

Polymères isotactiques

Von G. Natta

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano

Eingegangen am 8. September 1955

(Conférence tenue au Symposium de Chimie Macromoléculaire)
(Zürich, 28. Juli 1955)

RÉSUMÉ:

On expose les résultats des recherches effectuées à l'«Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano» sur la synthèse des polymères linéaires cristallisables des α -oléfines et du styrène. Ces polymères (qu'on a nommés isotactiques) possèdent un enchaînement tête-queue avec une structure très régulière due à des séquences d'atomes de carbone tertiaires dans la chaîne principale ayant tous la même configuration stérique. Ces polymères présentent une température de fusion élevée et, à l'état orienté, de hautes caractéristiques de résistance mécanique.

À l'état cristallin les chaînes sont spiraliformes et, indépendamment de la symétrie des cristaux, la maille élémentaire présente en général une période d'identité, le long de l'axe de la chaîne, de 6,4–6,6 Å, correspondant à trois unités monomères.

La structure isotactique est aussi présentée par le polyvinylisobutyléther.

On expose des hypothèses sur le mécanisme ionique de formation des polymères isotactiques. La catalyse est supposée hétérogène et à cela on attribue la haute régularité de structure des polymères, soit dans le cas de l'emploi de catalyseurs du type de ceux proposés par Ziegler pour la polymérisation de l'éthylène que dans d'autres cas.

Avec des catalyseurs particulièrement sélectifs il a été possible d'obtenir des rendements très élevés en polymères isotactiques, en évitant presque complètement la formation de polymères amorphes non cristallisables.

Les propriétés physiques des polymères isotactiques sont très différentes (température de fusion plus élevée, solubilité inférieure) des polymères non isotactiques.

On obtient des différences caractéristiques entre les spectres à l'infrarouge des polymères isotactiques cristallins et ceux des polymères, eux-aussi linéaires, à enchaînement tête-queue mais non isotactiques. Ces différences tendent à disparaître si les polymères sont examinés à leur température de fusion.

Les polymères amorphes présentent des températures de transition très basses: et après les avoir sulfochlorurés et vulcanisés avec des oxydes métalliques, ils présentent les propriétés des élastomères. Les polymères cristallins peuvent fournir des fibres ayant des caractéristiques de résistance mécanique élevées et des films orientés et transparents.

Les polymères isotactiques, malgré leur faible solubilité, présentent, à l'état de solution diluée, un comportement viscosimétrique qui ne présente aucune différence sensible par rapport aux polymères non isotactiques.

La structure des polymères isotactiques est comparée à celle d'autres polymères, eux-aussi cristallins, que l'A. nomme syndiotactiques, et qui ont été récemment synthétisés à l'École Polytechnique de Milan.

Les polymères syndyotactiques contiennent eux-aussi des atomes de carbone tertiaires. Ils présentent une régularité de structure très élevée, bien que diverse de celle des polymères isotactiques, due à des séquences d'atomes de carbone alternativement l'un droit et l'autre gauche.

Une structure syndyotactique et une cristallinité très élevée sont présentées par le polybutadiène à enchaînement 1-2, lequel a une chaîne presque plane ayant une période d'identité, le long de l'axe de la chaîne, de 5,14 Å.

Une structure syndyotactique imparfaite est présentée par certains polymères vinyliques (p. ex. le chlorure de vinyle) à l'état orienté.

ZUSAMMENFASSUNG:

Es wird über die am Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano durchgeführten Arbeiten über die Synthese linearer kristallisierbarer Polymeren der α -Olefine und des Styrols berichtet. Diese Polymeren besitzen Kopf-Schwanz-Verkettungen und eine sehr reguläre Struktur, infolge der Tatsache daß alle tertiären Kohlenstoffatome in langer Kette dieselbe sterische Konfiguration aufweisen.

Diese Polymeren haben hohe Schmelztemperaturen und besitzen im orientierten Zustand gute Charakteristika mechanischer Widerstandsfähigkeit.

Für diese Produkte ist die Bezeichnung »isotaktische Polymeren« vorgeschlagen worden.

Im kristallisierten Zustand nehmen die Polymerenkette eine Spiralstruktur an, und die Elementarzelle zeigt im allgemeinen, unabhängig von der Symmetrie der Kristalle, eine Identitätsperiode längs der Kettenachse von 6,4–6,6 Å, entsprechend drei Monomereinheiten.

Auch der Polyvinylisobutyläther weist eine isotaktische Struktur auf.

Es werden Hypothesen über den ionischen Mechanismus der Bildung isotaktischer Polymeren durch heterogene Katalyse entwickelt. Dieser heterogenen Katalyse wird die hohe Regelmäßigkeit in der Struktur sowohl der mit Hilfe von »Ziegler-Katalysatoren« als auch mit anderen Initiatorsystemen hergestellten Polymeren zugeschrieben.

Mit hochgradig selektiven Katalysatoren ist es möglich gewesen, sehr hohe Ausbeuten an isotaktischen Polymeren zu erhalten und dabei die Bildung amorpher, nicht kristallisierbarer Polymeren fast vollständig auszuschließen.

