

Copolimeri alternati cristallini etilene-cicloolefine

Impiegando catalizzatori di polimerizzazione agenti con meccanismo anionico coordinato, preparati da sali di vanadio e composti metallorganici dell'alluminio, è stato possibile preparare alti copolimeri dell'etilene con il cicloolefine.

Questi copolimeri, quando si opera ad alte concentrazioni di cicloolefina, contengono una frazione costituita da copolimero alternato e stericamente regolare, cristallino all'esame con i raggi X.

Un esame comparativo di queste copolimerizzazioni con quelle analoghe dell'etilene con il butene-2 cis e con il cicloolefina ha permesso di trarre le conclusioni che il decorso delle copolimerizzazioni delle cicloolefine con l'etilene è regolato non solo dall'ingombro sterico esistente sugli atomi di carbonio del doppio legame, ma anche da altri fattori dipendenti dalla stabilità relativa degli anelli cicloolefinici rispetto a quelli saturi.

Premessa.

È ben noto come una struttura regolare dal punto di vista chimico e sterico sia uno dei fattori più importanti per determinare la proprietà di cristallizzare delle macromolecole lineari, ed è pure noto come la cristallinità determini nei polimeri che la posseggono particolari proprietà fisiche ed interessanti caratteristiche tecnologiche.

È perciò di notevole interesse scientifico determinare le condizioni in cui si possono ottenere copolimeri cristallini, le cui proprietà possono risultare notevolmente diverse da quelle di copolimeri della stessa composizione chimica, ma amorfi e non cristallizzabili.

Erano noti sinora solo copolimeri cristallini di idrocarburi olefinici contenenti un forte eccesso (maggiore del 75%) delle unità monomeriche di cui l'omopolimero risulta cristallino. In generale, la loro cristallinità e la loro temperatura di fusione risultano ridotte rispetto al loro omopolimero puri, e tanto più quanto maggiore è la percentuale del comonomero presente. I copolimeri omogenei contenenti dal 25 al 75% di uno dei due monomeri sono generalmente amorfi.

Fanno eccezione i copolimeri cristallini che si hanno quando le unità monomeriche provenienti da entrambi i monomeri sono talmente simili come struttura, forma e dimensioni da consentire una sostituzione isomorfa senza modificare notevolmente le costanti reticolari caratteristiche dell'omopolimero di uno o di entrambi i comonomeri (1).

Un caso ben diverso di copolimeri cristallini è stato osservato in questo Istituto nello studio della copolimerizzazione regolarmente alternata di olefine (2,3,4,5,6), ed esso viene esteso con questa nota ad un'altra combinazione di olefine.

Introduzione.

È nota dalla letteratura la scarsa attitudine alla formazione di prodotti ad alto peso molecolare che presentano le olefine ad insaturazione interna. Olefine di questo tipo, come per es. il butene-2, il propenilbenzolo, lo stilbene, il cicloolefina ed i loro omologhi, generalmente non polimerizzano

con i sistemi catalitici convenzionali usati nelle polimerizzazioni di monomeri vinilici o vinilididici o tutt'al più forniscono, in condizioni drastiche in presenza di catalizzatori acidi, prodotti a basso peso molecolare di consistenza generalmente oleosa o cerosa.

Anche con i sistemi catalitici agenti con meccanismo anionico coordinato, attivi nelle polimerizzazioni delle α -olefine, non è stato sinora possibile ottenere alti omopolimeri delle più tipiche di tali olefine.

Solo recentemente si è riusciti in questo Istituto a dimostrare che l'incapacità di dette olefine a formare omopolimeri ad alto peso molecolare non esclude una loro copolimerizzazione con adatti comonomeri. Usando come comonomero una olefina esente da ingombri sterici su entrambi gli atomi di carbonio del doppio legame (per es. l'etilene) ed impiegando opportuni sistemi catalitici agenti con meccanismo anionico coordinato si è infatti riusciti ad ottenere copolimeri ad alto peso molecolare, contenenti elevati tenori di varie olefine ad insaturazione interna (2,3,4,5).

