

کارل زیگلر و ژولیو ناتا

مجید غیاث

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه علوم پلیمر، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

کمتر دانشجوی رشته پلیمری وجود دارد که نام کاتالیزورهای زیگلر-ناتا را نشنیده باشد. پژوهشگرانی که در زمینه پلیمر شدن با این کاتالیزورها پژوهش دوره‌های کارشناسی و کارشناسی ارشد خود را انجام می‌دهند، به‌خوبی با مشکلات و نکات ظریف کار با این نوع کاتالیزورها آشنا هستند. فارغ‌التحصیلانی که در صنایع پتروشیمی تولید پلی‌اولفین‌ها فعالیت می‌کنند نیز به‌خوبی از اهمیت این کاتالیزورها آگاه‌اند. کاتالیزورهای زیگلر-ناتا به‌عنوان دسته مهمی از کاتالیزورهای صنعتی، نقش بسزایی در پلیمر شدن آلفا‌اولفین‌ها، مانند اتیلن و پروپیلن دارند. این مواد اثر و اهمیت شگرفی در بهبود زندگی بشر امروز دارند. با وجود ادعای مطرح شده درباره کشف تصادفی این نوع کاتالیزورها، مطالعات و مشاهدات نشان می‌دهند، مسیر کشف آن‌ها طولانی، پرفراز و نشیب و با زحمتهای فراوان همراه بوده است. بیش از سه دهه پژوهش‌ها و فعالیت‌های پژوهشگران و دانشجویان تحصیلات تکمیلی به‌همراه پشتیبانی صنعت و در اختیار داشتن دستگاه‌ها و تجهیزات آزمایشگاهی، این مسیر ناهموار را به مقصد رهنمون کرده است. اهمیت، کشف و استفاده از انواع این کاتالیزورها و تولید پلیمرهای متنوع به‌حدی در پیشرفت زندگی بشر موثر بوده که برای ابداع‌کنندگان آن کارل زیگلر و ژولیو ناتا جایزه نوبل شیمی سال ۱۹۶۳ را به‌همراه آورد.

مقدمه

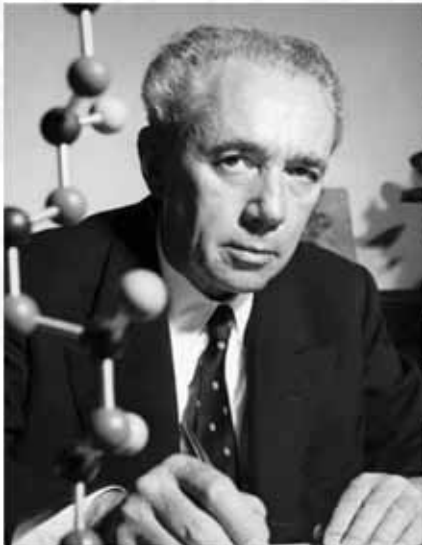
کاتالیزورهای زیگلر-ناتا به‌عنوان دسته مهمی از کاتالیزورهای صنعتی نقش بسزایی در تولید پلی‌اولفین‌ها دارند. اولین بار، کارل زیگلر، این کاتالیزورها را در انستیتو ماکس پلانک آلمان کشف کرد. وی دریافت، اتیلن در مجاورت ترکیبات آلومینیم و نیکل، که به شکل آلودگی و ناخواسته در واکنش دخالت داشتند، در دمای کم پلیمر می‌شود. همچنین ناتا و همکاران نشان دادند، می‌توان به کمک این دسته از کاتالیزورها پروپیلن را به شکل فضا منظم پلیمر کرد. تا پیش از آن، تهیه پلی‌پروپیلن با وزن مولکولی زیاد تقریباً غیرممکن بود و تنها پلی‌پروپیلن بی‌آرایش با وزن مولکولی کم تهیه می‌شد. کشف کاتالیزورهای زیگلر-ناتا مسیر پژوهش در زمینه پلی‌اولفین‌ها را تغییر داد. با تغییرات نه‌چندان بنیادی در این دسته از کاتالیزورها، تولید پلی‌اولفین‌ها با خواص مطلوب امکان‌پذیر شد. امروزه، تولید پلیمرهای اولفینی با استفاده از کاتالیزورهای زیگلر-ناتا، از مهم‌ترین روش‌های تولید پلی‌اولفین‌ها بوده و