Die physikalischen Eigenschaften isotaktischer Polymeren sind von denen nicht isotaktischer Produkte sehr verschieden (höhere Schmelztemperatur, geringere Löslichkeit). Charakteristische Unterschiede beobachtet man beim Vergleich der IR.-Spektren kristalliner isotaktischer Polymeren mit denen gleichfalls linearer, kopf-schwanz-verknüpfter, jedoch nichtisotaktischer Produkte. Diese Unterschiede neigen zum Verschwinden wenn man die Polymeren bei ihren Schmelztemperaturen untersucht.

Die amorphen Polymeren weisen sehr niedrige Übergangstemperaturen auf, und nach Sulfochlorierung und Vulkanisation mit Metalloxyden haben sie die Eigenschaften von Elastomeren. Die kristallinen Polymeren können Fasern sowie orientierte und durchsichtige Folien mit sehr guten mechanischen Eigenschaften liefern.

Die isotaktischen Polymeren haben, trotz ihrer geringen Löslichkeit, im Zustand verdünnter Lösung ein viskosimetrisches Verhalten das sich nicht merklich von dem nichtisotaktischer Polymeren unterscheidet.

Es wird die Struktur isotaktischer Polymeren mit der anderer kristalliner Polymeren verglichen, für die die Bezeichnung »syndiotaktisch« vorgeschlagen wird. Diese Polymeren, die kürzlich am Politecnico di Milano synthetisiert worden sind, enthalten ebenfalls ter-

tière Kohlenstoffatome und besitzen eine sehr hohe, wenn auch anders geartete Regularität in der Struktur, infolge des Vorliegens langer Folgen von Kohlenstoffatomen mit abwechselnd Rechts- und Links-Konfiguration.

Eine syndiotaktische Struktur und hohe Kristallinität zeigt das Polybutadien mit 1-2-Verknüpfung, welches eine fast vollständig planare Kette mit einer Identitätsperiode längs der Kettenachse von 5,14 Å besitzt.

Einige Anzeichen syndiotaktischer Struktur findet man gewissen Vinylpolymeren (wie das Polyvinylchlorid) im orientierten Zustand.

Description des polymères isotactiques

Dans une communication que j'avais présentée le décembre dernier à l'Accademia Nazionale dei Lincei j'avais décrit quelques polymères cristallins des α -oléfines¹⁾. Les molécules de ces polymères ont une structure très régulière avec un enchaînement rigoureusement tête-queue des unités monomères et contiennent, au moins pour de longues portions de la chaîne principale, des séries d'atomes de carbone tertiaires ayant la même configuration stérique. Ces polymères sont en général facilement cristallisables et ont une température de fusion élevée; à l'état cristallin leurs molécules prennent une structure à forme de spirale, caractérisée par une période d'identité de 6,4–6,6 Å le long de l'axe de la chaîne, correspondant à trois unités monomères²⁾.

Nous avons nommé ces polymères «isotactiques».

Les projections de la chaîne d'un polymère isotactique (le poly- α -butène) sur un plan normal et sur un plan parallèle à l'axe de la chaîne sont représentées dans la fig. 1.

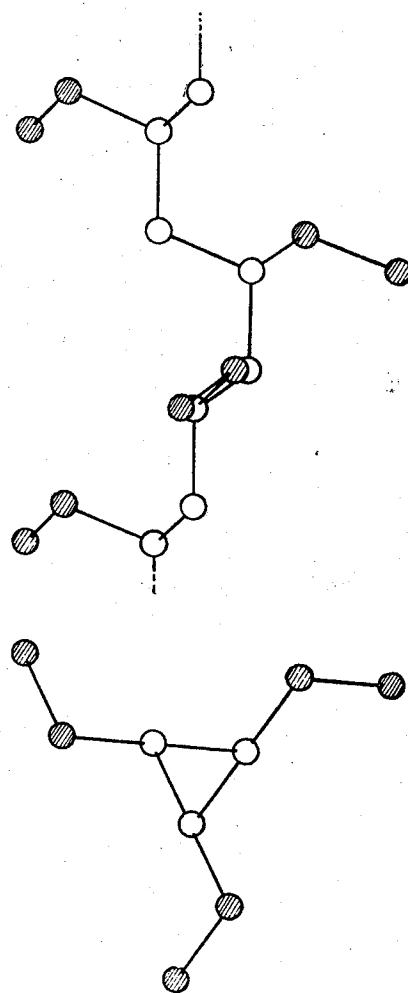


Fig. 1. Projections de la chaîne de poly- α -butylène isotactique cristallin sur un plan parallèle et sur un plan normal à l'axe de la chaîne.

¹⁾ G. Natta, Atti Acc. Naz. Lincei. Memorie, Serie VIII, Vol. IV, Sez. II, fasc. 4, pag. 61 (1955); J. Polymer Sci. Vol. XVI, (1955) 143; G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti et G. Moraglio, J. Amer. chem. Soc. 77 (1955) 1708.

²⁾ G. Natta et P. Corradini, Atti Accad. Naz. Lincei. Memorie, Serie VIII, Vol. IV, Sez. II, fasc. 5, pag. 73 (1955); G. Natta et P. Corradini, Rend. Accad. Naz. Lincei, Sez. VIII, Vol. XVIII, fasc. 1, pag. 19.

Cette chaîne présente une des nombreuses configurations prévues théoriquement par Bunn pour les chaînes paraffiniques en tenant compte des angles de valence et des empêchements stériques de la libre rotation de la liaison C—C³⁾.

