

Reprinted from

2121

208

---

---

VOLUME XVI, ISSUE NO. 82

APRIL, 1955

---

---

*Journal of*  
**POLYMER SCIENCE**

**Editorial Board: W. T. ASTBURY • P. M. DOTY • R. M. FUOSS • J. J. HERMANS • H. MARK**

---

---

**HERMAN MARK**

**Anniversary Issue**

*A collection of contributed articles  
to honor his sixtieth birthday  
May 3, 1955*

---

---

*Published by*

**INTERSCIENCE PUBLISHERS, INC.**

---

---

## Une Nouvelle Classe de Polymères d' $\alpha$ -Oléfines ayant une Régularité de Structure Exceptionnelle\*†

G. NATTA, *Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano*

Les polymères vinyliques, dérivant de la polymérisation tête-queue de monomères du type  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , sont caractérisés par la possession de chaînes principales dans lesquelles les atomes de carbone asymétriques alternent avec des groupes méthyléniques.

L'incapacité de cristalliser généralement reconnue des polymères contenant une succession de groupes  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$  lorsque le groupe R a des dimensions bien plus grandes que l'hydrogène lié au carbone avait été justement attribuée à la configuration différente des atomes de carbone asymétriques. C'est pour cela que l'on n'obtient pas dans la chaîne de tels polymères une répétition régulière d'éléments de substitution spatialement identiques, mais une succession, la plupart du temps désordonnée statistiquement, de deux unités structurales, différentes, qui ne diffèrent entre elles que par la configuration stérique des atomes de carbone asymétriques.

Tous les polymères, décrits dans la littérature scientifique, dérivant d'oléfines du type sus-mentionné, dans lesquels R est un groupe alkylique, sont en effet des liquides ou des solides amorphes.

La présence de groupes méthyliques latéraux (ayant un rayon effectif de van der Waals d'à peu près 2 Å.), ou d'autres groupes de dimensions encore plus grandes dans ce type de polymères était en outre considérée comme un empêchement sûr de la formation de chaînes complètement étendues ayant la structure en zig-zag des paraffines et se trouvant sur un plan.

Selon Flory,<sup>1</sup> il y aurait une situation plus favorable, pour obtenir une

\* Le présent mémoire, qui a un caractère d'introduction sur l'identification et sur quelques propriétés générales d'une nouvelle catégorie très intéressante de polymères d' $\alpha$ -oléfines, préparés par nous, ayant une régularité extraordinaire de structure, une haute cristallinité et des propriétés physiques et mécaniques exceptionnelles, ne représente qu'une partie d'un travail complexe effectué en 1954 en collaboration avec la Société Montecatini et de nombreux chercheurs, auprès de l' "Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano" et avec la collaboration de M. Piero Pino pour l'organisation de recherches de chimie organique et pour la discussion des résultats, de Giorgio Mazzanti, Ettore Giachetti et, en un premier temps, de Paolo Chini pour la préparation et purification des nouveaux polymères, de Paolo Corradini pour les recherches aux rayons X, de Ferdinando Danusso et Giovanni Moraglio pour les mesures de viscosité intrinsèque et dilatométriques, d'Enrico Mantica, Mario Peraldo et Luisa Bicelli pour la spectrographie I.R. et de Giuseppe Lutz pour les essais mécaniques.

† Présentée à l' "Accademia Nazionale dei Lincei" in Rome, le 11.12.1954.

chaîne à structure régulière plane: ce serait celle où alternativement se succéderaient le long de la chaîne les atomes de carbone asymétriques avec une configuration stérique opposée.

Une structure semblable avait été proposée pour les polymères cristallins du vinylisobutyléther, obtenus par C. E. Schildknecht, S. T. Gross, H. R. Davidson, I. M. Lambert, et A. O. Zoss<sup>2</sup> à température très basse avec une vitesse de polymérisation extrêmement lente.

Les empêchements stériques s'atténuent seulement si les groupes R présentent (comme le F, OH) un rayon d'action inférieur à 1,4 Å., c'est-à-dire des dimensions pas beaucoup plus grandes que celles de l'hydrogène lié au carbone, et, dans ce cas, la formation de la chaîne rigide en zig-zag plane, typique de la structure rombique des paraffines, est encore possible.

C'est pour cela que nous avons été bien surpris, lorsque dans les premiers jours de mars 1954 dans le fractionnement de hauts polymères solides du propylène de haut poids moléculaire, que nous avons préparé par des procédés et dans des conditions permettant d'obtenir des polymères avec des chaînes essentiellement linéaires (c'est-à-dire sans ramification plus longues que celles correspondant au groupe R), nous avons réussi à séparer une proportion considérable de polymères qui à l'examen aux rayons X apparaissaient comme nettement cristallins.

