

Pour préparer les polymères de polycondensation, on peut employer toutes les réactions de condensation intermoléculaires de la chimie organique : esté-



POLYCONDENSATION



POLYADDITION	MÉCANISME	INITIATEURS	COURS DE LA RÉACTION	ARRÊT DE LA RÉACTION
RADICALAIRE		Radical R^* qui s'additionne au monomère en donnant un nouveau radical.	$R^* + M \rightarrow RM^*$ $RM^* + M \rightarrow RM_2^*$ ----- $RM_n^* + M \rightarrow RM_{n+1}^*$	Désactivation
IONIQUE		acide H^+ : polymérisation cationique ou base : polymérisation anionique	$\text{H}^+ + M \rightarrow \text{HM}^+$ $\text{HM}^+ + M \rightarrow \text{H}(\text{M})\text{M}^+$ $\text{H}(\text{M})\text{M}^+ + M \rightarrow \text{H}(\text{M})_2\text{M}^+$ ----- $\text{H}(\text{M})_n \text{M}^+ + M \rightarrow \text{H}(\text{M})_{n+1} \text{M}^+$	Désactivation

Fig. 2. Dans la polycondensation les monomères se polymérisent avec perte de petites molécules (H_2O , HCl , etc.) et les formules brutes des monomères et des unités monomériques ne coïncident pas. Au contraire, dans la polyaddition, les monomères se polymérisent sans élimination : monomère et unité monomérique ont alors la même formule brute. Quelquefois la distinction entre les deux types de polymérisation n'est pas si nette. Ainsi le nylon-6 peut être obtenu par l'une ou l'autre méthode selon le monomère de départ ; paradoxalement le polycaprolactame est toujours considéré comme un polymère de polycondensation.

Mécanismes : Une macromolécule de degré de polymérisation donné (n) peut résulter de la polycondensation de molécules de taille diverse. Les polyadditions procèdent par un mécanisme radicalaire ou ionique. Ces polymérisations radicalaires sont initiées généralement par des substances capables de se décomposer en donnant des radicaux R^* qui, en s'additionnant à des molécules de monomère, forment de nouveaux radicaux. De même des initiateurs ioniques, acides ou basiques, amorcent une chaîne de réactions, grâce auxquelles s'accroît la molécule.

rification, amidation, étherification, condensation des sucres. Le plus souvent chaque molécule de monomère polycondensable a au moins deux groupements fonctionnels bien distincts ; ils entrent en réaction alternativement et le poids moléculaire moyen des polymères augmente graduellement, tandis que la concentration en monomères diminue rapidement. En contrôlant le nombre de micromolécules éliminées, il est facile de fixer à volonté le poids moléculaire moyen du polymère. Il est peut-être caractéristique des polycondensations qu'une macromolécule de degré de polymérisation n puisse se former indifféremment à partir d'une macromolécule de degré $(n-1)$ et d'une molécule de monomère ou bien à partir de deux macromolécules de degrés de polymérisation respectifs $(n-x)$ et (x) .

Les polyadditions, en revanche, ne se déroulent que par addition d'unités monomériques à des molécules en croissance, possédant des groupements réactifs terminaux (centres actifs) de nature bien définie. Les unités monomériques proviennent généralement de molécules insaturées ou cycliques et les centres actifs peuvent être des radicaux, des cations ou des anions capables de réagir avec les monomères pour provoquer des réactions en chaîne selon un mécanisme radicalaire, cationique ou anionique (fig. 2). Les polymérisations radicalaires

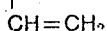
sont initiées, généralement, par des substances capables de se décomposer en formant des radicaux R^* , qui s'additionnent à une molécule de monomère en formant un nouveau radical. De même, lors des polymérisations ioniques, les initiateurs sont des acides (cations) ou des bases (anions) qui donnent avec le monomère les ions convenables (fig. 2). Par perte du groupe réactif terminal (radical ou ion) selon des processus fort divers, la macromolécule est désactivée et ne peut plus additionner de monomères ; son poids moléculaire cesse donc de croître. Pour que la polymérisation continue après désactivation de la macromolécule, il est nécessaire de créer d'autres centres actifs qui permettent de reprendre la polymérisation. Entre le moment où une macromolécule commence à se former par activation du monomère (initiation) et le moment où elle est désactivée⁽²⁾, il s'écoule un temps si court que la plupart des molécules de monomères ne sont pas encore entrées en réaction. Après une courte période initiale, le poids moléculaire des polymères, dans les polyadditions, devient indépendant du degré de conversion. Contrairement à ce qui arrive dans les polycondensations, en interrompant la polymérisation lorsque le degré d'avancement de la réaction est encore loin du point final, on obtient seulement du monomère n'ayant pas réagi et du polymère ayant un haut poids moléculaire.

La structure des polymères dans l'espace.

Les polymères stéréoréguliers.

La forme plus ou moins régulière qu'adoptera dans l'espace une macromolécule dépend de la structure tridimensionnelle des unités monomériques qui la composent. La stéréorégularité confère aux polymères des propriétés remarquables.

Parmi les unités monomériques, c'est-à-dire les motifs structuraux provenant de l'insertion des monomères dans une macromolécule, se retrouvent les mêmes phénomènes d'isomérisation qui se rencontrent parmi les substances micromoléculaires. Le butadiène illustre parfaitement ce fait (fig. 3). Par polymérisation du butadiène $(CH_2=CH-CH=CH_2)$, on obtient des macromolécules, constituées d'« unités 1-4 » $(-CH_2-CH=CH-CH_2-)$ ou d'« unités 1-2 » $(-CH-CH_2-)$ isomères de position. Les unités



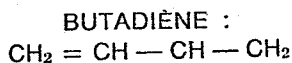
1-4 qui sont planes, peuvent avoir une structure *cis* ou *trans* (isomérisation géométrique), tandis que les uni-

tés 1-2 peuvent présenter deux structures spatiales différentes ; ces deux structures ne sont pas superposables et sont images l'une de l'autre dans un miroir. On parlera d'isomérisation optique. Ces deux différents types d'isomérisation sont aussi désignés par le terme général de stéréoisomérisation ; les doubles liaisons ou les unités 1-2 présentes dans la chaîne, sont appelées centres de stéréoisomérisation. En particulier, lorsque la macromolécule est constituée par des unités 1-2, les centres de stéréoisomérisation peuvent être tous du même type de configuration (polymère isotactique), ou bien de type alternativement opposé (polymère syndiotactique) ; on parle de polymère atactique lorsque les centres de stéréoisomérisation se succèdent de façon désordonnée (fig. 3).

Quand un même monomère peut donner lieu à des unités monomériques isomères, le choix du monomère et l'emploi d'un catalyseur capable de donner aux polymères une structure régulière permettent d'en contrôler la stéréorégularité ; la polymérisation dans ces conditions sera stéréospécifique.

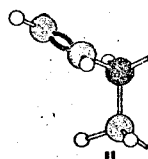
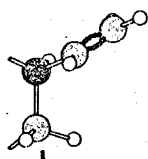
²⁾ Ce laps de temps appelle la *vie moyenne* d'une macromolécule.

STÉRÉOCHIMIE AU NIVEAU DES UNITÉS MONOMÉRIQUES



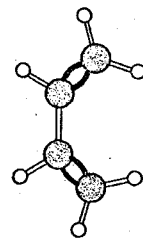
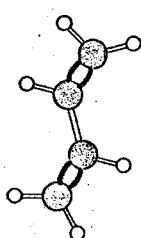
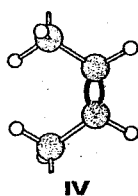
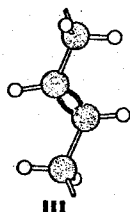
← ADDITION 1-2

→ ADDITION 1-4

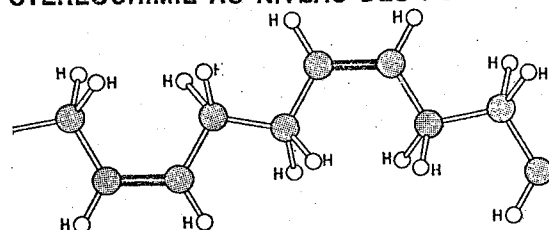


← A partir de molécules trans.

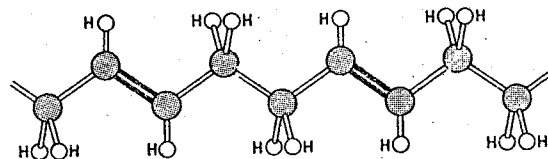
→ A partir de molécules cis.



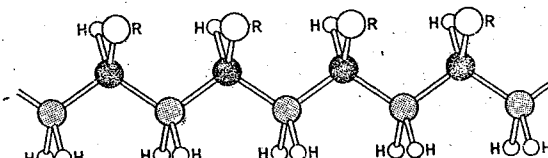
STÉRÉOCHIMIE AU NIVEAU DES POLYMÈRES



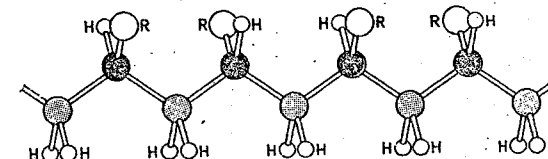
POLYBUTADIÈNE 1,4 CIS



POLYBUTADIÈNE 1,4 TRANS



POLYBUTADIÈNE 1,2 ISOTACTIQUE
(R = -CH = CH₂)



POLYBUTADIÈNE 1,2 SYNDIOTACTIQUE
(R = -CH = CH₂)

« Unité 1-4 » :
 $-CH_2-CH=CH-CH_2-$

« Unité 1-2 » :
 $-CH-CH_2-$
 $|$
 $CH=CH_2$

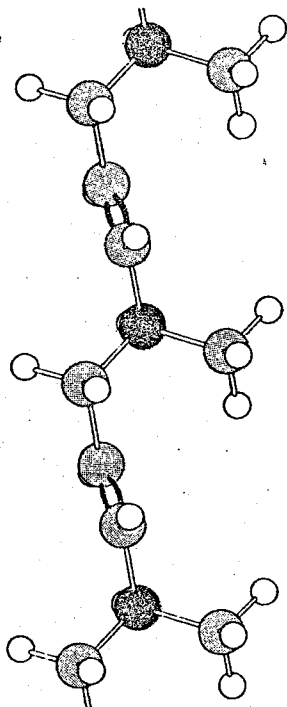
Fig. 3. Les stéréoisoméries des unités monomériques et la forme des polymères dans l'espace sont bien illustrées par le butadiène et les polybutadiènes. En partant du butadiène ($CH_2=CH-CH=CH_2$), on peut obtenir des macromolécules constituées par des « unités 1-4 » ou par des « unités 1-2 » (isomérisie de position). Par addition 1-2 du butadiène, il se forme 2 unités (I et II) qui sont l'image l'une de l'autre dans un miroir (isomérisie optique). Par addition 1-4, selon la conformation de la molécule de départ au moment de l'addition, on obtient une unité trans (III) et une unité cis (IV) qui sont des isomères géométriques. Ces deux derniers types d'isomérisie sont aussi désignés sous le terme général de stéréoisomérisie. On remarquera la forme régulière des chaînes de polymères stériquement réguliers, ce qui explique leur aptitude à cristalliser. Les cercles gris représentent les atomes de carbone : en couleur, les centres de stéréoisomérisie (carbone asymétrique ou double liaison).

En général, seules les macromolécules stéréorégulières peuvent cristalliser, ce qui leur confère des propriétés bien différentes de celles des polymères atactiques qui sont amorphes. Les quatre polymères stéréoréguliers dérivés du butadiène ont des caractéristiques très diverses qui ne sont pas non plus celles des polybutadiènes atactiques non cristallisés. Le polybutadiène 1-4 cis fond à 0°C et possède des propriétés élastomériques semblables à celles du caoutchouc naturel. Il s'en différencie par une résistance à l'abrasion plus élevée et par ses propriétés dynamiques intermédiaires entre celles

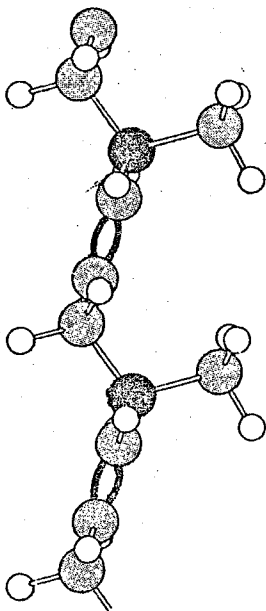
du caoutchouc naturel et celles de l'élastomère SRR (copolymère butadiène-styrène). Le polybutadiène 1-4 trans, en revanche, fond à 145°C et ne peut être employé comme élastomère aux températures habituelles. Les polybutadiènes 1-2 isotactiques (F = 128°C) et 1-2 syndiotactique (F = 158°C), outre un point de fusion élevé, ont des chaînes peu flexibles, car les substituants vinyliques latéraux rendent plus difficiles les rotations autour des simples liaisons du squelette : ils présentent donc les caractéristiques des fibres.

Les monomères vinyliques, qui, rappelons-le, ré-

A :
Polypentadiène
1-4 trans
isotactique.



B :
Polypentadiène
1-4 cis
syndiotactique.



(6) Un composé organique optiquement actif appartient à la série D ou L selon la position des substituants portés par le carbone asymétrique. Notons que cette appellation est indépendante du sens dans lequel le composé dévie le plan de polarisation de la lumière ; elle résulte de la comparaison avec une substance de référence.

(7) Deux molécules isomères optiques sont dites aussi antipodes optiques, puisqu'elles font dévier la lumière polarisée en sens opposé. Naturellement le mélange équimoléculaire des deux composés, ou racémique, n'a aucune activité optique.

Fig. 4. Il existe quatre types fondamentaux de taxie : la cis- et la transtaxie qui résultent de la présence d'une double liaison dans les unités monomériques, l'iso- et la syndiotaxie liée à la présence d'un carbone asymétrique. Ces différents types de taxie peuvent se trouver combinés entre eux dans un même polymère. Ainsi les polymères du pentadiène 1-3 sont ditactiques car les unités monomériques possèdent à la fois une double liaison et un carbone asymétrique.

pendent à la formule générale $RCH=CHR'$, peuvent aussi donner naissance à des macromolécules stéréorégulières : le polypropylène existe sous les formes syndio- et isotactique. Cette dernière présente outre un point de fusion élevé (176 °C), de bonnes propriétés mécaniques, une inertie chimique et une grande légèreté. Elle est utilisée industriellement comme fibre, film ou plastomère. Le polypropylène atactique, donc amorphe, est au contraire un élastomère.

A partir de l'isoprène enfin, on obtient un polymère 1-4 cis identique au caoutchouc naturel, ou un polymère 1-4 trans identique à la gutta-percha ou des polymères 3-4 stériquement désordonnés.

Les quatre types fondamentaux de taxie que nous avons décrits peuvent se trouver combinés entre eux dans un même polymère lorsque l'unité monomérique donne lieu simultanément à une isomérisation géométrique (cis- et transtaxie) et à une isomérisation optique (syndio- et isotaxie). Ainsi les polypentadiènes, obtenus par addition 1-4 du pentadiène, seront polytactiques (en l'occurrence ditactiques), car leur unité monomérique $(-CH_2-CH=CH-CH-)$ présente

CH³

à la fois une double liaison dans la chaîne principale et un atome de carbone asymétrique (fig. 4).

Les polymères asymétriques.

Les polymères naturels sont en général stéréoréguliers et de plus asymétriques, c'est-à-dire constitués de telle sorte qu'ils font dévier la lumière polarisée. Il est possible grâce à des méthodes dites stéréospécifiques, de synthétiser des polymères qui présentent ces mêmes caractéristiques.

Certains polymères stéréoréguliers, notamment la plupart des polymères naturels, sont optiquement actifs.

La cellulose est constituée par des unités D-glucopyranosiques (fig. 5)⁽⁹⁾. Leur enchaînement régulier fait de la cellulose un composé asymétrique capable de faire dévier le plan de la lumière polarisée. De même, la plupart des polymères naturels sont stériquement réguliers et de plus optiquement actifs. Il est possible de fabriquer des polymères synthétiques dotés de ces propriétés optiques : suffit qu'ils contiennent des carbones asymétriques liés à quatre substituants différents chimiquement et stériquement ; ces carbones asymétriques peuvent être situés dans la chaîne principale ou dans les substituants. On fabrique les polymères asymétriques en partant soit de monomères optiquement actifs, soit de monomères racémiques⁽¹⁰⁾ ou symétriques, mais il faut dans ces deux derniers cas utiliser des catalyseurs optiquement actifs. C'est ainsi que l'on peut préparer le polypentadiène 1-4 trans isotactique. Il est optiquement actif car le carbone tertiaire asymétrique créé par la polymérisation est lié à quatre substituants différents : hydrogène, méthyle, méthylène et méthine.

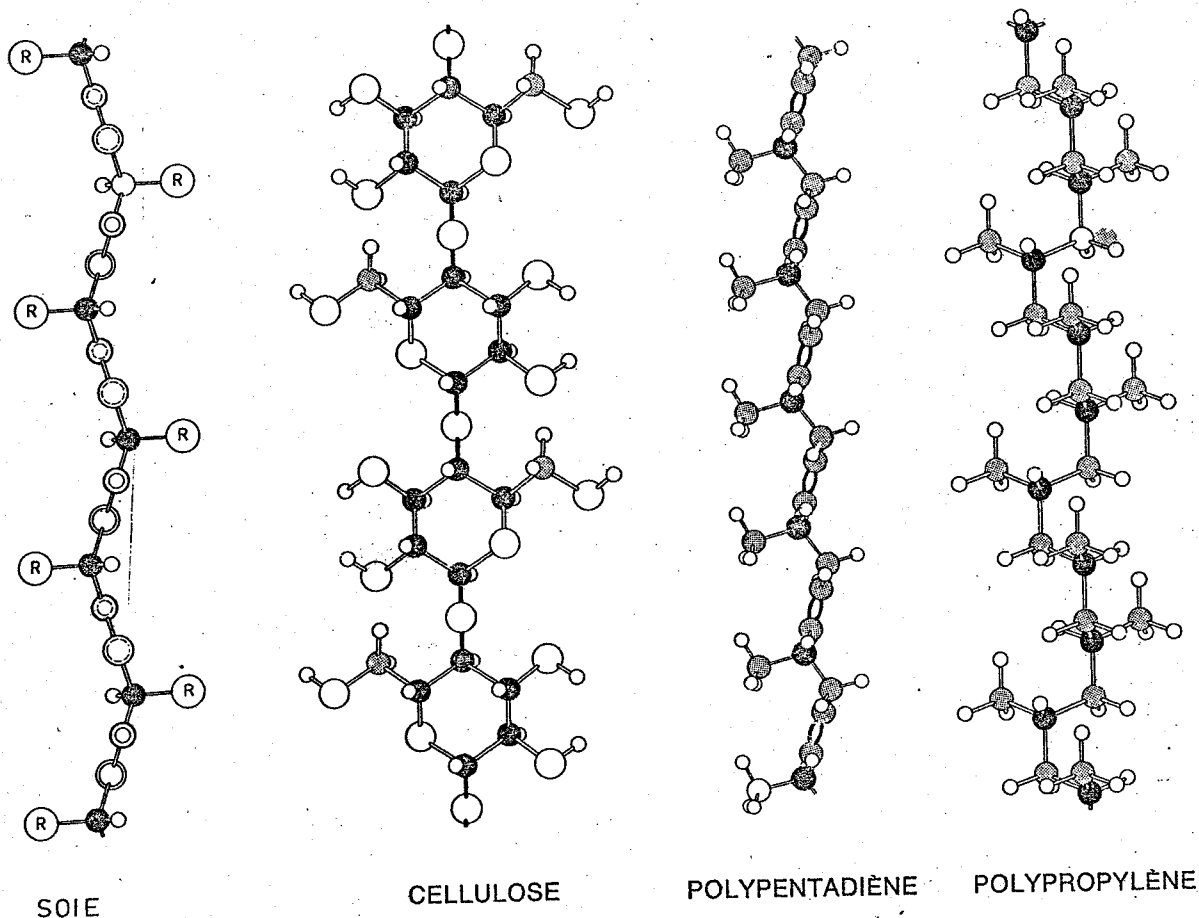
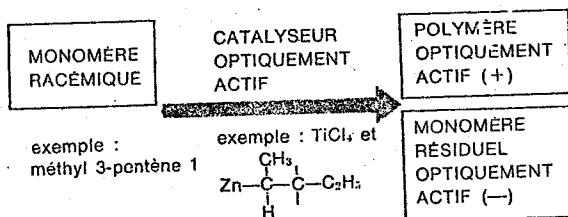


Fig. 5. Quelques polymères stéréoréguliers. Parmi ces polymères certains sont asymétriques, c'est-à-dire optiquement actifs. C'est le cas pour la cellulose et la soie qui sont constituées par la répétition d'unités monomériques optiquement actives toutes égales entre elles. Au contraire le polypropylène isotactique est stériquement régulier mais dépourvu d'activité optique car deux des quatre substituants du carbone tertiaire de chaque unité monomérique sont semblables chimiquement bien que différents par leur environnement stérique. Le polypentadiène, polymère synthétique, est optiquement actif car les carbones asymétriques sont substitués par quatre groupements chimiquement différents.

