

279
G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI

Polimeri atattici e polimeri a stereoblocchi delle alfa-olefine

Estratto dalla rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO XL - MARZO 1958 - Pag. 183

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

G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI

Polimeri atattici e polimeri a stereoblocchi delle alfa-olefine

Viene esaminata la variazione di composizione stereoisomerica dei polimeri ottenuti con catalizzatori termicamente stabilizzati, preparati per reazione tra alogenuri di titanio ed alluminio alchili, e l'influenza della lunghezza dell'alchile inizialmente legato all'alluminio.

Vengono discussi alcuni fattori che agiscono sulla stereospecificità e viene messa in evidenza la variazione continua con la temperatura della composizione stereoisomerica e delle proprietà fisiche dei polimeri. Questa variazione viene attribuita ad una diminuzione continua della lunghezza degli stereoblocchi con l'aumentare della temperatura, causata da un processo di inversione della configurazione sterica delle unità monomeriche durante l'accrescimento della catena polimerica.

I polimeri lineari testa-coda, amorfi, ottenuti prevalentemente ad alta temperatura, aventi le proprietà dei polimeri atattici, devono essere considerati come dei polimeri a stereoblocchi, i cui tratti stericamente unitari sono cortissimi, statisticamente distribuiti e perciò privi di quell'ordine che è necessario per indurre la cristallizzazione.

Introduzione.

In nostre precedenti comunicazioni sulla polimerizzazione di monomeri vinilici, $CH_2=CHR$ (dove R è un gruppo idrocarburico), avevamo considerato come catalizzatori stereospecifici quelli che forniscono polimeri contenenti macromolecole lineari testa-coda capaci di cristallizzare, caratterizzate da ordinate successioni di unità monomeriche aventi la stessa configurazione sterica relativa (1). Si erano considerati come catalizzatori non stereospecifici quelli che forniscono dei polimeri incapaci di cristallizzare, anche parzialmente, essendo tali polimeri costituiti da macromolecole contenenti unità monomeriche aventi configurazioni steriche opposte, distribuite in modo non sufficientemente ordinato.

Avevamo definito come catena isotattica di un polimero di una α -olefina $CH_2=CHR$ quella che, supposta stesa su di un piano, presenta tutti i gruppi R disposti da una parte (ad es. al di sopra) del piano considerato (2). Avevamo definito invece come catena atattica, quella ideale di un polimero testa-coda, contenente unità monomeriche aventi diversa configurazione sterica, disposte in modo completamente irregolare (distribuzione statistica).

In pratica si erano considerati come isotattici i polimeri delle α -olefine che presentano un'alta cristallinità e come atattici quelli delle stesse α -olefine che non sono capaci, in nessuna condizione, di cristallizzare anche parzialmente.

La sintesi di polimeri isotattici, molto cristallini, per polimerizzazione delle α -olefine, in presenza di catalizzatori che presentano elevata stereospecificità, è però in pratica sempre accompagnata dalla formazione di una certa quantità di polimeri atattici e di polimeri a stereoblocchi aventi, rispetto ai polimeri isotattici, una minore cristallinità ed un punto di fusione inferiore. Come polimeri a stereoblocchi isotattici avevamo definito i polimeri contenenti segmenti di catena isotattici, alternati con segmenti aventi diversa configurazione sterica (3). Questi polimeri sono stati separati mediante un frazionamento con solventi diversi, effettuato a temperature diverse, in modo da consentire la caratterizzazione di successive frazioni di polimeri, aventi solubilità via via decrescente, temperatura di fusione crescente, densità e percentuali di frazioni cristallizzabili pure crescenti.

Sebbene la densità e la percentuale di cristallinità non siano di per sé delle proprietà adatte per determinare in modo rigoroso la purezza stereoisomerica dei polimeri (poiché queste grandezze dipendono da molti fattori, quali il peso molecolare ed i trattamenti termici e meccanici), cionondimeno la loro forte differenziazione, in particolare per le caratteristiche di solubilità e di temperatura di fusione, ha permesso di attribuire alle macromolecole presenti nelle frazioni suddette una purezza stereoisomerica decrescente con il diminuire della densità e della percentuale del polimero capace di cristallizzare.

Lo studio della variazione della quantità e della natura di tali polimeri a stereoblocchi ci ha permesso ora di approfondire la conoscenza dei loro processi di genesi. In particolare lo studio dell'influenza della temperatura di polimerizzazione sulla composizione stereoisomerica dei polimeri ottenuti con certi catalizzatori, ci ha permesso di rilevare una variazione continua della composizione stereoisomerica, con il variare delle condizioni di polimerizzazione, da polimeri a stereoblocchi a polimeri atattici. Tale studio ci ha consentito inoltre di chiarire meglio le nostre idee sulle possibili configurazioni steriche dei polimeri atattici.