Par la suite, nous avons préparé des polymères cristallins d'autres  $\alpha$ -oléfines appartenant à la série aliphatique et du styrène et nous avons approfondi l'étude de leur structure pour nous rendre compte de la constitution de ces produits nouveaux.

Nous parlerons ailleurs des méthodes, de caractère général, qui nous ont permis d'obtenir avec facilité, des quantités importantes de ces polymères cristallins que nous pouvons rendre, à volonté, cristallisés ou amorphes. Ce dernier point fait encore de l'objet de recherches systématiques.

Nous nous bornons à la description des méthodes que nous avons employées pour la séparation des polymères cristallins, sur leurs propriétés vraiment singulières et sur les relations entre les propriétés et la structure des chaînes.

### **Séparation des Polymères Cristallins des Polymères Amorphes et Leurs Propriétés**

Le fractionnement, par extraction par des solvants, de certains polymères bruts du propylène, nous avait donné déjà en mars 1954 une série de fractions, dont les propriétés n'apparaissaient pas une fonction régulière de la viscosité intrinsèque des solutions. Par exemple, des fractions ayant une viscosité intrinsèque de 1,20, insolubles dans l'éther, étaient nettement cristallines jusqu'à la température d'au moins 130°, alors que des fractions insolubles dans l'acétone et solubles dans l'éther, ayant une viscosité intrinsèque de 1,0, étaient complètement amorphes, même à basse température. Les fractions intermédiaires ne semblaient pas constituées par un polymère de propriétés intermédiaires, mais par un mélange hétérogène de deux parties, l'une cristalline et l'autre amorphe.

Ces observations nous ont amenés à étudier la cause de ces anomalies que l'on n'observe pas, par ex., lorsque l'on fractionne des polymères obtenus dans des conditions de polymérisation ordinaires.

C'est pour cela que nous avons effectué des extractions successives de polymères bruts par des solvants choisis parmi les suivants: acétone, acétate d'éthyle, éther, *n*-heptane, benzène, toluène, qui nous énumérons ici dans l'ordre croissant de leur pouvoir de dissolution à leur température d'ébullition.

Le produit extrait par l'éther du polypropylène est complètement amorphe, celui insoluble dans le *n*-heptane bouillant est pratiquement tout à fait cristallin. Pour le poly- $\alpha$ -butylène, une séparation des deux types produits peut être effectuée moyennant si l'éther est bouillant. Le polystyrène cristallin est facilement séparable de celui amorphe qui l'accompagne à cause de sa complète insolubilité dans le *n*-heptane bouillant.

Dans la Tableau I sont comparées certaines propriétés caractéristiques, communes aux polypropylènes, poly- $\alpha$ -butylènes, polystyrènes, pour les deux types de polymères que nous avons ainsi séparés.

TABLEAU I

Polymères	Amorphes non cristallisables	Cristallins
Aspect	Caoutchouteux à une température supérieure à la température de transition de 2ème ordre, vitreux aux températures inférieures	Poudre blanche qui donne par moulage, à des températures proches de la température de transition de 1er ordre, des lamelles tenaces et flexibles.
Examen roentgenographique	Bandes typiques des polymères amorphes, linéaires	Cristallinité jusqu'aux températures d'au moins 120°.
Spectres I.R. à lumière polarisée	Absence de dichroïsme	Dichroïsme marqué
Analyse thermique	Fusion ou ramollissement aux températures inférieures à 100°	Température de transition de 1er ordre > 120°
Densité	Plus basse	Plus forte
Comportement aux déformations mécaniques	Visqueux-élastique aux températures supérieures à celle de transition de 2ème ordre	Orientation des cristaux et anisotropies correspondantes. élasticité réversible jusqu'à des déformations d'environ 20%
Résistance à la traction	Basse	Très élevée pour les échantillons orientés de polymères à poids moléculaire très élevé (30-80 kg./mm. <sup>2</sup> )

Bien que les mesures de viscosité intrinsèque effectuées sur une centaine d'échantillons aient fourni des valeurs généralement plus hautes (>1,5) pour les produits cristallins que pour ceux amorphes, séparés du même produit brut, on ne doit pas attribuer cependant à un poids moléculaire différent la cause des différentes propriétés des deux types de produits.

Nous avons en effet pu séparer des fractions, les unes cristallines, les autres amorphes, ayant dans les solutions la même viscosité intrinsèque.