A partir d'un monomère racémique, ces catalyseurs favorisent la polymérisation d'un seul des antipodes. Donc en interrompant la polymérisation avant que la conversion soit totale, on obtient un polymère optiquement actif.



Le monomère résiduel devient lui aussi optiquement actif et de signe opposé à celui du polymère. Ce type de polymérisation s'apparente à la résolution enzymatique d'antipodes optiques dans laquelle l'enzyme détruit l'un des antipodes et permet de récupérer l'autre optiquement pur.

De quoi dépend la stéréospécificité d'une polymérisation ?

Pour être stéréospécifique, la polymérisation requiert un certain nombre de conditions stériques, thermodynamiques et électroniques. Pour les réaliser, on emploie divers types de catalyseurs : parmi les plus importants se trouvent les complexes organiques des métaux de transition.

La molécule de propylène a un plan de symétrie (celui qui contient tous les atomes de carbone), mais aucun axe de symétrie. Si l'on observe les deux faces du propylène, sur et sous le plan, on constate qu'elles sont antipodes entre elles : selon que la double liaison s'ouvre d'un côté ou de l'autre, il se forme l'une des deux unités monomériques énantiomorphes, images l'une de l'autre dans un miroir (fig. 6). La polymérisation sera isospécifique si les molécules de propylène présentent toujours la même face à l'extrémité réactive de la chaîne, et syndio-

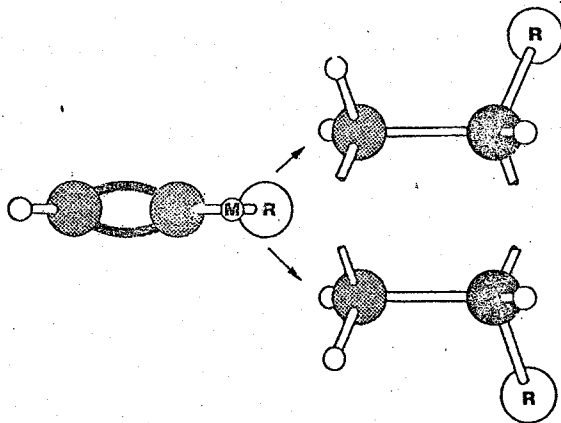


Fig. 6. Pour une polymérisation stéréospécifique à partir d'un monomère vinylique du type $(CH_2=CHR)$, l'addition devra se faire toujours sur la même face de la molécule. L'addition sur l'autre face fournirait une unité monomérique énantiomorphe.

spécifique si elles présentent alternativement des faces opposées.

De manière générale, pour la polymérisation stéréospécifique d'un monomère vinylique quelconque, il est donc nécessaire de bien déterminer quelle face les molécules présenteront à l'extrémité de la chaîne en formation. Mais cette condition n'est pas suffisante si l'atome terminal de la chaîne porte des substituants différents entre eux ou si les monomères sont 1-2 disubstitués. Dans ce cas, le mécanisme d'addition (*cis* ou *trans*) sur la double liaison doit aussi être constant (fig. 7) ; sinon le polymère paraît stéréorégulier si l'on examine la stéréochimie d'une sorte de substituants, mais atactique si l'on considère l'autre.

Plusieurs méthodes permettent de réaliser les conditions nécessaires pour obtenir une polymérisation stéréospécifique. Une des plus courantes est l'*homopolymérisation de monomères insaturés*. Il suffit alors de déterminer par quelle face et selon quel mécanisme le monomère va se présenter à la macromolécule en formation et s'y fixer. Pour y parvenir nous disposons de nombreuses techniques : elles sont, pour la plupart, basées sur la même observation : à savoir que presque toutes les polymérisations sont au moins partiellement stéréospécifiques et que les polymères réellement atactiques (c'est-à-dire constitués par des unités monomériques différentes, en proportions égales et enchaînées entre elles de manière parfaitement aléatoire) sont exceptionnels.

Prenons à nouveau l'exemple d'un monomère vinylique. Ce monomère pourra, au cours de la polymérisation, engendrer soit une dyade isotacti-

que, soit une dyade syndiotactique (fig. 8) ; les énergies d'activation concernant les deux processus (E_1 et E_2) seront en général différentes. Par conséquent les deux types de dyades ne se formeront pas à la même vitesse et le polymère ne sera pas atactique, mais surtout iso- ou surtout syndiotactique. Sa régularité stérique sera d'autant plus élevée que la différence entre E_1 et E_2 sera plus grande et que la température de polymérisation sera plus basse : pour obtenir des polymères assez stéréoréguliers pour cristalliser, $|E_1 - E_2|$ devra être assez grand et le type de stéréorégularité (iso- ou syndiotaxie) dépendra du signe de $E_1 - E_2$.

Le chimiste doit donc faire varier $|E_1 - E_2|$ selon ses besoins. Cette différence dépend de facteurs soit stériques soit électroniques, et par conséquent varie selon les conditions de la réaction, selon son mécanisme et aussi selon les monomères utilisés. Ainsi, pour un monomère donné, on pourra influencer le mécanisme de la réaction en jouant sur les catalyseurs et les conditions réactionnelles. Au contraire, dans des conditions données, un même catalyseur orientera une régularité stérique différente selon le monomère choisi.

Par exemple, à partir du propylène on obtient un polymère isotactique en opérant en présence du système catalytique $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$, tandis que l'on obtient un polymère syndiotactique en opérant en présence du système catalytique $VCl_4 + Al(C_2H_5)_2Cl$.

En présence du système catalytique $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$, on obtient à partir de l'isoprène un polymère 1-4 *cis* tandis que, à partir du butadiène on obtient un polymère essentiellement 1-4 *trans*.

Fabriquons des polymères stéréoréguliers.

Trois méthodes principales basées sur l'homopolymérisation permettent de fabriquer des polymères stéréoréguliers. Mais d'autres méthodes peuvent être utilisées avec succès.

Trois méthodes fondamentales peuvent être utilisées pour induire une stéréorégularité donnée :

- la polymérisation à l'état solide,
- la polymérisation en présence de catalyseurs stéréospécifiques,
- la polymérisation réplique.

Les deux premières méthodes reposent sur le fait suivant : au moment de sa fixation, un monomère présente la face et prend la configuration qui rend minimale l'énergie du complexe activé. Tous les facteurs qui ont tendance à introduire des restrictions géométriques à l'égard de ce complexe entraînent des augmentations de stéréospécificité.

Dans le domaine des polymérisations à l'état solide, par exemple si l'on polymérise de manière

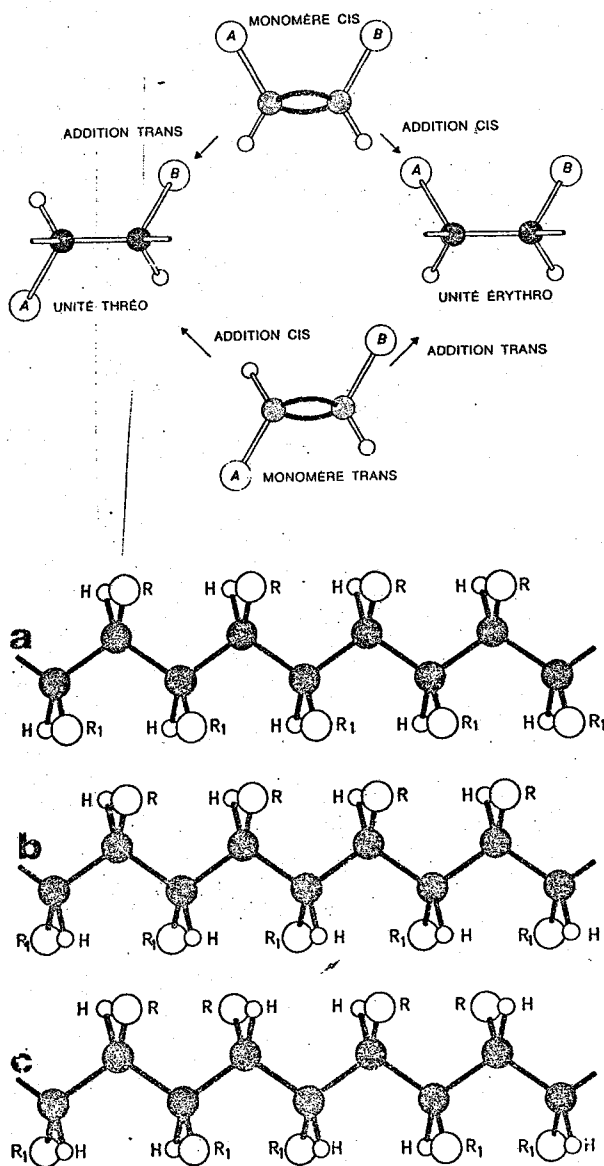


Fig. 7. Pour la polymérisation stéréospécifique d'un monomère vinylique 1,2 disubstitué ($R-CH=CH-R_1$) il faut avoir à la fois :
 1) régularité de présentation,
 2) mécanisme d'addition constant.

A partir du même monomère, avec la même présentation, on obtient en effet deux unités monomériques diastéréoisomères (érythro et threo) selon le mécanisme d'addition (cis ou trans) sur la double liaison.

En résumé on obtient, à partir d'un même monomère :

- si la présentation est constante, deux polymères diisotactiques, l'un threo, l'autre érythro-diisotactique (respectivement a et b) ; selon le mécanisme d'addition.
- si la présentation est alternée et pour un mécanisme donné (cis ou trans) un polymère disyndiotactique (c).
- si le mécanisme d'addition est aléatoire, quelle que soit la présentation, l'un des deux substituants (par ex. R_1) est toujours disposé au hasard.

radicalaire le butadiène inclus dans l'urée, on prépare un polybutadiène 1-4 *trans* de grande pureté stérique, contrairement à ce qui se passe si l'on ne prend aucune précaution particulière. En effet, les cristaux d'urée comportent une cavité centrale capable d'inclure des composés de dimensions moléculaires bien définies ; le butadiène inclus dans l'urée ne pourra s'y trouver qu'en conformation *trans* et ce lien stérique élimine la possibilité de trouver toute autre conformation dans le milieu où se passe la polymérisation.

Les catalyseurs stéréospécifiques utilisés pour polymériser les α -oléfines interviennent probablement de façon semblable. Ils contiennent des « centres actifs » qui sont des complexes de métaux de transition caractérisés par une lacune de coordination du métal et la présence d'une liaison entre ce métal et le carbone sur lequel a lieu l'insertion des unités monomériques successives. Ces complexes sont asymétriques, au moins en ce qui concerne l'asymétrie de la dernière unité et probablement aussi à cause de la disposition des ligands. Le monomère se coordonne sur la lacune du métal avant de s'ajouter à la chaîne. La direction d'approche monomère - chaîne en croissance reste ainsi fixée. Selon la face que le monomère présente au métal, il se formera l'un des deux complexes activés diastéréoisomères ; les énergies de ces complexes sont en général différentes, car les interactions stériques entre les substituants ne sont pas identiques dans les deux cas.

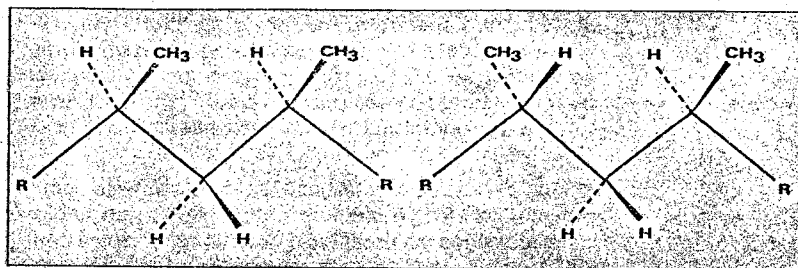
Pour une certaine géométrie du catalyseur, les interactions stériques sont moins importantes lorsque le monomère présente au métal la face qui a la même configuration que la dernière unité de la chaîne : la polymérisation est alors isospécifique. Au contraire, si la géométrie du catalyseur est modifiée de telle sorte que l'énergie du complexe activé soit moins élevée lorsque le monomère présente la face dont la configuration est inverse de celle de la dernière unité de la chaîne, la polymérisation est syndiospécifique.

Troisième méthode de polymérisation stéréospécifique, la duplication des chaînes polymériques d'acides nucléiques se produit naturellement lors de la division cellulaire et de la biosynthèse des protéines et pourrait ainsi, en principe, être appliquée à d'autres composés.

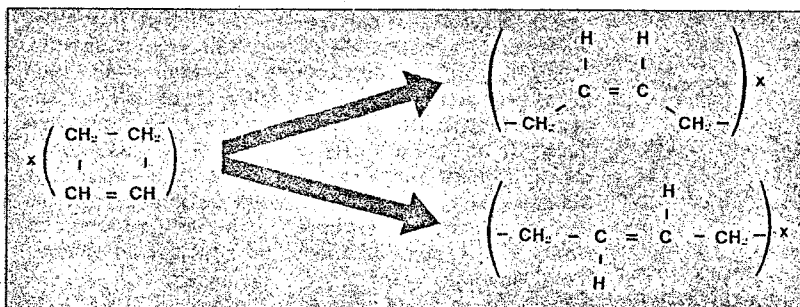
Ces mêmes méthodes s'emploient pour obtenir des polymères stéréoréguliers, qu'ils aient ou non une activité optique. Toutefois pour obtenir un polymère optiquement actif, c'est-à-dire asymétrique, le moyen d'inclusion, le catalyseur ou la matrice doivent aussi être asymétriques.

Les polymères synthétiques stéréoréguliers que nous venons d'examiner étaient préparés par homopolymérisation ; les monomères de départ s'inséraient par ouverture d'une double liaison selon un mécanisme de polyaddition radicalaire ou ionique. Mais il existe d'autres méthodes pour préparer des macromolécules stéréorégulières, qui font appel soit

● Homopolymérisation de polymères insaturés. L'addition tête-queue d'un monomère vinylique monosubstitué à la chaîne en croissance engendre une dyade isotactique ou une dyade syndiotactique.



● L'unité monomérique se forme par ouverture d'un cycle présent dans le monomère.



● Copolymérisation. Par la copolymérisation du butène-2 cis avec l'éthylène, on peut obtenir un copolymère contenant 50 % en moles d'éthylène où chaque unité éthylénique est liée à 2 unités 2-buténiques. Toutes les unités 2-buténiques ont même configuration et le copolymère a la structure thérodiisotactique.

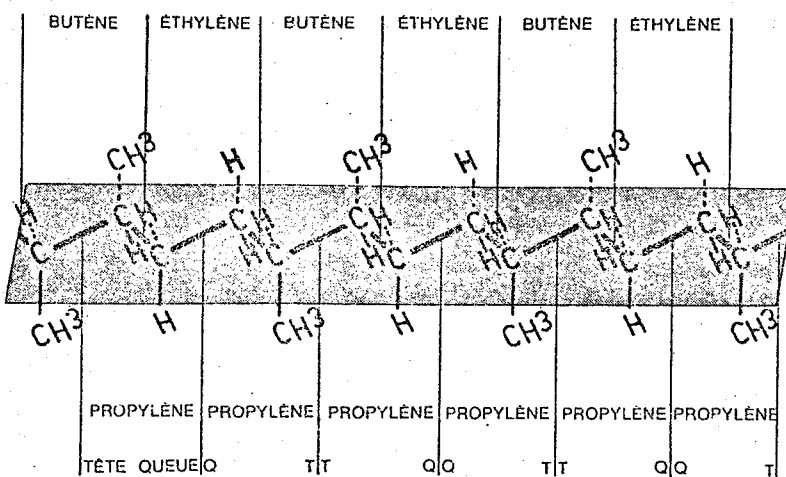


Fig. 8. Quelques exemples de polymérisations stéréospécifiques induites par un catalyseur.

à d'autres mécanismes que l'ouverture d'une double liaison, soit au mélange de plusieurs types d'unités monomériques (copolymérisation).

L'ouverture du cycle du cyclobutène fournit, selon les catalyseurs employés, le polybutadiène 1-4 *cis* ou 1-4 *trans* (fig. 8).

Les copolymères peuvent être stéréoréguliers s'ils répondent à certaines conditions. Pour les copolymères à blocs, il faut que les différents segments homopolymériques chimiquement liés entre eux, qui les constituent, soient réguliers. Pour les copolymères alternés, les configurations des deux motifs structuraux qui alternent doivent se succéder selon un certain type de régularité. C'est ainsi, qu'à partir du butène-2 *cis* et de l'éthylène on prépare un copolymère alterné thérodiisotactique cristallin qui fond à 130 °C (fig. 8). Notons que ce copolymère peut aussi être considéré comme un homopolymère tête-tête, queue-queue du propylène, stériquement régulier. Seul le mode de préparation permet de le distinguer. Ce fait est général et tous les copolymères alternés peuvent être, comme les homopolymères, décrits comme une succession d'unités chimiquement égales entre elles; seuls leurs modes préparatoires permettent de les distinguer.

Les buts principaux de la chimie macromoléculaire ont été, de tout temps, l'étude de la structure des substances macromoléculaires naturelles et synthétiques, l'étude des relations entre les propriétés et la structure, le perfectionnement des méthodes de synthèse et de modification des polymères.