بیشترین سهم را در تولید این نوع پلیمرها دارد. در حال حاضر، با ارائه کاتالیزورهای نوین این گروه با نام کلاسیک نسل هشتم، در حدود ۹۰٪ از پلی‌اولفین‌ها با کاتالیزورهای زیگلر-ناتا تهیه می‌شوند. نسل اولیه این کاتالیزورها فعالیت کم خود را تا مدت طولانی پس از پلیمر شدن حفظ می‌کنند (که البته عیب محسوب می‌شود) و در محصول پلیمری نهایی غلظت زیادی دارند. امروزه با تولید انواع جدید با فعالیت بسیار زیاد، مقدار کاتالیزور مورد نیاز کم شده و نیازی به جداسازی آن نیست. افزون بر این، انواع کاتالیزورهای همگن و ناهمگن برای سامانه‌های مختلف و برای به دست آوردن محصولات متنوع ابداع و استفاده می‌شوند.

زندگی‌نامه

کارل زیگلر

کارل زیگلر (Karl Ziegler) در ۲۶ نوامبر ۱۸۹۸ در شهر هلسای



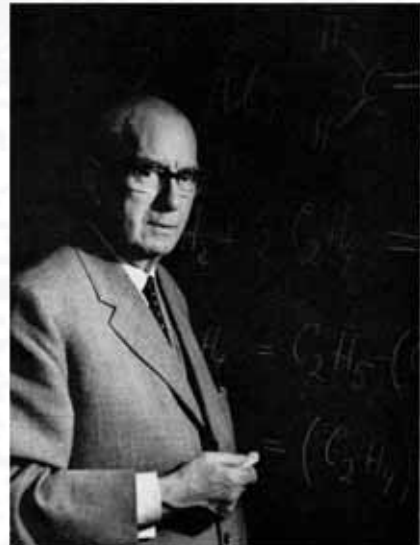
شکل ۲ - ژولیو ناتا برنده جایزه نوبل شیمی ۱۹۶۳.

ثبت اختراعات متعدد و بهره‌مندی از مزایای مالی آن‌ها بسیار ثروتمند بود. وی در سال ۱۹۷۰ موسسه پژوهشی زیگلر را در آلمان با هزینه ۴۰ میلیون مارک بنا نهاد. کارل زیگلر در ۱۲ اگوست ۱۹۷۳ در آلمان چشم از جهان فرو بست.

جایزه نوبل شیمی سال ۱۹۶۳ به پاس خدمات ارزنده وی در جهت معرفی و تولید کاتالیزورهای زیگلر-ناتا و ابداع روش‌های کم‌فشار در پلیمرشدن کاتالیزوری اتیلن و آلفا‌ولفین‌ها و نیز تولید در مقیاس وسیع اهدا شد. در نطق مراسم اعطای جایزه نوبل خطاب به زیگلر گفته شد: آلفرد نوبل در پایان عمر خود راجع به تولید لاستیک مصنوعی فکر می‌کرد و از آن موقع مواد مشابه بسیاری تهیه شده‌اند، ولی بشر تنها با استفاده از کاتالیزورهای اختراع شده توسط شما توانست نمونه کاملاً مشابه طبیعی را تولید کند و آرزوی وی را برآورده سازد.

ژولیو ناتا

ژولیو ناتا (Giulio Natta) در ۲۶ فوریه ۱۹۰۳ در شهر امپریای ایتالیا به دنیا آمد. وی در ۱۶ سالگی وارد دانشگاه جنوا شد. در سال ۱۹۲۱ در رشته مهندسی شیمی صنعتی در پلی‌تکنیک میلان آغاز به تحصیل کرد و در ۲۱ سالگی فارغ‌التحصیل شد. در ۱۹۲۵ به عنوان مدرس دروس شیمی تجزیه و شیمی فیزیک در پلی‌تکنیک میلان مشغول به فعالیت شد و از سال ۱۹۲۹ به مدت ۶ سال در دانشگاه علوم میلان به تدریس اشتغال داشت. وی در سال ۱۹۳۳ استاد تمام و رئیس موسسه شیمی دانشگاه پرویا، در سال ۱۹۳۵ استاد شیمی فیزیک در دانشگاه رم و در سال ۱۹۳۷ استاد شیمی صنعتی در پلی-تکنیک تورین شد. پس از برکناری ماریو لوی رئیس پلی‌تکنیک



شکل ۱- کارل زیگلر برنده جایزه نوبل شیمی ۱۹۶۳.