1) Influenza della temperatura di polimerizzazione sulla composizione stereoisomerica e sul peso molecolare dei prodotti di reazione.

Nelle nostre ricerche sulla polimerizzazione del propilene ad alta temperatura, con catalizzatori termica-

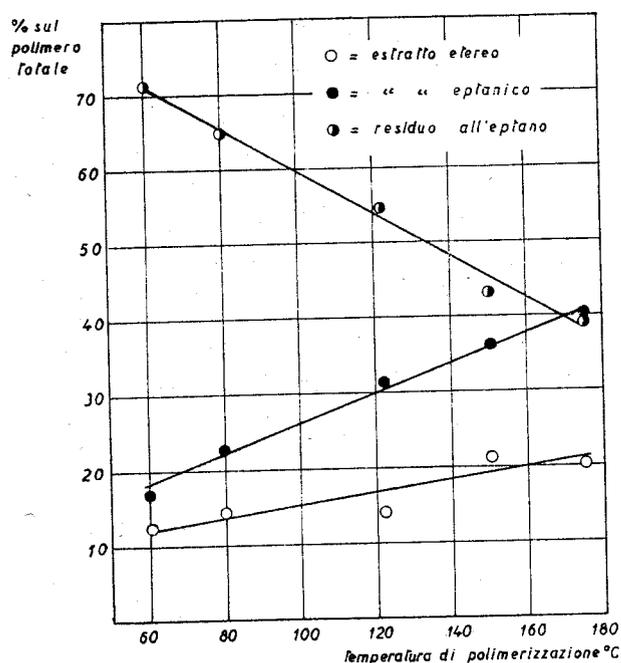


Fig. 1 - Variazione della composizione stereoisomerica di polipropilene, in funzione della temperatura di polimerizzazione.

Catalizzatore preparato da $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_3$ e termicamente stabilizzato per trattamento a $175^\circ C$ per due ore.

mente stabili, si è osservato:

1^a) con catalizzatori molto stereospecifici [preparati da $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_3$ a 175°] operando tra 60° e 150° si riscontra, con l'aumentare della temperatura, oltre ad una diminuzione del peso molecolare, anche una diminuzione della percentuale di polimeri isotattici (insolubili in eptano bollente) accompagnata da un aumento del tenore in polimeri atattici (solubili in etere). La percentuale di polimeri a stereoblocchi, a bassa cristallinità (solubili in n-eptano bollente, ma insolubili in etere) aumenta fortemente e linearmente con la temperatura e più di quanto non aumenti la percentuale di polimero atattico (fig. 1).

Nella fig. 2 è stata riportata la variazione di viscosità intrinseca del polimero isotattico in funzione della temperatura di polimerizzazione.

2^a) Con catalizzatori preparati da $TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$ a 175° , ed effettuando poi la polimerizzazione tra 60°

e 165° , si riscontra pure una variazione lineare della composizione stereoisomerica con una forte diminuzione della frazione insolubile in eptano bollente. L'aumento della percentuale della frazione atattica è superiore, rispetto a quanto si verifica con i catalizzatori precedentemente indicati in 1^a), e decorre con lo stesso coefficiente di temperatura del polimero a stereoblocchi (fig. 3).

Nella fig. 4 è indicata la variazione dell'α viscosità intrinseca del polimero isotattico, ottenuto a diverse temperature. Anche in questo caso si ha una forte diminuzione del valore della viscosità intrinseca con l'aumentare della temperatura di polimerizzazione.

E' da tenere presente che, nel caso che si operi con catalizzatori ottenuti da $TiCl_4$, stabilizzati termicamente, la quantità di frazione isotattica, presente nel polimero prodotto, pur essendo maggiore di quello che