Les spécialistes des polymères possèdent dès présent une gamme étendue de matériaux différents qui peuvent convenir à de nombreuses utilisations et dont le nombre ne cesse de croître.

D'autre part l'étude structurale des macromolécules d'intérêt biologique, acides nucléiques et protéines, et le rôle qu'elles jouent dans les organismes vivants sont des sujets fondamentaux de la recherche actuelle.

Pour en savoir plus :

■ P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press (1953).

■ G. Natta, *Catalyse stéréospécifique et polymères stéréo-isomériques. Préparation de fibres, matières plastiques et élastomères nouveaux*, Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart (1957).

■ G. Natta, *Aspects catalytiques des polymérisations stéréospécifiques*. Editions Technip (Paris 1951), (2^e congrès international de catalyse).

■ G. Natta, M. Farina, *Molecole in 3 D*, Mondadori, 1970.

PROPILENE

*Estratto dall'VIII Volume della
Enciclopedia del Petrolio e del Gas Naturale
a cura dell'Ente Nazionale Idrocarburi*

EDITORE CARLO COLOMBO

TABELLA 8. — Energie di ricombinazione e calori di combustione di alcuni radicali liberi.

Denominazione dei radicali e del combustibili di confronto	Calore di ricombinazione nelle molecole madri kcal kg ⁻¹	Calore di combustione con la quantità teorica di ossigeno kcal kg ⁻¹	
		Riferimento al solo combustibile	Riferimento alla miscela stechiometrica con ossigeno
Radicali			
Idrogeno atomico (H)	52 000	80 780	55 200
Azoto atomico (N)	8 055	8 055	8 055
Radicale imminico (NH)	5 195	11 280	7 333
Combustibili di confronto			
Idrogeno molecolare (H ₂)	0	28 780	5 200
Combustibile JP-4 (tipo cherosene)	0	10 555	2 640

combustibile, cedendo elettroni all'agente ossidante, subisce una « ossidazione ».

I sistemi propellenti basati sull'impiego dei cosiddetti « radicali liberi » traggono invece la loro energia dallo stato particolare di « metastabilità » che li contraddistingue. Si dà il nome di « radicali liberi » a frammenti molecolari privi di carica elettrica, costituiti da atomi isolati o da aggruppamenti di atomi, che si originano dalla disintegrazione di determinati legami atomici delle « molecole madri », per somministrazione di sufficiente energia (termica, elettrica, nucleare, luminosa, ecc.) questi frammenti molecolari, che si formano assorbendo energia, si comportano come veri elementi, mono- o plurivalenti, e tendono fortemente a ricombinarsi tra loro o con frammenti di specie diversa, liberando in pari tempo l'energia che hanno « immagazzinato » all'atto della loro formazione.

Esempi di radicali liberi semplici sono: l'idrogeno, l'ossigeno, l'azoto, allo stato atomico; esempi di radicali formati da aggruppamenti di atomi sono: l'ossidrile (OH), il radicale amminico (NH₂) e quello imminico (NH), il metile (CH₃), l'etile (C₂H₅), il propile (C₃H₇), ecc.

I radicali liberi più energetici sono quelli semplici, cioè quelli formati da un solo atomo; essi sono però anche i più instabili avendo una « vita » estremamente breve (millesimi di secondo); i radicali liberi complessi formati da un gran numero di atomi — come il trifenilmetile [(C(C₆H₅)₃)] — sono i più stabili avendo una vita molto più lunga, ma sono anche i meno energetici. Nella tab. 8 sono riportate — in

confronto con l'idrogeno molecolare (H₂) e con il combustibile JP-4 tipo cherosene — le energie termiche ottenibili nella ricombinazione di alcuni radicali semplici e relativamente semplici; sono altresì indicati i rispettivi calori di combustione con ossigeno.

Si è calcolato, per esempio, che l'impulso specifico teorico ottenibile dalla riassociazione dell'idrogeno atomico « integrale » in una camera di combustione con rapporto di espansione 1/20 ed immissione del propellente a 27 °C, ammonterebbe a 1 280 sec, valore circa triplo di quello del miglior sistema propellente chimico conosciuto.

Le difficoltà tecniche che si incontrano nella utilizzazione a scopi propulsivi dei radicali liberi sono enormi e quasi insormontabili, benché essa, in linea di principio, non sia impossibile. Le difficoltà provengono soprattutto dall'estrema instabilità dei radicali liberi semplici o relativamente semplici che, come si è visto, sono gli unici da prendere in considerazione.

Un mezzo per stabilizzare i radicali liberi potrebbe consistere nell'impiego di « anticatalizzatori », che ne dovrebbero diminuire l'estrema velocità di ricombinazione fino ad annullarla agli effetti pratici; purtroppo sostanze del genere non sono state ancora trovate.

R. M. Corelli

7. Letteratura.

Burgess E., *Rocket propulsion*, Londra (1954).
 Cleaver A. V., *Rocket engines and propellants*, in: *J. Brit. Interplanet. Soc.*, 16, 154 [maggio-giugno] (1945).

Corelli R. M., *Studio teorico-sperimentale di un endoreattore a litergolo*, Rend. VII Congr. Intern. Astronaut. Roma, in: *Aerotecnica*, [5] 36 (1956).
 Corelli R. M., *Il tetranitrometano come agente ossidante per razzi*, in: *Aerotecnica*, [6] 38 (1958).
 Corelli R. M., *Lezioni di tecnologia materiali motori e chimica della combustione*, 12, Scuola Ingegneria Aeronautica, Università di Roma (1958).
 Corelli R. M., *Boro e derivati come combustibili ad alta energia*, in: *Missili*, [3] pag. 5 [giugno] (1959).
 Corelli R. M., *Recenti sviluppi nella chimica dei propellenti*, in: *Aerotecnica*, [1] 40 (1960).
 Corelli R. M., *Progressi e novità nel campo della propulsione chimica*, in: *Missili*, [2] 65-72 (1963).
 Errich J. W., Burgess E., *Rocket encyclopaedia illustrated*, Los Angeles (1959).
 Feodosiev V. I., Siniariy G. B., *Introduction to rocket technology*, New York (1959).
 Gall J. F., *Fluorine-derived chemicals as liquid propellants*, in: *Ind. Eng. Chem.*, [settembre] pag. 1331 (1957).
 Kitt B., Eyered D. S., *Rocket propellant handbook*, New York (1960).
 Lewis B., Pease R. N., Taylor H. S., *Combustion processes*, Princeton (1956).
 Mejer zu Köcker H., *Über die Verwendung von Fluor bei hochenergetischen Oberstufenantrieben*, in: *Z. Flugwiss.*, [4] 142-150 (1967).
 Pastuhov A., Jewet C. L., *Liquid hydrogen as a rocket propellant*, in: *Aero Digest*, [settembre] pag. 35 (1956).
 Penner S. S., Ducarme I., *The chemistry of propellants*, Oxford (1960).

Propilene

- Sarner S. F., *Propellant chemistry*, New York, Londra (1966).
 Sutton G. B., *Rocket propulsion elements*, 2a ed., New York (1956).
 Thompson G. V. E., *Cost and availability of high-energy rocket propellants*, in: *Brit. Interplanet. Soc., Ann. Rept.*, (1952).
 Thormey J. F., *Liquid rocket propellants. Is there an energy limit?*, in: *Ind. Eng. Chem.*, [settembre] pag. 1339 (1957).
 Warren F. A., *Rocket propellants*, New York (1958).

PROPILENE

I. PROPILENE MONOMERO	p. 18
II. SITUAZIONE PRODUTTIVA E DI MERCATO DEL PROPILENE	23
III. POLIPROPILENE	28
IV. SITUAZIONE PRODUTTIVA E DI MERCATO DEL POLIPROPILENE	31

I. PROPILENE MONOMERO

1. Generalità (18) - 2. Proprietà fisiche (18) - 3. Proprietà chimiche (18) - 4. Preparazione (19) - 5. Impieghi (20) - 6. Caratteristiche e analisi (22) - 7. Immagazzinamento e trasporto (23) - 8. Bibliografia (23).

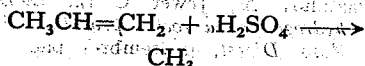
1. Generalità. Il propilene (o propene, secondo la terminologia della IUPAC), $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, è il secondo termine della serie degli idrocarburi olefinici. Fu scoperto da Reynolds, nel 1851, che lo ottenne facendo passare vapori di alcool amilico entro un tubo rovente.

In natura si trova, in tracce, nei gas naturali di petrolio e disciolto nel petrolio grezzo.

2. Proprietà fisiche. Il propilene è un gas incolore, con odore caratteristico abbastanza piacevole; non è tossico, ma produce cefalea e disturbi nervosi se viene inalato in quantità sensibili. Le sue proprietà fisiche sono riportate nella tab. 1.

3. Proprietà chimiche. Il propilene dà tutte le reazioni caratteristiche della serie olefinica (v. OLEFINICI IDROCARBURI).

Per reazione con acido solforico si ottiene solfato acido di isopropile che, per successiva idrolisi, si trasforma in alcool isopropilico:



Questa reazione è stata sfruttata per il recupero del propilene dai gas di raffineria ottenendo l'alcool isopropilico, uno dei primi prodotti derivati da questo idrocarburo.

Mentre con etilene è risultato possibile ottenere polimeri solidi mediante iniziatori radicalici (v. ETILENE parte II), per il propilene sino ad ora ciò non è stato possibile: polimeri solidi del propilene sono stati ottenuti per la prima volta da Natta (1) impiegando particolari catalizzatori che agiscono con meccanismo anionico.

Si conoscevano solo polimeri a basso peso molecolare, in particolare trimeri e tetrameri, che venivano ottenuti con catalizzatori cationici (in specie acido fosforico supportato su

farina fossile o granelli di quarzo) (2) e che hanno trovato largo impiego nell'industria petrolchimica, successivamente, come materia prima per la produzione di tensioattivi (ad es. dodecilbenzene) e di alcoli (ad es. alcoli decilici per ossosintesi del tri-mero).

Dal propilene per clorurazione ad alta temperatura si ottiene cloruro di allile ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$), mentre a bassa temperatura si forma dicloropropano ($\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_3$).

Con acido ipocloroso il propilene forma la corrispondente cloridrina (v. PROPILENICA CLORIDRINA).

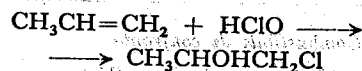
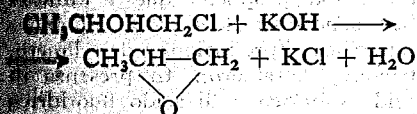


TABELLA 1. - Proprietà fisiche del propilene.

Peso molecolare	42,078
Peso specifico del liquido a 20°C, g ml ⁻¹ (1)	0,5139
Peso specifico del gas a 0°C e 1 atm, g ml ⁻¹	0,001926
Temperatura di ebollizione, °C:	
a 760 mm(Hg)	-47,70
a 100 mm(Hg)	-84,12
Variazione del p.e. con la pressione, °C [mm(Hg)] ⁻¹	0,0289
Temperatura di congelamento (punto triplo), °C	-185,25
Costanti crioscopiche:	
A°	0,04673
B°	0,0054
Densità critica, g ml ⁻¹	0,233
Temperatura critica, °C	91,9
Pressione critica, mm(Hg)	34504
Volume critico, ml g ⁻¹	4,302
Fattore di comprimibilità, (PV/RT):	
a 30 mm(Hg)	1,000
al p.e.	0,9632
alla temperatura critica	0,274
Calore latente di fusione, cal mol ⁻¹	717,6
Calore latente di evaporazione al p.e., cal mol ⁻¹	4402
Calore latente di combustione a pressione costante a 25°C, kcal mol ⁻¹	460,428
C _p , cal g ⁻¹ °C ⁻¹ :	
a 300°K	0,36466
a 400°K	0,43592
Viscosità cinematica del liquido, cSt:	
a -115°C	0,48
a -105°C	0,40
a -95°C	0,35
Solubilità (coefficiente di assorbimento) a 760 mm(Hg) e 20°C,	
I _{gas} /solvente:	
in acqua	0,466
in etanolo	12500
in acido acetico	5425
Energia libera di formazione del vapore a 25°C, kcal mol ⁻¹	14,990
Calore di formazione del vapore a 25°C, kcal mol ⁻¹	4,879
Entropia di formazione del vapore a 25°C cal °C ⁻¹ mol ⁻¹	63,80
Temperatura di autoaccensione in aria, °C	497,2
Limiti di esplosività in aria, % in vol.:	
inferiore	2,0
superiore	11,1

(1) Alla pressione di saturazione.

che per trattamento con KOH dà ossido di propilene (v. PROPILENE, Ossido Di):



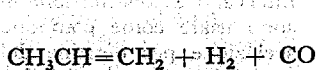
Per ossidazione con ossigeno od aria in presenza di speciali catalizzatori a base di ossidi di rame si tratta in acroleina ($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$).

Per ossidazione non catalitica del propilene con ossigeno od aria, sia in fase liquida sia in fase vapore, si ottiene ossido di propilene insieme ad aldeide propionica, acroleina, alcool allilico ed altri sottoprodotti.

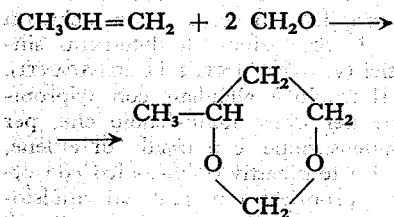
Il propilene può essere epossidato mediante perossiacidi e tert-idroperossidi ad ossido di propilene.

Il propilene, in presenza di catalizzatori Friedel-Crafts (AlCl_3) o acidi (H_3PO_4), alchila gli idrocarburi aromatici: con il benzene si ha l'isopropilbenzene (cumene). Con gli stessi catalizzatori, il propilene alchila l'isobutano per dare principalmente 2,3- e 2,4-dimetilpentano.

Per idroformilazione (oxo-sintesi) si formano le aldeidi butirrica ed isobutirrica in rapporti variabili con le condizioni di reazione:



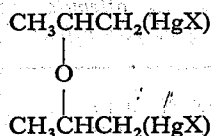
In presenza di catalizzatori (H_2SO_4 , $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) condensa con 2 molecole di formaldeide (reazione di Prins), per dare principalmente 4-metil-1,3-diosano (3):



Con ozono, in presenza di vapor d'acqua, il propilene dà formaldeide, acetaldeide, acido formico ed acido acetico (4). Il propilene viene assorbito da soluzioni acquose di sali mercurici (5)(6)(7) dando un composto di formula:



ed un etere di formula:



(X = radicale di un acido minerale).

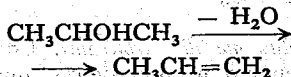
Il propilene viene assorbito in una soluzione acida di PtCl_2 da cui per aggiunta di KCl precipita un composto giallo, in piccole lamelle, di formula $\text{KCl} \cdot \text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{PtCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Con l'impiego di sistemi redox a base di cloruri di Pt o Pd in soluzione acquosa e di trasferitori di ossigeno (FeCl_3 , CuCl_2) è possibile ossidare direttamente il propilene con ossigeno ad acetone, con rese del 90% a temperatura ordinaria (8).

Portato alla temperatura di 500°C, il propilene rimane inalterato (9), mentre in presenza di Ni ridotto a 350°C dà etilene, etano ed idrogeno (10). In presenza di H_2 e di Ni ridotto, Pt o Pd dà, a temperature relativamente basse, propano con resa quasi stechiometrica.

4. Preparazione. Metodi di laboratorio. Il propilene si può ottenere, in laboratorio, disidratando l'alcool iso-

propilico:



Come agente disidratante si può usare l'acido solforico: si mescola l'alcool con una quantità in volume quasi uguale di acido solforico concentrato, si aggiunge solfato di alluminio e si riscalda la miscela a 110°C

per qualche minuto: si svolge un gas che è costituito quasi completamente da propilene. La reazione, in assenza di solfato di alluminio, avviene a temperatura più alta ed in maniera più difficilmente controllabile.

La disidratazione può essere ottenuta, con procedura ancora più semplice, vaporizzando l'alcool e facendo passare i vapori su allumina attiva alla temperatura di 350 ÷ 400°C: il gas ottenuto, lavato con acqua per allontanare le piccole quantità di etere isopropilico formatesi, è costituito da propilene praticamente puro. Un altro mezzo di disidratazione che può essere usato è il cloruro di zinco anidro.

Il propilene è stato preparato anche per riduzione dell'ioduro di allile con zinco e acido acetico (11); per isomerizzazione del ciclopropano a caldo (12); per azione del sodio metallico sul 2,2-dicloropropano o sul 2,2-dibromopropano.

Processi industriali. Il propilene viene ricavato dai gas di raffineria, (negli SUA questa fonte è ancor oggi la più cospicua) o viene prodotto insieme ad altre olefine in speciali processi di cracking. La sempre maggiore domanda di etilene ha portato a disporre corrispondentemente di sempre maggiori quantità di propilene il cui impiego chimico è perciò andato crescendo: la scoperta del polipropilene da parte del prof. Natta (1) ha fatto convergere su questo idrocarburo l'interesse non più come sottoprodotto della produzione dell'etilene, ma come materia prima di importanza pari a quella dell'etilene.

Il contenuto in propilene dei gas di raffineria varia entro termini molto ampi a seconda dei cicli produttivi. La domanda di benzine a numero di ottano sempre più alto ha indirizzato l'industria verso l'impiego del reforming e del cracking catalitici, che portano ad una notevole produzione di propilene e butilene.

Nella tab. 2 si riportano le percentuali di propilene che si ottengono dai vari tipi di cracking.

TABELLA 2. — Rese di propilene nel cracking di idrocarburi liquidi.

Processo	Carica	Propilene % in peso
Cracking termico	Gasolio	0,5 ÷ 1
Reforming termico	Benzina pesante	3 ÷ 4
Cracking catalitico	Gasolio	2,5 ÷ 3,5
Steam cracking	Benzina pesante	10,5 ÷ 12,0
Steam cracking	Gasolio	10,5 ÷ 14,5

Propilene

In genere, il gas di coda di una raffineria contiene dal 40 al 60 % di propilene: questo gas passa, in certi casi, alla utilizzazione diretta del propilene o, quando si richieda un propilene a maggior purezza, agli impianti di separazione. La separazione del propilene può avvenire per distillazione o per assorbimento.

Deidrogenando il propano è possibile ottenere propilene:



Il procedimento ha però trovato scarso impiego pratico, in quanto, anche operando con catalizzatori ad alta attività, non è possibile impedire contemporanee reazioni di *cracking* con formazione di etano, etilene, metano, a meno che non si operi con brevi tempi di contatto e a temperature relativamente basse, con una conseguente bassa conversione del propano. Nella tab. 3 si riporta l'influenza del tempo di contatto nella deidrogenazione catalitica del propano secondo i lavori di Grosse ed Ipatieff (13).

In genere si preferisce sottoporre alla deidrogenazione miscele propano-butano e separare successivamente i prodotti di reazione. Attualmente l'industria petrolchimica, quando non sfrutta come sorgente di propilene il gas di coda di raffineria, considera la produzione di propilene sempre abbinata a quella dell'etilene. Per tale ragione si rimanda alla voce ETILENE per la descrizione sia della produzione sia della separazione e ricupero del propilene.