آلمان به دنیا آمد. وی طی دوران تحصیل در دبیرستان علاقه شدیدی به مطالعه کتاب، افزون بر کتاب‌های درسی به‌ویژه فیزیک، داشت و به انجام آزمایش در خانه می‌پرداخت. سپس، وی وارد دانشگاه ماربورگ شد. مطالعات زیاد به او کمک کرد تا بتواند دو ترم را به طور جهشی دنبال کند. ولی این کوتاه شدن زمان به وی چندان کمک نکرد، زیرا در سال ۱۹۱۸ به‌عنوان سرباز در جنگ جهانی اول به جبهه فرستاده شد. زیگلر در نهایت در سال ۱۹۲۰ با درجه دکتری از همین دانشگاه فارغ‌التحصیل شد. او در همین دانشگاه و سپس دانشگاه فرانکفورت به تدریس پرداخت. در سال ۱۹۲۶ در دانشگاه هایدلبرگ به‌عنوان استاد استخدام و مدت ۱۰ سال در آنجا به تدریس و پژوهش در زمینه شیمی آلی، به‌ویژه بررسی پایداری رادیکال‌های کربن سه‌طرفیتی و ترکیبات آلی فلزی، مشغول بود. در سال ۱۹۳۶ وی استاد و مدیر انستیتو شیمی دانشگاه Halle شد و هم‌زمان مدرس میهمان دانشگاه شیکاگو بود. زیگلر تا زمان جنگ، عضو گروه جوانان پشتیبان نیروی اس اس بود و به خاطر خدمات غیرنظامی مدال شجاعت دریافت کرد. این گروه از جوانان به نیروهای نظامی کمک مالی می‌کردند، ولی در فعالیت‌های نظامی شرکت نداشتند. وی از سال ۱۹۴۳ تا ۱۹۶۲ نیز مدیر بخش پژوهش زغال‌سنگ موسسه ماکس پلانک بود.

بیشترین اعتبار زیگلر به خاطر فعالیت‌های پس از جنگ جهانی دوم برای احیا و راه‌اندازی مجدد انجمن شیمی آلمان در سال ۱۹۴۹ (و موسسات شیمی مشابه) بود که به مدت ۵ سال ریاست آن را برعهده داشت. وی همچنین از ۱۹۵۴ تا ۱۹۵۷ رئیس انجمن علوم نفت آلمان بود. در سال ۱۹۷۱ به عنوان نخستین عضو خارجی انجمن سلطنتی علوم لندن برگزیده شد. زیگلر به سبب کشفیات و

میلان، به خاطر تصفیه نژادی یهودیان در ایتالیا پیش از جنگ جهانی دوم، ناتا به سمت ریاست پلی تکنیک میلان انتخاب و تا سال ۱۹۷۳ عهده دار این سمت بود.

ناتا پژوهش‌های خود را با مطالعه شکست پرتو ایکس روی جامدات، کاتالیزورها و ساختار پلیمرهای آلی در ۱۹۳۴ آغاز کرد. با ساخت ترکیباتی مانند متانول به روش کاتالیزوری، وی با مفاهیمی مانند گزینش پذیری کاتالیزورها و اهمیت ساختار آن‌ها آشنا شد. در سال ۱۹۳۸ مطالعات خود را روی تولید لاستیک مصنوعی بر پایه بوتادی‌ان در ایتالیا آغاز کرد. در همین سال‌ها وی در باره پلیمر شدن اولفین‌ها پژوهش کرد.

