

~~244~~
248

G. NATTA - G. MAZZANTI - G. CRESPI - G. MORAGLIO

213

Polimeri isotattici e polimeri a stereoblocchi del propilene

Estratto dalla rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO XXXIX - APRILE 1957 - Pag. 275

Soc. p. Az. EDITRICE DI CHIMICA
MILANO - VIA S. TOMASO, 3

G. NATTA - G. MAZZANTI - G. CRESPI - G. MORAGLIO

Polimeri isotattici e polimeri a stereoblocchi del propilene



Estratto dalla rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO XXXIX - APRILE 1957 - Pag. 275

Soc. p. Az. EDITRICE DI CHIMICA
MILANO - VIA S. TOMASO, 3

G. NATTA - G. MAZZANTI - G. CRESPI - G. MORAGLIO

Polimeri isotattici e polimeri a stereoblocchi del propilene (*)

Vengono descritti dei nuovi alti polimeri lineari di alfa-olefine caratterizzati dalla presenza nella stessa macromolecola di tratti successivi di catena di diversa configurazione sterica: e precisamente di tratti cristallizzabili, aventi struttura isotattica, e di tratti di catena aventi una struttura sterica irregolare e perciò non cristallizzabili. Tali macromolecole vengono definite dagli A. come polimeri a stereoblocchi, e differiscono dai noti copolimeri a blocchi poichè sono ottenute per polimerizzazione di una sola specie monomericale.

Vengono descritti i metodi per la separazione dei polipropileni a stereoblocchi dai polipropileni atattici e da quelli isotattici. Mentre questi ultimi, se esenti da stereoblocchi, presentano una temperatura di fusione di circa 175°C ed alta cristallinità, i polipropileni a stereoblocchi presentano temperature di fusione minori, comprese in generale tra 100° e 170°, cristallinità tanto più ridotte quanto minore è la temperatura di fusione.

I polimeri a stereoblocchi delle alfa-olefine, aventi bassa cristallinità, presentano singolari proprietà meccaniche: elevati allungamenti elastici allo stato orientato (100-200%) e bassi moduli elastici iniziali. Essi rappresentano una nuova ed interessante classe di elastomeri, che, allo stato orientato, si comportano come se fossero vulcanizzati in modo termolabile. Ciò è da attribuirsi alla presenza di regioni micro cristalline, in cui sono affiancati tratti di catena isotattici di macromolecole diverse. La loro energia reticolare si oppone allo scorrimento viscoso delle parti amorfe delle stesse macromolecole intercalate tra le parti isotattiche.

I - Aspetti della stereoisomeria nelle catene del poli-propilene lineare.

In una comunicazione del 1954 (1) all'Accademia dei Lincei, in precedenti brevetti (2) ed in nostri articoli successivi (3), era stata comunicata la sintesi di polimeri di alfa-olefine altamente cristallini, aventi elevata temperatura di fusione, dei quali erano state previste anche importanti applicazioni pratiche. La cristallinità di tali polimeri è dovuta alla loro eccezionale regolarità di struttura, caratterizzata dal fatto che le loro catene lineari, almeno per lunghi tratti, sono costituite da sequenze regolari di unità monomeriche aventi gli atomi di carbonio terziario con la stessa configurazione sterica. Alle catene aventi tale struttura sterica è stato assegnato da uno di noi il nome di isotattiche e sono stati chiamati isotattici i polimeri che le contengono (1). Tale regolarità di struttura manca nelle catene di polimeri non cristallizzabili, nelle quali le opposte configurazioni steriche degli atomi di carbonio terziario si succedono in modo irregolare (struttura atattica).

I nuovi polimeri cristallini erano stati ottenuti con particolari processi di catalisi eterogenea, in presenza di speciali catalizzatori contenenti metalli di transizione e legami metallo alchilici (4). I primi polimeri grezzi ottenuti erano però in generale piuttosto eterogenei, nel senso che erano costituiti da miscele di polimeri lineari contenenti stereoisomeri diversi, alcuni cristallizzabili ed altri, pure lineari ed aventi

regolare concatenamento testa-coda delle unità monomeriche, ma non cristallizzabili.

Modificando il tipo di catalizzatore impiegato e le condizioni di polimerizzazione è stato possibile variare le proporzioni relative dei diversi tipi di polimeri presenti nel prodotto greggio di polimerizzazione (2c, 5). In particolare, impiegando sistemi catalitici ottenuti partendo da certi composti cristallini insolubili negli idrocarburi, quali $TiCl_3$, $TiCl_2$, VCl_3 , corrispondenti ad una delle valenze inferiori del metallo di transizione, si sono ottenuti polimeri del propilene contenenti prevalentemente polimeri isotattici. Con altri catalizzatori, ottenuti da composti solubili di metalli di transizione, che per reazione con composti metallorganici forniscono sistemi catalitici estremamente dispersi, si sono invece ottenuti alti polimeri lineari praticamente tutti atattici.

La struttura dei polimeri isotattici allo stato cristallino è stata dettagliatamente descritta in un recente lavoro (6). Da esso risulta che ogni catena assume una conformazione a spirale, caratterizzata da una simmetria ternaria e da un passo di 6,8 Å, corrispondente a 3 unità monomeriche. La simmetria dei cristalli e lo studio approfondito della loro struttura hanno dimostrato che sussistono, in posizioni affacciate, due tipi di catene, le une costituite da spirali destre, le altre da spirali sinistre. Per ciascun tipo di esse si possono avere due specie di catene, definite anticline, che differiscono per il verso in cui sono inclinati i gruppi metilici, dipendente dalla configurazione sterica degli atomi di carbonio terziari.

Una singola catena isotattica può presentare perciò 4 configurazioni diverse. Una di esse (sinistra)

(*) La parte polimerizzazione e frazionamenti è stata particolarmente curata da G. MAZZANTI, le determinazioni delle proprietà meccaniche da G. CRESPI, le determinazioni di viscosità intrinseche e della temperatura di fusione da G. MORAGLIO.

è rappresentata in figura 1 (catena I), mentre la catena II rappresenta una catena, pure sinistra, costituita da due tratti che differiscono per la diversa configurazione sterica degli atomi di carbonio terziario. La catena III corrisponde alla rappresentazione di una delle conformazioni prevedibili, di minor energia potenziale, di uno dei numerosi tipi possibili di catene a struttura atattica.