Per il propilene destinato alla produzione di polipropilene isotattico occorre un alto grado di purezza; in particolare debbono essere allontanati ossido di carbonio, idrogeno, composti solforati, metilacetilene ed allene.

La purificazione può essere effettuata attraverso una serie di colonne di distillazione che eliminano prima i componenti più volatili e successivamente i componenti più pesanti.

TABELLA 3. — Influenza del tempo di contatto nella deidrogenazione catalitica del propano a 600°C.

Tempo di contatto, sec	2,7	8,9	17,5	36,0
Componenti del gas di reazione, % in peso:				
Propano	59,0	41,0	32,0	6,0
Propilene	20,0	21,0	14,0	9,0
Idrogeno	20,5	24,0	27,5	29,0
Etilene	0,0	0,3	0,2	1,0
Etano	0,0	5,0	7,5	29,0
Metano	0,5	3,0	13,5	19,0

TABELLA 4. — Composizione media della frazione C₃ ottenuta per steam cracking di idrocarburi liquidi.

Propilene, % in peso	92,8
Propano, % in peso	7,0
Metilacetilene, p.p.m.	~ 100
Allene, p.p.m.	~ 800
Idrocarburi superiori C ₂ , % in peso	0,1

La separazione per semplice rettificazione del metilacetilene e dell'allene, che possono essere presenti in forti quantità nel propilene proveniente dal *cracking* di idrocarburi liquidi (tab. 4), non è agevole; si sottopone pertanto la frazione C₃ ad una idrogenazione selettiva, in presenza di speciali catalizzatori, in modo da trasformare i due idrocarburi in propilene.

5. Impieghi. Il primo impiego del propilene proveniente dai gas di raffineria è stato rivolto, attraverso i processi di polimerizzazione e di alchilazione, ad incrementare la resa in benzina degli impianti di raffineria, valorizzando così questo idrocarburo che, insieme al propano ed alla frazione C₄, era destinato ad uso interno come combustibile o alla vendita come gas di petrolio liquefatti (GPL). Successivamente il propilene è stato utilizzato in larga scala per la produzione di isopropanolo per idratazione con acido solforico o per idratazione catalitica. A questi primi impieghi hanno fatto seguito molti altri che illustriamo brevemente in questa rassegna, rimandando per i dettagli alle singole voci.

Produzione di carburanti. Come si è accennato in precedenza, uno dei primi impieghi del propilene è stato quello di ottenere idrocarburi che, per il loro alto numero di ottano, potevano essere miscelati alla benzina,

in specie di *topping*, per portarla al numero di ottano richiesto dal mercato. I procedimenti usati per produrre dal propilene questi idrocarburi sono due: alchilazione e polimerizzazione (produzione di dimero trimero, tetramero). In presenza di acido solforico o di acido fluoridrico è possibile ottenere per alchilazione di miscele propilene-butilene-isobutano una frazione di idrocarburi a catena ramificata, con intervallo di ebollizione compreso entro quello della benzina, con numero di ottano (RM) intorno a 100.

Produzione di polimeri liquidi. Con catalizzatore a base di acido fosforico supportato, sul quale si fa arrivare il propilene da solo od in miscela con propano (a 150 - 250°C ed alla pressione di 30 - 70 kg cm⁻²), si ottiene una miscela di dimeri, trimeri e tetrameri. I catalizzatori usati possono essere supportati su *Kieselguhr* (14) o su pezzetti di quarzo (15).

Il rapporto fra i polimeri può essere variato: riciclando dimero e trimero si può aumentare la resa di tetramero.

Allo scopo di ottenere carburanti si può condurre la polimerizzazione anche in presenza di butilene, ottenendo così una miscela a più ampio intervallo di distillazione. Le frazioni con intervallo di distillazione 40 - 200°C sono usate come componenti di miscelazione per benzine delle quali si desidera incrementare il numero di ottano.

Attualmente si preferisce condurre la reazione di polimerizzazione del propilene in modo da avere in preferenza trimero e tetramero che vengono usati vantaggiosamente per ottenere, attraverso la reazione di ossosintesi, alcoli destinati all'industria dei plastificanti (alcoli decilici dal tripropilene ed alcoli tridecilici dal tetrapropilene) o come agenti alchilanti per la produzione di detergenti sintetici (v. DETERGENTI e PLASTIFICANTI).

Il fenolo è alchilato con tripropilene per avere nonil-fenolo che, per condensazione con ossido di etilene, dà un tensioattivo non-ionico con ottime proprietà umettanti ed emulsionanti.

Alchilando il benzene con tetrapropilene si ha dodecil-benzene, il cui derivato solfonato costituisce un tensioattivo ionico di largo impiego nel campo dei detergenti.

La produzione del propilene trimero e tetramero, tuttavia, è in declino: poiché si ritiene che queste molecole non siano degradate nei processi biochimici di purificazione delle acque

di scarico, in alcuni paesi (Stati Uniti d'America, Regno Unito, Germania) ne è stato precluso l'impiego nei detergenti.

Produzione di isopropanolo ed acetone. L'isopropanolo (alcol isopropilico) (v. PROPILICI ALCOOLI) è stato uno dei primi derivati chimici del petrolio sviluppati industrialmente. Quantitativamente rappresenta il maggior consumo di propilene, ma l'incidenza percentuale è in progressiva diminuzione a seguito dello sviluppo dei nuovi processi per la produzione di acetone, acrilonitrile e polipropilene.

Dall'idratazione con acido solforico del propilene diluito con propano (60% di propilene, 40% di propano) si ottiene, attraverso i due noti stadi della solfonazione e dell'idrolisi, alcool isopropilico.

A questo procedimento va ora sostituendosi, negli impianti più moderni, quello dell'idratazione diretta del propilene con acqua in presenza di catalizzatori a base di ossidi di wolframio.

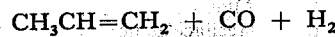
Dall'alcol isopropilico, per deidrogenazione con catalizzatore a base di rame o zinco o per ossidazione con aria su catalizzatore a base di argento o di rame si ottiene acetone. È stato descritto (16) un processo di ossidazione diretta del propilene, anche misto a propano, su catalizzatori al fosfomolibdato di bismuto su allumina. Si è già accennato inoltre al processo in soluzione acquosa con catalizzatori al cloruro di palladio.

Produzione di cumene. Alchilando il benzene con propilene si ottiene l'isopropilbenzene o cumene (v. CUMENE). L'alchilazione può essere condotta in fase liquida in presenza di $AlCl_3$ od in fase gassosa, facendo arrivare vapori di benzene e propilene su catalizzatori a base di acido fosforico, dello stesso tipo di quelli usati per la produzione di polimeri liquidi. L'ossidazione del cumene in opportune condizioni (17) porta alla produzione di acetone e fenolo. Sebbene questo procedimento si sia affermato industrialmente solo dopo il 1950, il suo sviluppo è stato rapido ed attualmente fornisce oltre la metà della produzione mondiale di fenolo.

Nell'alchilazione si produce, insieme a cumene, anche diisopropilbenzene: operando in opportune condizioni si può arrivare alla produzione preferenziale di questo ed in particolare all'isomero «para» quasi puro (18). Dalla ossidazione del diisopropilbenzene si ottiene acido tereftalico: questo procedimento viene usato, se

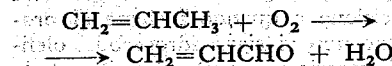
pure in misura minore, parallelamente a quello dell'ossidazione del p-xilene.

Idroformilazione del propilene. Per reazione con ossido di carbonio e idrogeno a $120 \div 150^\circ C$, alla pressione di $200 \div 250 \text{ kg cm}^{-2}$ in presenza di carbonile di cobalto, il propilene si trasforma in una miscela di aldeidi n- ed iso-butirrica:



Il rapporto fra le due aldeidi varia a seconda delle condizioni di reazione, ma, in genere, è di 2:1.

Ossidazione. Mediante ossidazione del propilene con aria o con ossigeno su catalizzatori a base di ossido rameoso a $280 \div 350^\circ C$ e a $2 \div 15 \text{ kg cm}^{-2}$, si ottiene acroleina (19):



L'acroleina è il prodotto di partenza per la sintesi di molti composti, quali 1,2,6-esantriolo, metionina, aldeide glutarica. L'acroleina viene usata per produrre alcool allilico e quindi glicerina (20).

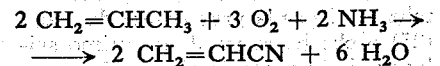
L'ossidazione del propilene ad ossido di propilene è descritta nella voce PROPILENE OSSIDO.

Alogenazione. Facendo reagire il propilene con cloro si può avere sostituzione od addizione a seconda delle condizioni operative. A temperatura ambiente si hanno reazioni di addizione. Quando invece si fa reagire il cloro con il propilene a $300^\circ C$ si ha principalmente la formazione di cloruro di allile (v. ALLILE, CLORURO DI), importante per la produzione della glicerina (21).

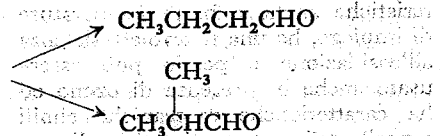
Quando si fa reagire l'acido ipocloroso direttamente sul propilene a circa $50^\circ C$, si forma 1-cloro-2-isopropanolo (90% circa) e 2-cloro-1-propanolo (10% circa). I due isomeri, in presenza di una base, si trasformano in ossido di propilene.

Produzione di acrilonitrile. La produzione di acrilonitrile (v. ACRILONITRILE) da propilene, ossigeno e ammoniacca fu iniziata nel 1960 da parte della Sohio (USA). Il processo (22)(23) in fase vapore opera a temperatura moderata (circa $450^\circ C$) ed a pressione di $2 \div 3 \text{ atm}$ in presenza di un catalizzatore a letto fluido a base di

fosfomolibdato di bismuto o antimonio supportato su silice e allumina. La reazione decorre secondo l'equazione:



Come prodotto secondario si ottiene acetonitrile e acido cianidrico. Pro-



cessi simili sono stati realizzati da altre numerose società.

La E.I. Du Pont de Nemours ha brevettato un processo basato sul propilene ed ossido di azoto (24) che opera a $700^\circ C$ e con un catalizzatore a base di argento: il propilene viene prima ossidato ad acido acrilico mediante l'ossido di azoto indistinto con ammoniaca per dare il corrispondente sale di ammonio che viene disidratato ad acrilonitrile:



Il crescente consumo di acrilonitrile inciderà sempre più in futuro sulla richiesta di propilene per usi chimici.

Polimerizzazione stereospecifica del propilene. La polimerizzazione del propilene a polimero altamente cristallino (v. POLIMERI) rappresenta una delle più recenti utilizzazioni di questo idrocarburo olefinico: si può però dire che questo procedimento si è tanto rapidamente affermato da costituire oggi uno dei più importanti fra i tanti che partono dal propilene (19). Dopo la scoperta di Natta che per primo (1) ha ottenuto il polipropilene isotattico e ne ha studiato la configurazione sterica (v. parte III), notevoli sono stati i lavori di carattere scientifico e pratico compiuti successivamente. Alla produzione sperimentale, effettuata in Italia per la prima volta, hanno fatto seguito negli SUA ed in Europa numerosi impianti in semiscala prima ed impianti industriali poi, tanto che la produzione industriale è ormai avviata regolarmente.

Copolimeri etilene-propilene. Il propilene viene anche impiegato per produrre un elastomero con notevole resistenza all'invecchiamento, anche

Propilene

in condizioni severe di esercizio. Questo elastomero è costituito da un copolimero etilene-propilene (EPM) che è stato ottenuto con speciali catalizzatori per la prima volta da Natta (25) e che ha avuto il suo primo sviluppo industriale in Italia (26).

Il copolimero etilene-propilene è totalmente amorfo, ha una bassissima temperatura di transizione gomma-vetro e perciò mantiene le sue caratteristiche anche a basse temperature di impiego, ha una notevole resistenza all'ossidazione e perciò può essere usato anche in presenza di ozono ed ha caratteristiche meccaniche simili a quelle delle gomme sintetiche di normale uso. Il copolimero etilene-propilene ha un basso peso specifico, ottime proprietà elettriche ed un basso costo, provenendo da monomeri di larga produzione come l'etilene ed il propilene (v. POLIMERI, parte II).

Isoprene. Lo sviluppo delle gomme poliisopreniche (v. GOMME SINTETICHE) ha recentemente stimolato l'interesse per la produzione dell'isoprene ottenuto per massima parte per deidrogenazione delle olefine C_5 . Negli SUA è stato sviluppato su scala industriale anche un processo di produzione dell'isoprene a partire da propilene. In una prima fase (200°C, 200 atm, catalizzatore tripropilalluminio) il propilene viene dimerizzato a 2-metilpentene-1. Questo viene poi isomerizzato a 2-metilpentene-2 su catalizzatore zeolitico a 200°C. La miscela di reazione passa quindi in un forno di pirólisi in presenza di vapore ed acido bromidrico come catalizzatore, con formazione di isoprene e metano (v. ISOPRENE).

6. Caratteristiche e analisi. A seconda degli impieghi cui è destinato, il propilene deve possedere caratteristiche diverse. Le impurezze che generalmente accompagnano il propilene (ad eccezione del propano, che si comporta da componente inerte nelle varie reazioni) sono costituite da metilacetilene ($CH_3C\equiv CH$), allene ($CH_2=C=CH_2$), composti solforati. Il maggior grado di purezza è richiesto per il propilene destinato alla produzione di polimero isotattico. Si richiede l'assenza di ogni componente che possa reagire con i catalizzatori o che possa polimerizzare insieme al propilene, modificando le caratteristiche del polimero.

Normalmente tutte le impurezze agiscono nel senso di diminuire la velocità di reazione e di portare ad una maggiore formazione di prodotto amorfo.

TABELLA 5. — *Composizione del propilene destinato alla produzione di polimero isotattico.*

Propilene, % in peso (min.)	99,8
Altri componenti, p.p.m. (max.):	
Ossigeno	20
Idrogeno	100
Ossido di carbonio	5
Ossisolfuro di carbonio	5
Zolfo totale	10
Anidride carbonica	10
Allene	5
Metilacetilene	2
Etilene	50
Acqua	10

Nella tab. 5 si riportano le caratteristiche richieste per il propilene destinato alla polimerizzazione.

La determinazione del contenuto di propilene di una miscela di idrocarburi può essere effettuata con vari procedimenti.

Quando non si richieda eccessiva precisione e quando insieme al propilene non vi siano idrocarburi olefinici superiori, si può usare il metodo dell'assorbimento in acido solforico all'85%: in queste condizioni non viene assorbito l'etilene, ma solo il propilene ed eventuali olefine superiori. Questo metodo, che può essere effettuato mediante un comune apparecchio Orsat o con la tecnica Bunte usando l'apposita buretta, si presta per immediati controlli.

Per determinazioni di maggior precisione si ricorre al metodo Podbjelniak per rettificazione, alla spettrometria di massa, alla cromatografia, alla spettrofotometria nell'infrarosso (I.R.).

Analisi continue in un impianto di produzione, in particolare per stabilire il titolo in propilene, possono essere effettuate con appositi spettrofotometri I.R. muniti di doppia cella di misura; in una è contenuto propilene puro di confronto, nell'altra passa in continuo un flusso del gas in esame: l'apparecchio registratore fornisce di-

rettamente, in un diagramma, il titolo in propilene ottenuto per differenza.

La cromatografia di ripartizione gas-liquido viene largamente impiegata per la determinazione del propilene dei possibili composti che possono accompagnare questo idrocarburo: con adeguate apparecchiature è possibile avere un'analisi continua e completa del propilene prodotto (v. CROMATOGRAFIA).

L'analisi cromatografica dà un quadro sufficientemente completo circa i composti che normalmente accompagnano un propilene prodotto per cracking: può essere talvolta necessario ricavare altri dati: il tenore di composti solforati (idrogeno solforato e zolfo organico), composti carbonilici, acqua, ecc.

Lo zolfo totale viene determinato per combustione e successiva titolazione dell'acido solforico (ottenuta nell'assorbimento in soluzione acquosa di acqua ossigenata dei gas di combustione), con soluzione titolata di cloruro di bario (indicatore rodizonato sodico) (21); si può anche utilizzare il metodo di precipitazione con cloruro di bario dello ione solfato ottenuto per combustione.

L'idrogeno solforato (zolfo inorganico) può essere determinato mediante assorbimento in soluzione di acetato di cadmio e determinazione iodometrica del solfuro di cadmio formatosi per differenza fra lo zolfo totale e lo zolfo inorganico: si ottiene il contenuto di zolfo organico.

L'acqua, che può essere contenuta in piccole quantità (il valore di saturazione del propilene liquido a 20°C e 10 kg cm^{-2} è di circa 150 p.p.m.), viene determinata mediante assorbimento su cloruro di calcio o su perclorato di magnesio contenuti in tubi di assorbimento previamente tarati, o secondo il noto metodo di K. Fischer dopo aver fatto gorgogliare il propilene in apposito liquido, per esempio glicol etilenico.

La determinazione dell'acqua può essere effettuata anche con il metodo

TABELLA 6. — *Norme europee per il trasporto di merci pericolose su strada e per ferrovia.*

	Bombole	Cisterne	
		Con protezione calorifuga	Senza protezione calorifuga
Pressione di prova, $kg\ cm^{-2}$	30	25	28
Grado di riempimento, $kg\ l^{-1}$	0,43	0,43	0,43
Revisione periodica, anni	5	6	6

del punto di rugiada (*dew point*): la determinazione risulta comunque difficile e poco esatta.

7. Immagazzinamento e trasporto.

Il propilene è un gas facilmente infiammabile e con l'aria forma miscele esplosive nell'intervallo del $2 \div 11\%$ in vol., pari a $35 \div 195 \text{ g m}^{-3}$.

La temperatura di autoaccensione è di $497,2^\circ\text{C}$.

Il propilene viene conservato allo stato liquido in appositi serbatoi: la pressione del propilene a 20°C è di $10,1 \text{ kg cm}^{-2}$, a 50°C è di $21,2 \text{ kg cm}^{-2}$, a 85°C di $41,3 \text{ kg cm}^{-2}$. Le norme italiane prescrivono che i serbatoi debbano essere collaudati dall'ANEC alla pressione stabilita dal conduttore, in relazione alle condizioni normali di esercizio (usualmente 25 kg cm^{-2}), e siano muniti di valvola di sicurezza, di sezione adeguata alla capacità, per lo smaltimento di eventuali sovrappressioni.

Il trasporto viene effettuato in appositi carri cisterna - preferibilmente provvisti di protezione calorifuga - o, per quantitativi inferiori, in bombole. Le norme europee ADR e RID, valide rispettivamente per il trasporto di merci pericolose su strada e per ferrovia, prescrivono i requisiti riportati nella tab. 6.

Le prescrizioni relative all'impiego ed alla manipolazione del propilene sono quelle adottate per i gas di petrolio liquefatti (GPL) (V. GAS DI PETROLIO LIQUEFATTI). Le apparecchiature elettriche negli impianti e nei locali nei quali si impiega, si travasa e si immagazzina propilene, devono essere del tipo antideflagrante.