در سال ۱۹۵۳ در شرکت مونته‌کانتینی، زمینه پژوهش‌های خود را روی کاتالیزورهای آلی فلزی ارائه شده توسط زیگلر، با جهت‌گیری تولید پلیمرهای با ساختار فضایی مشابه لاستیک طبیعی معطوف کرد که منجر به تولید پلی پروپیلن‌های با ساختار کاملاً فضا منظم شد. همسر وی که یک شاعر و داستان‌سرا بود، برای این‌گونه ساختارها، اصطلاحات تک‌آرایش (isotactic)، هم‌آرایش (syndiotactic)، تک‌آرایش دوگانه (di-isotactic) را برای پلیمرهای خطی با ساختار منظم فضایی پیشنهاد کرد. مطالعات پرتو ایکس ناتا وجود این ساختارها را به‌طور دقیق تایید کرد. این مطالعات منجر به تولید صنعتی انواع پلی پروپیلن‌های تک‌آرایش انجامید. پژوهش‌های بعدی وی در زمینه تولید لاستیک با کوپلیمر شدن اتیلن و آلفا اولفین‌ها، به‌ویژه پروپیلن در مقیاس صنعتی، به تولید موادی با خواص جالب و قابل کنترل منجر شد. افزون بر این، توجه او به ساختار فضایی زنجیرهای پلیمری به تولید درشت‌مولکول‌های فعال نوری انجامید. پژوهش‌های علمی و صنعتی ژولیو ناتا طی دوران فعالیت حرفه‌ای در قالب بیش از ۷۰۰ مقاله منتشر شد که در بیش از ۵۰۰ مقاله به تشریح ساختار پلیمرهای فضا منظم اختصاص یافته و تعداد درخور توجهی نیز ثبت اختراع در کشورهای مختلف داشته است. اهمیت کشف ناتا، نه تنها به عنوان راه‌گشای تولید پلیمرهای با ساختار فضایی منظم از آلفا اولفین‌ها مانند پروپیلن و بوتادی‌ان یا کوپلیمر اتیلن و پروپیلن به عنوان لاستیک سنتزی بوده که پلی پروپیلن را به عنوان سومین پلیمر مصرفی دنیا قرار داد، بلکه بیانگر ارتباط منطقی و اسلوب‌مند بین ویژگی‌های ساختاری کاتالیزور و نقش شیمی آن در خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمر حاصل و کنترل آن است.

ناتا در سال ۱۹۵۶ به بیماری پارکینسون دچار شد. شدت بیماری وی به حدی بود که در مراسم اهدای جایزه نوبل به کمک پسرش و همراهان توانست شرکت کند. وی در سال ۱۹۷۹ در سن ۷۶ سالگی بدرود حیات گفت.

جایزه نوبل شیمی ۱۹۶۳ به پاس خدمات ارزنده وی در استفاده از کاتالیزورهای زیگلر-ناتا برای تولید پلیمرهای فضاویژه و فضا منظم و تولید صنعتی آن‌ها اهدا شد. در نطق مراسم اعطای جایزه نوبل خطاب به ناتا گفته شد: طبیعت، پلیمرهای با ساختار فضا منظم ویژه، مانند سلولوز و لاستیک طبیعی را به کمک زیست‌کاتالیزورها یا آنزیم‌ها می‌سازد. این توانایی منحصر در اختیار طبیعت بود. ولی حالا شما این انحصار را در هم شکستید.

به سوی کشف کاتالیزورهای زیگلر-ناتا

زیگلر پژوهشگری بسیار متعصب، کوشا و پیگیر بود و تا پیش از ۱۹۴۵ فعالیت‌های بسیاری در زمینه‌های به ظاهر متفاوت شیمی انجام داده بود. پژوهش در باره شیمی رادیکال آزاد (۱۹۳۵-۱۹۲۳)، پلیمر شدن بوتادی‌ان به کمک فلزات قلیایی (۱۹۳۴-۱۹۲۷)، ترکیبات آلی فلزی، به‌ویژه لیتیم و آلومینیم آلی به عنوان مواد ترکیب شونده و کاتالیزور (۱۹۳۰)، شیمی ترکیبات درشت‌حلقه (۱۹۳۵-۱۹۳۲) و فرایندهای پلیمر شدن، زمینه‌های فعالیت وی بودند. این پژوهش‌های متعدد و مجزا، قطعات مسیر رسیدن به کاتالیزورهای پلیمر شدن در دهه ۵۰ را تکمیل کردند.

زیگلر جوان در دانشگاه ماربورگ اولین مقاله پژوهشی خود را در زمینه نمک‌های هالوژن‌دار کروم منتشر ساخت. پژوهش‌های وی در باره رادیکال‌های آزاد کربن سه‌طرفیتی منجر به انتشار مقالاتی در زمینه تشریح الکترونی و فضایی این ترکیبات، به ویژه مشتقات استخلاف شده اتان شد. در زمینه ترکیبات درشت‌حلقه، وی به مطالعه اثر نمک‌های لیتیم و سدیم برای تولید ترکیبات حلقوی بزرگ تا C_{32} از هیدروکربن‌های ساده خطی پرداخت. پژوهش‌های متعدد و متنوع در این زمینه برای وی یک مدال علمی در سال ۱۹۳۵ به ارمغان آورد.