En outre, une solution en tétraline de 1,7% de polypropylènes fortement cristallins, ayant une viscosité intrinsèque de 1,85 a fourni par dépolyméris-

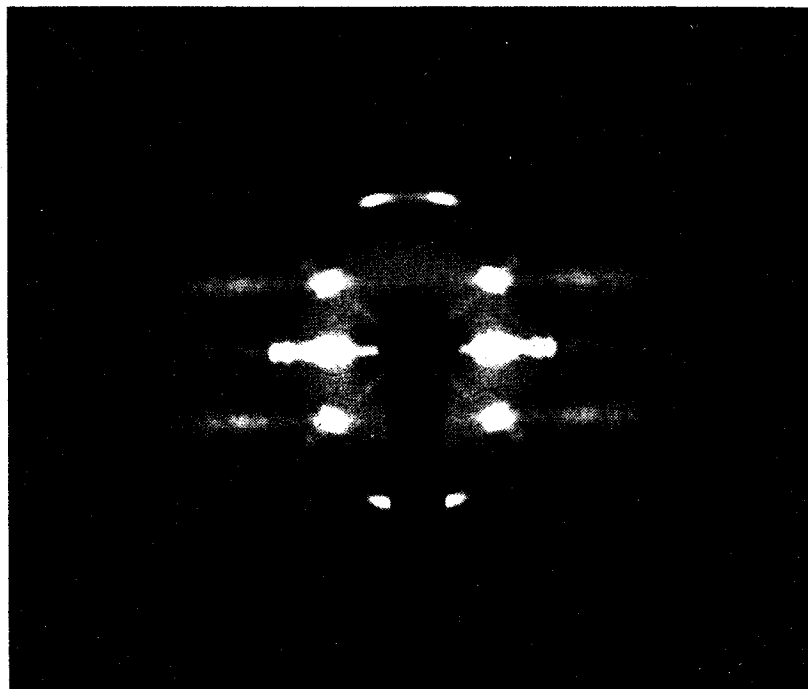


Plate I. Polypropylène cristallin.

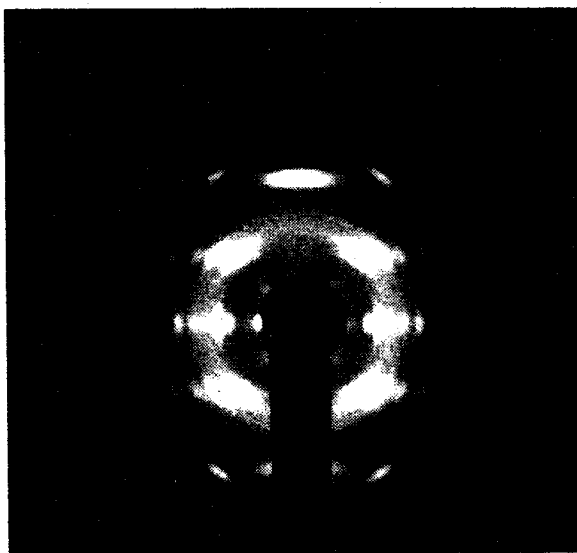


Plate II. Polystyrène cristallin.

sation thermique après 37 h à 335° en atmosphère d'azote très pur (0,002% O<sub>2</sub>) des produits encore cristallins ayant une viscosité intrinsèque de 0,17.

Par contre, nous avons séparé des polypropylènes complètement amorphes, insolubles dans l'éther, ayant une viscosité intrinsèque supérieure à 1,5.

Dans le Tableau II, on compare les propriétés de quelques fractions de polypropylènes et polybutylènes des deux types. Les viscosités intrin-

TABLEAU II

Polymère	Viscosité intrinsèque, 100 cm. <sup>3</sup> /g.	Densité expérimentale	Température de transition de 1er ordre, °C.	Temp. de fusion initiale	Solubilité dans		
					éther	<i>n</i> -heptane	toluène
Polypropylène cristallin de haut poids moléculaire	2,40	0,92	158-160	—	ins.	ins.	sol.
Polypropylène cristallin de bas poids moléculaire	0,17	0,91	149	—	ins.	sol.	sol.
Polypropylène amorphe	0,55	0,85	—	75	sol.	sol.	très sol.
Poly- $\alpha$ -butylène cristallin	1,02	0,91	126-128	—	ins.	sol.	très sol.
Poly- $\alpha$ -butylène amorphe	0,35	0,87	—	65	sol.	très sol.	très sol.

sèques ont été déterminées en employant comme solvant la tétraline à 135°. La température de transition indiquée représente la température à laquelle les diffractions avec les rayons X, typiques de la phase cristalline, disparaissent complètement. Les solubilités dans les différents solvants à la température d'ébullition sont indiquées qualitativement (ins. = insoluble; sol. = soluble, très sol. = très soluble).