Il propilene può essere considerato non tossico, ha effetto anestetico e perciò si richiede una sufficiente ventilazione dei locali. Il propilene liquido, a contatto con la pelle, provoca ustioni a causa dell'effetto refrigerante della rapida evaporazione.

La Bertini

8. Bibliografia.

- (1) Natta G. ed al., *Atti. Accad. Nazl. Lincei*, 352, ser. VIII, sez. II, fasc. 4, pag. 61-71 (1955).
- (2) Ipatieff V. N., *Ind. Eng. Chem.*, 27, 1067-1071 (1935).
- (3) Arundale, Mikeska, *Chem. Revs.*, 31, 511 (1952).
- (4) Brünel, Schnorf, *Helv. Chim. Acta*, 12, 182 (1929).
- (5) Hoffman, Sand, *Ber.*, 33, 1354 (1900).
- (6) Sand, Gensler, *Ber.*, 36, 3704 (1903).
- (7) Sand, Singer, *Ber.*, 35, 3172 (1902).
- (8) Smidt J., *Angew. Chem.*, 71, 176-182 (1959).

- (9) Berthelot, *Compt. rend.*, 129, 483 (1899).
- (10) Sabatier P., Senderens, *Compt. rend.*, 134, 1127 (1902).
- (11) Linneman, *Ann.*, 161, 54 (1872).
- (12) Ipatieff V. N., Huhn, *Ber.*, 36, 2015 (1903).
- (13) Grosse A. V., Ipatieff V. N., *Ind. Eng. Chem.*, 32, 268-272 (1940).
- (14) Egloff, Welner, *Petrol. Process.*, 3, 585 (1948).
- (15) Langlois, Walker, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1470-1476 (1953).
- (16) Brev. S.U.A. 2.874.191 (1959).
- (17) Brev. ingl. 610.293 (1948); brev. ingl. 626.095 (1949).
- (18) Fortuin ed al., *Proc. 5th World Petrol. Congr.*, sez. IV, 18, New York (1959); brev. S.U.A. 2.746.990 (1957).
- (19) Brev. S.U.A. 2.451.485 (1948); brev. ital. 526.101 (1954).
- (20) Brev. S.U.A. 2.731.502 (1955).
- (21) Williams, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 37, 157 (1941).
- (22) *Oil Gas J.*, [26] 57, 80 (1959).
- (23) Brev. S.U.A. 2.904.580 (1959).
- (24) Brev. S.U.A. 2.736.739 (1959).
- (25) Natta G. ed al., *Chim. e ind.*, 39, 733, 743, 825 (1957).
- (26) Brev. ital. 554.803 (1955); brev. ital. 581.418 (1958).

II. SITUAZIONE PRODUTTIVA E DI MERCATO DEL PROPILENE

1. Generalità (23) - 2. Capacità produttive (24) - 3. Consumi (26) - 4. Letteratura (28).

1. Generalità. Lo sviluppo del mercato del propilene è strettamente connesso alla evoluzione dell'industria della raffinazione e dell'industria petrolchimica.

Fino al 1950 la produzione del propilene era costituita prevalentemente dal prodotto di raffinazione, ottenuto dagli impianti di *cracking*; la maggior parte di tale olefina veniva utilizzata nella preparazione di benzine ad alto numero di ottano, mediante processi di polimerizzazione ed alchilazione, mentre scarsi erano i consumi per usi chimici. Il propilene pertanto, pur avendo un certo interesse economico nelle operazioni di raffinazione, era considerato un sottoprodotto in eccedenza e non vi erano quindi incentivi ad utilizzare specifici processi di produzione. Dopo il 1950 cominciarono a delinearsi sostanziali modificazioni nella configurazione produttiva e di mercato di tale olefina, a seguito della installazione di impianti destinati alla produzione di etilene, i quali come coprodotto rendono disponibile propilene ad alto grado di purezza particolarmente adatto ad usi chimici.

Attualmente il propilene viene ottenuto sia come sottoprodotto di raffinazione sia come coprodotto dell'etilene; esistono tuttavia sostanziali differenze fra la struttura produttiva degli Stati Uniti e quella dei paesi europei e del Giappone, dovute al diverso sviluppo dell'industria di raffinazione ed alla diversa disponibilità di materie prime per l'alimentazione degli impianti di etilene. Negli Stati Uniti infatti, dato il notevole sviluppo degli impianti di *cracking* catalitico, il propilene da raffineria rappresenta la fonte più cospicua di tale olefina. Come materia prima per la produzione di etilene si impiega principalmente il propano ed in misura minore l'etano e la nafta, anche se la tendenza è verso un maggior impiego di quest'ultima.

In Europa ed in Giappone invece il *cracking* della nafta negli impianti di etilene fornisce la maggior parte del propilene per usi chimici; il minore sviluppo del *cracking* catalitico in Europa, rispetto agli Stati Uniti e la scarsa diffusione degli impianti di alchilazione e polimerizzazione per benzine, hanno limitato l'importanza del propilene da raffinazione.

La produzione del propilene è anche influenzata da fattori economici a volte contrastanti. Qualunque sia il processo di produzione, è la domanda di altri prodotti che determina la quantità di propilene da produrre.

Nel caso della produzione di benzine il valore del propilene è legato essenzialmente alla domanda di benzine ad alto numero di ottano oltre che alla disponibilità di altri sottoprodotto quali le olefine C_4 necessarie all'alimentazione degli impianti di alchilazione.

Nel caso della produzione di etilene la scelta delle materie prime (etano, propano, nafta), che vengono valorizzate come combustibili, dipende dalla maggiore o minore resa in propilene che si desidera ottenere, cioè dalla situazione di mercato dei derivati chimici: nel *cracking* dell'etano il propilene ottenuto rappresenta al massimo l'8% della produzione di etilene; tale percentuale varia rispettivamente fra il 30-35% usando propano e fra il 50-70% usando nafta.

Per quanto riguarda il rapporto tra domanda e disponibilità di propilene, il rapido sviluppo delle utilizzazioni chimiche in atto ed in prospettiva, lascia intravedere una crescente incidenza dell'industria petrolchimica nel futuro mercato del propilene e di conseguenza sulla valorizzazione di questa olefina, che da sottoprodotto in eccedenza è divenuta una materia prima di notevole interesse e valore.

2. Capacità produttive. Le capacità produttive di propilene non possono essere determinate con precisione a causa delle limitazioni derivanti dalle variabili produttive che caratterizzano i processi impiegati, quali ad esempio il tipo di carica, le condizioni operative, il diverso rapporto dei gas di raffineria; inoltre è da tener presente

che non tutto il propilene disponibile all'impianto è economicamente recuperabile. Infine la rapidità di espansione dell'industria petrolchimica e la tendenza a costruire *cracking* di dimensioni crescenti (300 000 ÷ 500 000 t/a di etilene) per motivi economici, portano ad una continua variazione della capacità produttiva. I dati relativi

pertanto hanno un notevole grado di approssimazione e nella utilizzazione degli stessi si dovrà tener conto di tali limiti.

La capacità produttiva mondiale di propilene nel 1968 è stimata sui 18 milioni di tonnellate, di cui circa il 50 % dislocate negli Stati Uniti. I processi di raffineria rappresentano la fonte principale con il 65 % circa della capacità mondiale installata, mentre il rimanente 35 % può essere attribuito ai processi di produzione dell'etilene.

Tale ripartizione non rispecchia però la situazione esistente nei diversi paesi dove si riscontrano differenze anche sostanziali. Negli Stati Uniti l'85 % circa del propilene proviene da impianti di raffinazione, mentre in Europa ed in Giappone prevale il coprodotto dell'etilene, rispettivamente con il 78 % ed il 90 % del totale. Nel caso dell'Europa questa situazione è dovuta alla maggiore produzione di olio combustibile rispetto alle benzine che ha limitato la disponibilità di propilene da raffineria ed alle alte rese di propilene nei *cracking* olefinici, sviluppati per far fronte alla crescente domanda di mercato.

Dato il rapido e progressivo sviluppo di questi impianti per i prossimi anni si prevede una loro sempre maggiore incidenza sulla capacità produttiva mondiale di propilene.

Nella tab. 1, tab. 2 e tab. 3 sono riportate le capacità dei singoli produttori degli Stati Uniti, Europa occidentale e Giappone con l'indicazione del tipo di processo impiegato. È da notare che tutte le società elencate sono produttrici di propilene per usi chimici, ma non tutte le capacità indicate sono utilizzate dall'industria chimica. Infatti, specie negli Stati Uniti, diverse società utilizzano parte della capacità di propilene nei prodotti di raffineria tipo benzine di polimerizzazione ed alchilazione. Non esiste pertanto una netta distinzione dei produttori in base ai settori di impiego, però in generale le società che ottengono il propilene come coprodotto dell'etilene lo utilizzano soltanto nella preparazione di derivati chimici.

La capacità produttiva dei paesi dell'Europa occidentale nel periodo 1966 ÷ 1968 è pressoché raddoppiata. I paesi che in questo arco di tempo hanno fatto registrare un incremento particolarmente sensibile sono il Belgio (da 26 000 t a 120 000 t), la Francia (da più di 224 000 t a 575 000 t), la Spagna (da 35 000 t a 84 000 t) e l'Olanda (da 115 000 t a 255 000 t).

Come si può osservare dalla tab. 3, gli ampliamenti già programmati nel 1968 in Giappone porteranno appros-

TABELLA 1. — Stati Uniti. Produttori di propilene per usi chimici e loro capacità produttive installate alla fine del 1966.

Società	Ubicazione	Processo impiegato (*)	Capacità (10 ³ t/a)
Ashland	Catlettsburg, Ky.	G	60
Atlantic	Watson, Calif.	G	104
Amoco	Whiting, Ind.	G	180
	Wood River, Ill.	G	50
Chevron	El Segundo, Calif.	G	73
Cities Service	Lake Charles, La.	G	145
Clark	Blue Island, Ill.	G	32
Dow	Bay City, Mich.	E & G	27
	Freeport, Texas	E	122
	Midland, Mich.	E	23
	Plaquemine, La.	E	27
Du Pont	Orange, Texas	E	90
El Paso	Odessa, Texas	E	27
Enjay	Baton Rouge, La.	E & G	450
	Baytown, Texas	G	200
Goodrich	Calvert City, Ky.	E	40
Gulf	Cedar Bayou, Texas	E	60
	Philadelphia, Pa.	G	118
	Port Arthur, Texas	E & G	200
Jefferson	Port Neches, Texas	E	68
Marathon	Texas City, Texas	G	32
Mobil	Beaumont, Texas	E & G	236
Monsanto	Alvin, Texas	E	136
	Texas City, Texas	E	27
Petroleum Chemicals (Cities Service)	Lake Charles, La.	E	27
Phillips	Sweeney, Texas	E & G	82
Shell	Deer Park, Texas	E & G	127 ⁽²⁾
	Norco, La.	E & G	145
Signal	Wilmington, Calif.	G	60
	Houston, Texas	G	40
Sinclair	Houston, Texas	G	100
	Marcus Hook, Pa.	G	73
Sinclair-Koppers	Houston, Texas	E	45
Skelly	El Dorado, Kans.	G	40
Sohio	Lima, Ohio	G	50
Sun	Marcus Hook, Pa.	G	136 ⁽³⁾
Suntide (Sunray DX)	Corpus Christi, Texas	G	32
Texaco	Westville, N. J.	G	64
Texas City Ref.	Texas City, Texas	G	45
Texas Eastman (Eastman Kodak)	Longview, Texas	E	45
Tidewater-Air Prod.	Delaware City, Del.	G	113
Union Carbide	Institute, W. Va.	E	23
	Seadrift, Texas	E	45
	So. Charleston, W. Va.	E	23
	Taft, La.	E	90
	Texas City, Texas	E	45
	Whiting, Ind.	E	23
Union Oil	Los Angeles, Calif.	G	64

(*) Processo impiegato per la produzione del propilene:

G = Impianti per la produzione di benzine.

E = Impianti per la produzione di etilene.

(²) Impianto da 260 000 t/a in costruzione.

(³) Impianto da 220 000 t/a in costruzione.

TABELLA 2. — Europa occidentale. Capacità produttive per produttore e per tipo di processo impiegato all'inizio del 1966 e del 1968.

Società	Ubicazione	Capacità produttive (10 ⁶ t/a)		Processo
		1966	1968	
Belgio:				
Petrochim S.A.	Anversa	16	110	Cracking di nafta
Union Carbide Belgium N.V.	Anversa	10	10	Cracking di nafta
Olanda:				
DSM	Beek	20	85	Cracking di nafta
Shell Nederland Chemie N.V.	Pernis	95	95	Estrazione da gas di raffineria
	Pernis	—	75	Cracking di nafta
Francia:				
Antar (Pétroles de l'Atlantique)	Donges	12	12	Estrazione da gas di raffineria
CFR (Compagnie Française de Raffinage)	Gonfreville	20	20	Estrazione da gas di raffineria
	Gonfreville	40	40	Cracking di nafta
	La Méde	20	20	Estrazione da gas di raffineria
Cie de Raffinage Shell	Etang de Berre	30	30	Estrazione da gas di raffineria
	Etang de Berre	20	60	Cracking di nafta
Esso Chimie	Port-Jérôme	30	140	Cracking di nafta
Naphtachimie	Lavéra	52	104	Cracking di nafta
Rhône-Alpes	Feyzin	—	137	Cracking di nafta
Usines Chimiques de Maz.	Mazingarbe	n.d.	12	Da gas di cokeria
Germania (Rep. Fed.):				
BASF	Ludwigshafen	100	120	Cracking di nafta
Caltex Deutschland GmbH	Raunheim	35	185	Cracking di nafta
Chemische Werke Hüls A.G.	Gelsenkirchen	—	90	Cracking di nafta
Schölvén-Chemie A.G.				
Deutsche Erdöl A.G.	Heide	10	10	Estrazione da gas di raffineria
	Heide	45	45	Cracking di nafta
Deutsche Marathon Petroleum GmbH	Burghausen	n.d.	n.d.	Cracking di nafta
Erdölchemie GmbH	Dörtnagen	110	110	Cracking di nafta
Esso Chemie GmbH	Colonia	70	80	Cracking di nafta
Farbwerke Hoechst A.G.	Francoforte	14	14	Cracking di nafta
Rheinische Oelwerke GmbH	Wesseling	110	285	Cracking di nafta
Schölvén-Chemie	Gelsenkirchen	20	20	Cracking di nafta
URBK	Wesseling	50	50	Cracking di nafta
Chemische Werke Hüls A.G.	Marl	15	20	Estrazione da gas di raffineria
Italia:				
ANIC S.p.A.	Ragusa	10	10	Cracking petrolio grezzo
	Gela	40	40	Cracking di gas
Montecatini Edison S.p.A.	Brindisi	70	85	Cracking di nafta
	Ferrara	40	55	Cracking di nafta
Rumianca S.p.A.	Mantova	25	40	Cracking di nafta
SINCAT	Cagliari	37	37	Cracking di nafta
SR	Priolo	50	100	Cracking di nafta
	Porto Torres	30	90	Cracking di fuel oil e nafta
Regno Unito:				
British Celanese Ltd	Spondon	18	20	Cracking di nafta
BP Chemicals Ltd	Banglan Bay	40	40	Cracking di nafta
	Grangemouth	130	330	Cracking di nafta
Esso Chemical Ltd	Fawley	80	80	Cracking di nafta
ICI	Wilton	95	165	Cracking di nafta
Shell Chemicals Co.	Carrington	65	170	Cracking di nafta
	Stanlow	40	40	Estrazione da gas di raffineria
Austria:				
Österreichische Mineralölverwaltung	Schwechat	18	18	Estrazione da gas di raffineria
Danimarca:				
Maersk Refinery	Copenaghen	30	45	Cracking di nafta
Svezia:				
Svenska Esso A/B	Stenungsund	30	30	Cracking di nafta
Spagna:				
Calvo Sotelo	Puertollano	35	35	Cracking di nafta
Industrias Químicas Asoc.	Tarragona	—	25	Cracking di nafta
Unión Española de Explos.	Tarragona	—	24	Cracking di nafta

Propilene

TABELLA 3. — Giappone. Capacità produttive di polipropilene per singolo produttore.

Società	Ubicazione	Capacità produttiva (1), 10 ³ t/a	
		1968	1970 (2)
Mitsui Petrochem.	Iwakuni	126	126
Mitsui Petrochem.	Chiba	60	60
Sumitomo Chem.	Niihama	78	78
Sumitomo Chem.	Chiba	84	294
Japan Petrochem.	Kawasaki	154	154
Mitsubishi Petrochem.	Yokkaichi	238	238
Mitsubishi Petrochem.	Kashima	—	210
Tonen Petrochem.	Kawasaki	166	166
Maruzen Petrochem.	Chiba	78	228
Daikyowa Petrochem.	Yokkaichi	22	22
Osaka Petrochem.	Sakai	—	150
Asahi/Mitsubishi	Mizushima	—	180
Ukishima Petrochem.	Kawasaki	—	150
Kasei Mizushima	Mizushima	112	320
Totale		1 118	2 376

(1) Tutti gli impianti sono basati su *cracking* di nafta.
(2) Capacità previste sulla base delle iniziative finora rese, note.

TABELLA 4. — Europa orientale. Capacità produttive installate al 1968 e previste.

Paesi	Capacità produttiva, 10 ³ t/a	
	1968	prevista
Bulgaria	35	35
Cecoslovacchia	65	65
Repubblica Democratica Tedesca	n.d.	140
Ungheria	n.d.	15
Polonia	26	> 68
Romania	20	50
Unione Sovietica	n.d.	n.d.

simativamente ad un raddoppio della sua capacità produttiva.

Per quanto riguarda i paesi dell'Europa orientale (tab. 4), dove la produzione di propilene era trascurabile fino al 1966, sono in programma installazioni di nuovi impianti per una capacità produttiva totale superiore alle 350 000 t/a.

Produzioni. I dati statistici relativi alla produzione di propilene si riferiscono esclusivamente al prodotto destinato ad usi chimici; rimane quindi esclusa la produzione di propilene impiegato come combustibile ed anche quello usato nella preparazione delle benzine. Soltanto per gli Stati Uniti è stato possibile elaborare una ripar-

tazione approssimata dell'intera produzione per tipo di processo che figura nella tab. 5.

La produzione di propilene per usi chimici relativamente agli Stati Uniti e Giappone nel periodo 1962-1968, è aumentata al tasso di incremento medio annuo del 20 % negli Stati Uniti e del 34 % in Giappone. Nella tab. 6 vengono riportati i dati relativi alla produzione di propilene per usi chimici in alcuni paesi europei per il periodo 1966-1968.

3. Consumi. I consumi del propilene possono essere ripartiti in tre grandi settori di utilizzazione:

- combustibile
- preparazione benzine
- derivati chimici.

TABELLA 5. — Stati Uniti. Produzione di propilene per tipo di processo al 1965, al 1970 ed al 1975.