Si l'on considère 4 atomes de C de la chaîne contenus dans un plan parallèle à l'axe *c*, on voit que la liaison avec l'atome successif ou précédent est contenue dans un plan lui aussi parallèle à l'axe *c* mais à 120° par rapport au plan précédent.

Bunn avait attribué à cette chaîne une symétrie ternaire et une période d'identité (6,2 Å) légèrement inférieure à celle trouvée par nous par voie expérimentale.

Il résulte qu'une telle configuration de la chaîne n'est pas stable dans le cas des chaînes paraffiniques d'hydrocarbures linéaires non ramifiés, bien que nous ayons pu constater la présence de lignes attribuables à un enchaînement «oblique» dans des clichés de polyméthylènes et polyéthylènes de poids moléculaire très haut (plus de 200.000) soumis à de nombreuses et intenses déformations mécaniques à froid⁴⁾.

La présence d'atomes de carbone asymétriques ayant la même configuration stérique liés à des substituants R de dimensions notables (CH₃, C₆H₅, etc.), stabilise cette structure à l'état solide. En effet seulement avec une telle structure les distances minima entre les atomes de carbone des groupes R de la même molécule ne descendent pas au dessous d'environ 4 Å. Une structure planaire de la chaîne du même type que celle du polyéthylène porterait à des distances très faibles, inadmissibles pour les groupes R ou à des déformations excessives des angles de valence.

Les spirales formées par les macromolécules à l'état cristallin peuvent être de deux types l'une gauche et l'autre droite.

Nous avons pu déterminer plus soigneusement la structure de la chaîne du polystyrène représentée sur la fig. 2 et 3. La projection de la maille élémentaire sur le plan normal à l'axe *c*, rend compte des deux possibilités d'inclination du noyau benzénique sur l'axe de l'hélice⁵⁾.

La structure déterminée avec les rayons X pour le polystyrène et le polybutylène correspond à une maille hexagonale (groupe spatial R 3c ou R $\bar{3}c$) ayant respectivement $a = 21,9$ Å pour le polystyrène et 17,3 Å pour le polybutylène. La maille contient 6 tronçons de chaîne contenant chacun 3 unités monomères. Nous ne disposons pas encore de données

³⁾ C. W. Bunn, Proc. Royal Soc. [London] A 980 (1942) 40–99.

⁴⁾ G. Natta et P. Corradini, Travail en cours de tirage dans la revue «La Ricerca Scientifica», présenté au Symposium de Chimie Macromoléculaire de Milan-Turin de 1954 (distribué par «Interscience Publishers Inc.»).

⁵⁾ G. Natta et P. Corradini, Die Makromolekulare Chem. 16 (1955) 77–80.

Polymères isotactiques

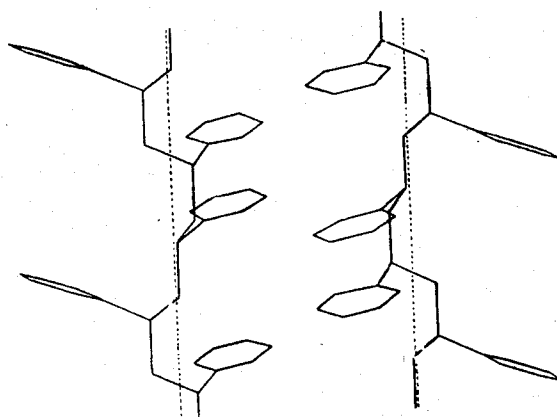


Fig. 2. Structure de la chaîne du polystyrène isotactique cristallin. Projection normale sur le plan (110) de deux chaînes voisines (l'une droite et l'autre gauche) dans un cristal.

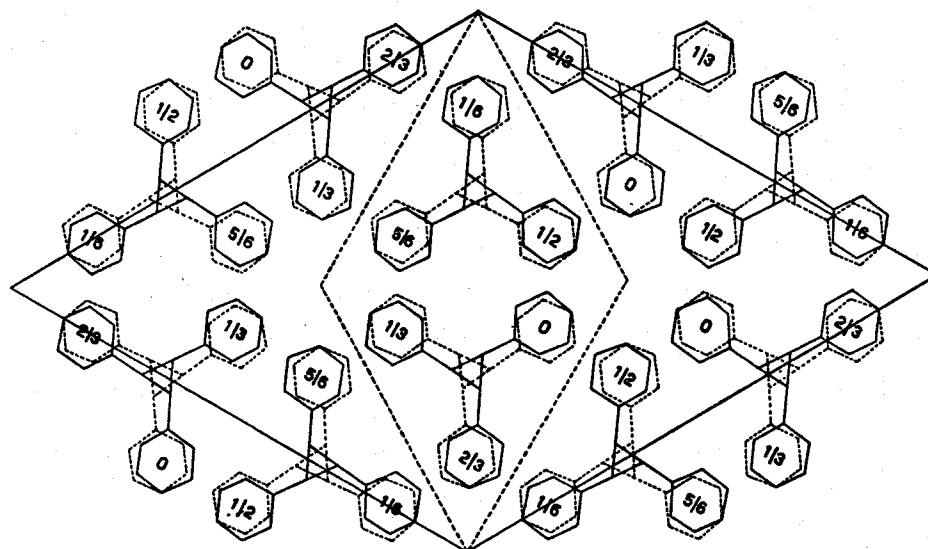


Fig. 3. Projection de la maille élémentaire du polystyrène isotactique, en considérant les deux possibles inclinations du plan du noyau benzénique sur l'axe de l'hélice.