On observe des différences encore plus marquées entre le polystyrène cristallin et le polystyrène amorphe. Un polystyrène insoluble dans l'acétone, dans l'éther et dans le *n*-heptane, soluble dans le toluène, ayant une viscosité intrinsèque à 25°:  $[\eta] = 3,8$  (10<sup>2</sup> cm.<sup>3</sup>/g. en benzène), qui se maintient cristallin presque au delà de 200°, et qui présente une température de transition de 1er ordre déterminée par voie dilatométrique de ~220°C, est comparé ci-dessous avec les polystyrènes amorphes du commerce:

	Densité	Temp. de transition
Polystyrène cristallin	1,08	~220°C (1er ordre)
Polystyrènes amorphes	1,04-1,065	70-100°C (2ème ordre)

Les différences considérables dans les propriétés physiques des deux types de polymères doivent être attribuées à une cause commune, qui doit être cherchée dans la structure des chaînes principales des macromolécules.

### Forme Linéaire de la Chaîne Principale

Il résulte de la littérature sur la chimie macromoléculaire que des différences considérables dans les propriétés des hauts polymères peuvent dériver de la présence ou de l'absence de ramifications fréquentes de chaînes principales. Par exemple, le polyméthylène, exempt de ramifications, obtenu par décomposition avec du BF<sub>3</sub>, du diazométhane, est très cristallin, tandis que le polyéthylène, obtenu par amorçage de radicaux

libres à haute température, est fortement ramifié et il contient normalement 50% environ de partie amorphe; on a trouvé qu'un polyéthylène du type précédent, auquel nous avons greffé des nombreuses ramifications éthyliques, était complètement amorphe.<sup>4</sup>

La haute cristallinité trouvée dans certains de nos polypropylènes et polystyrènes (voir figure hors texte) ne peut pas être compatible avec la présence de ramifications fréquentes dans la chaîne principale.

Même le polypropylène amorphe (sous-produit de la préparation du polypropylène cristallin), soluble dans l'éther, préparé par nous, ne devrait pas être très ramifié, car pour des poids moléculaires supérieurs à 5.000 il a la consistance d'un solide, tandis qu'il résulte de la littérature que les polypropylènes ramifiés, obtenus par polymérisation avec du  $AlBr_3$ ,<sup>5</sup> sont des liquides visqueux, même pour des poids moléculaires de plusieurs dizaines de milliers.

Le spectre aux rayons X d'un polypropylène amorphe, vulcanisé après sulfochloration avec introduction d'environ 1% de soufre, maintenu sous tension, présente la bande principale de l'amorphe correspondant à 5,3 Å., sur l'équateur du spectre, et cela démontre l'orientation parallèle de bouts de chaînes linéaires, distancés normalement par des groupes de dimensions non supérieures à celles du groupe méthylique.

TABLEAU III  
SPECTRE INFRAROUGE DU POLYPROPYLENE ENTRE 7 ET 15  $\mu$

Polypropylène cristallisable				
Produit cristallin	Produit cristallin orienté direction d'allongement $\longleftrightarrow$		Produit fondu	Polypropylène amorphe non cristallisable
	Vecteur électrique $\longleftrightarrow$	Vecteur électrique $\updownarrow$		
7,53 f	—	7,53 f	—	7,67 f
7,67 m	7,67 m	—	—	—
7,71 e	—	7,72 f	—	7,97 m
7,97 m	7,96 m	—	7,97 f	8,13 m
8,20 f	—	8,20 f	—	—
8,57 F	8,56 F	e	8,70 F, l	8,66 F
8,66 e	e	8,67 m	9,06 f	9,06 e
9,06 f	9,06 f	9,06 f	—	—
9,57 f	9,57 f	—	—	—
9,65 e	—	—	—	—
10,02 F	10,02 F	10,02 f	10,02 f, m	10,02 f, m
10,28 F	10,28 F	10,28 m	10,28 F	10,28 F
10,64 f	—	10,63 f	—	—
11,12 m	11,12 ff	11,12 m	Large zone d'absorption entre 11 et 12,7 $\mu$ avec des minima à 12,3 et 11,2 $\mu$	Large zone d'absorption entre 11 et 12,7 $\mu$ avec des minima à 11,12-12,33 et épaulement 11,90
11,89 F	11,89 F	11,89 f		
12,36 m	12,36 ff	12,36 m		

ff = très faible. m = medium. f = faible. F = forte. e = épaulement. l =

La grande ressemblance entre les spectres I.R. du polypropylène soluble et de celui insoluble dans l'éther, examiné à l'état fondu, indique que le degré de ramification ne peut pas être très différent dans les deux cas.