Impianti	1965		1970		1975	
	10 ³ t	%	10 ³ t	%	10 ³ t	%
Cracking termico	1 100	14,2	1 100	12,1	1 100	10,0
Cracking catalitico	5 700	73,5	6 200	68,1	6 250	56,8
Deidrogenazione etano	90	1,2	150	1,7	230	2,1
Deidrogenazione propano	540	7,0	1 150	12,6	720	6,6
Cracking nafta	320	4,1	500	5,5	2 700	24,5
Totale	7 750	100,0	9 100	100,0	11 000	100,0

TABELLA 6. — Produzione di propilene per usi chimici. (migliaia di tonnellate)

Paesi	1966	1967	1968
Regno Unito	316	384	420
Italia	284	298	360
Germania (R.F.)	360	457	540
Francia	230	295	330

Combustibile. L'impiego del propilene come combustibile è strettamente legato al bilancio economico di ciascuna raffineria od impianto, in rapporto alla qualità del grezzo, ai processi impiegati, ai tipi di benzina prodotti. In pratica rappresenta una eccedenza di prodotto rispetto ai consumi e può essere considerato come la quantità di propilene disponibile all'impianto, ma non recuperabile economicamente. Nel complesso questo consumo viene valutato intorno al 20 % del propilene prodotto.

Benzine. La produzione di benzine di polimerizzazione e di alchilazione rappresenta il più importante consumo di propilene sul totale mondiale.

La crescente domanda di benzine, insieme alla tendenza verso prodotti a più alto numero di ottano, costituisce il motivo del notevole sviluppo di questo consumo.

Nella preparazione delle benzine di alchilazione ottenute per reazione tra isobutano ed olefine, venivano inizialmente impiegate soltanto olefine C₄ mentre attualmente si utilizzano crescenti quantità di olefine C₃ e C₅. Nel 1959 negli Stati Uniti l'88 % degli impianti di alchilazione operavano su olefine C₄ mentre ne usavano sol-

TABELLA 7. — Derivati del propilene.

Prodotti	Chilogrammi di propilene consumati per chilogrammo di prodotto ottenuto
Acrilonitrile	1,20 ÷ 1,30
Cumene	0,41 ÷ 0,412
Dodecene	1,27
Epilcloridrina	0,70
Glicerina	0,62 ÷ 0,625
Alcool isottilico	0,58
Isopropanolo	0,90 ÷ 0,93
Nonene	1,21
Polipropilene	1,05 ÷ 1,10
Propilene ossido	0,94

tanto il 50% nel 1968, con un notevole aumento del consumo di propilene.

Nel futuro una eventuale limitazione dell'uso degli antidetonanti a base di piombo, potrebbe ulteriormente incrementare la domanda di benzina alchilata.

D'altra parte il consumo di benzine ottenute per polimerizzazione del propilene è in continua diminuzione a causa del loro alto contenuto di olefine; questi composti non sono desiderabili sia per motivi tecnici (le olefine sono soggette ad ossidarsi e polimerizzarsi), sia per motivi di salute pubblica in quanto si ritiene che la riduzione del contenuto in olefine

delle benzine contribuirebbe a ridurre l'inquinamento dell'aria derivante dai gas di scarico delle automobili.

In base alle attuali tendenze, l'industria della raffinazione sembra orientarsi verso un maggiore impiego di propilene negli impianti di alchilazione ed una diminuzione degli impianti di polimerizzazione.

Inoltre è da segnalare che alcune variazioni nelle tecnologie di lavorazione delle raffinerie potranno influenzare il rapporto domanda/disponibilità di propilene, incidendo anche sulla sua valorizzazione. Più in particolare ci si riferisce qui allo sviluppo di impianti di *hydrocracking* ed all'impiego di nuovi catalizzatori. L'aumento della capacità di *hydrocracking* è uno dei fattori che determina la limitazione nello sviluppo dei tradizionali *cracking* catalitici. Inoltre l'*hydrocracking* produce quantità trascurabili di propilene e di isobutano in misura notevolmente superiore agli impianti di *cracking* (l'isobutano viene impiegato insieme al propilene negli impianti di alchilazione). Ne consegue che lo sviluppo dell'*hydrocracking* potrà portare ad un aumento della domanda di propilene e ad una diminuzione della sua disponibilità. Per quanto riguarda i catalizzatori di *cracking*, sembra che l'industria petrolifera sia orientata verso l'uso di nuovi tipi a base di zeoliti che danno una minore resa in prodotti C₃ e C₄.

Tutte queste variazioni avranno come risultato che la quantità di propilene da raffineria non dovrebbe aumentare considerevolmente, mentre la domanda di propilene per benzine subirebbe un ulteriore incremento a seguito della minore produzione di butilene e della maggiore disponibilità di isobutano.

Le considerazioni sopra riportate sono valide per il mercato statunitense, mentre per gli altri paesi in cui lo sviluppo degli impianti di *cracking* di raffineria e di alchilazione è inferiore, la disponibilità e la valorizzazione del propilene dipendono dalla evoluzione del mercato dell'etilene e dei derivati chimici del propilene.

Derivati chimici. Questo settore di impiego del propilene è caratterizzato da una dinamica di sviluppo eccezionale. Le nuove promettenti utilizzazioni del propilene hanno avuto e continuano ad avere una influenza sostanziale sulla domanda di questa olefina.

La produzione di isopropanolo da propilene sviluppata negli Stati Uniti fin dal 1920 segnò il vero inizio dell'industria petrolchimica. I fattori che determinarono tale produzione furono la disponibilità di propilene degli impianti di *cracking* delle benzine e la necessità di ottenere acetone mediante nuovi processi, per soddisfare la crescente richiesta di acetato di cellulosa da parte dell'industria aeronautica.

L'espansione del mercato dei derivati chimici del propilene si è avuta soltanto dopo il 1950, quando la maggiore disponibilità di propilene a basso costo e lo sviluppo di nuovi processi di utilizzazione hanno reso possibile la produzione economica di altri derivati. Questi nuovi processi hanno fornito in alcuni casi un metodo più conveniente per la preparazione di prodotti ottenuti da altre materie prime e in altri casi hanno permesso lo sviluppo di prodotti completamente nuovi.

La ricerca di nuove utilizzazioni del propilene è continua e oggi esiste una vasta gamma di derivati quali isopropanolo, polipropilene, prodotti di ossosintesi, cumene, fenolo, acetone, acrilonitrile, propilene ossido, isoprene, copolimeri etilene-propilene. Questi prodotti vengono utilizzati prevalentemente nell'industria delle materie plastiche, delle fibre sintetiche, degli elastomeri, settori che hanno fatto registrare tassi di sviluppo particolarmente elevati e ancora in fase di rapida espansione.

Nella tab. 7 sono riportati i consumi medi unitari di propilene nella produzione di derivati chimici.

TABELLA 8. — Stati Uniti. Consumi di propilene per produrre derivati chimici nel periodo 1966-1975. (migliaia di tonnellate)

Derivati	Consumi						Tasso medio annuo d'incremento (%) 1966-1975
	1966		1970		1975		
	10 ³ t	%	10 ³ t	%	10 ³ t	%	
Acido acrilico	—	—	45	1,2	90	1,8	—
Acrilonitrile	265	10,0	458	12,3	649	13,0	10
Aldide butirrica	179	6,7	222	6,0	315	6,3	6
Cumene	184	6,9	296	8,0	519	10,3	12
Dodecene	163	6,1	182	5,0	129	2,6	-3
Nonene	134	5,0	156	4,2	186	3,7	4
Isoprene	50	1,9	57	1,5	57	1,1	1
Epilene	354	13,3	354	9,5	340	6,8	—
Epilcloridrina	39	1,5	61	1,6	98	1,9	11
Glicerina	63	2,4	79	2,1	84	1,7	3
Isopropanolo	621	23,5	764	20,6	873	17,5	4
Ossido di propilene	299	11,3	408	11,0	612	12,3	8
Elastomeri etilene-propilene	9	0,3	41	1,1	64	1,3	24
Polipropilene	295	11,1	587	15,8	937	18,7	14
Var.	—	—	5	0,1	45	1,0	—
Totale	2 655	100,0	3 715	100,0	4 998	100,0	7

opilene
1968
420
360
540
330
propilene
scuna
porto
ccessi
dotti,
lenza
può
ntità
anto,
ente.
iene
ilene
zine
ione
umo
zine,
lotti
tui-
o di
zine
onè
ini-
fine
ano
C₃
%
ano
sol-
65,

Propilene

TABELLA 9. — Europa occidentale. Consumi di propilene per usi chimici.

Paesi	1965	1967
Germania (Rep. Fed.)	280	398
Austria	5	10
Spagna	—	30
Francia	218	292
Italia	170	190
Norvegia	—	—
Olanda	112	135
Svezia	2	3
Regno Unito	300	380

L'evoluzione dei consumi di propilene negli Stati Uniti per singolo derivato, nel periodo 1966-1975, è riportata nella tab. 8; a fronte di un tasso di incremento medio annuo del consumo totale di propilene per usi chimici del 7%, si prevedono saggi di sviluppo particolarmente elevati per gli elastomeri etilene-propilene (24%) e per il polipropilene (14%).

Il maggior impiego chimico del propilene è stato sempre l'isopropanolo che viene in gran parte convertito in acetone. Tuttavia l'aumento della produzione di cumene rende disponibili crescenti quantità di acetone; questo inoltre, è prodotto anche per diretta ossidazione del propilene, processo quest'ultimo per il quale, specialmente in Giappone, è previsto un notevole sviluppo. Ne risulta che il consumo di propilene per isopropanolo subirà un incremento moderato rispetto ad altri derivati e la sua incidenza sul consumo totale andrà gradualmente diminuendo. Anche per il propilene tetramero, finora una delle più importanti utilizzazioni del propilene, si prevede una diminuzione dei consumi causata dalla tendenza a sostituirlo nei detergenti con tensioattivi biodegradabili a catena lineare. L'incidenza percentuale dei singoli derivati chimici del propilene sul fabbisogno globale statunitense è anche essa riportata nella tab. 8. In proposito si può osservare che per il 1975 si prevede un aumento di tale incidenza per il polipropilene, l'acrilonitrile, il cumene e una diminuzione oltre che per l'isopropanolo e il dodecane anche per il nonene e l'eptene.

Nel Regno Unito invece, ad una minore incidenza dell'isopropanolo fa riscontro un notevole incremento del polipropilene e dell'acrilonitrile. Queste due utilizzazioni rappresentano in Giappone oltre il 65% dell'intero consumo di propilene. Nella tab. 9 sono riportati i consumi del 1965 e del 1967 di propilene per usi chi-

mici, relativamente ai principali paesi dell'Europa occidentale. Va comunque osservato che alla luce dei risultati conseguiti negli ultimi anni e considerata la rapidità di sviluppo dei settori di consumo dei derivati del propilene, i dati previsionali riportati possono essere suscettibili di ulteriori incrementi.

In sintesi l'elevato tasso di sviluppo dell'industria dei derivati del propilene può essere attribuito ai seguenti fattori:

a) la vasta espansione dei consumi basati su materie plastiche, fibre sintetiche e gomme sintetiche;

b) lo sviluppo dell'industria della raffinazione in molti paesi industriali che ha reso disponibili abbondanti quantità di materie prime a basso costo per il *cracking* di olefine;

c) la facilità e l'economicità di trasformare gli idrocarburi ottenuti dal petrolio rispetto ad altre materie prime;

d) la tendenza a costruire *cracking* di maggiori dimensioni e quindi sempre più vantaggiosi considerando il crescente valore dei coprodotti - propilene, isobutilene e butilene - nelle applicazioni chimiche.

C. Piccone

4. Letteratura.

- U. S. Tariff Commission, *Synthetic Organic Chemicals*, Washington.
- Waddams A. L., *Chemicals from petroleum*, Londra (1962).
- Chem. Eng. News*, [13 giugno] (1966).
- Chem. Eng. Progr.*, [febbraio] pag. 32 (1963).
- Chem. Ind. (Düsseldorf)*, [8] pag. 537 e 550 (1968); [1] pag. 39 (1969).
- Chem. Ind. Intern.*, [4] pag. 97 (1968).
- Chem. Week*, [22 aprile] pag. 135 (1967).
- Eur. Chem. News*, [5 maggio] pag. 8 (1967); [10 novembre] pag. 4 (1968); [14 marzo] (1969).
- Eur. Chem. News, Survey*, [25 febbraio] (1966); [1 marzo] (1968).
- Hydrocarbon Process.*, [1] 46 (1967).
- Inform. Chim.*, [10] pag. 197 (1968).
- Oil, Paint Drug Rep.*, [17 aprile] (1967); [14 aprile] (1969).
- Polymer Report (Tokyo)*, [126] pag. 11 [ottobre] (1968); [135] pag. 13 [luglio] (1969).

III. POLIPROPILENE

1. Generalità (28) - 2. Caratteristiche (29) - 3. Lavorazione e stampaggio (31) - 4. Fibre (31) - 5. Film (31) - 6. Bibliografia (31).

1. Generalità. Prima della scoperta dei processi di polimerizzazione stereospecifica, realizzati per la prima volta da G. Natta e collaboratori al Politecnico di Milano, si conoscevano

solo i polimeri del propilene ottenuti mediante processi cationici; tali polimeri sono prodotti amorfi costituiti da macromolecole contenenti molte irregolarità. I processi di polimerizzazione stereospecifica permettono di ottenere, a partire da monomeri semplici (ad es., il propilene), ma cromolecole lineari testa-coda aventi un'elevata regolarità non solo chimica, ma, in alcuni casi, anche nella struttura sterica (1). Variando opportunamente le condizioni di polimerizzazione è possibile la preparazione, a partire da uno stesso monomero, di diversi polimeri stereoisomeri che differiscono fra loro in modo notevole per quanto riguarda le proprietà fisiche.

La polimerizzazione del propilene con processi anionici coordinati può portare all'ottenimento di diversi tipi fondamentali di polimeri lineari stereoisomeri fra di loro e precisamente: polipropilene isotattico cristallino, polipropilene atattico amorfo e polipropilene a stereoblocchi isotattici.

Inoltre sono stati ottenuti polimeri che hanno cristallinità solo di tipo sindiotattico. Tale varietà di prodotti è dovuta al fatto che ogni unità monomericale è asimmetrica e può esistere in due forme enantiomorfe (l'una immagine speculare dell'altra). Si hanno polimeri cristallizzabili solo se lunghe sequenze di unità monomeriche successive presentano un ordinamento regolare per quanto riguarda la loro configurazione sterica.

Il polipropilene isotattico è costituito da macromolecole lineari in cui gli atomi di carbonio terziario presentano la medesima configurazione sterica, almeno per lunghi tratti della catena (fig. 1). Questo tipo di stereoisomerismo dà luogo a polimeri altamente cristallini, aventi un'elevata temperatura di fusione e dotati di una notevole rigidità e durezza superficiale.

Il polipropilene atattico invece è costituito da macromolecole lineari in cui gli atomi di carbonio presentano configurazioni steriche opposte e sono distribuiti in modo disordinato (ad es., statistico) lungo la catena. Esso si presenta come un polimero amorfo, simile ad una gomma non vulcanizzata ed ha una temperatura di transizione del II ordine di -35°C , al di sotto della quale assume un aspetto vetroso.

I polimeri a stereoblocchi sono caratterizzati dalla presenza nella stessa macromolecola di tratti stereoregolari alternati con tratti a diversa configurazione sterica: precisamente i polimeri a stereoblocchi isotattici sono costituiti da tratti cristallizzabili, aventi

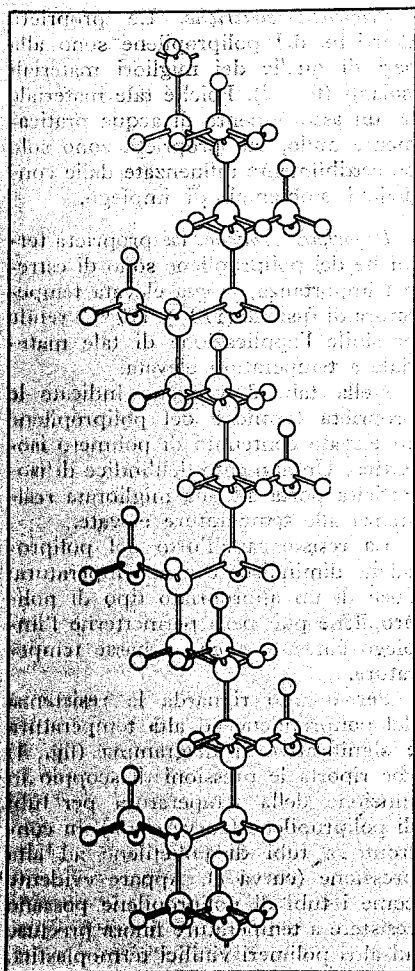


Fig. 1. Configurazione sterica del polipropilene isotattico.

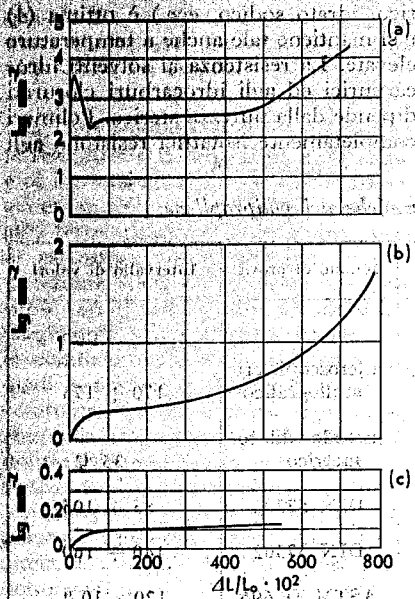


Fig. 2. Differenza fra i tre tipi di polipropilene: (a) isotattico; (b) a stereoblocchi; (c) atattico.

struttura isotattica, e da tratti aventi una struttura sterica irregolare e perciò non cristallizzabili. Le proprietà di questi polimeri variano con il loro grado di cristallinità; in particolare presentano una temperatura di fusione più bassa di quella del polimero isotattico e proprietà meccaniche singolari (2).

Le differenze fra le proprietà dei tre tipi di polimero risultano evidenti confrontando le loro curve sforzo-deformazione, come è mostrato nella fig. 2: la fig. 2-a si riferisce ad un polimero isotattico, la fig. 2-b ad un polimero a stereoblocchi avente una cristallinità del 25% circa, la fig. 2-c ad un polipropilene atattico.

2. Caratteristiche. Il polipropilene ad elevato contenuto in polimero isotattico è un materiale termoplastico incolore ed inodore. È dotato di una densità relativamente bassa, pur aven-

do una notevole tenacità, rigidità e durezza superficiale.

Come materia plastica esso dimostra una combinazione di proprietà fisiche e chimiche tali da renderlo particolarmente pregiato. Infatti possiede ottime caratteristiche meccaniche, molto simili a quelle delle poliammidi, e caratteristiche elettriche tali da paragonarlo ai migliori materiali isolanti.

Le sue proprietà fisiche dipendono principalmente da due fattori: dal contenuto di polipropilene isotattico corrispondente alla parte cristallizzabile del polimero e dal peso molecolare medio.

Il contenuto di polimero isotattico viene determinato mediante estrazione con n-eptano bollente del polimero grezzo e corrisponde al residuo dopo tale estrazione.