I metodi da noi usati per separare i polimeri cristallini da quelli amorfi, eventualmente presenti, sono basati sulla diversa solubilità degli stereoisomeri cristallini da quelli amorfi. Così ad es. i polimeri del

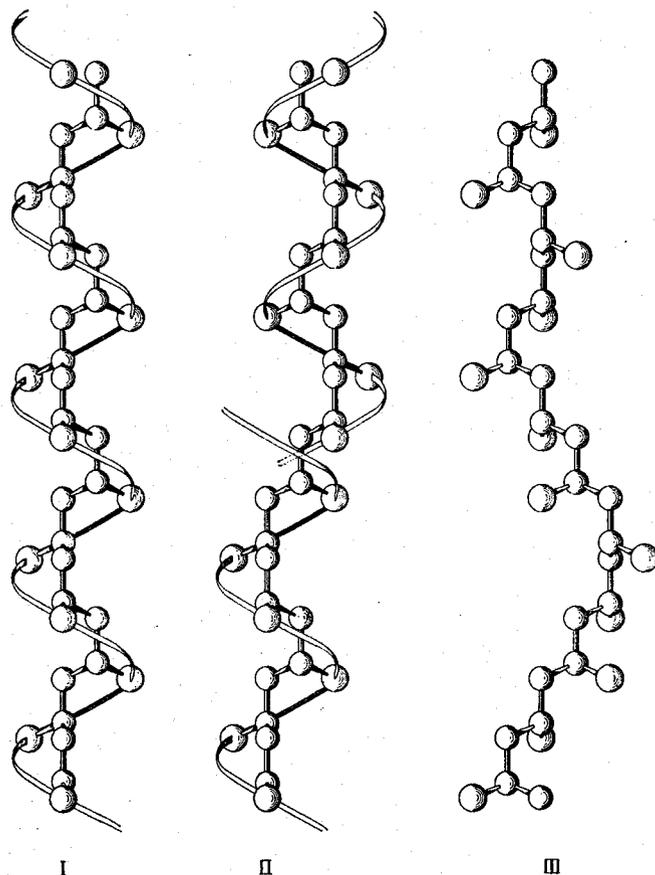


Fig. 1 - Conformazioni steriche di tratti di catene di polipropilene lineari.

I cerchi piccoli indicano i gruppi CH e CH_2 , quelli più grandi i gruppi CH_3 laterali.

- I) Conformazione di una catena sinistra a struttura isotattica.
 II) Conformazione di due tratti di catena successivi a diversa configurazione sterica (destra e sinistra) che possono presentarsi in macromolecole a stereoblocchi.
 III) Conformazione di una catena a struttura atattica.

propilene, aventi una elevata cristallinità, vengono da noi separati dai polimeri completamente amorfi e da quelli aventi una limitata cristallinità, frazionando le loro miscele per estrazione con n-eptano bollente o con altri idrocarburi, impiegati come solventi a temperatura alquanto inferiore (di 40-80°) a quella di fusione del polimero altamente cristallino. Le frazioni ad elevata cristallinità risultano non estraibili in tali solventi, a differenza di quelle amorfe o possedenti una bassa cristallinità, e pertanto la determinazione del residuo all'estrazione con n-eptano bollente era stata da noi considerata come un

metodo pratico per apprezzare le quantità di polimeri isotattici presenti nel polipropilene (7).

Una separazione più accurata degli stereoisomeri, presenti in certi polimeri grezzi di alfa-olefine, con una serie di adatti solventi, ci ha permesso inoltre di separare delle frazioni intermedie, che differiscono notevolmente, come proprietà, sia dai polimeri precedentemente descritti come isotattici che da quelli completamente atattici (8). Tali frazioni presentano scarsa cristallinità del tipo isotattico e non sono scindibili con metodi fisici in frazioni amorfe ed in altre molto cristalline. Esse sono caratterizzate, allo stato solido, da una più bassa temperatura di fusione e da differenti proprietà viscoelastiche, nel confronto dei polimeri precedentemente descritti come isotattici, aventi maggiore cristallinità.

Le singolari proprietà di tali frazioni sono state messe in relazione con una particolare struttura delle macromolecole in esse presenti, caratterizzata dal fatto che solo dei tratti di catena di lunghezza limitata, rispetto alla lunghezza totale della macromolecola, presentano una struttura sterica ordinata. E precisamente tratti di catena a struttura isotattica e perciò cristallizzabili sono intercalati con tratti non cristallizzabili. La incapacità di cristallizzare di questi ultimi può essere attribuita ad una loro struttura atattica oppure ad alternanze di tratti corti di catene isotattiche di configurazione sterica opposta. Tali stereoisomeri possono perciò essere considerati degli omeopolimeri a stereoblocchi, ossia dei copolimeri di blocchi di unità stereoisomere diverse. Essi differiscono dai noti copolimeri a blocchi per il fatto che i singoli blocchi non derivano dalla copolimerizzazione di monomeri di diversa composizione chimica, ma sono costituiti da unità stereoisomere, provenienti dallo stesso monomero.

II - Isolamento e caratterizzazione dei polimeri a stereoblocchi del propilene.

a) SEPARAZIONE DEI POLIMERI A STEREOBLOCCHI DAI POLIMERI ALTAMENTE ISOTATTICI E DAI POLIMERI AMORFI.

La separazione dei diversi stereoisomeri viene da noi effettuata preferibilmente sul polimero grezzo in polvere od in granuli minuti, quale proviene dalla polimerizzazione, dopo essere stato depurato dai costituenti inorganici del catalizzatore.

Il polimero grezzo, appena preparato nelle nostre condizioni usuali (ad es. ad una temperatura di 80-90°C), è già in parte cristallino e non aumenta che di poco la sua cristallinità per ulteriore ricottura a temperature superiori. Sebbene sia necessario, per ottenere un buon frazionamento, operare su di un prodotto, contenente in forma cristallizzata gli stereoisomeri cristallizzabili, cionondimeno una ricottura appare superflua nella maggior parte dei casi. Essa risulta necessaria quando i prodotti da frazionare siano stati ottenuti dallo stato fuso o di soluzione per rapido raffreddamento a bassa temperatura, perchè in tale caso le parti isotattiche possono rimanere ancora prevalentemente allo stato amorfo e presentare una solubilità maggiore di quella che presenterebbero allo stato ben cristallizzato, ottenuto per ricottura. Per i polimeri greggi del polipropilene da noi più frequentemente esaminati (contenenti stereoisomeri a blocchi aventi viscosità intrinseca in tetralina a 135°C superiore a 0,3) la separazione dei diversi stereoisomeri viene da

TABELLA 1

Frazionamento per estrazione a caldo con solventi di polimeri del propilene ottenuti con catalizzatori diversi.

Frazioni	Polimerizzazioni parzialmente stereospecifiche						Polimerizzazioni altamente stereospecifiche					
	I) Polipropilene da $TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$; R = 2,5; T = 90 °C; P iniz. = 21 ata			II) Polipropilene da $TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$; R = 2,8; T = 35 °C; P cost. = 3,3 ata			III) Polipropilene da $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_2Cl$; R = 3; T = 70 °C; P iniz. = 21 ata			IV) Polipropilene da $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_3$; R = 2,5; T = 80 °C; P cost. = 6 ata		
	%	$[\eta]$ 100 cm ³ /g	cristallinità %	%	$[\eta]$ 100 cm ³ /g	cristallinità %	%	$[\eta]$ 100 cm ³ /g	cristallinità %	%	$[\eta]$ 100 cm ³ /g	cristallinità %
estratto acetone	15,4	—	—	6,6	—	—	2,10	—	—	1,50	—	—
estratto etereo	41,8	0,46	0	38,7	0,67	0	8,90	0,50	0	6,53	0,42	0
estratto pentanico	2,23	0,51	27	4,2	1,12	11	1,50	0,35	15	1,38	0,48	27
estratto esanico	9,42	0,61	37	5,1	1,13	29	1,90	0,67	25	2,60	0,55	36
estratto eptanico	7,45	0,68	54	10,2	0,92	41	1,90	0,90	41	3,29	0,63	52
estratto etilico	13,60	1,22	64	17,4	1,01	52	2,30	1,12	53	17,98	0,86	62
estratto ottanico	10,10	2,08	68	17,8	3,11	60	12,80	1,63	62	16,22	1,32	64
residuo	—	—	—	—	—	—	68,60	3,50	64	50,50	2,97	66

R = moli alluminio alchile/moli alogenuro di titanio

$[\eta]$ = viscosità intrinseca in tetralina a 135 °C.

noi effettuata con estrazioni successive. Dapprima vengono estratti con solventi adatti gli stereoisomeri amorfi (ad es. con acetone i prodotti amorfi a basso peso molecolare di aspetto oleoso e quindi con etere i polimeri amorfi a più alto peso molecolare di aspetto solido gommoso); in seguito vengono separate le frazioni a cristallinità man mano più elevata, mediante estrazioni successive con una serie di liquidi aventi, alla temperatura di impiego, proprietà solventi via via migliori, oppure con uno stesso solvente, ma operando a temperature crescenti.