suffisantes pour établir la maille unitaire exacte du polypropylène. La densité aux rayons X pour ce polymère a été calculée par interprétation des réflexions équatoriales aux rayons X sur la base d'une maille oblique avec $a = 6,56 \text{ \AA}$, $b = 5,46 \text{ \AA}$, $\gamma = 106^\circ 30'$ et en considérant la période d'identité le long de l'axe de la fibre $c = 6,5 \text{ \AA}$.

On voit clairement d'après ce que nous venons d'exposer que la période d'identité le long de l'axe de la fibre est de l'ordre de grandeur de $6,4-6,6 \text{ \AA}$ dans tous les cas que nous venons d'examiner, indépendamment de la symétrie des cristaux.

En comparant les données aux rayons X et celles de densité, on peut voir pour tous ces polymères des α -oléfines que chaque portion de la chaîne principale contenue dans la maille élémentaire correspond à 3 unités monomères ($-\text{CH}_2-\text{CHR}-$), et que par conséquent une succession régulière ayant alternativement des atomes droit et gauche asymétriques doit être exclue. Parmi toutes les possibles successions régulières d'atomes de carbone asymétriques *d* et *l*, qui peuvent conduire à un polymère cristallin, la succession dans la quelle tous les atomes de C asymétriques ont la même configuration stérique, est la seule qui puisse justifier les données des rayons X, pour tous les polymères cristallins des α -oléfines étudiés.

La fig. 4, montre le modèle de la chaîne principale étalée d'une façon arbitraire sur un plan. Les substituants R et les atomes d'hydrogène liés aux atomes de C tertiaires sont tous respectivement au dessus et au dessous de ce plan.

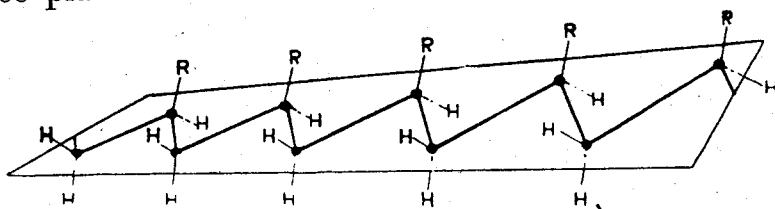


Fig. 4. Représentation schématique de la chaîne d'un polymère isotactique supposée étendue.

Dans ce cas, l'existence d'une configuration stable d'une chaîne paraffinique complètement étendue sur un plan est impossible, à cause de l'empêchement stérique des groupes substituants R. A l'état cristallin la chaîne principale doit ainsi prendre une configuration non planaire.

Une telle structure donne aux polymères des propriétés inconnues auparavant pour les polyhydrocarbures⁶⁾. En effet, ces produits à haut poids moléculaire sont, à température ordinaire, des solides cristallins durs et très différents, par exemple, des élastomères obtenus à partir de l'isobutylène par les méthodes connues. A température ordinaire ces derniers ne sont cristallisables que sous tension et ils possèdent une chaîne linéaire à forme de spirale, mais avec une période d'identité très différente (18.6 Å).

Même pour les polymères isotactiques de bas poids moléculaire on retrouve une haute cristallinité. Par exemple, on a obtenu des polypropylènes de bas poids moléculaire de 2.500 et des polystyrènes de poids

⁶⁾ G. Natta, Travail présenté au Quatrième Congrès Mondial du Pétrole, Rome (1955) Section IV/C, Preprint 13.

Polymères isotactiques

moléculaire 1.200, qui présentent la même structure cristalline que les polymères ayant des poids moléculaires de plusieurs centaines de milliers.

Les périodes d'identité, mesurées par nous, des mailles élémentaires le long de l'axe des fibres des différents polymères d' α -oléfines sont indiquées dans le tableau I.

Tableau I

Polymère	Période d'identité Å	Point de transition du I ordre °C	Densité exp.
Polypropylène*) $[\eta] = 0,6-5,0$..	$6,50 \pm 0,05$	158-170	0,92
Poly-1-butène $[\eta] = 1,0-2,6$	$6,42 \pm 0,05$	125-130	0,91
Poly-1-pentène $[\eta] = 1,4-1,8$	$6,60 \pm 0,15$	75-80	0,87
Polystyrène**) $[\eta] = 0,6-6,0$	$6,65 \pm 0,05$	230	1,08

*) Analyse élémentaire: trouv. % C = 85,31; H = 13,92
calc. pour $(C_3H_6)_n$ C = 85,62 H = 14,38

**) Analyse élémentaire: trouv. % C = 92,01; H = 7,81
calc. pour $(C_8H_8)_n$ C = 92,26 H = 7,74

Il faut considérer que la structure à forme de spirale que nous venons de décrire est caractéristique de l'état solide cristallin. Les molécules à l'état liquide peuvent présenter un très grand nombre de configurations. Bien que même à l'état fondu elles présentent une structure différente de celle des molécules non isotactiques, on peut prévoir que les différences entre les propriétés physiques seront beaucoup plus petites à l'état liquide.