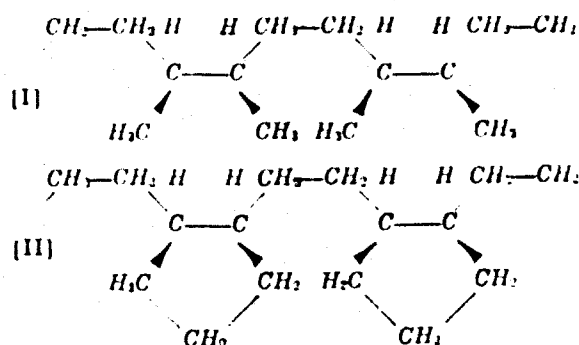
Questi risultati sono una dimostrazione dell'ipotesi che la scarsa tendenza delle olefine ad insaturazione interna a polimerizzare sia connessa con il fatto che su entrambi gli atomi di carbonio del doppio legame esistono forti ingombri sterici, che impediscono un diretto concatenamento tra unità monomeriche di olefine ad insaturazione interna.

Nella tabella 1 vengono riassunti, assieme ai relativi riferimenti bibliografici, i principali risultati precedentemente ottenuti in questo Istituto sia impiegando un sistema catalitico eterogeneo sia uno omogeneo.

Si era già osservato che, mentre alcune delle olefine ad insaturazione interna formano semplicemente copolimeri o totalmente amorfi o, nel caso di alti tenori di etilene, aventi cristallinità caratteristica per sequenze polietileniche, altre forniscono, per adatte concentrazioni relative dei due monomeri, copolimeri cristallini costituiti essenzialmente da alternanze regolari dei due monomeri. La cristallinità di questi copolimeri alterna-

ti è dovuta a successioni stericamente ordinate degli atomi di carbonio terziari.

In particolare, nei casi del butene-2 *cis* [I] e del ciclo-pentene [II] erano stati isolati dei copolimeri alternati cristallini aventi successioni del tipo *eritro*-diisotattico degli atomi di carbonio terziari, come è illustrato dalle seguenti formule:



Le notevoli differenze di reattività riscontrate per le diverse olefine ad insaturazione interna nel-

le copolimerizzazioni con etilene non sono sempre interpretabili in base a semplici criteri di ingombro sterico esistente sui due atomi di carbonio del doppio legame, ma richiedono un'ulteriore spiegazione, che abbiamo cercato di trarre ora dall'esame del comportamento di altre olefine ad insaturazione interna nelle copolimerizzazioni con etilene.

Nuovi risultati sperimentali.

Estendendo le nostre indagini alle cicloolefine superiori ci è stato ora possibile preparare anche il copolimero alternato cristallino dell'etilene con il cicloeptene. Questo risultato è tanto più interessante se si considera che, sostituendo nella copolimerizzazione con l'etilene il ciclo-pentene con il cicloesene, avevamo constatato (5) una fortissima riduzione della reattività di copolimerizzazione della cicloolefina, sicché non fu possibile ottenere né copolimeri grezzi né frazioni di esso aventi la composizione di un copolimero alternato etilene-cicloesene (tab. I).

TABELLA I

Principali risultati precedentemente ottenuti nelle copolimerizzazioni dell'etilene con olefine ad insaturazione interna (condizioni: rapporto molare in fase liquida tra olefina ad insaturazione interna ed etilene 100 : 1 circa; temperatur. - 30 °C)