پژوهش‌های زیگلر در زمینه رادیکال‌های آزاد کربن سه‌طرفیتی، هم‌زمان وی را به نمک فلزات علاقه‌مند ساخت. در سال ۱۹۳۰ وی ترکیبات آلکیل و آریل لیتیم را به طور مستقیم از واکنش لیتیم فلزی با هیدروکربن‌های کلردار تهیه کرد. تولید لیتیم آلی خود کمک موثری برای تولید سایر ترکیبات آلی و آلی فلزی به کار رفته در سایر فرایندها بود. در سال ۱۹۲۷ وی مشاهده کرد، افزودن ترکیب دی‌فنیل اتیلن به محلول اتری فنیل ایزوپروپیل پتاسیم باعث تغییر رنگ سریع محلول از قرمز به زرد می‌شود. این تغییر رنگ به معنای افزوده شدن ترکیب آلی فلزی به پیوند دوگانه کربن-کربن در بخش اتن (اتیلن) مولکول مزبور و باز کردن آن بود. آزمایش‌های بیشتر نشان داد، می‌توان با افزودن هیدروکربن‌های

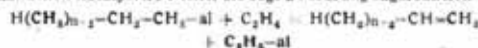
اولفینی، به‌ویژه بوتادی‌ان به این نوع محلول به زنجیر هیدروکربن طولانی‌تر و با گروه انتهایی آلی‌فلزی فعال رسید. این تجربه زمینه شروع پلیمرشدن زنده ترکیبات اولفینی بود. فعالیت و ریاست گروه پژوهشی زغال‌سنگ در موسسه ماکس پلانک باعث شد، محصولات به‌دست آمده از شکست زغال، به‌ویژه اتیلن به آسانی و به طور ارزان نسبت به بوتادی‌ان در اختیار وی قرار گیرد. بنابراین تصمیم گرفت، تجربیات خود را در باره اتیلن به آزمایش بگذارد. در سال ۱۹۴۹ وی دریافت، از مجاورت اتیلن و اتیل لیتیم، ترکیب ۱-بوتن به‌دست می‌آید. این مشاهده در واقع در زمان خالص‌سازی اتیل لیتیم رخ داد. چون این مرحله خالص‌سازی کامل نبود، اتیل لیتیم به هیدرید لیتیم، اتیلن و آلفا‌ولفین‌ها تجزیه می‌شد. افزون بر این، آلکیل‌های لیتیم سنگین‌تر به اولفین‌ها و هیدرید لیتیم تجزیه می‌شدند. این مشاهده تائیدی بر تهیه اولیگومرهای اتیلنی از ترکیب کاتالیزوری هیدرید لیتیم بود. جایگزینی هیدرید آلومینیم با ترکیب جدید هیدرید آلومینیم لیتیم باعث بهتر شدن و سریع‌تر شدن فرایند رشد شد. زیگلر از واکنش رشد اتیلن در حالت استفاده از آلومینیم بهت زده شد. زیگلر این کشف مهم را ثبت کرد (آوریل ۱۹۵۳، US Pat. 2781410) و به شکل مقاله نیز (شکل ۳) انتشار داد. البته جامعه علمی واکنش خاصی نشان نداد تا اینکه از میان شرکت‌کنندگان در یک سمینار شیمی زیگلر در فرانکفورت، تنها یک نفر به شدت به این کشف علاقه‌مند شد. وی ژولیو ناتا

Polymerisation von Äthylen und anderen Olefinen (Zuschrift 7)

Von Prof. Dr. KARL ZIEGLER, Dr. E. HOLZKAMP,
Dr. H. BREIL und Dr. H. MARTIN*)

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Die neuartige Polymerisation von Äthylen, über die schon viele mehr oder weniger zuverlässige vorläufige Berichte^{1a)} in der in- und ausländischen Literatur erschienen sind, und bei der man keine höheren Drücke als 1 atm anzuwenden braucht, man sogar mit Drücken oder Partialdrücken von weit weniger als 1 atm arbeiten kann, ist bei Versuchen entdeckt worden. Zusätze zum Aluminiumtriäthyl zu finden, die eine ähnliche Wirkung haben wie Nickel. Bekanntlich katalysiert Nickel die sog. „Verdrängungsreaktion“



ein Vorgang, der für die Entwicklung der „gelenkten“ Polymerisation des Äthylens zu höheren α -Olefinen wichtig geworden ist, bei der man zunächst ein höheres Aluminiumalkyl aus Aluminiumtriäthyl und Äthylen aufbaut und dann die Kette als Olefin bei Gegenwart von Nickel durch Äthylen abspaltet^{1b)}. Bei einer systematischen Durchmusterung des Periodensystems nach „Nickel-Analogen“ mit Bezug auf diese Reaktion stießen die drei oben zuerst genannten Autoren auf Kombinationen, die eine ungemein starke katalytische Wirkung auf die Äthylen-Polymerisation aus-

Eingeg. am 21. Juli 1955 [Z 221]

Angew. Chem. | 67. Jahrg. 1955 | Nr. 16

شکل ۳ - تصویر مقاله زیگلر که سامانه کاتالیزوری آلکیل لیتیم و آلومینیم را شرح می‌دهد.