Il peso molecolare medio del polipropilene può essere ricavato dalla misura della viscosità intrinseca in

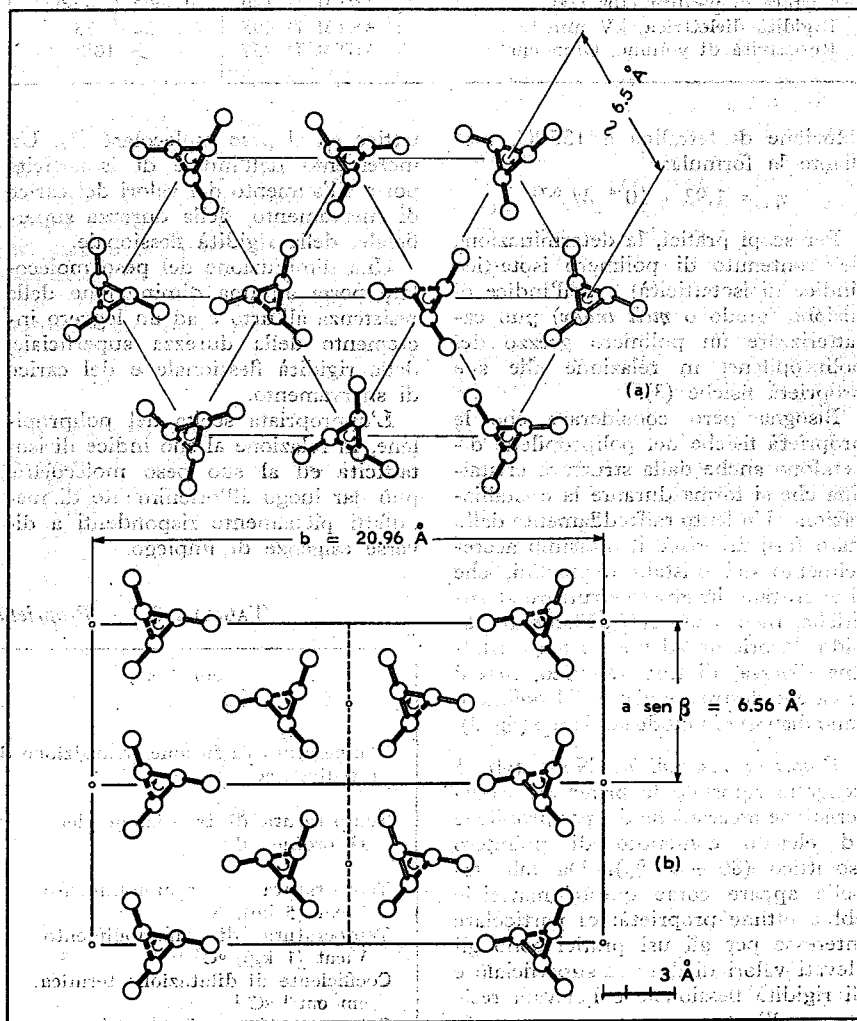


Fig. 3. Struttura del polipropilene: (a) paracrystallina (modificazione smettica); (b) cristallina (monoclinica).

nuti poli- ti da irre- zza- di em- ma- enti nica rut- ma- zza- a di dif- vole fi- lene può tipi ste- nte: po- ro- ri- ipo otti no- esi- rfe- ra). olo ne- na- i la ito gli no- ca, ma ri- nte- ra- ole e in no- ad- si- fo- iz- si- di- to a- sa- ri- u- li- o- iti

TABELLA 1. — Proprietà fisiche e meccaniche del polipropilene cristallino.

Proprietà	Metodo di prova	Intervallo di valori
Densità, g cm ⁻³	ASTM D 792	0,90
Carico di snervamento (5 mm min ⁻¹), kg cm ⁻²	ASTM D 638	300 ÷ 360
Carico di rottura a trazione, kg cm ⁻²	ASTM D 638	300 ÷ 400
Allungamento a rottura, kg cm ⁻²	ASTM D 638	500 ÷ 700
Modulo elastico a trazione, kg cm ⁻²	—	12 000 ÷ 18 000
Rigidità flessionale, kg cm ⁻²	ASTM D 790	9 000 ÷ 15 000
Durezza, Rockwell scala R	ASTM D 785	85 ÷ 95
Resistenza all'urto (Izod senza intacco) kgcm cm ⁻²	ASTM D 256	> 80
Resistenza a compressione, kg cm ⁻²	ASTM D 695	700 ÷ 1 000
Assorbimento di acqua	ASTM D 570	praticamente nullo

TABELLA 2. — Proprietà elettriche del polipropilene.

Proprietà	Metodo di prova	Intervallo di valori
Costante dielettrica (10 ⁶ Hz)	ASTM D 150	2,0 ÷ 2,1
Fattore di perdita (10 ⁶ Hz)	ASTM D 150	0,0002 ÷ 0,0003
Rigidità dielettrica, kV mm ⁻¹	ASTM D 495	30 ÷ 35
Resistività di volume, Ohm cm	ASTM D 257	> 10 ¹⁶

soluzione di tetralina a 135°C, mediante la formula:

$$\eta = 1,93 \cdot 10^{-4} M_v^{0,74}$$

Per scopi pratici, la determinazione del contenuto di polimero isotattico (indice di isotatticità) e dell'indice di fusione (grado o *melt index*) può caratterizzare un polimero grezzo del polipropilene, in relazione alle sue proprietà fisiche (3).

Bisogna però considerare che le proprietà fisiche del polipropilene dipendono anche dalla struttura cristallina che si forma durante la cristallizzazione. Un lento raffreddamento dallo stato fuso favorisce il massimo accrescimento dei cristalli monoclini, che si aggregano in grosse strutture sferulitiche, mentre un raffreddamento rapido dà origine ad una forma cristallina diversa, di tipo smettico, in cui le catene destre e sinistre del polimero sono disposte in modo statistico (fig. 3).

Proprietà meccaniche. Nella tab. 1 vengono riportate le principali caratteristiche meccaniche del polipropilene ad elevato contenuto di polimero isotattico (80 ÷ 95%). Da tale tabella appare come questo materiale abbia ottime proprietà; di particolare interesse per gli usi pratici sono gli elevati valori di durezza superficiale e di rigidità flessionale e l'elevata resistenza all'urto.

Le proprietà possono variare in relazione al contenuto di polimero iso-

tattico ed al peso molecolare (3). Un incremento dell'indice di isotatticità porta all'aumento dei valori del carico di snervamento, della durezza superficiale, della rigidità flessionale.

Una diminuzione del peso molecolare porta ad una diminuzione della resistenza all'urto e ad un leggero incremento della durezza superficiale, della rigidità flessionale e del carico di snervamento.

L'appropriata scelta del polipropilene, in relazione al suo indice di isotatticità ed al suo peso molecolare, può dar luogo all'ottenimento di manufatti pienamente rispondenti a diverse esigenze di impiego.

Proprietà elettriche. Le proprietà elettriche del polipropilene sono alla pari di quelle dei migliori materiali isolanti (tab. 2). Poiché tale materiale ha un assorbimento di acqua praticamente nullo, tali proprietà sono solo percettibilmente influenzate dalle condizioni ambientali di impiego.

Proprietà termiche. Le proprietà termiche del polipropilene sono di estrema importanza; la sua elevata temperatura di fusione (170 ÷ 177°C) rende possibile l'applicazione di tale materiale a temperatura elevata.

Nella tab. 3 vengono indicate le proprietà termiche del polipropilene ad elevato contenuto di polimero isotattico. Un aumento dell'indice di isotatticità porta ad una migliorata resistenza alle temperature elevate.

La resistenza all'urto del polipropilene diminuisce con la temperatura; l'uso di un appropriato tipo di polipropilene può però permetterne l'impiego corrente anche a basse temperature.

Per quanto riguarda la resistenza del polipropilene ad alta temperatura è significativo il diagramma (fig. 4) che riporta le pressioni di scoppio in funzione della temperatura per tubi di polipropilene (curve a e b), in confronto a tubi di polietilene ad alta pressione (curva c). Appare evidente come i tubi di polipropilene possano resistere a temperature finora precluse ad altri polimeri vinilici termoplastici.

Proprietà chimiche. La resistenza del polipropilene verso i comuni reagenti chimici (acido cloridrico, acido solforico, idrato sodico, ecc.) è ottima (4) e si mantiene tale anche a temperature elevate. La resistenza ai solventi idrocarburi ed agli idrocarburi clorurati dipende dalla purezza sterica. Polimeri completamente isotattici resistono agli

TABELLA 3. — Proprietà termiche del polipropilene.

Proprietà	Metodo di prova	Intervallo di valori
Temperatura di fusione (transizione del I ordine), °C	microscopio cristallografico	170 ÷ 175
Temperatura di transizione del II ordine, °C	metodo dilatometrico	— 35°C
Temperatura di rammollimento Vicat (5 kg), °C	DIN 57302	85 ÷ 105
Temperatura di rammollimento Vicat (1 kg), °C	DIN 57302	140 ÷ 160
Coefficiente di dilatazione termica, cm cm ⁻¹ °C ⁻¹	ASTM D 696	120 · 10 ⁻⁶
Calore specifico, cal g ⁻¹ °C ⁻¹	—	0,44
Conduttività termica, cal cm ⁻¹ sec ⁻¹ °C ⁻¹	ASTM D 570	3,3 · 10 ⁻⁴

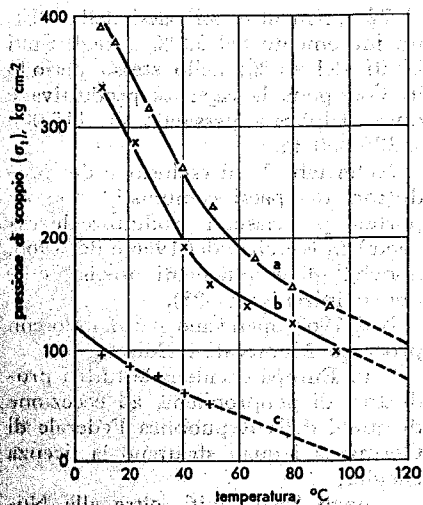


FIG. 4. Pressioni di scoppio in funzione della temperatura.

idrocarburi alifatici sino a 100°C ed agli idrocarburi clorurati fino a temperature di 60 - 70°C.

Interessante per numerose applicazioni è invece la sua eccellente resistenza all'infragilimento quando è sottoposto a sforzi pluriassiali in presenza di liquidi polari (*environmental stress cracking*) (4). La struttura molecolare del polipropilene fa prevedere una debole resistenza agli agenti di degradazione, per effetto esclusivamente termico, in assenza di ossigeno, non si ha alcun effetto di degradazione fino a temperature di 250°C, se non dopo lunga permanenza. L'incorporazione di un adatto antiossidante inibisce la depolimerizzazione, anche quando il materiale venga lavorato per diverso tempo, in presenza di ossigeno a temperatura elevata.

3. **Lavorazione e stampaggio.** Le attrezzature e la tecnica di stampaggio e di lavorazione del polipropilene sono generalmente simili a quelle usate per altri termoplastici. Tutte le operazioni di estrusione, pressofusione, pressoiniezione sono economicamente possibili con il solo ausilio di taluni accorgimenti operativi atti a determinare le condizioni *optimum* di lavorazione, quali la temperatura, la pressione e le caratteristiche costruttive delle macchine da impiegare (3). In genere il polipropilene richiede una protezione contro la depolimerizzazione termico-ossidativa che può avvenire alle temperature impiegate per la sua lavorazione. L'impiego di alcuni particolari antiossidanti è in genere sufficiente ad eliminare o a rendere trascurabile tale fenomeno. La facilità di stampaggio, la brillantezza e la durezza superficiale

di questo materiale, nonché le sue ottime proprietà fisiche e chimiche, permettono un vasto campo di applicazione ai più diversi tipi di manufatti.

4. **Fibre.** Il polipropilene isotattico si presta in modo eccellente per la produzione di fibre tessili aventi un'alta cristallinità ed ottime caratteristiche fisiche (5). Tali fibre presentano un estremo interesse pratico per le loro ottime caratteristiche di tenacità (5 ÷ 8 gr/den), di elasticità e per la loro bassa densità (0,90 ÷ 0,91), minore di quella di qualsiasi altra fibra tessile sia naturale sia sintetica. Il basso prezzo del monomero di partenza, la facilità di polimerizzazione, la semplicità della filatura, unite alle ottime caratteristiche della fibra, ne hanno consentito ampie ed importanti applicazioni nel campo tessile.

5. **Film.** Un altro campo di impiego di notevole interesse è costituito dai film di polipropilene; ottenuti per estrusione, essi presentano un insieme di proprietà tali da renderli particolarmente pregiati. Sono dotati di eccellenti proprietà meccaniche, di una notevole trasparenza ed inoltre sono sterilizzabili per riscaldamento a 100°C ed oltre. I film di polipropilene si rendono così particolarmente adatti nel campo dell'imballaggio, anche in condizioni in cui i film di altri materiali termoplastici non possono essere normalmente impiegati.

G. Natta

6. Bibliografia.

- (1) Natta G., *Atti Accad. Nazl. Lincei, Mem.*, [8] 4, 61 (1955).
Natta G., *J. Polymer Sci.*, 16, 143 (1955).
Natta G., *Makromol. Chem.*, 16, 213 (1955).
Natta G., *Proc. 4th World Petrol. Congr.*, sez. IV, C. 13, Roma (1955).
Natta G. e coll., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1708 (1955).
Natta G., Corradini P., *Atti Accad. Nazl. Lincei, Mem.*, [8] 4, 73 (1955).
Natta G., Pino P., Mazzanti G., *Chim. e ind.*, 37, 927 (1955).
Natta G., *Angew. Chem.*, 68, 393 (1956); *Chim. e ind.*, 38, 751 (1956).
- (2) Natta G., Mazzanti G., Crespi G., Moraglio G., *Chim. e ind.*, 39, 275 (1957).
- (3) Crespi G., Ranalli F., *Plastics Inst. (London)*, *Trans. J.*, 27, [aprile] (1959); *Materie plastiche*, 25, 181 (1959).
- (4) Bosoni A., Guzzetta G., Sabbioni F., Ronzoni I., *Materie plastiche*, 22, 1010 (1956).
- (5) Natta G., *Chim. e ind.*, 41, 647 (1959).

IV. SITUAZIONE PRODUTTIVA E DI MERCATO DEL POLIPROPILENE

1. Generalità (31) - 2. Capacità produttive (32) - 3. Produzione (32) - 4. Consumi (34) - 5. Principali impieghi (35) - 6. Bibliografia (36).

1. **Generalità.** Fra le numerose date che compongono la cronologia storica di questo prodotto va ricordata, prima fra tutte, quella relativa all'anno della sua scoperta: il 1954. Fu infatti nel dicembre di tale anno che Giuseppe Natta, nella seduta della classe di Scienze Fisiche e Naturali dell'Accademia Nazionale dei Lincei, comunicò la scoperta scientifica di una nuova classe di polimeri, tra cui il polipropilene isotattico, caratterizzati da un ordine elevatissimo non solo nel concatenamento delle unità monomeriche, ma anche nella configurazione spaziale.

Un «polimero» del propilene era già stato ottenuto da Léon Prunier fin dal 1873; si trattava però di un polimero a basso peso molecolare amorfo che non trovò nessuna pratica applicazione. Soltanto quando si riuscì a produrre un polipropilene stereoregolare a struttura isotattica, quel pessimo polimero che tanti ricercatori avevano tentato invano di modificare e di migliorare per renderlo utilizzabile, si rivelò un plastomero di enorme interesse e di alto pregio.

Tale risultato fu raggiunto dopo lunghe e laboriose ricerche condotte presso il Centro di Studio per la Chimica Industriale del Politecnico di Milano, diretto da Giulio Natta, con la partecipazione della Società Montecatini Edison che vi contribuì con un gruppo di ricercatori e tecnici.

Si approfondì sotto l'aspetto stereochimico la conoscenza degli alti polimeri e della loro formazione, allo scopo di poter dominare alcuni fenomeni connessi alla configurazione spaziale delle macromolecole; si giunse così, dopo una lunga serie di studi e di ricerche, a risultati di eccezionale valore teorico e pratico.

Il propilene, considerato per diversi anni un incomodo residuo da bruciare e un gas di raffineria da calcolare fra le inevitabili perdite di lavorazione del petrolio grezzo, dopo aver dato inizio alla era della petrolchimica con la sintesi ad isopropanolo, si presentò come protagonista di una innovazione fondamentale nel campo della chimica macromolecolare.

Emersero subito evidenti i vantaggi che la scoperta del polipropilene offriva: utilizzazione di una olefina di scarso valore, produzione di manufatti dotati di particolari caratteristiche.

Non mancarono, d'altra parte, difficoltà da superare, come quasi sempre succede con un nuovo materiale; fu infatti necessario mettere a punto particolari tecnologie produttive e un paziente lavoro di assistenza tecnica presso i trasformatori per addestrarli ad adeguare le condizioni di lavorazione alle caratteristiche del polimero.

Fin dall'inizio il polipropilene venne considerato una materia prima per fibre tessili ed in tale senso furono condotte prove di trasformazione. La fibra si distingueva per caratteristiche di notevole interesse, quali ad esempio: leggerezza, resistenza all'abrasione, stabilità dimensionale, tenacità; i filati però dimostravano scarsa attitudine alla tintura. Tali difficoltà vennero in un primo tempo superate mediante la tecnica della pigmentazione in massa, successivamente mediante una opportuna modificazione del polimero.

Anche la trasformazione del polipropilene in manufatti plastici impose lo studio di condizioni adeguate alle caratteristiche intrinseche del polimero e l'adozione di particolari accorgimenti.

Una volta però che furono superate queste ed altre inevitabili difficoltà iniziali, il polipropilene fu subito apprezzato per le sue qualità inserendosi autorevolmente fra le materie plastiche di largo consumo, estendendo

i suoi impieghi nei più diversi settori applicativi.

Nelle previsioni di ulteriore sviluppo è stato fatto molto assegnamento anche sui poliallomeri (copolimeri propilene-etilene, a basso contenuto di etilene) che già da alcuni anni si sono affiancati al polipropilene omopolimero e i cui dati statistici (produzioni, ecc.) non sono forniti distintamente dalle fonti statistiche che normalmente vengono prese in considerazione (1)(2).

2. Capacità produttive. La produzione del polipropilene ebbe inizio nel 1957 quasi contemporaneamente in Italia, negli Stati Uniti e nella Repubblica Federale di Germania. In Italia il polipropilene venne prodotto dalla Società Montecatini Edison presso lo stabilimento di Ferrara; negli Stati Uniti dalla Hercules Corp nel l'impianto di Parlin da 9 000 t/a (3). L'interesse che tale prodotto destò fin dagli inizi fu notevole, tanto che numerose nuove iniziative si svilupparono su scala mondiale. Dalla modesta potenzialità produttiva dei primi anni si è passati gradualmente ad una capacità complessiva di 610 000 t/a nel 1966 e di 1 047 000 t/a nel 1968 (tab. 1).

Sempre nella tab. 1, in cui sono riportate le capacità produttive di polipropilene per singolo paese, si può notare che dal 1966 al 1968 la capacità produttiva mondiale ha fatto registrare un incremento totale pari

TABELLA 1. — Evoluzione delle capacità produttive mondiali di polipropilene nel 1966 e nel 1968.