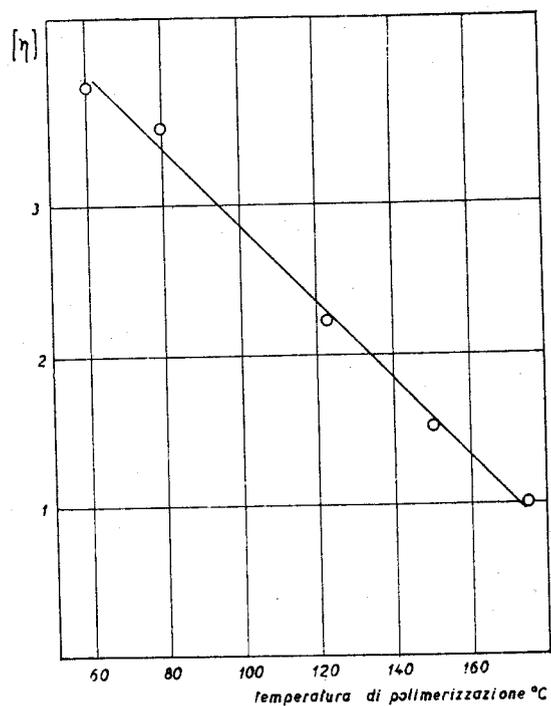


Fig. 2 - Viscosità intrinseca dei polipropilene isotattici ottenuti a diverse temperature con catalizzatori preparati da $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_3$ e termicamente stabilizzati.

si ottiene con gli stessi catalizzatori non stabilizzati, è però sempre minore di quella presente nei polimeri ottenuti con catalizzatori preparati da $TiCl_4$.

Le variazioni della composizione stereoisomerica con la temperatura corrispondono a variazioni reversibili del comportamento del catalizzatore, solo nel caso in cui si usino catalizzatori stabilizzati a temperature superiori a quella di impiego nella polimerizzazione.

I catalizzatori qui considerati (preparati a $175^\circ C$) si mantengono termicamente stabili se impiegati in un intervallo di temperatura compreso tra la temperatura ambiente ed una temperatura di poco inferiore a quella a cui sono stati preparati; essi riproducono infatti gli stessi valori iniziali di attività e di stereospecificità se vengono impiegati prima a temperatura bassa e se poi, dopo essere stati impiegati a temperatura più elevata, vengono riportati alla temperatura bassa di impiego iniziale. Nella tabella 1 sono confrontati i risultati,

praticamente identici, ottenuti in polimerizzazioni effettuate a due temperature diverse, operando in un caso prima a temperatura bassa, nell'altro prima a temperatura alta.

La minore stereospecificità, che si osserva nel periodo di funzionamento ad alta temperatura dei catalizzatori stabilizzati, non è dovuta perciò ad una trasformazione chimica permanente dei centri attivi.

II) Considerazioni sulla natura dei polimeri atattici e sulla loro formazione.

E' da tenere presente che lo studio cinetico delle polimerizzazioni con catalizzatori ottenuti da $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_3$, aveva dimostrato che con catalizzatori preparati alla temperatura di polimerizzazione il peso molecolare varia in modo limitato con la temperatura tra 20° e 70° e che gli altri fattori considerati (concentrazioni del catalizzatore, del monomero, ecc.), che influiscono notevolmente sulla velocità globale di polimerizzazione, non influiscono sensibilmente (per lo meno in tale intervallo di temperatura) sulla proporzione dei diversi stereoisomeri (4).

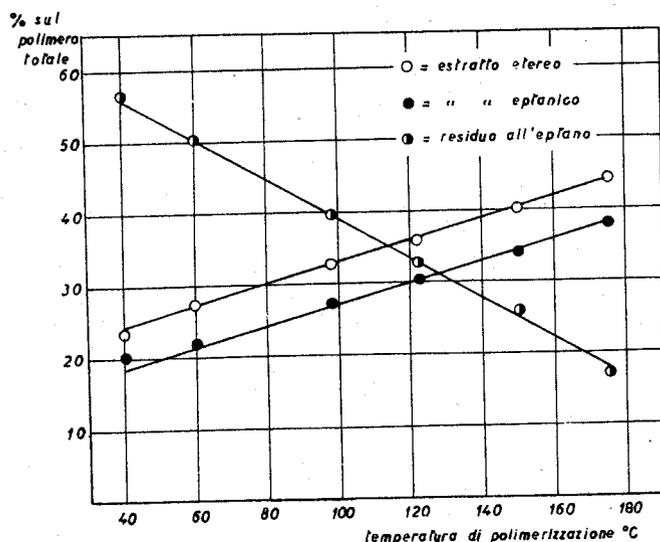


Fig. 3 - Variazione della composizione stereoisomerica di polipropilene, in funzione della temperatura di polimerizzazione. Catalizzatore preparato da $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_3$ e termicamente stabilizzato per trattamento a 175°C per 7 minuti.

La variazione notevole della composizione stereoisomerica dei polimeri ottenuti con la temperatura ed anche quella del peso molecolare, quando si opera a temperature superiori a 80°C, devono perciò essere

attribuite a dei processi, indipendenti da quello di poliaddizione, che influiscono sul peso molecolare e sulla composizione stereoisomerica.