استاد دانشگاه، پژوهشگر و مشاور علمی و اقتصادی شرکت مونته-کاتینی ایتالیا بود. ناتا مدیر این شرکت را متقاعد کرد تا زیگلر را به میلان دعوت کند و حتی حق انحصاری امتیاز کشف زیگلر در گذشته و آینده را خریداری کند. به اعتقاد وی، تولید اولیگومرهای اتیلن به کمک ترکیبات آلی‌فلزی کشف عظیمی بود. هم‌زمان ناتا در پلی‌تکنیک میلان درس جدیدی در زمینه شیمی ترکیبات آلی برای فارغ‌التحصیلان تازه استخدام شده در شرکت مونته‌کاتینی برای فعالیت در آزمایشگاه در زمینه ترکیبات آلی‌فلزی ارائه کرد. بدین ترتیب، زیگلر و ناتا در این شرکت یک گروه پژوهشی به همراه چند دانشجوی دکتری و البته دستگاه‌های مناسب تشکیل دادند.

در اواخر سال ۱۹۵۲ یک دانشجوی دکتری تیم زیگلر روی واکنش رشد زنجیر پلی‌اتیلن در مجاورت اتیل آلومینیم در ظرف فولادی در دمای ۱۰۰°C و فشار ۱۰۰-۲۰۰ atm فعالیت می‌کرد. وی در یک آزمایش متداول با دستور کار مشخص، با کمال تعجب مشاهده کرد، تنها محصول به دست آمده ترکیب ۱-بوتن بوده که آن هم به سرعت تشکیل شده است. این تنها نقطه‌ای است که بعدها به کشف تصادفی کاتالیزورها معروف شده است! پس از مطالعه اسلوبمند و گسترده مشخص شد، اثر کاتالیزوری ناشی از وجود نیکل فلزی در ظرف واکنش باعث تشکیل ۱-بوتن و عدم رشد بوده است. زیگلر و گروه وی به این نتیجه رسیدند، اگر یک ترکیب فلزی شامل نیکل بتواند اثر این‌چنینی بر واکنش اتیلن و آلکیل آلومینیم بگذارد، شاید نمک فلزی دیگری بتوان یافت که باعث حذف واکنش‌های جانبی اضافی و تسریع واکنش رشد اولفین شود. زیگلر و گروهش مطالعه منسجم و اسلوبمندی را برای یافتن ترکیب فلز مشابه آغاز کردند. در ژوئن ۱۹۵۳، استفاده از ترکیب فلز کروم منجر به تولید بوتیلن و اندکی ترکیبات با وزن مولکولی زیاد شد. در اکتبر همان سال، استفاده از ترکیب زیرکونیم منجر به پلیمرشدن کامل و سریع شد. وقتی نوبت به استفاده از تیتانیم رسید، نتایج غافلگیر کننده بود. سرعت واکنش پلیمرشدن به‌حدی زیاد بود که ظرف واکنش بسیار داغ شد و حتی ترکیب پلیمری تشکیل شده با وزن مولکولی زیاد تخریب شد. از آنجا که سامانه کاتالیزوری آلکیل آلومینیم-تیتانیم بسیار فعال بود، تصمیم گرفته شد تا شرایط معتدل‌تری برای واکنش در فشار کمتر و بدون اعمال گرمای خارجی تکرار شود. در آزمایشی جریان گاز اتیلن در فشار معمولی از درون محلول کاتالیزور عبور داده شد و پلیمر با وزن مولکولی زیاد (>۳۰۰۰۰) به‌دست آمد. این کشف فوق‌العاده بود، زیرا حالا گروه روش پلیمرشدن اتیلنی را در اختیار داشت که بر تمام روش‌های پلیمرشدن موجود ارجحیت داشت. به‌زودی

CRYSTALLINE HIGH POLYMERS OF α -OLEFINS
Sir:

No crystalline polymers of olefinic hydrocarbons containing asymmetric carbon atoms in the principal chain of the macromolecules have been reported. Such a lack of crystallinity has been explained¹ by considering such polymers as copolymers of two types of random distributed monomeric units, differing only in the configuration of their dissymmetric group.