Dans une communication présentée au Congrès de Chimie organique de Zürich⁷⁾ on a discuté quelques caractéristiques des polymères isotactiques qui peuvent intéresser surtout le chimiste organicien, la nature des phénomènes de stéréoisomérisation, leur influence sur les propriétés optiques, les propriétés chimiques, l'oxydabilité, la capacité de dépolymériser et le comportement vis-à-vis des réactifs agissant avec un mécanisme ionique de radicaux.

Je me borne par conséquent à résumer quelques uns des résultats les plus importants.

On a trouvé que les polymères isotactiques sont très résistants à l'isomérisation qui modifie la configuration de chaque atome de carbone ter-

⁷⁾ G. Natta, P. Pino et G. Mazzanti, «Synthèse et structure de quelques polyhydrocarbures cristallins contenant des atomes de carbone asymétriques dans la chaîne principale». Communication présentée au Congrès International de Chimie de Zürich, Section III (22.8.55). Ce travail sera publié sur la «La Chimica e l'Industria».

taire, même avec catalyseur agissant selon un mécanisme ionique. Le chauffage prolongé à 300–350° C en absence de catalyseurs ou à températures plus basses en présence de réactifs divers, qui agissent selon un mécanisme de radicaux libres, peut produire une dépolymérisation, même très poussée, des macromolécules. Les bas polymères (ayant un poids moléculaire de l'ordre de grandeur du millier ou de dizaines de milliers) obtenus ainsi par dépolymérisation de polymères isotactiques sont encore isotactiques c'est-à-dire cristallins ou cristallisables.

Méthode de synthèse des polymères isotactiques

L'identification des polymères isotactiques avait été effectuée par nous la première fois par fractionnement des mélanges de polymères hétérogènes du propylène, constitués d'une partie (environ 40–50 %) cristalline insoluble et d'une partie amorphe soluble dans les hydrocarbures aliphatiques.

La première fois nous avons préparé ces polymères par polymérisation du propylène avec des catalyseurs du même type que ceux découverts et appliqués par Ziegler dans son brillant procédé de polymérisation de l'éthylène à basse pression⁸⁾. Ces catalyseurs fournissent dans le cas de l'éthylène des polymères linéaires⁴⁾.

Par la suite nous avons perfectionné ces catalyseurs et nous en avons obtenu quelques uns de haute sélectivité, qui nous ont permis d'obtenir dans les polymères solides bruts des rendements supérieurs à 95 % en polymères isotactiques d' α -oléfines.

Par la suite nous avons préparé des polymères isotactiques par des catalyseurs différents.

Nous avons pu démontrer en outre que même les polymères cristallins de vinyléthers préparés par Schildknecht et déjà étudiés par Mark⁹⁾, présentent une structure isotactique, comme il résulte de l'examen effectué par nous à l'aide des diffractions des électrons de films minces de polyvinylisobutyléther cristallin, préparé en employant comme catalyseur le trifluorure de bore et en outre par la comparaison de ces diagrammes avec ceux de polymères isotactiques du 5-méthyl-hexène.

⁸⁾ K. Ziegler, Communication présentée au Congrès de Chimie de Zürich (1955); K. Ziegler, E. Holzkamp, M. Breil et H. Martin en cours de publication sur «Angewandte Chemie» et sur «Chimica e Industria».

⁹⁾ C. E. Schildknecht, Vinyl and Related Polymers, John Wiley and Sons Inc., New York, p. 142 (1952); C. E. Schildknecht, S. T. Gross, H. R. Davidson, I. M. Laubent et A. O. Zoss, Ind. Engng. Chem. **40** (1948) 2104; H. S. Muthana, H. Mark, J. Polymer Sci. **4**, 531 (1949).

Bien que le vinylisobutyléther accuse une plus basse symétrie (probablement rhombique pseudo-hexagonale), alors que le poly-5-méthylhexène 1, présente une symétrie hexagonale, néanmoins les positions et les intensités des principales diffractions sont très semblables, et cela est dû au fait que les chaînes présentent la même configuration (déterminée par la transformée de Fourier) et une période d'identité identique 6,5 à 6,6 Å le long de l'axe *C* de la chaîne.

Par la suite nous avons produit des polymères isotactiques avec d'autres types de catalyseurs. Nous avons même isolé des petites quantités de polymères isotactiques de bas poids moléculaire, par fractionnement des polymères du propylène préparés en employant des catalyseurs constitués d'oxydes métalliques.

En ce qui concerne le mécanisme de formation des polymères isotactiques je suis d'avis que leur formation n'est pas nécessairement déterminée par un type unique de mécanisme chimique de polymérisation. En effet dans le cas mentionné du polyvinyl isobutyléther on se trouve devant à un cas typique de catalyseurs auxquels on attribue normalement un mécanisme cationique de polymérisation.

Dans le cas de la synthèse de polymères des α -oléfines, avec l'emploi de catalyseurs du type de ceux découverts par Ziegler, nous pensons que l'on peut avoir, suivant les cas, un mécanisme de croissance par polyadditions successives (stepwise addition) typique de certaines synthèses organométalliques, ou bien un type de polymérisation auquel on peut attribuer un mécanisme analogue à celui que nous avons observé dans l'étude cinétique de la polymérisation de l'éthylène selon le procédé Ziegler^{8,10}).