Per quanto riguarda il peso molecolare dei polimeri, si era attribuita la sua diminuzione con l'aumentare della temperatura ad un processo di terminazione endotermico, dotato verosimilmente di un calore di attivazione relativamente alto, che solo ad alta temperatura diventa predominante rispetto agli altri processi di rottura.

La presenza di gruppi terminali vinilidenici nei polimeri ci aveva indotto a considerare tale termina-

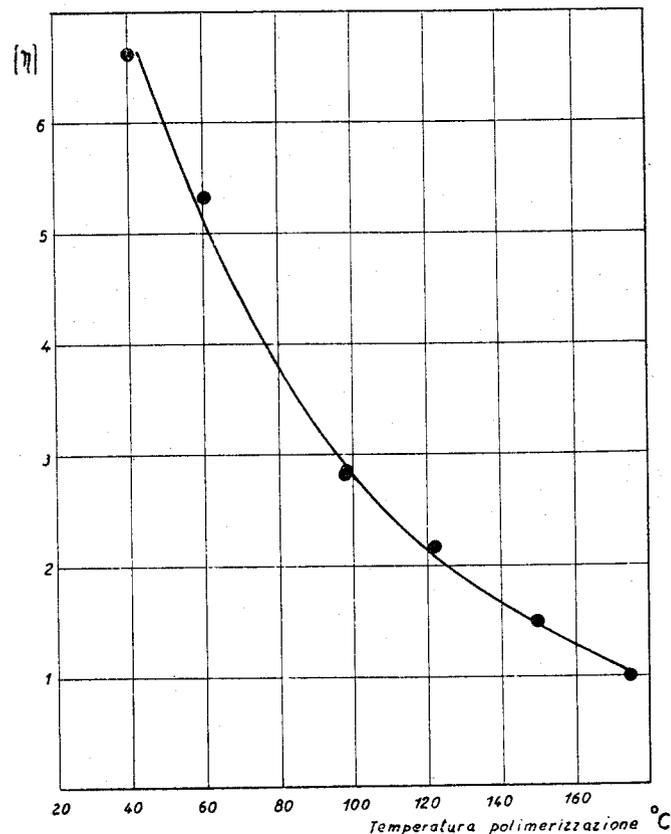


Fig. 4 - Viscosità intrinseche dei polipropilene isotattici ottenuti a diverse temperature con catalizzatori preparati da $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_3$ e termicamente stabilizzati.

zione della catena in accrescimento, come dovuta ad un trasferimento di uno ione idruro. Tale ione si trasferisce dal gruppo CHR, più vicino all'estremità della catena legata al complesso cataliticamente atti-

TABELLA 1

Polimerizzazione del propilene con catalizzatori stabilizzati

Catalizzatori preparati per reazione di 0,00475 moli di $Al(C_2H_5)_3$ e 0,0032 moli di $TiCl_3$ in 150 cm³ di decalina alla temperatura di 175° per la durata di due ore.
Concentrazione monomero: g 7,5 di propilene/100 cm³ di decalina.

Prova N.	Temperatura polimerizzazione °C	Polimero prodotto g	Frazionamento polipropilene ottenuto			
			estr. eterico %	estr. eptanico %	residuo	
					%	(eta)
1	80° per 2 ore, poi 120° per 1 ora	31	15,5	26,8	57,7	2,4
2	120° per 1 ora, poi 80° per 2 ore	30	16,5	25,1	58,4	2,5

vo, al complesso stesso in sostituzione del carbonio terminale della catena polimerica, con contemporanea formazione di un gruppo terminale vinilidico nel polimero morto (5).

E' evidente che un tale processo di terminazione può spiegare la variazione del peso molecolare, ma non la variazione di stereospecificità del catalizzatore.

Abbiamo accennato all'inizio che, quando si parte da un catalizzatore che fornisce a basse temperature polimeri relativamente più puri dal punto di vista sterico, la variazione di stereospecificità con la temperatura si manifesta con un aumento contemporaneo, sia dei polimeri a stereoblocchi che di quelli atattici, ma prevalente per quelli a stereoblocchi.

La variazione con la temperatura della composizione stereoisomerica della macromolecola, che si è formata in un certo intervallo di tempo su di un singolo centro attivo, può essere attribuita alla competizione di due processi diversi: il primo provoca la crescita della catena in modo isotattico; il secondo, cineticamente associato al primo, provoca, attraverso un meccanismo da stabilire, il cambiamento della configurazione sterica dopo un numero medio n di addizioni di unità stericamente eguali. Del primo processo noi conosciamo alcune caratteristiche in base allo studio già precedentemente sviluppato della cinetica della polimerizzazione globale. Del secondo sappiamo soltanto che il suo coefficiente di temperatura deve essere superiore a quello del processo di crescita.