Olefina ad insaturazione interna	Sistema catalitico	Contenuto etilene nel copolimero % in moli	Copolimero alternato							
			frazione che lo contiene	d_{4}^{20}	Esame ai raggi X			temp. fusione °C (***)	[η] (..)	lit.
					cristallinità	periodo d'identità Å	cella elementare			
butene-2 <i>cis</i>	eterogeneo (*)	50,5	estratto n-esanico	0,90	cristallino	9,15	monoclina	40	0,4	(3, 4, 6)
butene-2 <i>cis</i>	omogeneo (**)	67,5	estratto etereo	0,87	amorfo	—	—	—	0,4	(4)
butene-2 <i>trans</i>	eterogeneo (*)	81	estratto etereo	0,87	amorfo	—	—	—	0,2	(3, 4)
butene-2 <i>trans</i>	omogeneo (**)	92	—	—	—	—	—	—	—	(3, 4)
pentene-2 <i>cis/trans</i> (****)	eterogeneo (*)	26	—	—	—	—	—	—	—	(3)
ciclo-pentene	eterogeneo (*)	55	residuo al n-ottano	1,01	cristallino	9,0	rombica	183-185	1,0	(3, 4, 6)
ciclo-pentene	omogeneo (**)	55	residuo al n-ottano	1,01	cristallino	9,0	rombica	181-183	0,9	(3, 4, 6)
cicloesene	eterogeneo (*)	87	—	—	—	—	—	—	—	(6)
cicloesene	omogeneo (**)	94	—	—	—	—	—	—	—	(6)

(*) il sistema catalitico è preparato da VCl_4 e $\text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$, (rapporto molare 1 : 2,5); mezzo diluente n-eptano.

(**) il sistema catalitico è preparato da triacetilacetato di vanadio e $\text{AlCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (rapporto molare 1 : 5); mezzo diluente toluolo.

(***) determinato con il microscopio a luce polarizzata.

(****) il monomero contiene il 70% di forma *trans* ed il 30% di forma *cis*.

(..) viscosità intrinseca determinata in tetralina a 135°C.

I sistemi catalitici impiegati per la preparazione dei copolimeri alternati cristallini etilene-cicloeptene sono quelli già usati per la copolimerizzazione dell'etilene con le altre cicloolefine. Essi sono costituiti da complessi metallorganici, agenti con meccanismo anionico coordinato, ottenuti per reazione di composti metallorganici dell'alluminio con sali di vanadio. È stato possibile ottenere copolimeri alternati cristallini etilene-cicloeptene impiegando sia catalizzatori eterogenei finemente dispersi (preparati da VCl_4 e $Al(n-C_6H_{13})_3$) sia catalizzatori solubili in idrocarburi (preparati da triacetilacetato di vanadio e $Al(C_2H_5)_2Cl$) (vedi tab. 2).

Complessi catalitici di questo tipo presentano solo debole oppure nessuna stereospecificità nelle omopolimerizzazioni delle α -olefine. Essi sono però molto attivi nelle copolimerizzazioni «random» dell'etilene con le α -olefine.

Nel caso delle copolimerizzazioni alternate dell'etilene con il cicloptene avevamo già constatato il decorso stereospecifico della reazione con entrambi i tipi di catalizzatori (tab. 1). L'analogo risultato osservato nel caso etilene-cicloeptene conferma che nelle copolimerizzazioni dell'etilene con le cicloolefine prevalgono, per la determinazione della configurazione degli atomi di carbonio terziari delle unità monomeriche, fattori sterici od energetici, dipendenti dalla struttura del monomero, rispetto a fattori di natura catalitica. Ciò distingue questo tipo di copolimerizzazioni alternate stereospecifiche da quelle, sotto molti aspetti analoghe, dell'etilene con il butene-2 *cis*, le quali hanno un decorso stereospecifico solo in presenza di sistemi catalitici eterogenei (tab. 1).

La constatazione che la velocità di copolimerizzazione con etilene è notevolmente più alta nel caso di anelli a 5 o a 7 atomi di carbonio, rispetto a quella con anelli a 6, fa inoltre pensare che l'energia interna contenuta negli anelli insaturi sia maggiore nei primi casi e che ciò influisca in modo notevole sulla velocità di copolimerizzazione.