On doit par conséquent conclure que le polymère solide soluble dans l'éther ne peut pas être très ramifié. Les spectres I.R. sont en effet différents des spectres des polypropylènes très ramifiés, obtenus avec le  $AlBr_3$ .

Par contre on observe des différences remarquables dans le spectre I.R. du produit cristallin, lequel, à l'état orienté, présente un dichroïsme élevé (Tab. III).

On sait que les spectres I.R. de composés rendus optiquement actifs par la présence d'atomes de carbone asymétriques diffèrent des spectres des composés racémiques, seulement si on examine de tels composés à l'état solide tandis qu'ils ne diffèrent pas à l'état de solution ou de fusion. De l'examen des spectres I.R., il paraît logique d'attribuer la différence de structure entre les deux types de produits à la différente distribution, le long de la chaîne, d'atomes de carbone asymétriques, ayant une configuration différente. Dans le cas des polymères amorphes cette distribution devrait être statistique, dans les cas des polymères cristallins elle devrait être ordonnée.

#### Evidence Roentgenographique des Régularités Exceptionnelles de Structure de la Chaîne des Polymères Cristallins (Figs. 1, 2, et 3)

Nous nous bornons ici à donner quelques uns des résultats qui ont contribué à résoudre le problème de la structure de nos polymères.

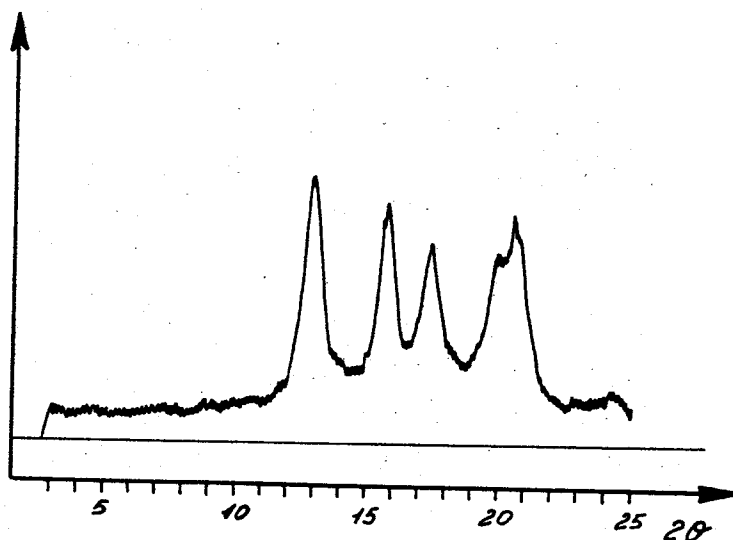


Fig. 1. Polypropylène cristallin. Ordonnée: intensité relative.

On a obtenu des spectres de fibre sur des produits extrudés à des températures légèrement supérieures à celles de transition de 1er ordre et étirés par la suite à des températures plus basses (voir Tab. I).

Nous donnons quelques résultats de l'examen de ces photogrammes et justement la période d'identité le long de l'axe de la fibre  $c$  et les projec-



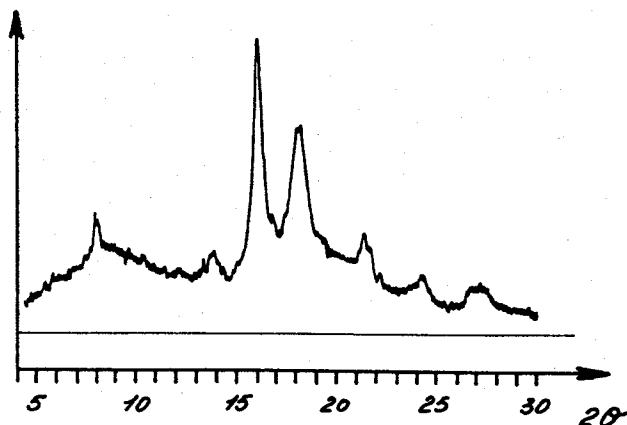


Fig. 2. Polystyrène cristallin. Ordonnée: intensité relative.