Consideriamo ora per una catena di lunghezza media L_0 gli effetti di una diminuzione graduale della lunghezza media L_s dei segmenti stereounitari (costituiti da unità monomeriche aventi la stessa configurazione sterica relativa). Essa provoca una modificazione graduale delle proprietà di un polimero che possono essere messe in relazione con la cristallinità ai raggi X.

Per $N = L_0/L_s = 1$ si ha un polimero isotattico ideale;

per $L_s = 200-1000 \text{ \AA}$, ossia per tratti stereounitari contenenti 100-400 unità monomeriche (corrispondente a valori di N dell'ordine di grandezza di 10-20 per pesi molecolari di circa 100.000-150.000), si deve ritenere che i polimeri presentino alta cristallinità ed alte temperature di fusione e proprietà fisiche che si possono in pratica considerare identiche a quelle di un polimero isotattico ideale.

Per valori di L_s più piccoli e di N più alti, si hanno polimeri a stereoblocchi aventi peso specifico, temperatura di fusione, cristallinità via via decrescenti, sino a che, quando tutti i segmenti stereounitari delle catene presentano valori di L_s minori di circa 40 \AA (circa 20 unità monomeriche per segmento), il polimero risulta amorfo e presenta le proprietà di un polimero atattico. Ne consegue che un qualsiasi fattore cinetico che, nell'intervallo di temperatura T_1-T_2 , agisca su tutta la catena in accrescimento e porti ad una diminuzione della lunghezza media dei segmenti stereounitari da un valore L_m ad un valore minore L_m' , agirà su di un polimero costituito da una miscela di stereoisomeri, trasformando i polimeri isotattici in polimeri a stereoblocchi a segmenti lunghi, gli stereoblocchi a segmenti lunghi in altri a segmenti più corti, a

minore cristallinità, e quelli già a bassa cristallinità in polimeri amorfi per la presenza di segmenti cortissimi. Pertanto i polimeri amorfi possono essere ottenuti non soltanto quando si ha una distribuzione equicasuale di unità stereoisomere diverse, ma anche per distribuzioni statistiche di diverse probabilità che danno luogo a gruppi, ciascuno costituito da un piccolo numero di unità stericamente eguali.

La definizione data di polimeri atattici come polimeri amorfi non cristallizzabili e l'interpretazione di una distribuzione statistica delle unità stericamente diverse mantengono il loro significato generico, ma la natura della distribuzione statistica può essere ora meglio precisata.

Nei polimeri atattici costituiti da stereoblocchi cortissimi, il numero di unità monomeriche di ciascun gruppo stereounitario, corrisponde ad una distribuzione statistica attorno ad un valore medio molto basso (probabilmente minore di 5-10).

I polimeri a stereoblocchi, più tipici, a bassa cristallinità (compresa tra 5 e 50%) e temperatura di fusione (compresa tra 100° e 160°), differiscono da quelli atattici perché il numero medio delle unità monomeriche di ogni gruppo stereounitario corrisponde a valori dell'ordine di grandezza delle decine.

In base alle nostre conoscenze sulla struttura dei polimeri e sulla natura dei catalizzatori eterogenei, possiamo prendere in considerazione le seguenti ipotesi, come causa della formazione di polimeri a stereoblocchi:

1) La stereospecificità di ogni centro attivo diminuisce con l'aumentare della temperatura perché ciascun centro attivo non è ugualmente stereospecifico a temperature diverse e conseguentemente il coefficiente di temperatura dell'addizione di una unità stereoisomera di un dato tipo è diverso da quello di un altro tipo.

2) La stereospecificità di ogni centro attivo è costante, ed in tal caso l'accrescimento di una macromolecola a stereoblocchi avviene successivamente su centri attivi diversi.

Nel primo caso ogni molecola a stereoblocchi è formata da segmenti costituiti da unità monomeriche aventi la stessa configurazione sterica, separati da irregolarità dovute all'inserzione di una (raramente più di una) unità di configurazione diversa. Nel secondo caso invece si succedono tratti di catene di configurazioni opposte aventi lunghezza media dello stesso ordine di grandezza.

III) Influenza del tipo di composto metallorganico sulla composizione stereoisomerica dei polimeri.

I dati sopra riportati non consentono di stabilire quale delle due ipotesi indicate per la struttura della molecola a stereoblocchi sia più verosimile. Dobbiamo perciò limitarci ad alcune deduzioni indirette basate sull'esame di altri fattori che agiscono sulla stereospecificità.

1) Impiegando lo stesso substrato cristallino, la stereospecificità diminuisce con l'aumentare della lun-

ghezza dei gruppi alchilici (dall'etile all'ottile) legati al composto metallo alchilico (fig. 5).