Au Symposium de Chimie Macromoléculaire de Turin et Milan en 1954, nous avons présenté une étude cinétique de la polymérisation de l'éthylène à l'aide de l'aluminium-triéthyle¹¹). Dans cette étude nous avons approfondi, pour les bas polymères de l'éthylène, la nature des processus de croissance et ceux de rupture des chaînes polyéthyléniques et nous avons trouvé que la rupture des chaînes peut avoir lieu simultanément, mais en un degré différent, suivant la température et la pression, par la dissociation du composé organométallique, et par transfert de chaîne avec le monomère, l'un et l'autre de ces processus donnant lieu à la régénération du catalyseur.

¹⁰) K. Ziegler, Brennstoff-Chem. 33 (1952) 193; Ann. 567 (1952) 200.

¹¹) G. Natta, P. Pino et M. Farina, Travail en cours de tirage dans la revue «La Ricerca Scientifica», présenté au Symposium de Chimie Macromoléculaire de Milan-Turin 1954 (distribué par «Interscience Publishers, Inc.»).

Si nous comparons ce mécanisme de polymérisation avec les types les plus connus de catalyse cationique, il faut admettre avant tout que les forces qui lient la chaîne en croissance sont beaucoup plus faibles dans le cas de la catalyse cationique, qui nécessite des températures plus basses pour obtenir des polymères très hauts.

Si nous attribuons à la liaison carbone-métal de certains composés organométalliques de métaux beaucoup plus électronégatifs que l'hydrogène, une polarisation avec déplacement de la charge négative sur le carbone et positive sur le métal et si nous considérons la capacité de certains composés organométalliques de se dissocier en hydrure et oléfine, nous pouvons trouver des corrélations entre les polymérisations avec les catalyseurs de Ziegler et la catalyse ionique. Par conséquent nous attribuons à celle-ci un mécanisme de type anionique.

Il faut considérer que dans le cas d'une catalyse hétérogène l'existence de composés définis (par ex. de composés organométalliques) n'est pas nécessaire, mais il suffit qu'il y ait la formation de liaisons métal-alkyle dans les processus d'absorption chimique.

Dans le cas de la synthèse de polymères isotactiques on observe qu'elle peut avoir lieu avec les catalyseurs du type Ziegler à des températures supérieures à la température ordinaire, tandis que dans le cas de la polymérisation cationique (polyvinyléther) il faut opérer à des températures très basses, car, sans cela, la dissociabilité du composé formé de l'amorceur et de la chaîne en croissance provoque des isomérisations et des transferts de chaîne, qui ne permettent pas la formation de hauts polymères de structure régulière.

Schildknecht fait remarquer que la production de polymères cristallins a lieu seulement lorsque le catalyseur n'est pas dissous et la croissance du polymère se produit sur la surface de séparation entre le catalyseur et la solution de monomère.

Dans notre cas, la présence d'un catalyseur solide paraît présenter une importance déterminante.

Nous avons vu qu'avec des catalyseurs, contenant les mêmes constituants chimiques, on peut obtenir des polymères cristallins ou des polymères amorphes. Nos récentes recherches, dans lesquelles on a pu obtenir des quantités de polymères isotactiques, correspondant en poids à des milliers de fois le poids de l'amorceur, ont à confirmer la nature hétérogène de la catalyse qui porte à la formation de polymères isotactiques.

La formation de polymères isotactiques nécessite non seulement un enchaînement rigoureux tête-queue, mais aussi un mécanisme particulier

de propagation de la chaîne. Lorsque l'on introduit une nouvelle unité monomère avec rupture de la double liaison et formation d'un atome de carbone asymétrique, celui-ci doit prendre la même configuration stérique des atomes de carbone tertiaires déjà présents près de l'extrémité en croissance de la chaîne.

Cela se produit de préférence avec des catalyseurs hétérogènes dont la composition présente des particularités telles qu'elles conduisent à penser que chaque centre actif (auquel est liée une chaîne en croissance) fait partie d'une surface, qui contient des atomes disposés selon des configurations géométriques particulières par rapport au centre actif. Je suis d'avis que de telles configurations imposent aux molécules du monomère qui est adsorbé une orientation obligatoire du groupe $-CHR$ par rapport au centre actif et à la chaîne en croissance (fig. 5).