La presenza di una parziale cristallinità (dell'ordine del 15%) nella frazione estraibile con etere etilico, che è normalmente amorfa, è stata riscontrata soltanto quando si sottopongono a frazionamento per estrazione dei polipropileni, contenenti stereoblocchi a basso peso molecolare (aventi viscosità intrinseca inferiore a circa 0,25). La preparazione di tali polimeri viene descritta nella parte sperimentale.

Un sistema molto pratico di frazionamento, a scopo analitico di laboratorio, è quello di impiegare una serie di solventi omologhi (ad es. nel caso del polipropilene una serie di idrocarburi alifatici omologhi) l'uno dopo l'altro, nell'ordine che corrisponde a quello della temperatura di ebollizione crescente, effettuando ciascuna estrazione alla temperatura di ebollizione del solvente.

Nella tabella 1 sono riportati, ad esempio, i risultati di una serie di estrazioni successive prima con acetone e con etere etilico, poi con idrocarburi alifatici aventi temperatura di ebollizione via via crescente (n-pentano, n-esano, n-eptano, 2-etilesano e n-ottano). Le successive frazioni così separate presentano cristallinità crescenti.

E' interessante rilevare sin d'ora che, nella massima parte dei casi, quando si è cercato di effettuare un più accurato ulteriore frazionamento, non è stato possibile separare per via fisica le frazioni inter-

medie, da noi considerate come costituite da stereoblocchi, in frazioni completamente amorfe ed in frazioni completamente cristalline. Si è ottenuto tutt'al più un'ulteriore separazione di una singola frazione in altre aventi cristallinità tra loro leggermente diverse.

b) CRISTALLINITÀ DEI POLIMERI A BLOCCHI.

Sulle diverse frazioni, isolate mediante estrazione con solventi, sono state effettuate determinazioni quantitative di cristallinità, secondo un metodo röntgenografico, messo a punto in questo Istituto (9). Nella fig. 2 sono riportate le registrazioni con contatore Geiger dell'intensità delle diffrazioni ai raggi X (anticatodo di rame) di una serie di frazioni a cristallinità crescente (corrispondenti al polimero IV della tabella 1).

Appare evidente l'aumento di cristallinità nelle frazioni estratte con l'aumento della temperatura di estrazione, il che fa ritenere che ad esso corrisponde un aumento della quantità e della lunghezza dei tratti a struttura isotattica nella catena delle singole macromolecole.

La cristallinità, quale risulta dalle misure coi raggi X, pur essendo un metodo utilissimo per lo studio dei polimeri a stereoblocchi, non appare però una proprietà adatta per determinare in modo rigorosamente quantitativo l'isotatticità (considerata come proporzione di tratti di catena isotattica) se non per miscele di polimeri stereoisomeri a peso molecolare non molto alto e povere di tratti isotattici molto corti. Infatti col crescere del peso molecolare la completa cristallizzazione dei polimeri isotattici risulta sempre più difficile perchè aumenta la viscosità del sistema. Quando le singole molecole presentano lunghezza maggiore di quella dell'asse c dei singoli cristalli, che in genere non supera qualche centinaio di Å, esse non riescono a cristallizzare che in parte.

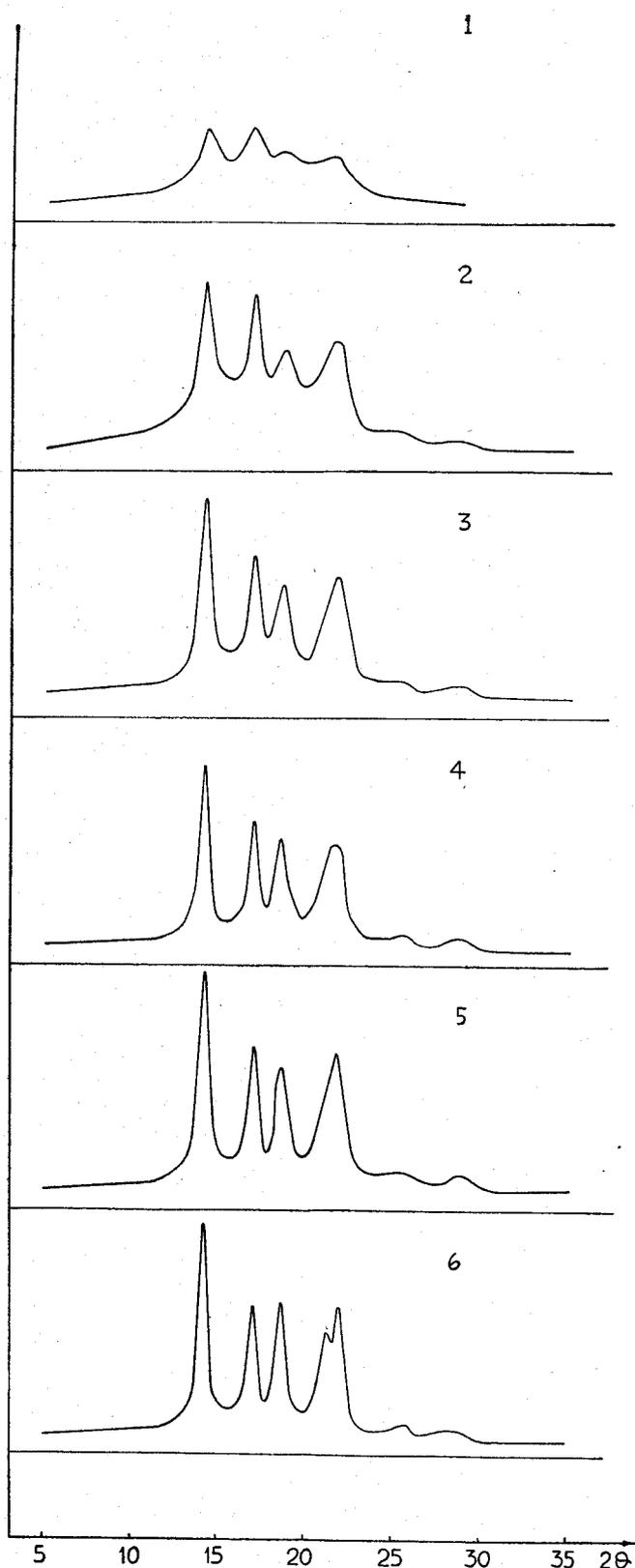


Fig. 2 - Intensità delle diffrazioni ai raggi X di una serie di frazioni di polipropilene a cristallinità crescente (polimero IV frazionato come è indicato nella tabella 1).