2) La stereospecificità diminuisce con il diminuire della tendenza del metallo alchile a formare complessi. La massima stereospecificità si ha con i composti metallorganici dei metalli aventi più piccolo raggio ionico, che sono quelli che più facilmente formano complessi stabili (6).

Si deduce da queste osservazioni che tutto ciò che favorisce la dissociabilità o la solubilità del complesso che si forma sul centro attivo, riduce anche la stereospecificità.

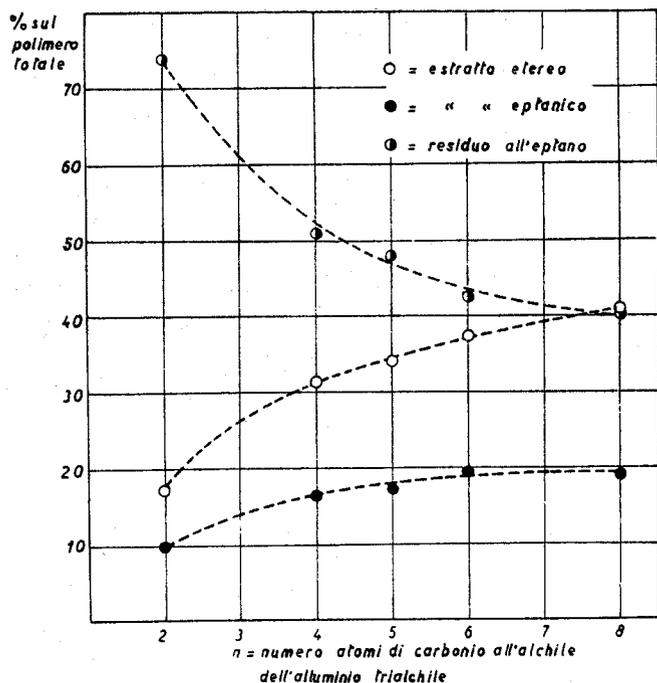


Fig. 5 Composizione stereoisomerica di polipropilene ottenuti alla temperatura di 70°C, con catalizzatori preparati da $TiCl_3$ e differenti alluminio-trialchil.

Si potrebbe perciò attribuire alla dissociazione termica, favorita dalla temperatura, del composto metallorganico facente parte del complesso cataliticamente attivo, ed alla sua successiva associazione in siti topologicamente diversi del catalizzatore, l'accorciamento della lunghezza dei tratti isotattici di ogni macromolecola a stereoblocchi e quindi l'apparente diminuzione della stereospecificità con l'aumentare della temperatura.

PARTE SPERIMENTALE

1) PRODOTTI E REATTIVI IMPIEGATI.

Il propilene impiegato è stato preparato per disidratazione di isopropanolo su allumina attivata alle temperature di 360-380°C, seccato su sodio metallico ed infine conservato in bombole contenenti sodio alluminotetraetile. Il propilene così ottenuto aveva un titolo superiore al 99%, determinato mediante spettrografia di massa.

Come solventi di polimerizzazione sono stati impiegati n-eptano « pure grade » Esso o decalina Carlo Erba R, ambedue distillati e conservati su sodio, in atmosfera di azoto. Il tetracloruro di titanio impiegato era il tipo Carlo Erba RP, ridistillato di fresco.

Il triclورو di titanio è stato ottenuto per riduzione del $TiCl_4$ con idrogeno a 925°C, quindi macinato e lavato con eptano, in atmosfera di azoto, ed infine seccato a 80° a pressione ridotta.

L'alluminio-trietile è stato preparato per reazione di scambio tra alluminio trisobutile ed etilene in presenza di nichel-acetilacetato, secondo quanto proposto da ZIEGLER (7).

L'alluminio-tri-n-butile e tutti gli altri alluminio-tri-n-alchili superiori sono stati preparati da litioalluminio idruro ed α -olefine, secondo il procedimento impiegato da K. ZIEGLER (8) e successivamente perfezionato da C. R. FULTON (9).

Tutti gli alluminio-trialchilici così ottenuti risultavano esenti da alogenuri e da idruri di alchilalluminio, contenendo come unica impurezza dell'alluminiodialchilmonocolato in quantità molare non superiore al 4-5%. Il titolo in alluminio-trialchile puro veniva determinato per via potenziometrica.