Using various heterogeneous solid catalysts which will be described elsewhere,² we have synthesized linear crystalline polymers of α -olefins and we are now reporting some properties of

(1) P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry," Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, p. 56.

(2) Details on the polymerization processes will be published in the *Journal of Polymer Science and Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei*.

different properties from ordinary soft polymers.*

INSTITUTE OF INDUSTRIAL CHEMISTRY POLYTECHNIC OF MILAN
GIULIO NATTA
PIERO PINO
PAOLO CORRADINI¹²
FERDINANDO DANUSSO¹³
ENRICO MANTICA¹⁴
GIORGIO MAZZANTI¹⁵
GIOVANNI MORAGLIO¹⁶

RECEIVED DECEMBER 10, 1954

شکل ۴- تصویر مقاله ناتا در نشریه J. Am. Chem. Soc. که ساختار فضایی پلی پروپیلن را شرح می‌دهد.

پلیمر کاملاً خطی پلی اتیلن و برای پلی پروپیلن (و کوپلیمرهای آن) به عنوان لاستیک مصنوعی در مقیاس صنعتی استفاده شد. پلیمرهای جدید ارائه شده، محصولات جدید را روانه بازار کرد که آثار مهمی بر زندگی بشر داشت.

در حدود یک دهه پس از اختراع و استفاده از این سامانه کاتالیزوری، جایزه نوبل شیمی در سال ۱۹۶۳ به این دو پژوهشگر اعطا شد.

سخن پایانی

با وجود آن که به طور متداول کاتالیزورهای زیگلر-ناتا مطرح و حتی در کلاس‌های درس نیز به کشف تصادفی آن‌ها اشاره می‌شود، کشف این کاتالیزورها براساس فعالیت‌های بسیار و جهت‌دار پژوهشی بوده است. در واقع، دستیابی به دانش و توسعه کاربرد صنعتی این کاتالیزورها، حاصل چند دهه تلاش بی‌وقفه پژوهشگران متعدد در زمینه‌های متنوع شیمی آلی، همراهی دو پژوهشگر بزرگ و مطرح و تشکیل یک گروه، همراهی یک شرکت بزرگ صنعتی و اعتماد آن به کارهای پژوهشی و در انتها ویژگی‌های ممتاز فردی و تربیت علمی و اسلوبمند آن‌ها، به‌ویژه کارل زیگلر و ژولیو ناتا بوده

با استفاده از روش کاتالیزورهای سامانه آلکیل آلومینیم و تیتانیم، برای اولین بار در شرکت مونته‌کاتینی، پلی اتیلن در مقیاس صنعتی تولید شد. از آنجا که شرایط تولید بسیار کم‌هزینه‌تر بود، قیمت محصول پلی اتیلن به‌دست آمده کم بود و البته به علت ساختار ویژه مولکولی کاربردهای خاص خود را داشت. در سال ۱۹۵۳ زیگلر اولین ثبت اختراع خود را در باره پلیمرشدن اتیلن در فشارهای کم در مجاورت کاتالیزور آلکیل فلزی شامل فلزات گروه‌های اول و سوم جدول تناوبی به‌همراه عناصر واسطه گروه‌های چهارم تا هشتم جدول به ثبت رساند.

زمانی که زیگلر به دنبال صنعتی کردن استفاده از سامانه کاتالیزوری جدید بود، ناتا بیشتر به تولید لاستیک مصنوعی پرداخت. در آن زمان ساختار شیمیایی لاستیک طبیعی شناخته شده و مشخص شده بود که ترکیبات لاستیک طبیعی و کائوچو دارای ساختار فضا منظم هستند. ترکیبات لاستیکی زیادی اختراع شده بودند، ولی همگی ساختار تصادفی داشته و مشخصات مناسب را نداشتند. بنابراین ناتا با خود می‌اندیشید، ترکیب لاستیک مصنوعی نیز باید دارای ساختار منظم فضایی باشد. از سوی دیگر، در واحدهای تولید اتیلن، مقادیر درخور توجهی پروپیلن نیز تولید می‌شد که مصرف چندانی نداشت. ناتا توجه خود را به پروپیلن معطوف کرد. وی تصور می‌کرد با توجه به وجود گروه جانبی متیل در مولکول پروپیلن اگر بتوان ترتیب استقرار فضایی این گروه را معین کرد، شاید بتوان به ساختار پیش‌بینی شده مشابه با لاستیک طبیعی رسید.