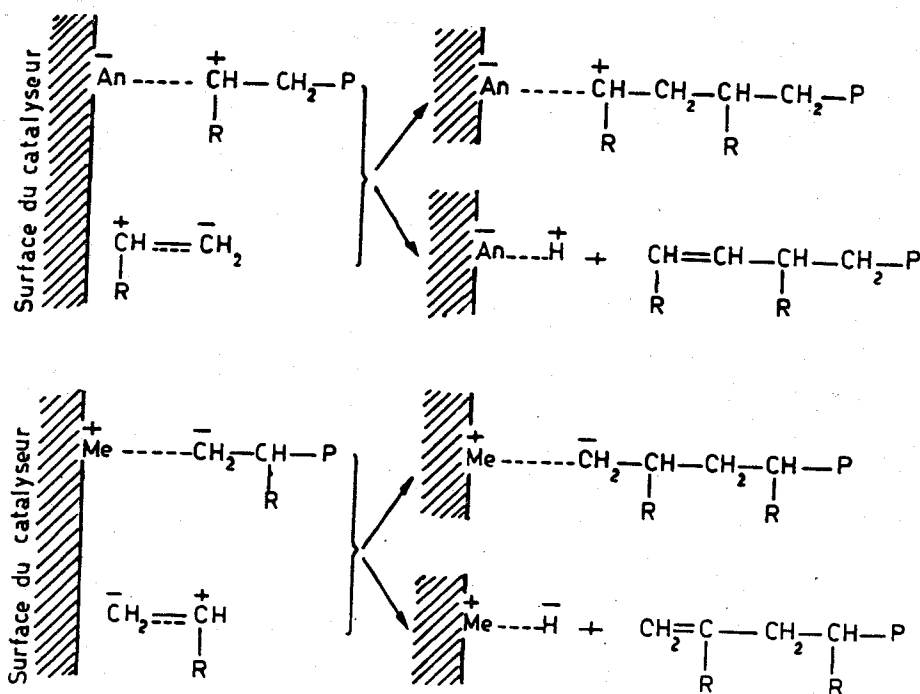


Fig. 5.
Représentation
schématique de
la polymérisation
de monomères
vinyliques avec
formation de
polymères
isotactiques.

En supposant que le phénomène d'adsorption chimique soit lié à une chaleur d'adsorption du même signe et peu différente de la chaleur de la polymérisation, il résulterait que le phénomène de croissance de la chaîne comprendrait deux stades presque simultanés, l'un endothermique de désorption du monomère de la surface sur laquelle il était adsorbé, et l'autre exothermique d'addition de l'unité polymère.

La faible thermicité de ces deux stades, pris dans leur ensemble, pourrait favoriser la régularité de la croissance, et éviter les phénomènes d'isomérisation pendant la croissance de la chaîne.

La réaction élémentaire de croissance rend disponible la surface sur

laquelle était adsorbée la dernière molécule du monomère, qui a réagi et il est probable qu'au cas où cette surface présente une configuration géométrique particulière, la nouvelle molécule de monomère aille se disposer dans une position prescrite, par rapport au centre actif, position identique à celle occupée par la molécule précédente.

Le phénomène de croissance de chaque chaîne peut être comparé à celui d'une plante qui pousse sur un terrain constitué par la surface du catalyseur et qui reçoit sa nourriture par la racine constituée de la liaison entre la chaîne et les atomes de la surface du catalyseur solide.

La réaction de croissance de la chaîne est composée d'additions successives et la production de polymères de très hauts poids moléculaires est possible seulement si les processus de dissociation de la chaîne et ceux de transfert de chaîne sont beaucoup plus lents.

La grande régularité de la chaîne est due à l'impossibilité (pour des raisons stériques) des phénomènes de transfert de chaîne (autres de ceux qui ont lieu avec le monomère) et des mécanismes de rupture de la chaîne dus à l'interaction de chaînes différentes.

La nature physique des catalyseurs les plus sélectifs pour la synthèse de polymères isotactiques paraît confirmer cette hypothèse, que nous nous proposons d'approfondir, malgré les énormes difficultés expérimentales, en utilisant les diffractions d'électrons. Les spectres infrarouges de polypropylènes ayant un poids moléculaire moyen, obtenus en fractionnant des polymères bruts du propylène, partiellement isotactiques, obtenus avec des catalyseurs contenant des composés alkyl-métalliques, ont démontré que la majeure partie des doubles liaisons est du type vinyldène, confirmant ainsi l'hypothèse d'un mécanisme anionique de la catalyse.

Caractérisation et propriétés des polymères isotactiques

Les méthodes de polymérisation pour la production de polymères isotactiques que nous avons employées au début (premier semestre 1954) n'étaient pas encore complètement sélectives et elles donnaient par conséquent des mélanges de polymères isotactiques et non isotactiques. Seulement par la suite on a trouvé des catalyseurs complètement sélectifs pour la synthèse rapide et avec de hauts rendements en polymères bruts (dont plus de 95 % sont isotactiques). On a trouvé aussi des catalyseurs sélectifs pour la synthèse de hauts polymères des mêmes monomères avec un enchaînement tête-queue mais qui n'étaient pas isotactiques¹²).

¹²) La publication de nombreux brevets, à nom G. Natta et collaborateurs (P. Pino, G. Mazzanti, L. Porri, etc.), sur ce domaine aura lieu à la fin du 1955 et dans le 1956.