Infatti confrontando delle frazioni corrispondenti, ottenute con lo stesso solvente, ma partendo da prodotti di diverso peso molecolare, si osserva (tabella 2) che la cristallinità diminuisce con l'aumentare del peso molecolare per viscosità intrinseche superiori ad 1. Una singola molecola può allora far parte di più cri-

stalli o di zone diverse di uno stesso cristallo e quelle parti isotattiche della molecola, che si trovano interposte tra due diverse zone cristalline, rimangono amorfe. Quanto è stato detto ora per la cristallinità può venire esteso ad altre proprietà che dipendono direttamente dalla cristallinità, ad es. la densità. Conseguentemente certi polimeri a stereoblocchi a basso peso molecolare possono risultare in certi casi più cristallini ai raggi X e presentare maggiore densità di altri polimeri, ad altissimo peso molecolare, più ricchi in parti isotattiche.

TABELLA 2

Cristallinità di polipropilene di diverso peso molecolare residui all'estrazione con *n*-eptano.

$[\eta]$ 100 cm ³ /g	% cristallinità ai raggi X
1,3	82
1,9	78
2,1	73
2,5	65

Inoltre è da tenere presente che i metodi röntgenografici consentono di rilevare soltanto la presenza di cristalli di dimensioni superiori a circa 50 Å e per tale ragione la cristallinità röntgenografica risulta in generale inferiore a quella determinata con la spettrografia I.R. o con la risonanza magnetica nucleare.

Lo studio dei polimeri a blocchi ha dimostrato inoltre che la sola determinazione della cristallinità non permette di stabilire la composizione stereoisomerica di un polimero grezzo. Infatti la stessa cristallinità può essere presentata da un certo tipo di stereoisomeri a blocchi o da una miscela eterogenea di stereoisomeri rispettivamente isotattici ed atattici (tabella 3).

TABELLA 3

Temperatura di fusione di miscele di un polipropilene amorfo (estratto etero $[\eta] = 0,59$) e un polipropilene isotattico (residuo all'etilesano $[\eta] = 3,52$).

% campione isotattico	Cristallinità %		Temperatura di fusione °C
	calcolata per la miscela	determinata ai raggi X	
100	67,7	67,7	174
87,5	59,3	60,3	173
75,8	51,4	49,8	172-173
60	40,6	40,2	171-172

c) TEMPERATURA DI FUSIONE DEI POLIMERI A STEREOBLOCCHI.

E' noto che per i polimeri a struttura molto regolare e perciò ad alta cristallinità (quale ad es. un polimetilene esente da ramificazioni), la temperatura di fusione cresce asintoticamente con il peso molecolare ed assume un valore praticamente costante qualora la lunghezza della catena supera, come ordine di grandezza, le migliaia di unità monomeriche (10).

TABELLA 4

Temperatura di fusione e cristallinità di polipropilene aventi diversa composizione stereoisomerica.

Solvente impiegato per l'estrazione	I) Frazioni di polipropilene ottenuto con catalizzatore a base di $TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$; $R = 2,5$; $T = 90^\circ C$; P iniz. = 21 ata			II) Frazioni di polipropilene ottenuto con catalizzatore a base di $TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$; $R = 2,8$; $T = 35^\circ C$; P cost. = 3,3 ata			III) Frazioni di polipropilene ottenuto con catalizzatore a base di $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_2Cl$; $R = 3$; $T = 70^\circ C$; P iniz. = 21 ata			IV) Frazioni di polipropilene ottenuto con catalizzatore a base di $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_3$; $R = 2,5$; $T = 80^\circ C$; P cost. = 6 ata		
	$[\eta]$ 100 cm^3/g	cristallinità %	temperatura di fusione $^\circ C$	$[\eta]$ 100 cm^3/g	cristallinità %	temperatura di fusione $^\circ C$	$[\eta]$ 100 cm^3/g	cristallinità %	temperatura di fusione $^\circ C$	$[\eta]$ 100 cm^3/g	cristallinità %	temperatura di fusione $^\circ C$
pentano	0,51	27	114	1,12	11	114	0,35	15	106	0,42	27	110
esano	0,61	37	130	1,13	29	135	0,67	25	110	0,55	36	127
eptano	0,68	54	159	0,92	41	159	0,90	41	147	0,63	52	159
2-etilesano	1,22	64	170	1,01	52	168	1,12	53	168	0,86	62	170
ottano	2,08	68	174	3,11	60	174	1,63	62	174	1,32	64	174,5
residuo	—	—	—	—	—	—	3,50	64	174	2,97	66	174,5

Nei polimeri a blocchi la temperatura a cui scompare la cristallinità (temperatura di completa fusione) dipende prevalentemente dalla lunghezza dei tratti di catena cristallizzabile. La presenza di quantità maggiori o minori di parti atattiche, nel caso dei polimeri a stereoblocchi, ha una duplice influenza sulle temperature di fusione delle parti isotattiche cristallizzabili presenti: una prevalente, derivante dal fatto che essa provoca una più o meno grande riduzione della lunghezza dei tratti isotattici, l'altra secondaria dovuta ad un abbassamento della temperatura di fusione, secondo note leggi della crioscopia, della stessa natura di quella che si riscontra nelle miscele meccaniche di polimeri isotattici ed atattici.

Per gli stereoisomeri cristallizzabili del propilene, la determinazione accurata della curva di fusione (ad es. determinata per via dilatometrica) o della variazione della cristallinità con la temperatura forniscono dei dati che possono consentire di valutare la lunghezza dei tratti isotattici presenti nelle catene degli stereoblocchi.

I polimeri a stereoblocchi da noi separati presentano infatti una temperatura di fusione notevolmente più bassa di quella presentata dagli stereoisomeri completamente isotattici. Ciò risulta in accordo con quanto è previsto teoricamente per i copolimeri, qualora si considerino, come si è visto precedentemente, gli omeopolimeri a stereoblocchi alla stregua di copolimeri a blocchi di unità monomeriche diverse. L'esame di miscele artificiali di polimeri isotattici ad alto peso molecolare con polimeri amorfi a peso molecolare pure relativamente elevato, per le quali la cristallinità risulta proporzionalmente abbassata, denota molto limitati abbassamenti della temperatura finale di fusione (tabella 3).

Le frazioni costituite da polimeri a blocchi presentano invece punti di fusione notevolmente inferiori. Nella tabella 4 sono riportate le temperature di fusione di diverse frazioni a cristallinità crescente, isolate per successive estrazioni da polimeri grezzi del propilene, provenienti da preparazioni diverse.

È interessante rilevare che, nel caso del polipropilene ottenuto con catalizzatori altamente stereospecifici, ad es. con catalizzatori a base di triclورو di

titanio, la temperatura di fusione del polimero residuo all'estrazione con 2-etilesano è praticamente uguale a quella del polimero isolato come residuo alla successiva estrazione con n-ottano. Tenuto conto che con n-ottano si è estratta una frazione a peso molecolare più basso, corrispondente a circa 1/4 del residuo della precedente estrazione etilesanica e che, malgrado ciò, non si è osservato nessun incremento della temperatura di fusione del residuo, si è autorizzati a concludere che la frazione non estraibile con 2-etilesano bollente è tutta costituita, sia per quanto riguarda la parte estraibile che per quella non estraibile con ottano, da polimeri tutti egualmente isotattici, esenti praticamente da stereoblocchi. La stessa

TABELLA 5

Frazionamento per estrazione diretta con solventi di polipropilene ottenuti con catalizzatore a base di $TiCl_3$.