در ابتدای سال ۱۹۵۴ ناتا پلیمرشدن پروپیلن را با استفاده از کاتالیزور تولید شده توسط زیگلر انجام داد و پلی پروپیلن نیمه-بلوری به‌دست آورد. مطالعات با پرتو ایکس تایید کرد، تبلور پلی پروپیلن ناشی از استقرار فضا منظم مولکول پروپیلن است که در آن گروه جانبی متیل به طور متناوب روی زنجیر اصلی اولفین قرار گرفته است. وی نتیجه پژوهش‌های خود را منتشر ساخت (شکل ۴) و به توصیه همسر خود این ترکیب پلیمری را پلی پروپیلن تک‌آرایش نام‌گذاری کرد. برای بهبود خواص پلیمر به‌دست آمده، ناتا از مخلوط اتیلن و پلی پروپیلن در پلیمرشدن استفاده کرد و به خواص قابل قبولی دست یافت. بدین ترتیب، کوپلیمر اتیلن و پروپیلن به کمک سامانه کاتالیزوری ساخته شده توسط زیگلر منجر به تولید لاستیک مصنوعی مورد نیاز در مقیاس صنعتی شد. ساختار فضا منظم روی خواص پلیمر آثار قابل ملاحظه‌ای داشت و کاربردهای جدیدی را نیز مطرح کرد. ناتا نتایج کشفیات خود را در کنفرانس شیمی سال ۱۹۵۵ ارائه داد.

بدین ترتیب، سامانه کاتالیزوری جدید اختراع شده برای تولید

نتایج فعالیت‌های پژوهشی و ترسیم خطوط فعالیت‌های آتی، به‌همراه خوش فکری و آینده‌نگری فعالان صنعتی، زمینه را برای بروز اختراعات، اکتشافات و محصولات جدید فراهم کرد. امروزه بیش از ۹۰٪ از پلی‌آلفا‌ولفین‌ها در جهان از روش پلیمرشدن با کاتالیزورهای از نوع زیگلر-ناتا به‌دست می‌آیند. اهمیت و پژوهش‌های عظیم و متعدد در این حوزه طی بیش از ۵ دهه منجر به معرفی و ارائه هشت نسل از کاتالیزورهای زیگلر-ناتا با قابلیت‌ها و کاربردهای متنوع و برای ارائه محصولات با کیفیت بهتر شده است. جایزه نوبل شیمی در سال ۱۹۶۳ به خاطر اهمیت تلاش‌های بی‌وقفه و کشف این کاتالیزورها در بهبود زندگی بشر و ارتقای سطح زندگی با ارائه محصولات متنوع‌تر به این دو پژوهشگر اعطا شد.

است. آنچه که شاید بتوان از آن به‌عنوان عامل شانسی یا تصادف اشاره کرد، بروز یک نتیجه غیرقابل انتظار و برخلاف آزمایش‌های قبلی بود، ولی نباید از پیگیری و ردیابی مسیر آزمایش و تلاش‌های پژوهشگران در کشف علت آن و استفاده از نتایج حاصل در آزمایش‌های بعدی غافل شد. تربیت علمی، بینش و خرد و توانایی تجزیه و تحلیل پژوهشگران و انجام فعالیت‌های پژوهشی به‌طور هدفمند با اسلوب و روال علمی و منطقی همراه با ازخود گذشتگی علمی و باور داشتن به روح خرد جمعی باعث شد تا این مسیر پژوهشی به نتایج درخشانی برسد.

کشف و کاربرد صنعتی کاتالیزورهای زیگلر-ناتا نمونه بسیار واضح و روشنی از حدود سه دهه تلاش‌های پژوهشگران و صنعتگران شیمی در آلمان و ایتالیا بود که قدم به قدم با تشریح

مراجع

1. Cerruti L., Historical and Philosophical Remarks on Ziegler-Natta Catalysts, Dipartimento di Chimica Generale ed Organica Applicata, Università di Torino, c.so M. D'Azeglio 48, 10125 Torino, Italy.
2. Hargittai I. and Hargittai M., Giulio Natta: A Complex Portrait *Chem. Eng. News*, **81**, 8–10, 2003.
3. The Nobel Prize in Chemistry 1963, Available in 3 May 2016, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1963/.
4. Bawn C.E.H., Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society, Karl Ziegler, 1975.
5. Bringing Order to Polymers, *Nature Mat.*, **12**, 2013.