Come si rileva da tabella 2, il sistema catalitico solubile copolimerizza il cicloeptene, a parità di condizioni, con maggior velocità del sistema catalitico eterogeneo. A parità di pressioni parziali di etilene nella fase gassosa, quest'ultimo fornisce in presenza di solventi copolimeri più ricchi in etilene che in assenza, come era prevedibile a causa dell'incremento della frazione molare di cicloolefina in fase liquida che da ciò deriva. In generale, con l'aumentare del contenuto di cicloeptene nel copolimero si ha una progressiva diminuzione del peso molecolare. Come si vede inoltre, il sistema catalitico solubile può fornire, nelle condizioni da noi usate, direttamente un copolimero grezzo avente praticamente già la composizione di un copolimero alternato.

Le bande di cristallinità tipiche per i copolimeri alternati etilene-cicloeptene non appaiono generalmente nei prodotti grezzi, anche se la loro composizione media è vicina a quella di un copolimero alternato: essi presentano un'unica banda di diffrazione relativamente larga, indice della regolarità della loro struttura (polimero paracristallino o smettico). Ciò è probabilmente causato da una notevole difficoltà di cristallizzazione dovuta ad ingombri sterici, che impediscono che le catene assumano le conformazioni ricorrenti nei cristalli e che le molecole così conformate si impacchettino in modo regolare nei cristalli.

Per isolare il copolimero alternato cristallino dai prodotti grezzi è stato necessario procedere ad un frazionamento mediante estrazioni successive con solventi alla loro temperatura di ebollizione.

Si sono così ottenute le seguenti frazioni:

estratto eterico
 estratto *n*-esanico
 estratto *n*-eptanico
 estratto benzenico
 residuo all'estrazione

TABELLA 2

Risultati di alcune copolimerizzazioni etilene-cicloeptene ($p_{C_2H_4} = 50$ torr; temperatura $-30^\circ C$; durata 7 h; cicloeptene impiegato in ogni prova 0,2 moli).

Sistema catalitico	Solvente inerte	Quantità copolimero g	Contenuto etilene nel copolimero % l. moli (*)	$[\eta]$ in tetralina a $135^\circ C$	Esame ai raggi X
3,8 millimoli VCl_4 + 9,0 millimoli $Al(n-C_6H_{13})_3$	<i>n</i> -eptano	0,95	63	1,5	paracristallino, con deboli bande di cristallinità dovute a sequenze etileneche
3,8 millimoli VCl_4 + 9,0 millimoli $Al(n-C_6H_{13})_3$	assente	1,08	54,5	1,2	paracristallino
3,8 millimoli triacetilacetato di vanadio + 18,0 millimoli $Al(C_2H_5)_2Cl$	toluolo	1,48	51	0,7	paracristallino

(*) determinato per via radiochimica impiegando etilene segnato con ^{14}C .

L'estratto benzenico è costituito essenzialmente da copolimero alternato cristallino. Gli estratti etero, *n*-esano ed *n*-eptanico sono formati da prodotti amorfi o debolmente cristallini, aventi o la composizione di un copolimero alternato o contenenti un piccolo eccesso di etilene rispetto a tale composizione. I residui all'estrazione contengono invece del copolimeri ricchi in etilene e presentano cristallinità tipica per sequenze polietileniche.

La percentuale di estratto benzenico, rispetto al copolimero totale, varia con la pressione parziale di etilene mantenuta durante la copolimerizzazione e con il catalizzatore impiegato. Per i casi illustrati nella tabella 2 essa è compresa tra il 30 ed il 50% in peso del copolimero totale. La viscosità intrinseca (in tetralina a 135°C) degli estratti benzenici è generalmente compresa tra 0,3 e 0,7.

Struttura e caratteristiche dei copolimeri alternati cristallini etilene-cicloeptene.