	Solvente impiegato	residuo %	$[\eta]$ 100 cm^3/g	Cristallinità %	Temperatura di fusione $^\circ C$
V	etilesano	72	1,95	75	174,5
VI	ottano	79	2,17	66	175
P	trielina	80	1,80	85	175

I campioni V e VI sono stati ottenuti in laboratorio (vedi parte sperimentale), il campione P corrisponde ad un prodotto ottenuto nell'impianto pilota di Ferrara della Soc. Montecatini.

elevata temperatura di fusione è stata rilevata anche per il residuo all'estrazione diretta del polimero grezzo con n-ottano bollente, come risulta dalla tabella e dai residui dell'estrazione di altri polipropilene altamente cristallini estratti con trielina. È interessante osservare che anche i campioni di elevatissima cristallinità (85%) presentano la stessa temperatura finale di fusione.

Tenuto conto di quanto sopra esposto e dei risultati riportati nelle tabelle 4 e 5 si può concludere che la temperatura di $175^\circ C$ può essere considerata come punto di fusione del polipropilene isotattico puro ad altissimo peso molecolare.

d) PROPRIETÀ MECCANICHE DEI POLIMERI A STEREOBLOCCHI.

Le proprietà meccaniche dei polimeri a stereoblocchi confermano la loro tipica struttura. Esaminando in particolare i polimeri a blocchi aventi cristallinità (misurata ai raggi X) del 15-30% si osservano caratteristiche molto significative. Nei diagrammi sforzo-allungamento si nota infatti che i moduli elastici ini-

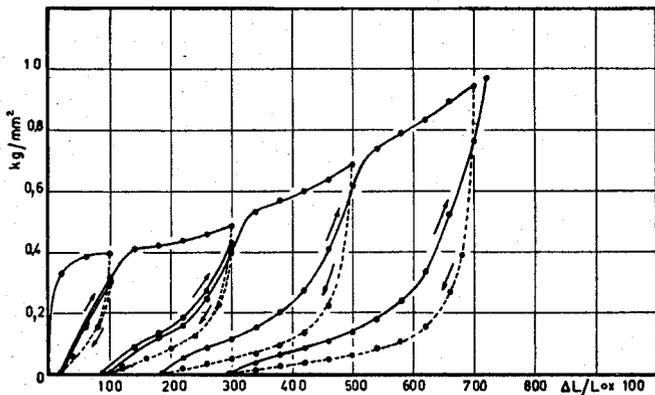


Fig. 3 - Curva sforzo-allungamento di un polimero a stereoblocchi, avente viscosità intrinseca di circa 1.

ziali sono poco elevati, specialmente se confrontati con quelli del polipropilene altamente isotattico. Inoltre i carichi aumentano con l'aumentare dell'allungamento, a differenza delle miscele fisiche dei due stereoisomeri amorfo ed isotattico, che tendono invece a deformarsi plasticamente sotto un carico pressoché costante.

La proprietà che rende maggiormente interessanti i polimeri a blocchi è l'elevata elasticità. L'allungamento reversibile, nel caso di polimeri a blocchi aventi una cristallinità intorno al 25%, raggiunge valori compresi tra il 100% (fig. 3, relativa a stereo-

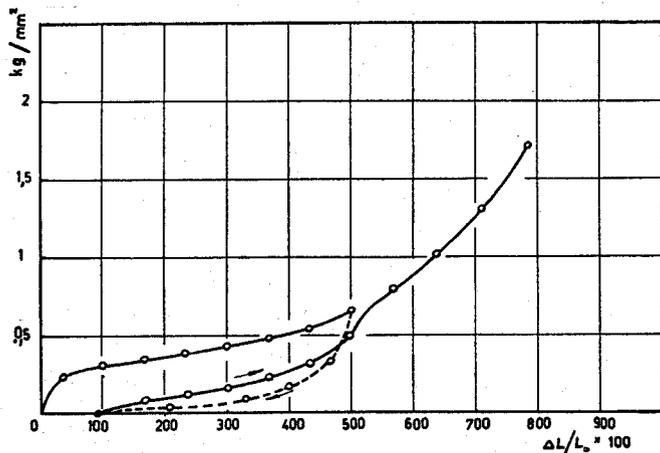


Fig. 4 - Curva sforzo-allungamento di un polimero a stereoblocchi, avente viscosità intrinseca di circa 1,5.

blocchi aventi viscosità intrinseca di circa 1), ed il 200% (fig. 4, relativa a stereoblocchi aventi viscosità intrinseca di circa 1,5).

Sotto questo punto di vista certi polimeri del propilene a stereoblocchi possono essere considerati dei veri elastomeri, in quanto rientrano nella definizione normalmente accettata per tali materiali. Il loro com-

portamento di elastomero diventa più evidente se si esamina la curva sforzo-allungamento di un polimero a stereoblocchi, che aveva precedentemente subito uno stiro temporaneo del 700% (fig. 5). Il diagramma mostra come tali polimeri abbiano moduli elastici ini-

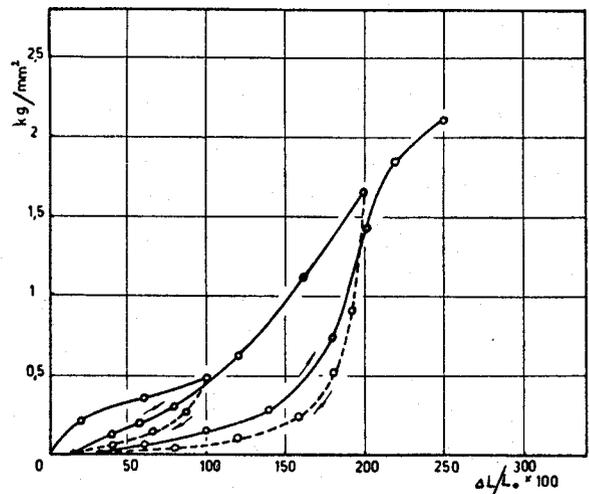


Fig. 5 - Curva sforzo-allungamento di un polimero a stereoblocchi, avente viscosità intrinseca 1, pre-stirato temporaneamente del 700% e poi rilassato.

ziali bassi, allungamenti, anche per sollecitazioni di poco inferiori a quelle di rottura, quasi completamente reversibili e carichi di rottura abbastanza elevati. Anche la curva che indica la deformazione, sotto carico costante, in funzione del tempo, di un polimero a stereoblocchi pre-stirato del 700% (fig. 6) mostra un comportamento molto simile a quello tipico per gli elastomeri vulcanizzati. Lo scorrimento plastico appare assai limitato per i prodotti di peso molecolare molto alto. Ciò si può attribuire al fatto che, nei prodotti orientati, i tratti di catene isotattiche tendono a disporsi parallelamente alla direzione di stiro, associandosi in cristalli, la cui energia reticolare si

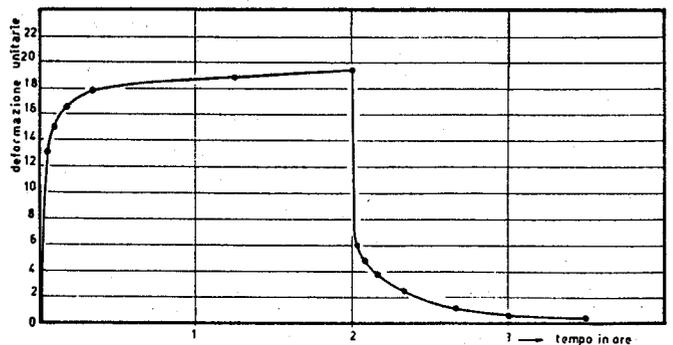


Fig. 6 - Curva di deformazione, sotto carico costante, e di rilassamento di un polimero a stereoblocchi pre-stirato del 700%.

oppone allo scorrimento delle catene esercitando una azione simile a quella della cristallinità della gomma naturale rapidamente stirata. Il suo effetto è paragonabile a quello di una vulcanizzazione termolabile.