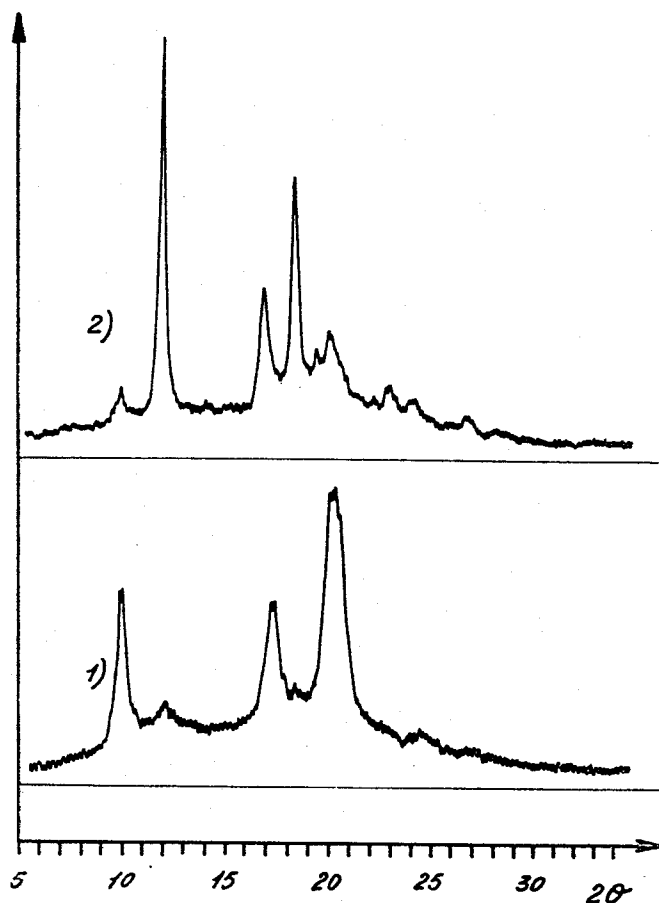


Fig. 3. Poly- $\alpha$ -butylène. (1) Préalablement forme 1<sup>er</sup>. (2) Préalablement forme 2<sup>ème</sup>. Ordonnée: intensité relative.

tions  $a'$  et  $b'$  sur un plan normal à l'axe  $c$  des constantes minima  $a$  et  $b$  de la cellule élémentaire, qui interprètent les réflets  $hko$  observés.

*Polypropylène:*

$$\begin{aligned} c &= 6,50 \pm 0,05 \text{ \AA.} \\ a' &= 6,56 \pm 0,05 \text{ \AA.} \\ b' &= 5,46 \pm 0,05 \text{ \AA.} \\ \gamma' &= 106^\circ 30' \end{aligned}$$

Le volume d'une cellule avec ces dimensions est de 223,4  $\text{\AA}^3$ . La densité, en supposant que cette cellule contient 3 unités monomères, est 0,936, en accord avec la densité expérimentale: 0,922.

*Polystyrène et poly- $\alpha$ -butylène:*

	Polystyrène	Poly- $\alpha$ -butylène
$a' = b' =$	12,64 $\pm$ 0,05 A.	10,0 $\pm$ 0,1 A.
$c =$	6,65 $\pm$ 0,05 A.	6,7 $\pm$ 0,1 A.
$\gamma' =$	120°	120°
Volume des cellules de ces dimensions	921,5 A. <sup>3</sup>	580,2 A. <sup>3</sup>
Densité calculée pour des cellules contenant 6 unités monomères	1,124	0,96
Densité expérimentale	1,085	0,915

Les réflets équatoriaux et tous les réflets d'ordre supérieur du polystyrène peuvent être interprétés en considérant une cellule hexagonale ayant les dimensions suivantes:  $a = 21,9$  A.,  $c = 6,65$  A. (groupe spatial  $R\bar{3}c$  ou  $R\bar{3}c$ ).

Au sujet du dimorphisme du polybutylène (voir fig. 3), qui par recristallisation de solutions peut donner des cristaux ayant une structure différente, nous examinerons la question ailleurs.

La grande clarté et le nombre considérable de réflets, appartenant à des couches différentes, des photogrammes aux rayons X obtenus par nous sur les fibres orientées ne sont compatibles qu'avec une grande régularité de structure, et ils doivent par conséquent être attribués à une succession, le long de l'axe des fibres, coïncidant avec l'axe des chaînes, d'unités structurales parfaitement identiques.

**Structure des Chaînes des Polymères Isotaxiques**

La cause de l'exceptionnelle régularité de structure des polymères cristallisés examinés ici pourrait être attribuée à une des hypothèses structurales suivantes:

(1) Tous les atomes asymétriques adjacents présentent, au moins pour des longs bouts d'une chaîne, la même configuration stérique.

(2) Chaque chaîne contient plusieurs atomes de carbone asymétriques de configuration différente, mais la succession des atomes asymétriques, dans l'une aussi bien que dans l'autre configuration, se produit avec une régularité déterminée.

De ces deux hypothèses, nous croyons que l'on peut exclure le deuxième, car la période d'identité trouvée le long de l'axe (environ 6,5 A.) correspond à 3 unités monomères  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$  disposées probablement à forme de spirale le long de l'axe du cristal, tandis qu'une succession régulière d'atomes de carbone asymétriques, de différente configuration stérique et présents en nombre égal, exigerait un nombre pair de ces unités dans la période d'identité.