La struttura chimica di copolimero alternato, che noi attribuiamo ai sopraddetti estratti benzenici, trova una prima conferma nel fatto che, per quanto alto sia stato scelto il rapporto molare cicloeptene-etilene nella fase liquida nella quale avviene la copolimerizzazione, non si sono mai isolati né copolimeri grezzi né loro frazioni aventi un contenuto molare di cicloeptene superiore al 50%. Ciò consente di escludere un concatenamento diretto tra unità monomeriche cicloepteniche. Inoltre, il grado di cristallinità del copolimero alternato raggiunge i valori più alti in corrispondenza di composizioni equimolecolari di etilene e di cicloeptene, analogamente a quanto precedentemente osservato per gli altri due copolimeri alternati cristallini sopra indicati.

La spettrografia I.R. ha permesso di stabilire che negli estratti benzenici, costituiti da regolari alternanze dei due monomeri, l'inserimento delle unità cicloepteniche nel copolimero è avvenuto per apertura dei doppi legami e contemporaneo mantenimento degli anelli cicloeptanici. Le evidenze che hanno permesso l'attribuzione di questa struttura chimica sono:

- assenza totale di bande dovute a doppi legami;
- presenza di una banda a 6,88 μ (ottica in fluoruro di calcio), caratteristica dei gruppi metilenici in anello;
- presenza di una banda a 6,86 μ (ottica in fluoruro di calcio), caratteristica dei gruppi metilenici in catena;
- la banda a 6,88 μ , notevolmente più intensa di quella a 6,86 μ , rispecchia la preponderanza dei cinque metileni in anello, rispetto ai due in catena, che si ha nell'unità ripetitiva di un copolimero alternato di questo tipo:
- presenza di una banda a 3,73 μ , sempre presente in polimeri idrocarburi contenenti strutture cicliche.

L'esame degli estratti benzenici del copolimero ai raggi X è in accordo con tale struttura chimica. Esso ha, inoltre, permesso di stabilire la probabile conformazione della catena. Lo spettro di diffrazione ai raggi X di un copolimero alternato cristallino etilene-cicloeptene è dato nella figura 1. Anche que-

sto copolimero alternato puro non cristallizza, in genere, spontaneamente, ma solo per ricottura in solventi rigonfianti, come ad es. il *n*-esano bollente. Fibre stirate a freddo del copolimero alternato ($[\eta]$ in tetralina a 135°C = 0,6) preventivamente ricotto in *n*-esano hanno permesso di ottenere degli spettri di fibra, dai quali è stato calcolato per il copolimero alternato cristallino etilene-cicloeptene un periodo di identità di 9,0 Å.

Nel caso dei copolimeri alternati etilene-butene-2 *cis* ed etilene-cicloptene era stato dedotto, in base al periodo di identità ed alle distanze obbligate di VAN DER WAALS, che la struttura *trans*-disindiotattica era la più probabile delle quattro strutture possibili. Un successivo, più approfondito esame roentgenografico del copolimero alternato etilene-butene-2 *cis*, recentemente confermato dall'esame di modelli ottici (7), ha permesso di stabilire che la struttura *cis*-disotattica è quella che meglio si accorda con i dati sperimentali. Date le analogie

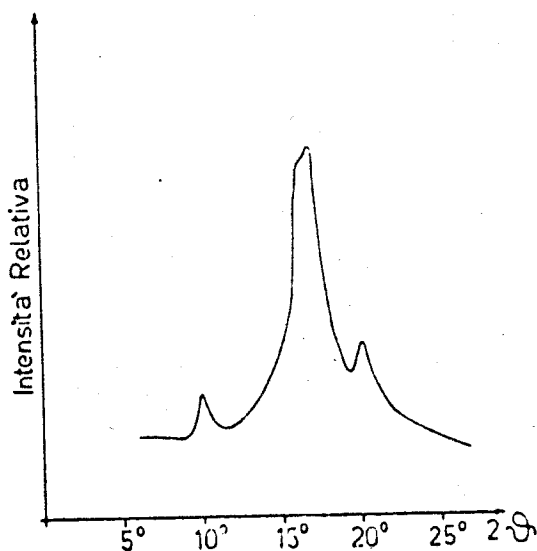
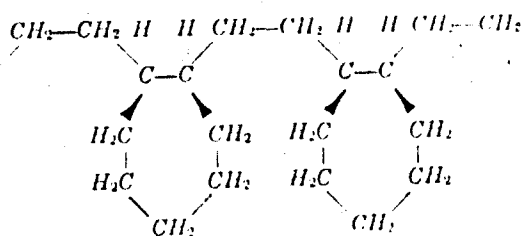