A differenza dei manufatti con i comuni elastomeri, vulcanizzati per via chimica, quelli ottenuti con polimeri a stereoblocchi non vulcanizzati possono essere

fusi e ristampati in una qualsiasi forma a temperature superiori a quella di fusione. Il materiale che li costituisce, se viene riadoperato, conserva inalterate le sue caratteristiche meccaniche e la sua capacità di orientarsi e di cristallizzare sotto l'effetto dello stiro.

I polimeri a stereoblocchi a cristallinità più elevata (40-50%) presentano invece moduli elastici iniziali più elevati, carichi di rottura maggiori ed in genere una elasticità reversibile piuttosto bassa (dell'ordine del 10-20%).

E' possibile avere una variazione continua delle proprietà meccaniche passando da polimeri a blocchi a bassa cristallinità sino ai polimeri isotattici altamente cristallini. Aumentando la cristallinità aumentano il modulo elastico iniziale a trazione, il carico di rottura, la durezza superficiale, la deformazione residua dopo rottura, mentre diminuisce invece l'allungamento elastico reversibile.

III - PARTE SPERIMENTALE.

a) PREPARAZIONE DEI POLIMERI DA FRAZIONARE.

I polimeri sottoposti a frazionamento per estrazione sono stati preparati operando secondo le modalità indicate in precedenti brevetti (2) e lavori che trattano dettagliatamente della sintesi del polipropilene (3, 5).

I campioni, di cui vengono riportati i frazionamenti nelle tabelle 1, 3 e 4, sono stati preparati nelle seguenti condizioni:

I (Tabella 1) — Il catalizzatore è stato preparato iniettando una soluzione di 0,02 moli di $TiCl_4$ in 50 cm³ di n-eptano in un'autoclave da 1 litro contenente una soluzione di 0,05 moli di alluminio trietile in 250 cm³ di n-eptano e g 182 di propilene, alla temperatura di 80°C.

La polimerizzazione, condotta ad una temperatura di circa 90°C, è stata interrotta dopo un tempo di circa 4 ore. Operando come già descritto in altri lavori si sono isolati g 112 di polimero grezzo.

II (Tabella 1) — In un'autoclave a scosse della capacità di 1 litro contenente una soluzione di 0,013 moli di alluminio trietile in 100 cm³ di eptano, termostattizzata alla temperatura di 35°C, è stata iniettata una soluzione di 0,00455 moli di $TiCl_4$ in 50 cm³ di eptano. Dopo due minuti si è introdotto propilene da un apposito serbatoio mantenendo poi la pressione costante a 3,3 ata per un tempo di 30 minuti. Si sono ottenuti così g 18 di polimero.

III (Tabella 1) — In un'autoclave a scosse della capacità di 2 litri, contenente 0,008 moli di tricloruro di titanio (finemente macinato) e una soluzione di 0,024 moli di alluminio dietilmonocloruro in 300 cm³ di n-eptano, sono stati introdotti, alla temperatura di 70°C, g 190 di propilene. La polimerizzazione, condotta a temperatura di 70°C, è stata interrotta dopo un tempo di circa 15 ore. Si sono ottenuti così g 155 di polipropilene.

IV (Tabella 1) — In un'autoclave a scosse della capacità di un litro, contenente 0,008 moli di tricloruro di titanio e una soluzione di 0,020 moli di alluminio trietile in 250 cm³ di n-eptano e mantenuta alla temperatura di 80°C, si è immesso, da un apposito serbatoio, propilene, sino ad una pressione di 6 ata. Si è continuato ad alimentare il propilene, mantenendo la pressione costante a 6 ata, interrompendo poi la prova dopo circa 5 ore. Si sono ottenuti così g 41 di polipropilene.

V (Tabella 5) — In un'autoclave a scosse della capacità di 2 litri, contenente 0,01 moli di tricloruro di titanio e una soluzione di 0,02 moli di alluminio trietile in 400

cm³ di n-eptano e mantenuta alla temperatura di 90°C si immette propilene sino ad una pressione di 6 ata. Si è continuato poi ad alimentare propilene mantenendo la pressione costante a 6 ata, interrompendo poi la prova dopo circa 8 ore. Si ottengono così g 74 di polipropilene.

VI (Tabella 5) — In un'autoclave a scosse della capacità di un litro, contenente 0,008 moli di tricloruro di titanio e una soluzione di 0,024 moli di alluminio dietilmonocloruro in 250 cm³ di eptano, mantenuta alla temperatura di 80°C, si è immesso propilene sino ad una pressione di 6 ata. Si è continuato poi ad alimentare propilene mantenendo la pressione costante a 6 ata. Si è interrotta la polimerizzazione dopo circa 7 ore, ottenendo in tal modo g 40 di polipropilene.

VII — Polimerizzazione ad alta temperatura con produzione di polimeri a stereoblocchi a basso peso molecolare ($[\eta] < 0,3$).

In un'autoclave a scosse della capacità di un litro, contenente una sospensione di g 0,90 di $TiCl_3$ in 450 cm³ di eptano e termostattizzata alla temperatura di 144°C si è introdotto propilene sino ad una pressione di 9,5 ata. Dopo 5 minuti è stata iniettata una soluzione di g 4,2 di alluminio trietile in 50 cm³ di eptano. Si è mantenuta poi costante la pressione per circa un'ora e trenta minuti, a 9,5 ata introducendo via via propilene. Il prodotto ottenuto è stato frazionato per estrazione con solventi bollenti, impiegando successivamente: acetone, etere e n-eptano. Operando nelle condizioni sopra riportate si è isolata una frazione estraibile con etere, corrispondente al 15,2% del polimero ottenuto, avente viscosità intrinseca 0,24, che presenta una cristallinità del 17 per cento.

Operando in condizioni analoghe a quelle riportate, ma effettuando la polimerizzazione a 163°C, si è ottenuto un polimero avente una frazione estraibile con etere corrispondente al 13,2%, con viscosità intrinseca 0,20 e cristallinità 17%.

b) APPARECCHIATURA IMPIEGATA E TECNICA USATA PER EFFETTUARE I FRAZIONAMENTI PER ESTRAZIONE.

Il frazionamento dei polipropileni grezzi è stato realizzato mediante estrazione a caldo, in estrattori Kumagawa che consentono di mantenere il campione da estrarre alla temperatura di ebollizione del solvente impiegato. Gli estrattori erano dimensionati per ditali da 33×94 mm e la frequenza degli scarichi del solvente dal ditale corrispondeva a 15-20 scarichi/ora.

L'estrazione con ciascun solvente veniva interrotta quando un campione di 10 cm³ del liquido percolante non lasciava, dopo svaporamento, alcun residuo di polimero. (Il tempo corrispondente all'estrazione con un certo solvente, nelle estrazioni di carattere analitico, è stato in generale di 35-40 ore). Le frazioni di polimero estratte venivano isolate per evaporazione del solvente a pressione ridotta.

I residui all'estrazione venivano seccati alla pressione di 20 mm, fino a peso costante, su bagno maria.