2) PROVE DI POLIMERIZZAZIONE DEL PROPILENE IMPIEGANDO CATALIZZATORI STABILIZZATI ALLA TEMPERATURA DI 175°C.

a) *Catalizzatore ottenuto da $Al(C_2H_5)_3$ e $TiCl_3$* - A titolo di esempio riportiamo la descrizione dettagliata di una prova di polimerizzazione effettuata alla temperatura di 122°C, impiegando un catalizzatore ottenuto facendo reagire $Al(C_2H_5)_3$ e $TiCl_3$ alla temperatura di 175°C per la durata di 2 ore.

In un provettone di vetro della capacità di 250 cm³ e termostattizzato alla temperatura di 175°C, vengono introdotti, in atmosfera di azoto, 150 cm³ di decalina, g 0,705 di $TiCl_3$ e subito dopo g 0,82 di $Al(C_2H_5)_3$ al 95%. Dopo 2 ore di permanenza alla temperatura di 175°C, il catalizzatore viene introdotto, in atmosfera di azoto, in una autoclave oscillante di acciaio inossidabile della capacità di 1060 cm³ e termostattizzata alla temperatura di 122 ± 1°C. Subito dopo si invia propilene nell'autoclave sino ad una pressione di 12 ata (corrispondente ad una concentrazione di propilene in fase liquida di circa g 5/100 cm³ di decalina). Si mantiene poi costante la pressione del propilene per la durata di un'ora; quindi si interrompe l'invio del propilene nell'autoclave, si scarica tutta la fase gassosa, si introducono 50 cm³ di metanolo e, dopo raffreddamento dell'autoclave, si scarica il prodotto di reazione. La depurazione del polimero dai prodotti inorganici presenti e l'isolamento della fase solida, vengono effettuati in modo analogo a quanto descritto in precedenti lavori (10). Il polimero solido ottenuto ammonta a g 17.

b) *Catalizzatore ottenuto da $Al(C_2H_5)_3$ e $TiCl_4$* - Per la descrizione dettagliata delle polimerizzazioni del propilene impiegando catalizzatori preparati da $Al(C_2H_5)_3$ e $TiCl_4$ alla temperatura di 175°C, si rimanda ad un nostro precedente lavoro (11).

3) PROVE DI POLIMERIZZAZIONE DEL PROPILENE IMPIEGANDO CATALIZZATORI OTTENUTI DA DIFFERENTI ALLUMINIO-TRIALCHILI E $TiCl_3$.

A titolo di esempio riportiamo la descrizione di una prova di polimerizzazione del propilene con alluminio-trietile e triclورو di titanio alla temperatura di 70°C e pressione costante di 5 ata. L'apparecchiatura ed il procedimento impiegato sono analoghi a quelli descritti in nostri precedenti lavori (10).

In questo caso, nell'autoclave di polimerizzazione, vengono introdotti g 0,49 di triclورو di titanio in una soluzione di g 3,7 di alluminio-tri-n-ottile, in 150 cm³ di n-eptano. Dopo 2 minuti si invia nell'autoclave il propilene ed ha così inizio la polimerizzazione. Dopo 4 ore e mezzo, durante le quali si è mantenuta una pressione costante di 5 ata, si interrompe la polimerizzazione e si procede allo scarico, isolamento e depurazione del prodotto di reazione. Si ottengono così g 35,4 di pro-

dotto solido e g 0,6 di prodotti oleosi a basso peso molecolare, mentre in base alla diminuzione di pressione nel serbatoio del propilene monomero si potevano prevedere complessivamente g 35,7 di polimero.

4) DETERMINAZIONE DELLA COMPOSIZIONE STEREOISOMERICA E DELLA VISCOSITÀ INTRINSECA DEI POLIPROPILENI OTTENUTI.

La determinazione della percentuale dei polimeri stereoisomeri presenti nei prodotti ottenuti, è stata effettuata mediante estrazione con solventi bollenti impiegando nell'ordine acetone, etere e n-eptano. Queste estrazioni sono state condotte secondo le modalità già esposte in precedenti lavori (12). E' stata assunta come percentuale di polimeri isotattici, di polimeri a stereoblocchi e di polimeri lineari amorfi, rispettivamente le quantità di prodotto non estraibile con n-eptano bollente, estraibile con n-eptano bollente ed estraibile con etere, presenti in 100 g di polimero (12). Le viscosità intrinseche sono state determinate in soluzione in tetralina a 135°, impiegando viscosimetri di tipo DESREAU-BISCHOFF.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano,
gennaio 1958.