Le cas d'une succession régulière de deux unités d'un type et d'une unité de l'autre n'a pas été considéré, car il paraît extrêmement improbable.

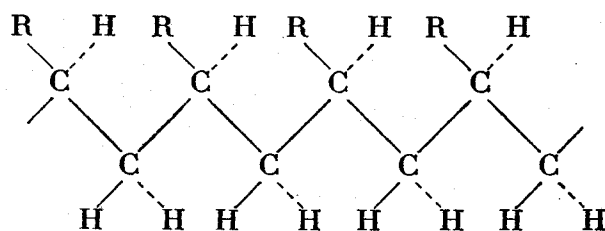
Comme nous attribuons au phénomène observé une importance fondamentale pour la connaissance d'une vaste catégorie de macromolécules, dont on a commencé une production destinée à de grands développements, nous avons voulu, pour en rendre plus facile la description, assigner aux

atomes de carbone asymétriques ayant une configuration égale, le terme "isotaxiques," du grec *ἴσος* = égal et *τάττω* = disposer en ordre.

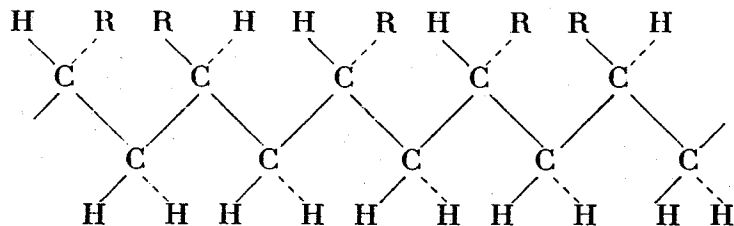
En outre, nous appellerons "isotaxiques" les chaînes et les molécules contenant des atomes de carbone isotaxiques, "isotaxiques" les polymères contenant des molécules isotaxiques, et "isotaxie" le phénomène décrit.

Pour rendre mieux compréhensible la structure des chaînes "isotaxiques," nous pouvons imaginer de disposer arbitrairement dans un plan la chaîne principale paraffinique en zig-zag du polymère. Dans ce cas les groupes R peuvent être (I) tous au dessous ou tous au dessus du plan de la chaîne (laquelle dans le schéma ci-dessous correspond au plan de la feuille) ou alors il peuvent avoir une distribution statistique (II):

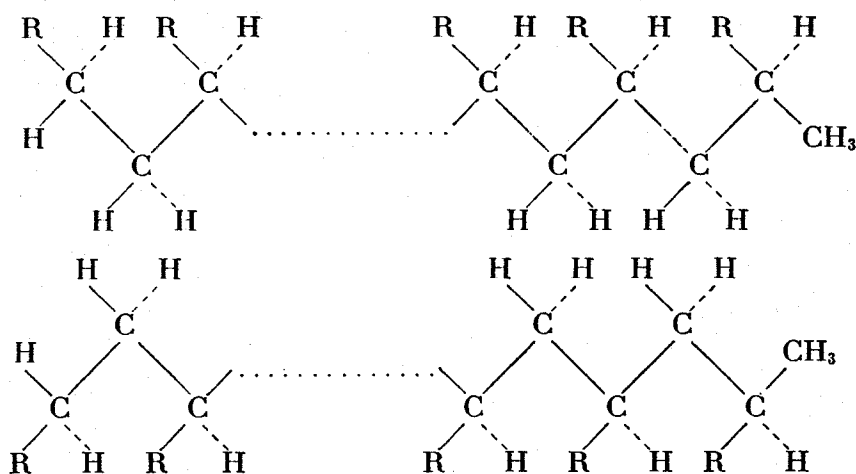
(I) Structure isotaxique



(II) Exemple de structure non isotaxique



Evidemment une molécule isotaxique peut présenter deux configurations différentes comme il résulte du schème 2, où on indique à titre d'exemple deux types de molécules isotaxiques saturées, non superposables (énantiomorphes), l'une étant image spéculaire de l'autre:



Si on mettait à l'envers une des deux molécules (en mettant la tête à la place de la queue, et en la faisant tourner de 180° autour de son axe) les deux molécules apparaîtraient superposables sur presque toute leur longueur à l'exception des groupes finals.

En ce qui concerne l'activité optique, à la lumière polarisée, de chaque molécules dissoute, on peut s'attendre à ce qu'il se produise des phéno-

mènes marqués de compensation interne entre les atomes de carbone asymétriques se trouvant à la même distance du centre de chaque chaîne isotaxique, tandis que dans chaque chaîne non isotaxique on a une compensation statistique. En outre, la présence de mélanges statistiques de deux catégories de molécules énantiomorphes est une cause ultérieure de disparition de toute activité optique dans de tels polymères synthétiques dissous.