A titolo di esempio riportiamo ora la descrizione dettagliata dell'estrazione con diversi solventi di un polipropilene ottenuto con un catalizzatore a base di tricloruro di titanio e alluminio trietile. L'estrazione descritta è riportata nella tabella 1 (Prova IV).

Grammi 13,07 di polipropilene di aspetto pulverulento previamente seccati a pressione di 20 mm e 80°C, sono introdotti in un ditale per estrazione delle dimensioni di 33×94 mm. Il ditale è stato previamente seccato sino a peso costante a pressione ridotta e a 100°C.

Si inizia poi l'estrazione con acetone che viene protratta per circa 12 ore. Dopo questo tempo, avendo osservato che, per evaporazione di 10 cm³ di liquido perco-

lante non rimane alcun residuo, si cessa l'estrazione, si allontana il solvente impiegato in vuoto a caldo, e si secca il ditale contenente il residuo all'estrazione acetonica alla pressione di 20 mm su bagno-maria. La diminuzione di peso del polimero dovuta all'estrazione ammonta a g 0,19.

Il polimero residuo all'estrazione precedente viene poi estratto con etere per circa 40 ore. Dopo questo tempo, non essendo presente alcun estratto in 10 cm³ di solvente percolante, si procede in modo analogo a quanto sopra descritto e si isolano, per evaporazione dell'etere, g 0,86 di polimero (perdita in peso valutata sul polimero residuo g 0,86).

Si effettua quindi l'estrazione con n-pentano che viene protratta per circa 40 ore. Per evaporazione del pentano impiegato, si isolano g 0,18 di estratto. Questo valore concorda con la diminuzione in peso del polimero residuo.

Si effettua poi l'estrazione con n-esano per un tempo uguale a quelli precedentemente indicati, ed operando nel solito modo si isolano g 0,34 di frazione estratta.

Il polimero viene poi estratto con n-eptano. La frazione estratta ammonta a g 0,43. Questi valori vengono tutti confermati dalla perdita in peso del polimero residuo.

Operando in modo analogo a quanto descritto si effettua poi la estrazione con 2-etil-esano e quindi l'estrazione con n-ottano. La frazione estratta dal 2-etil-esano ammonta a g 2,35; quella estratta dal n-ottano ammonta a g 2,12. Il residuo all'estrazione ottanica ammonta a g 6,6.

Il risultato delle estrazioni viene in generale valutato considerando le variazioni in peso del polimero dopo ciascuna estrazione. In generale si è riscontrato un ottimo accordo tra i valori così determinati e quelli risultanti dalla pesata delle frazioni estratte.

c) MISURE FISICHE EFFETTUATE SUI DIVERSI ESTRATTI DI POLIPROPYLENE.

1) *Viscosità intrinseca* — Le viscosità intrinseche dei polipropileni sono state determinate in tetralina, impiegando viscosimetri del tipo DESREUX-BISCHOFF (11) leggermente modificati. Il solvente impiegato per le misure veniva distillato in corrente di gas inerte, in presenza di idrochinone. Il volume di solvente introdotto per la preparazione delle soluzioni è stato misurato a temperatura ambiente. La viscosità intrinseca risulta espressa in 100 cm³/g.

2) *Temperature di fusione* — Le temperature di fusione sono state determinate al microscopio polarizzatore Leitz, con tavolino riscaldante. Il polimero posto tra due vetrini e portato a circa 200 °C, veniva pressato in lamina sottile, e quindi lasciato raffreddare lentamente fino a formazione di un tappeto di sferuliti. Mediante lento riscaldamento con velocità al massimo di 0,25 ÷ 0,3 °C/minuto si sono determinate le temperature di fusione.

E' stata assunta come temperatura di fusione quella a cui si ha l'estinzione della birifrangenza delle sferuliti.

Con velocità di riscaldamento inferiori o uguali a quelle sopra indicate, i valori trovati sono risultati in ottimo accordo con quelli determinati per via dilatometrica.

d) DETERMINAZIONE DELLE PROPRIETÀ MECCANICHE DEI POLIPROPILENI A STEREOBLOCCHI.

I provini da sottoporre alle diverse prove meccaniche sono stati ricavati secondo le norme ASTM D 412/51 T da lastre ottenute mediante stampaggio per pressofusione in pressa a piatti paralleli alla temperatura di 165-175 °C.

Le prove di trazione sono state effettuate mediante macchina a trazione Amsler, con una velocità di allungamento dei morsetti di 50 mm al minuto.

Conclusioni.

L'estrazione con adatti solventi di polipropileni grezzi, ottenuti con catalizzatori preparati da composti di metalli di transizione molto elettropositivi e da composti metalloalchilici di metalli pure molto elettropositivi, ha permesso di separare dagli stereoisomeri isotattici ed atattici delle frazioni di polimeri costituite da macromolecole lineari contenenti successioni di segmenti di catene isotattiche cristallizzabili e di segmenti non cristallizzabili. I polimeri così separati sono chimicamente degli omopolimeri, essendo prodotti da una sola specie monomeric. Essi sono però costituiti da successioni di blocchi di struttura sterica diversa; alcuni di essi costituiti da corti tratti di catena aventi una struttura sterica regolare. I polimeri che li contengono vengono perciò denominati dagli A. « polimeri a stereoblocchi ».

E' stato messo a punto un metodo analitico per separare i polimeri isotattici da quelli amorfi e da quelli a stereoblocchi.

Con l'impiego di catalizzatori, aventi stereospecificità non molto elevata, si ottengono dei prodotti eterogenei che contengono, oltre a delle macromolecole atattiche (non cristallizzabili) ed altre isotattiche, una notevole percentuale di frazioni costituite da stereoblocchi.

Con i catalizzatori più stereospecifici si ottengono invece prodotti costituiti prevalentemente da polipropileni isotattici.

Con i catalizzatori del tipo considerato, ottenuti da alogenuri di titanio e alluminio-alchili, è stato possibile separare delle frazioni ad elevato peso molecolare, aventi temperatura di fusione di circa 175 °C che non varia per ulteriore frazionamento. Tenuto conto della loro elevata cristallinità in relazione al loro alto peso molecolare, si deve attribuire a tali frazioni una struttura altamente isotattica e si devono considerare praticamente esenti da stereoblocchi.

La cristallinità dei polimeri isotattici, che per i polimeri aventi viscosità intrinseca minore di 2 può raggiungere valori dell'80-90%, è risultata in generale abbassata per i polimeri aventi peso molecolare molto più alto, che presentano la stessa temperatura di fusione.

L'affermazione di SCHILDKNECHT (12) che nessun processo di polimerizzazione stereospecifica può fornire delle frazioni costituite da molecole a struttura completamente regolare si deve perciò limitare ai processi catalitici usati da SCHILDKNECHT e da altri, ma non può essere estesa ai procedimenti da noi usati.

I polipropileni a stereoblocchi aventi viscosità intrinseca superiore a 0,25, presentano temperature di fusione comprese tra 100 e 170 °C, inferiori a quelle dei polimeri altamente isotattici ed a quelle delle miscele meccaniche di polimeri isotattici e di polimeri atattici ad elevato peso molecolare.

La separazione di frazioni costituite solo da polimeri a stereoblocchi ha consentito di scoprirne le singolari proprietà meccaniche, dipendenti dalla cristallinità e quindi dalla proporzione di tratti di catene isotattiche e dal peso molecolare.