Fig. 1 - Spettro di diffrazione ai raggi X (registrazione GEIGER, radiazioni Cu K α) di un copolimero alternato cristallino etilene-cicloeptene (estratto benzenico del copolimero grezzo).

ricontrate nel copolimero alternato cristallino etilene-cicloeptene, che presenta lo stesso periodo di identità, riteniamo di poter attribuire con buona attendibilità anche a quest'ultimo una struttura con successioni del tipo *cis*-disotattico degli atomi di carbonio terziari:



Una struttura del tipo *cis*-disotattica implica, tenendo conto della struttura *cis* del cicloeptene, che l'apertura del doppio legame, all'atto della copolimerizzazione, sia avvenuta in posizione *cis* e che l'attacco sterico — ai sensi di quanto recente-

mente pubblicato da uno di noi (*) — sia stato costante.

Il copolimero alternato cristallino si presenta sotto forma di una massa granulosa, termoplastica, avente una temperatura di fusione di 72-74°C circa ed una densità $d_4^{20} = 0,99$.

Conclusioni.

Il cicloeptene, come altre cicloolefine, è notoriamente un monomero incapace di fornire omopolimeri ad alto peso molecolare. La capacità di tale olefina di copolimerizzare con un comonomero, come l'etilene, esente da ingombri sterici su entrambi gli atomi di carbonio del doppio legame, induce a pensare che l'impossibilità del cicloeptene ad omopolimerizzare debba essere attribuita soprattutto ad ingombri sterici.

La notevole facilità di tale copolimerizzazione, dimostrata dalla possibilità di ottenere copolimeri alternati, che trova riscontro nel caso del ciclopentene, ma non in quello del cicloesene, molto più restio a formare alti copolimeri con l'etilene, mostra però che, oltre l'ingombro dovuto alla grandezza dell'anello, anche altri fattori, probabilmente di natura energetica, influiscono in notevole misura sulla velocità di copolimerizzazione delle cicloolefine. Tali fattori sono certamente connessi con la tensione, esercitata sul doppio legame cicloolefinico, da parte della particolare disposizione degli atomi di carbonio dell'anello, tensione che può favorire l'apertura del doppio legame in *cis*, apertura che richiederebbe una energia di attivazione relativamente bassa. Ci ripromettiamo di approfondire, in una prossima pubblicazione, questi aspetti ed in particolare le ragioni di natura termodinamica che sembrano favorire l'apertura del doppio legame del cicloeptene e del ciclopentene, rispetto a quello del cicloesene, nelle copolimerizzazioni con l'etilene.

La possibilità di ottenere dei copolimeri alternati cristallini impiegando sia catalizzatori eterogenei sia omogenei dimostra che, anche per quanto riguarda il tipo di apertura del doppio legame (*cis*), fattori di natura energetica hanno un'influenza preponderante rispetto ad altri fattori di natura catalitica. La maggiore cristallinità dei copolimeri alternati cristallini ottenuti con catalizzatori eterogenei rispetto a quella di analoghi copolimeri ottenuti con catalizzatori omogenei dimostra però che anche la natura del catalizzatore esplica una certa influenza nel favorire una regolarità nella configurazione sterica delle unità monomeriche presenti nella catena polimerica.

PARTE SPERIMENTALE

1) Esempio di copolimerizzazione etilene-cicloeptene in assenza di mezzo diluente.