Les polymères isotaxiques, comme nous l'avons vu, sont considérablement différents des polymères anisotaxiques à l'état solide, non seulement dans le comportement à la lumière polarisée, mais aussi dans beaucoup d'autres propriétés non vectorielles (température de fusion, solubilité, densité, etc.). Les différences de propriétés remarquées par nous sont beaucoup plus grandes que celles que l'on observe en général entre des composés de bas poids moléculaire respectivement avec des configurations différentes. Cela est dû, pour nos composés macromoléculaires, à l'existence dans chaque molécule d'un très grand nombre (souvent des milliers) d'atomes asymétriques, et à leur collaboration pour exalter un effet, qui serait petit s'il était limité à un nombre très petit d'atomes différenciés stériquement.

Les poly- $\alpha$ -oléfines, que nous avons décrites dans cette note, représentent les premiers exemples de polyhydrocarbures, pour lesquels on ait démontré la présence d'ordonnements structuraux isotaxiques.

Nous sommes pourtant d'avis que la présence de chaînes isotaxiques, probablement du même type, soit la cause de la cristallinité observée dans certains polymères synthétiques, produits normalement avec des structures non isotaxiques, comme par exemple dans le polyvinylisobutyléther, qui présente une période d'identité le long de l'axe de la chaîne de 6,2 Å.<sup>2</sup>

Le phénomène de l'isotaxie se vérifie automatiquement lorsque des macromolécules sont préparées par condensation de molécules asymétriques de configuration égale, contenant deux différents groupes réactifs liés à l'atome de carbone asymétrique, par exemple dans la condensation de  $\alpha$ -aminoacides lévogyres. On doit par conséquent considérer comme isotaxiques les chaînes de beaucoup de protéines fibreuses cristallisables.

Nous sommes d'avis que le phénomène peut se produire dans d'autres polymères synthétiques et qu'il offre la possibilité de construire des nouvelles espèces de macromolécules, ayant des propriétés particulières, très différentes de celles des polymères correspondants non isotaxiques connus à ce jour.

### Références

- (1) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York (1953).
- (2) *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2104 (1948).
- (3) Procédés dont les demandes de brevets ont été déposées.
- (4) G. Natta et P. Corradini, Travail en cours de publication dans la revue *Ricerca Scientifica* (présenté au Symposium de Chimie Macromoléculaire, Milan-Turin, Septembre-October 1954).
- (5) C. Fontana, R. I. Herold, E. I. Kimegaud, et R. C. Miller, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2955 (1952).

### Résumé

Les propriétés exceptionnelles d'une nouvelle classe d'hydrocarbures macromoléculaires à structure linéaire obtenus par polymérisation d' $\alpha$ -oléfines sont décrites. La haute température de fusion, la cristallinité élevée, la faible solubilité, les propriétés mécaniques spéciales de ces polymères sont attribuées à une régularité particulière de structure due à l'existence, dans chaque macromolécule, de longues successions ordonnées d'atomes de carbone asymétriques ayant la même configuration stérique. Pour ce type particulier d'ordonnement d'atomes de carbone asymétriques dans des macromolécules linéaires, on propose le terme "isotaxique."

### Synopsis

The exceptional properties of a new class of linear polymeric hydrocarbons, obtained by the polymerization of  $\alpha$ -olefins, are described. The high melting points, the high degree of crystallinity, the low solubility, and the special mechanical properties of these polymers are attributed to a particular regularity of structure, due to the existence, in each macromolecule, of a long sequence of asymmetric carbon atoms, all having the same steric configuration. It is suggested that this special type of order of asymmetric carbon atoms in linear macromolecules be called "isotactical."

### Zusammenfassung

Die aussergewöhnlichen Eigenschaften einer neuen Klasse von makromolekularen Kohlenwasserstoffen von linearer Struktur, die durch Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen hergestellt wurden, werden beschrieben. Die hohen Schmelztemperaturen, die erhöhte Kristallinität, die schwache Löslichkeit und die speziellen mechanischen Eigenschaften dieser Polymere werden einer besonderen Regelmässigkeit der Struktur zugeschrieben, die durch das Bestehen von langen und geordneten Folgen von asymmetrischen Kohlenstoffatomen, die die gleiche sterische Konfiguration haben, in jedem Makromolekül bedingt ist. Für diesen besonderen Typus der Anordnung von asymmetrischen Kohlenstoffatomen in linearen Makromolekülen wird der Ausdruck "isotaxisch" vorgeschlagen.

Received February 17, 1955