I polipropileni a stereoblocchi aventi cristallinità di circa il 25% ed alto peso molecolare ([η] > 1) rap-

presentano una categoria nuova di elastomeri che, allo stato orientato, presentano elevati allungamenti reversibili, in alcuni casi ($[\eta] > 1,5$) superiori al 150%. Per questi polimeri la cristallinità esplica una azione analoga a quella di una vulcanizzazione termolabile.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano,
11 febbraio 1957.

**G. NATTA - G. MAZZANTI - G. CRESPI
G. MORAGLIO**

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, *Atti Accad. Lincei* (8), 4, 61 (1955).
- (2) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI:
 - a) *Brevetto Italiano* 535.712, 8 giugno (1954);
 - b) *Brevetto Italiano* 537.425, 27 luglio (1954);
 - c) *Brevetto Italiano* 526.101, 4 dicembre (1954);
 - d) *Brevetto Italiano* 545.332, 16 dicembre (1954);
 - e) *Brevetto Italiano* 545.342, 6 agosto (1955).
- (3) a) G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI, G. MORAGLIO, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1708 (1955).
- b) G. NATTA, *Chimica e Industria* 37, 888 (1955).
- c) G. NATTA, P. CORRADINI, *Atti Accad. Lincei* (8), 4, 73 (1955).
- d) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Chimica e Industria* 37, 927 (1955).
- e) G. NATTA, *Chimica e Industria* 38, 751 (1956).
- (4) G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI, M. PERALDO, *Chimica e Industria* 38, 124 (1956).
- (5) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Gazzetta Chimica Italiana*, in corso di pubblicazione.
- (6) G. NATTA, P. CORRADINI, M. CESARI, *Rend. Accad. Lincei* (8), 21, 6, 365 (1956).
- (7) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Gazzetta Chimica Italiana*, in corso di pubblicazione.
- (8) G. NATTA, G. CRESPI, *Brevetto italiano* 557.911, 6 agosto 1955.
- (9) G. NATTA, P. CORRADINI, M. CESARI, *Rend. Accad. Lincei* (8), 22, 1 (1957).
- (10) K. H. MEYER, A. J. A. VANDER WYCK, *Helv. Chim. Acta* 20, 1313 (1937).
- (11) V. DESREAU, J. BISCHOFF, *Bull. Soc. Chim. Belgique* 59, 93 (1950).
- (12) C. E. SCHILDKNECHT, P. H. DUNN, *J. Polymer Science* 20, 597 (1956).

G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO: Polymères isotactiques et polymères à stéréoblocs du propylène.

Les AA. décrivent de nouveaux hauts polymères linéaires des alpha-oléfines caractérisés par la présence dans la même macromolécule de traits successifs de chaîne à configuration stérique différente: il s'agit de traits cristallisables ayant une structure isotactique et de traits de chaîne ayant une structure stérique irrégulière et par conséquent non cristallisables. Les macromolécules en question sont définies par les AA. comme des polymères à stéréoblocs, qui diffèrent des copolymères à blocs déjà connus parce qu'ils sont obtenus par polymérisation d'une seule espèce monomérique.

Les AA. décrivent les méthodes pour la séparation des polypropylènes à stéréoblocs des polypropylènes atactiques ainsi que des propylènes isotactiques. Ces derniers, s'ils sont libres de stéréoblocs, présentent une température de fusion de 175 °C environ et une cristallinité élevée, alors que les polypropylènes à stéréoblocs présentent des températures de fusion plus basses, comprises en général entre 100° et 170 °C, et une cristallinité d'autant plus réduite que la température de fusion est plus basse.

Les polymères à stéréoblocs des alpha-oléfines, ayant une basse cristallinité, présentent des propriétés mécaniques singulières: des allongements élastiques élevés à l'état orienté (100-200%) et des modules élastiques initiaux inférieurs. Ils représentent une nouvelle et intéressante classe d'élastomères qui, à l'état orienté, se comportent comme s'ils étaient vulcanisés d'une manière thermolabile. Cela dépend de la présence de régions microcristallines dans lesquelles des traits de chaîne isotactiques de macromolécules différentes sont renfermés. Leur énergie réticulaire s'oppose à l'écoulement visqueux des parties amorphes des mêmes macromolécules insérées entre les parties isotactiques.

G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO: Isotactic and Stereoblock Polymers of Propene.

New high linear polymers of alpha-olefins are described, characterized by the presence in the same macromolecule of chain segments having different steric configuration, namely by segments having crystalline isotactic structure and segments having irregular steric structure (non crystallizable). Macromolecules of this kind are defined by the AA. as stereoblock polymers. These polymers differ from the well known block copolymers because the former are obtained by polymerization of a single monomer type.

Methods for the separation of stereoblock polypropenes from atactic and isotactic polypropenes are described. While the latter, when free from stereoblocks, have a melting temperature of about 175 °C and high crystallinity, stereoblock polypropenes have lower melting temperatures (generally between 100 and 170 °C) and lower crystallinity as lower are the melting temperatures.

Stereoblock polymers of alpha-olefins, of low crystallinity, show peculiar mechanical properties: high elastic elongation in the oriented state (100-200%) and low initial elastic modulus. They represent a new interesting class of elastomers which, in the oriented state, behave as thermolabile vulcanized. This is due to the presence of microcrystalline regions, in which many isotactic segments of different macromolecules are arranged. Their lattice energy hinders the viscous flow of amorphous parts of the same macromolecules inserted between the isotactic segments.

G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO: Isotaktische und Stereoblock-Polymerisate des Propylens.

Es werden die neuen hohen linearen Polymerisate der α -Olefine beschrieben, die durch die Anwesenheit in dieselbe Makromolekül von Kettenstrecken mit verschiedener sterischer Anordnung gekennzeichnet sind, nämlich kristallisierbare folgende Strecken mit isotaktischer Struktur, und solchen mit sterisch unregelmässiger Struktur, die demzufolge nicht kristallisierbar sind. Diese Makromoleküle sind als Stereoblock-Polymerisate von den Verf. bezeichnet, und unterscheiden sich von den bekannten Block-Mischpolymerisaten weil sie durch Polymerisation einer einzigen monomeren Sorte gewonnen wurden.

Es werden die Verfahren zur Trennung der Stereoblock-Polypropylene von den ataktischen bzw. den isotaktischen Polypropylenen beschrieben, Während letztere, im stereoblockfreiem Zustand, einen Schmelzpunkt von ungefähr 175 °C und hohe Kristallinität aufweisen, schmelzen die Stereoblock-Polypropylene bei niedrigerer Temperatur, zwischen 100 und 170 °C. Die Kristallinität ist herabgesetzt und zwar um so niedriger als minder die Schmelztemperatur ist.

Die Stereoblock-Polymerisate der α -Olefine mit niedriger Kristallinität besitzen eigenartige mechanische Eigenschaften: eine starke elastische Dehnung im orientierten Zustand (100-200%) und ein anfängliches niedriges Elastizitätsmodul. Sie bilden eine neue interessante Klasse von Elastomeren, die sich im orientierten Zustand betragen wie wenn sie thermolabil vulkanisiert wären. Dies ist auf das Vorhandensein von mikrokristallinen Zonen zurückzuführen, in welchen die isotaktischen Kettenstrecken der verschiedenen Makromoleküle beigesetzt sind, Ihre Gitterenergie sich dem «Kriechen» der zwischen den isotaktischen Teilen eingesetzten amorphen Teilen der Makromoleküle entgegengesetzt.