L'apparecchio di copolimerizzazione è costituito da un reattore cilindrico di vetro della capacità di 200 cm³, munito di una tubolatura laterale per l'ingresso dell'etilene, sistemato in un bagno termostatico. Per garantire un efficace scambio dell'etilene tra la fase gassosa e quella liquida di copolimerizzazione, l'apparecchio è muni-

to di un dispositivo che lo tiene in agitazione mediante movimento oscillatorio (80-90 oscillazioni/minuto).

Nell'apparecchio raffreddato a -30°C vengono posti 50 cm³ di cicloeptene distillato su sodio metallico. A seconda se si vuole effettuare la copolimerizzazione in assenza oppure in presenza di un mezzo diluente, il catalizzatore viene preparato direttamente nell'apparecchio di copolimerizzazione oppure a parte. Nel primo caso si aggiungono al cicloeptene 3,6 millimoli di VCl₄, previamente distillato e, tenendo bene agitato, 9,0 millimoli di alluminio trisile.

Si chiude l'apparecchio, lo si mette in agitazione, si termostattizza a -30°C e si stabilisce al suo interno una pressione di azoto uguale a quella atmosferica esterna. Si collega quindi con un serbatoio di etilene marcato con 14C, la cui pressione è regolata a 50 torr superiore alla pressione esterna.

Dopo 7 ore di copolimerizzazione si versa la miscela di reazione in 400 cm³ di metanolo contenente 10 cm³ di acido cloridrico concentrato. Dopo alcune ore si filtra, si lava con metanolo e si secca a 60°C a pressione ridotta. Si ottengono così 1,68 g di copolimero etilene-cicloeptene di aspetto solido, bianco, non appiccicoso e leggermente elastico. La sua viscosità intrinseca, determinata in tetralina a 135°C, è 1,2. All'esame radiochimico esso risulta composto di 25,9% in peso (54,5% in moli) di unità etileniche.

Frazionamento di un copolimero grezzo.

Un copolimero preparato secondo quanto detto sotto 1) viene frazionato per estrazioni successive con solventi bollenti e risulta così composto (la prima cifra tra parentesi indica la sua frazione in peso rispetto al copolimero totale e la seconda il suo contenuto molare in unità etileniche, calcolato in base all'analisi radiochimica): estratto eterico (11-n.d.); estratto *n*-esanico (35-50); estratto *n*-eptanico (11-53); estratto benzenico (30-50); residuo all'estrazione (13-60).

Il copolimero alternato cristallino costituisce l'estratto benzenico avente $[\eta] = 0,6$ (determinata in tetralina a 135°C) ed una densità $d_4^{20} = 0,99$.

Determinazione della composizione dei copolimeri.

La composizione dei copolimeri è stata determinata con il metodo della diluizione isotopica impiegando etilene contenente una percentuale nota di etilene marcato con 14C.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico e Laboratorio ricerche del Settore idrocarburi della Società Montecatini, Milano.

G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, *Makromol. Chemie*, **35**, 93 (1960); G. NATTA, P. CORRADINI, D. SIANESI e D. MORERO, *J. Polymer Sci.*, **51**, 527 (1961).
- (2) G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, I. PASQUON, A. VALVASSORI e A. ZAMBELLI, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3343 (1961).
- (3) G. NATTA, Simposio della IUPAC, Montreal (Canada) 1961, in *Pure and Appl. Chem.*, **4**, 363 (1962).
- (4) G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI e F. CIAMPPELLI, *Kolloid-Zeitschrift*, **182**, 50 (1962).
- (5) G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, I. PASQUON, A. VALVASSORI e A. ZAMBELLI, *Makromol. Chemie*, **54**, 95 (1962).
- (6) G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, I. W. BASRI e G. ALLEGRA, *Chimica e Industria*, **44**, 532 (1962).
- (7) P. CORRADINI e P. GANIS, in corso di pubblicazione.
- (8) G. NATTA, M. PERALDO, M. FARINA e G. BRENNAN, *Makromol. Chemie*, **55**, 139 (1962).

Ricevuto il 28 settembre 1962.