Aree	Migliaia di t/a		Variazioni percentuali (base 1966 = 100)
	1966	1968	
Olanda	10	15	50
Francia	20	35	75
Italia	48	80	67
Germania (Rep. Fed.)	36	44	22
Totale CEE	114	174	53
Austria	5	12	140
Regno Unito	70	75	7
Spagna	—	12	—
Totale Europa occidentale	189	273	44
Stati Uniti	306	440	44
Giappone	115	324	182
Altri paesi	—	10	—
Totale	610	1 047	72

al 72 %, mentre nei paesi della CEE un incremento del 53 % e negli Stati Uniti del 44 %; nello stesso periodo in Giappone la capacità produttiva è quasi triplicata passando da 115 000 a 324 000 t/a.

Nella tab. 2, ad esclusione dei produttori dei paesi comunisti, sono riportate per ciascun produttore le capacità in esercizio del 1966 e del 1968, nonché gli ampliamenti previsti e le nuove iniziative (1-22).

Nel 1968 operavano nel mondo con processo Montecatini Edison:

in Europa occidentale tutti i produttori di polipropilene, ad eccezione di quelli della Repubblica Federale di Germania i quali sfruttano la licenza Ziegler;

negli Stati Uniti, oltre alla Novamont, operano anche la Hercules e la Shell;

in Giappone la Mitsubishi Petrochemical, la Mitsui Toatsu Chemicals e la Sumitomo Chemical.

Nel 1968 gli Stati Uniti ed il Giappone dispongono del 70 % circa della capacità produttiva mondiale di polipropilene, inoltre, sulla base degli ampliamenti previsti e delle nuove iniziative finora rese note, si ritiene che la capacità mondiale del 1968 dovrebbe pressoché raddoppiare entro il 1971.

Per quanto riguarda i paesi comunisti dell'Europa orientale, le limitate informazioni disponibili, pur non permettendo una sufficiente conoscenza dei vari aspetti quantitativi, consentono di intravedere un certo interesse nell'espansione produttiva del polipropilene. Attualmente l'unico impianto funzionante è nell'Unione Sovietica e la sua capacità dovrebbe aggirarsi sulle 10 000 t/a. All'attuale impianto dovrebbe essere affiancata, entro il 1972-1973, una nuova unità da 30 000 t/a. La Cecoslovacchia dovrebbe costruire entro il 1974 un impianto da 25 000 t/a; altre iniziative dovrebbero essere realizzate in Polonia e in Ungheria.

3. Produzione. La produzione del polipropilene si mantenne nei primi anni su livelli piuttosto bassi; nel 1960 le statistiche della produzione mondiale registravano il modesto quantitativo di 22 500 t così ripartite: 5 100 t nella CEE, 400 t nel Regno Unito, 17 000 t negli Stati Uniti. Nel 1961 la produzione fece registrare un primo sensibile progresso, raggiungendo le 61 000 t e passando definitivamente dalla fase sperimentale a quella industriale. Da tale anno l'incremento produttivo è stato continuo e sensibile, sia a livello mondiale sia nelle singole aree produttive.

TABELLA 2. — Evoluzione delle capacità produttive di polipropilene dei singoli produttori (1).

Società	Ubicazione impianto		Processo	Capacità (10 ³ t/a)		Capacità prevista	
	Paese	Località		1966	1968	10 ³ t/a	Anni (al 31-12)
Rotterdamse Polyolefinen Mij N.V.	Olanda	Rotterdam	Montedison	10	15	30	1970
Naphtachimie S.A.	Francia	Lavéra	Montedison	10 ⁽²⁾	25 ⁽²⁾	60 ⁽²⁾	1970
Société Normande de Matières Plastiques	Francia	Port-Jérôme	Montedison	10	10	18	1970
Montedison S.p.A.	Italia	Ferrara	Montedison	30	40	60	1969
Polymer S.p.A.	Italia	Terni	Montedison	18	40	50	1969
ANIC S.p.A.	Italia	Gela	Avisun	—	—	90	1970
						40	1971
BASF	Germania (Rep. Fed.)	Ludwigshafen	Ziegler	3	3	(3)	(3)
Farbwerke Hoechst A.G.	Germania (Rep. Fed.)	Francoforte	Ziegler	16 ⁽²⁾	21 ⁽²⁾	45 ⁽²⁾	1970
Chemische Werke Hüls A.G.	Germania (Rep. Fed.)	Marl	Ziegler	3	6	18	(3)
Schölsch-Chemie A.G.	Germania (Rep. Fed.)	Gelsenkirchen	Ziegler	14	14	18	1970
Rheinische Olefinwerke GmbH (ROW)	Germania (Rep. Fed.)	Wesseling	Ziegler	—	—	24	1969
Petrochemie Schwechat A.G. (ex Daubia; Petrochemie A.G.)	Austria	Schwechat	Montedison	5	12	20	1969
Imperial Chemical Industries Ltd	Regno Unito	Wilton	Montedison	55	60	90	1970
Shell Chemicals Co. Ltd	Regno Unito	Carrington	Montedison	15	15	25	1970
Purolac S.A.	Spagna	Puertollano	Montedison	—	12	28	1971
Svenska Esso A/B	Svezia	Stenungsund	Montedison	—	—	34	1972
Diamond Shamrock Corp	Stati Uniti	Houston	Phillips	32	32	(3)	(3)
Exxon Chemical Co.	Stati Uniti	Odessa	proprio	27	27	36	1969
Exxon Chemical Co.	Stati Uniti	Baytown	proprio	55	68	90	1970
Hercules Inc.	Stati Uniti	Lake Charles	Montedison	54	91	170	1969
Eastman Chemical Products Inc.	Stati Uniti	Longview	proprio	25	41	(3)	(3)
Avisun Corp	Stati Uniti	New Castle	proprio	45	86	115	1969
		Chocolate Bayou	proprio	—	—	68	1970
Novamont Corp	Stati Uniti	Neal	Montedison	18	27	40	1969
Shell Chemical Co.	Stati Uniti	Woodbury	Montedison	36	68	136	1971
Dow Chemical Co.	Stati Uniti	Torrance	Montedison	14	—	(3)	(3)
Chisso Corporation	Giappone	Chiba	Avisun	30	60	90	1969
						110	1970
Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd	Giappone	Yokkaichi	Montedison	30	90	(3)	(3)
		Kashima	(3)	—	—	20	1970
Mitsui Toatsu Chemicals	Giappone	Ohtake	Montedison	30	60	(3)	(3)
						30	1969
		Sakaj	(3)	—	—	50	1970
Mitsui Petrochemical Industries Ltd.	Giappone	Chiba	proprio	—	24	55	1970
Sumitomo Chemical Co., Ltd	Giappone	Niihama	Montedison	25	30	(3)	(3)
						60	1969
		Chiba	(3)	—	30	80	1970
Ube Industries Ltd	Giappone	Sakai	Rexall	—	30	(3)	(3)
Japan Olefin Chemicals (Showa Denko)	Giappone	Oita	Eastman	—	—	30	1969
Tokuyama Soda Co.	Giappone	Tokuyama	Gulf	—	—	60	1971
Conon Petrochemical Co. Ltd	Giappone	Kawasaki	Esso	—	—	30	1970
						30	1971
Tajiri Foundation	Pakistan		(3)	—	—	10	1972
Alambic Chemical Works	India		(3)	—	—	15	1972
Shell	Australia		(3)	—	—	30	1970
Imperial Oil Ltd	Canada	Sarnia, Ont.	Esso	—	—	34	1971

(1) Esclusi quelli dell'Europa orientale e della Repubblica Popolare Cinese.

(2) Impianto tutto o in parte bivalente; può produrre sia polipropilene sia polietilene alta densità.

(3) Dati e/o elementi non resi noti o non definiti esattamente.

Nell'arco di tempo considerato (1961-1968) la produzione mondiale di polipropilene è aumentata di quindici volte, essendo passata da 61 000 t nel 1961 a 917 000 t nel 1968; nello stesso periodo in Italia è decuplicata, passando da 7 000 t (1961) a 72 000 t (1968) e così pure negli Stati Uniti passando da 44 000 t nel 1961 a 420 000 t nel 1968. Si può ben dire quindi che durante questo periodo il polipropilene, nel quadro della generale e vivace evoluzione produttiva delle resine di polimerizzazione, si è inserito e affermato in tale fase di sviluppo, facendo registrare saggi di incremento particolarmente elevati.

Dall'analisi dell'andamento della produzione di polipropilene nel periodo 1965-1968, si può rilevare infatti che mentre la produzione mondiale si andava sviluppando ad un tasso di incremento medio annuo del 44 %, il paese che ha fatto registrare il ritmo produttivo più intenso è il Giappone, che vedeva sviluppare, sempre nel periodo esaminato, la sua produzione ad un tasso di incremento medio annuo pari al 69 % circa.

L'apporto alla produzione mondiale del 1968 delle varie aree geografiche si stima essere stato del 22 % circa nel caso dell'Europa occidentale, soltanto dell'1 % in quello dell'Europa orientale, del 46 % in quello dell'intero continente americano ed infine del 31 % nel caso dell'Asia e dell'Oceania insieme.

Sempre per il periodo 1965-1968 e a proposito dell'importanza relativa degli apporti alla produzione mondiale di alcuni paesi o loro raggruppamenti, si può osservare che mentre la quota dei paesi dell'Europa occidentale nel loro complesso e degli Stati Uniti è diminuita nel corso del periodo considerato, quella relativa al Giappone è sensibilmente aumentata, essendo passata dal 19 % nel 1965 al 31 % nel 1968. Questo paese infatti pur restando costantemente ad un livello produttivo inferiore a quello statunitense, che rimane tuttora il maggiore produttore mondiale, ha ridotto notevolmente il divario che li divideva essendo passato da circa il 35 % a circa il 67 % della produzione degli Stati Uniti proprio fra il 1965 e il 1968. A conferma di quanto è avvenuto basta osservare che nell'arco di tempo 1965-1968 mentre negli Stati Uniti la produzione si è sviluppata ad un tasso medio annuo del 36 %, quella giapponese lo ha fatto con un ritmo medio annuo del 69 % circa. Contrariamente a quanto è stato rilevato per il Giappone, i paesi della CEE nel loro complesso vedevano aumentare

il divario della produzione statunitense essendo passati dal 36 % del 1965 al 30 % del 1968; essi hanno fatto registrare infatti, sempre nel medesimo periodo (1965-1968), un tasso di incremento medio annuo (29 %) inferiore a quello degli Stati Uniti (36 %).

Il Giappone, avendo superato nel 1964 il livello produttivo italiano, si è portato, a partire proprio da quell'anno, al secondo posto nella graduatoria mondiale dei produttori; l'Italia è il maggiore produttore europeo e il terzo su scala mondiale, seguita a breve distanza dalla Gran Bretagna.

Per quanto riguarda i paesi della Europa orientale, le fonti statistiche disponibili consentono di rilevare che l'unica produzione di propilene è realizzata nell'Unione Sovietica.

4. Consumi. A fronte dell'elevato incremento produttivo del polipropilene ha fatto riscontro una notevole dinamica di sviluppo del consumo mondiale di polipropilene, il quale è passato, fra il 1965 ed il 1968, rispettivamente da 22 000 t a circa 860 000 t.

Dal 1962 al 1968 il consumo mondiale si è praticamente decuplicato; nello stesso arco di tempo in Italia è aumentato di quattro volte, essendo passato da 13 000 t (1962) a 53 000 t (1968), nel Regno Unito di quasi quattordici volte, negli Stati Uniti di sette volte.

La ripartizione del consumo mondiale di polipropilene nel 1968, per aree geografiche, può essere così stimata:

Aree	10 ⁶ t	%
Europa occidentale	191,5	22,3
Europa orientale	20,0	2,3
Americhe	376,0	43,8
Asia e Oceania	270,0	31,4
Africa	2,0	0,2

Dall'analisi dell'andamento dei consumi di polipropilene nel periodo 1965-1968, si può rilevare che il consumo mondiale si è sviluppato ad un tasso medio annuo di incremento pari al 42 %; nello stesso periodo in Giappone la dinamica di sviluppo dei consumi è stata pari al 61 % in media all'anno, nel Regno Unito del 48 % annuo e negli Stati Uniti del 31 %.

Sempre nel periodo 1965-1968, l'importanza relativa dei consumi di alcuni paesi o loro raggruppamenti rispetto al consumo mondiale, analogamente alla produzione, è diminuita nei paesi dell'Europa occidentale nel loro complesso e negli Stati Uniti, mentre è

TABELLA 3. — Consumi pro capite di polipropilene nei principali paesi produttori-consumatori.
(chilogrammi)

Paesi	1965	1968
Giappone	0,6	2,4
Stati Uniti	0,8	1,7
Regno Unito	0,3	1,0
Italia	0,5	1,0
Germania (Rep. Fed.)	0,3	0,5
Austria	0,4	0,5
Olanda	0,2	0,3
Francia	0,1	0,3
Spagna	.. (1)	0,2

(1) Nel 1965 era pari a 0,03 kg.

notevolmente aumentata in Giappone, essendo, passata dal 19 % al 28 %.

I consumi *pro capite* di polipropilene nel 1965 e nel 1968, relativamente ai paesi produttori, figurano nella tab. 3. Nei riguardi di tali consumi si può rilevare che il Giappone occupa il primo posto della graduatoria del 1968 con 2,4 kg *pro capite*, seguito dagli Stati Uniti con 1,7 kg; fra i paesi europei il Regno Unito e l'Italia hanno fatto registrare nel 1968 il maggior consumo unitario, entrambi con 1,0 kg *pro capite*.

Nella tab. 4 vengono messi a raffronto gli andamenti delle capacità produttive, delle produzioni e dei consumi, nel periodo 1960-1968, relativi ai paesi dell'Europa occidentale nel loro complesso e agli Stati Uniti.

Nella tab. 5 vengono invece poste a confronto, nell'ordine, le evoluzioni delle produzioni e dei consumi di polipropilene con quelle analoghe del totale delle materie plastiche, relativamente agli Stati Uniti (23-30), al Regno Unito (13-18) e al Giappone (26-29).

Dall'analisi dell'andamento delle produzioni e dei consumi di polipropilene e del totale delle materie plastiche nel periodo 1965-1968, si può notare come il polipropilene si sia sviluppato, sia dal punto di vista produttivo sia da quello dei consumi, con tassi di incremento medi annui sensibilmente superiori a quelli relativi all'intero settore delle materie plastiche.

Le previsioni per il futuro sono ottimistiche anche in considerazione della sempre più evidente affermazione dei copolimeri etilene-propilene; si deve inoltre tener conto non soltanto dell'ulteriore spinta legata ad una espansione dei consumi in applicazioni ormai consolidate, ma anche

TABELLA 4. — Evoluzione delle capacità produttive, delle produzioni e dei consumi di polipropilene in Europa occidentale e negli Stati Uniti nel periodo 1960-1968.

Area	Unità di misura	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968
Europa occidentale:										
capacità produttive	10 ³ t/a	n.d.	n.d.	56,0	71,0	95,0	120,0	189,0	207,0	273,0
produzione	10 ³ t/a	5,5	16,9	37,0	47,9	64,0	84,5	106,0	163,0	206,0
consumi	10 ³ t/a	6,0	n.d.	25,5	39,6	53,8	76,0	106,0	139,5	191,5
Stati Uniti:										
capacità produttive	10 ³ t/a	47,0	160,0	200,0	230,0	270,0	270,0	306,0	340,0	440,0
produzione	10 ³ t/a	17,0	44,0	65,0	90,0	120,0	167,0	247,0	289,0	420,0
consumi	10 ³ t/a	13,8	n.d.	46,0	73,0	107,0	150,0	228,0	266,0	338,0

TABELLA 5. — Incidenza della produzione e del consumo di polipropilene rispettivamente sulla produzione e sul consumo totali di materie plastiche negli Stati Uniti, nel Regno Unito ed in Giappone.

(migliaia di tonnellate)

Paesi	1960	1965	1966	1967	1968	Tasso medio anno d'in- cremento (%) 1965-1968
Stati Uniti:						
Produzione di polipropilene (a)	17,0	167,0	247,0	289,0	420,0	36
Produzione totale di materie plastiche (b)	2 850,0	5 254,0	6 103,0	6 565,0	7 258,0	11
Incidenza percentuale (a)/(b)	0,6	3,2	4,0	4,4	5,8	—
Consumo di polipropilene (c)	13,8	150,0	228,0	266,0	338,0	31
Consumo totale di materie plastiche (d)	2 018,0	4 806,0	5 612,0	5 880,0	6 700,0	12
Incidenza percentuale (c)/(d)	0,7	3,1	4,1	4,5	5,0	—
Regno Unito:						
Produzione di polipropilene (a)	0,4	20,0	27,0	50,0	63,0	47
Produzione totale di materie plastiche (b)	559,0	933,0	1 020,0	1 118,0	1 220,0	9
Incidenza percentuale (a)/(b)	0,07	2,14	2,65	4,47	5,16	—
Consumo di polipropilene (c)	0,4	17,0	26,5	38,0	55,0	48
Consumo totale di materie plastiche (d)	482,0	797,0	875,0	950,0	1 105,0	12
Incidenza percentuale (c)/(d)	0,08	2,13	3,03	4,00	4,98	—
Giappone:						
Produzione di polipropilene (a)	20,0	58,0	98,0	167,0	282,0	69
Produzione totale di materie plastiche (b)	1 102,0	1 623,0	2 011,0	2 735,0	3 362,0	27
Incidenza percentuale (a)/(b)	1,8	3,6	4,9	6,1	8,4	—
Consumo di polipropilene (c)	20,0	57,6	96,0	155,0	240,0	61
Consumo totale di materie plastiche (d)	1 017,0	1 392,0	1 682,0	2 400,0	3 000,0	29
Incidenza percentuale (c)/(d)	2,0	4,1	5,7	6,5	8,0	—

di quella dovuta alle grandi possibilità di sviluppo in settori nei quali il polipropilene è stato finora scarsamente introdotto.

Sulla base di studi effettuati da alcune società produttrici di polipropilene, il consumo mondiale di omopolimero e copolimero dovrebbe aggirarsi intorno ad 1,5 milioni di tonnellate nel 1970 e a 3,0 milioni di tonnellate nel 1975. I paesi della CEE,

nel loro complesso, dovrebbero raggiungere un consumo di 200 000 t nel 1970 e di 450 000 t nel 1975; gli altri paesi dell'Europa occidentale di 170 000 t e di 370 000 t rispettivamente nel 1970 e nel 1975; gli Stati Uniti un consumo di 500 000 t nel 1970 e di 950 000 t nel 1975. Per quanto riguarda il Giappone — che in questi ultimi anni ha manifestato una dinamica di sviluppo particolar-

mente elevata — alla luce dei dati del 1968 si può ritenere che il consumo possa raggiungere le 400 000 t nel 1970.

5. Principali impieghi. I principali settori applicativi del polipropilene sono essenzialmente i seguenti: usi plastici, film, rafia, monofili e fibre. La ripartizione percentuale del consumo mondiale di polipropilene e suoi copolimeri nel 1968, per settori appli-