G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, *Chimica Industria* 37, 888 (1955).
G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Chimica Industria* 37, 927 (1955).
- (2) G. NATTA, *Atti Accad. Lincei* (8), 4, 61 (1955).
G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI, G. MORAGLIO, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1708 (1955).
- (3) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO, *Chimica Industria* 39, 275 (1957).
- (4) G. NATTA, J. PASQUON, E. GIACHETTI, *Z. angew. Chem.* 69, 213 (1957).
- (5) G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI, M. PERALDO, *Chimica Industria* 38, 124 (1956).
- (6) G. NATTA, Conferenza inaugurale del XVI Congresso Internazionale di Chimica Pura ed Applicata - Parigi, luglio 1957, in corso di pubblicazione su *Experientia*.
- (7) K. ZIEGLER, H. G. GELLERT, *Z. angew. Chem.* 67, 424 (1955).
- (8) K. ZIEGLER, *Ann.* 589, 91 (1954).
- (9) G. R. FULTON, *Brevetto belga* 535.577.
- (10) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Gazzetta Chimica Italiana* 87, 549 (1957).
G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Gazzetta Chimica Italiana* 87, 570 (1957).
- (11) G. MAZZANTI, P. LONGI, R. MATTEUCCI, *Rend. Sc. Ist. Lomb. Scienze e Lettere* 91, 768 (1957).
- (12) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Gazzetta Chimica Italiana* 87, 528 (1957).

G. NATTA - G. MAZZANTI - P. LONGI: **Polymères atactiques et polymères à stéréoblocs des alpha-oléfines.**

Les AA. soumettent à examen la variation de la composition stéréoisomérique des polymères obtenus par des catalyseurs thermiquement stabilisés, préparés par réaction entre les halogénures de titane et d'aluminium alkyls, ainsi que l'influence de la longueur de l'alkyl lié initialement à l'aluminium.

Ils discutent aussi quelques facteurs agissant sur la stéréospécificité et ils mettent en évidence la continue variation avec la température de la composition stéréoisomérique et des propriétés physiques des polymères. La variation en question est attribuée à une continue diminution de la longueur des stéréoblocs à mesure qu'augmente la température à cause d'un processus d'inversion de la configuration stérique des unités monomériques pendant l'accroissement de la chaîne polymérique.

Les polymères linéaires tête-queue, amorphes, obtenus surtout à haute température, ayant les propriétés des polymères atactiques, doivent être considérés comme des polymères à stéréoblocs, dont les traits stériquement unitaires sont très courts, distribués selon la statistique et pour cela privés de l'ordre nécessaire à favoriser la cristallisation.

G. NATTA - G. MAZZANTI - P. LONGI: **Atactic and Stereoblock Polymers of Alpha-olefins.**

Stereoisomeric composition of polymers obtained by thermally stabilized catalysts, prepared by reacting Ti alogenides and Al alkyls, is examined, and the influence of chain length of the alkyl group originally linked to the Al atom is discussed.

Some factors influencing stereospecificity are discussed, and the continuous variation with temperature of the stereoisomeric composition and of the physical properties of polymers is shown. This variation is due to a continuous decrease of the length of stereoblocks with increased temperature, caused by the inversion of the steric configuration of monomeric units during the growing of the polymeric chain.

Linear, « head-tail », amorphous polymers, obtained mainly at high temperature, having the properties of atactic polymers, shall be considered as stereoblock polymers, whose sterically unitary segments are very short, randomly distributed, therefore lacking the order which is necessary to induce crystallization.

G. NATTA - G. MAZZANTI - P. LONGI: **Ataktische Polymere und Polymere mit Stereoblocken der Alpha-Olefine.**

Verf. prüfen die Aenderung der stereoisomeren Zusammensetzung von Polymeren die mittels thermisch stabilisierter, durch Reaktion von Titanhalogeniden mit Aluminium Alkilen hergestellter, Katalisatoren gewonnenen wurden, sowie den Einfluss der Länge des anfänglich an das Aluminium gebundenen Alkils.

Es werden einige Faktoren besprochen die die Stereospezifität beeinflussen und man stellt kontinuierliche Variation der stereoisomeren Zusammensetzung und der physikalischen Eigenschaften der Polymeren mit der Temperatur fest. Diese Aenderung wird einer stetigen Abnahme der Länge der Stereoblocke bei zunehmender Temperatur zugeschrieben, verursacht durch einen Inversionvorgang der sterischen Konfiguration der monomeren Einheiten während des Wachstums der Polymeren Kette.

Die linearen Kopf-schwanz-verknüpften, amorphen Polymeren, die vorwiegend bei hoher Temperatur gewonnen werden und die die Eigenschaften der ataktischen Polymere besitzen, müssen als Stereoblock-Polymere betrachtet werden, deren sterisch einheitliche Kettensegmente äusserst kurz und statistisch verteilt sind, und somit nicht jene Ordnung aufweisen die nötig ist um eine Kristallisation zu veranlassen.