Polymères isotactiques

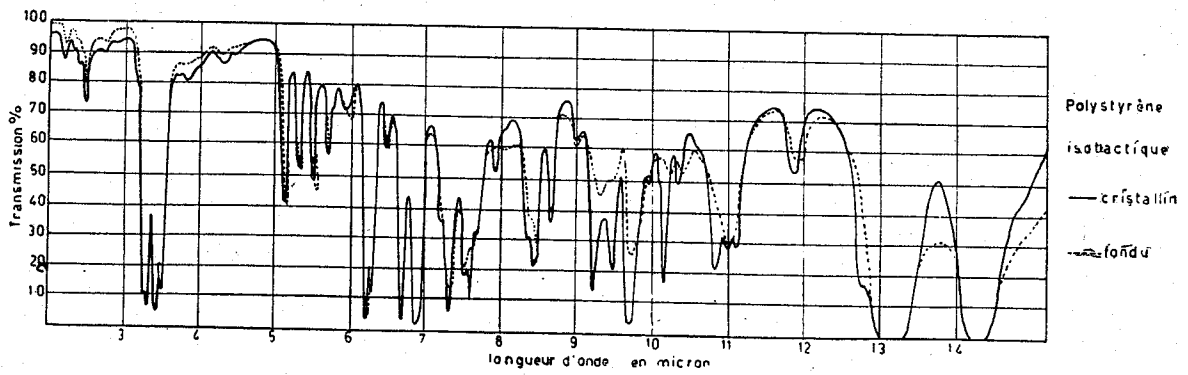


Fig. 6. Spectre infrarouge du polystyrène isotactique à l'état solide cristallin et à l'état fondu.

Dans les premiers polymères mixtes la séparation par des solvants nous a permis de séparer les polymères isotactiques de ceux non isotactiques. Cette séparation était contrôlée par l'examen aux rayons X et à l'infrarouge.

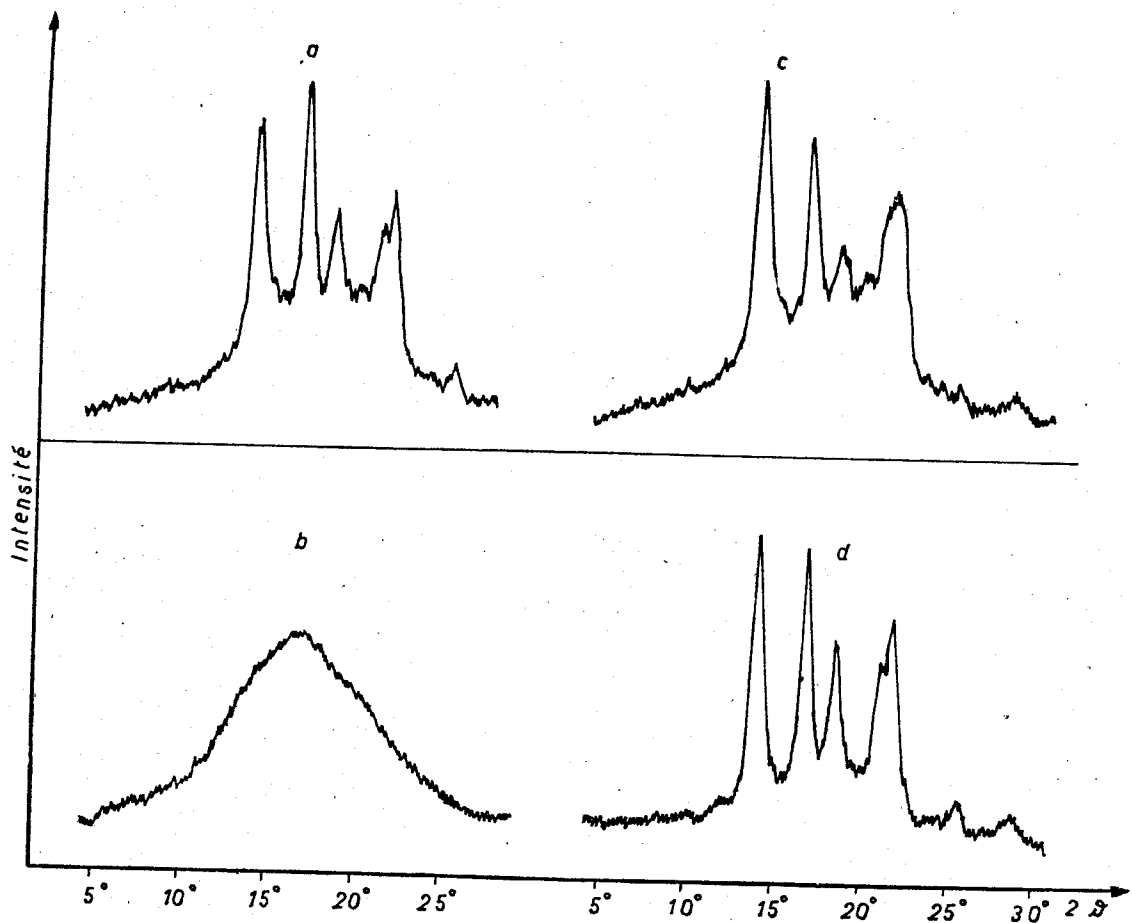


Fig. 7. Enregistrement avec le compteur de Geiger des spectres X
 a) Polypropylène brut (mélange de polymère isotactique et non isotactique)
 b) Extract du polypropylène brut avec l'éther (polymère amorphe non isotactique)
 c) Extract avec le solvant heptane (produit contenant du polymère isotactique)
 d) Residu de l'extraction (polymère isotactique).

Dans la figure 6 est représenté le spectre infrarouge (déterminé en collaboration avec E. Mantica et M. Peraldo) d'un polystyrène isotactique, et le spectre du même polystyrène à l'état fondu. Ce dernier est très semblable au spectre du polystyrène produit par les méthodes de polymérisation déjà connues, amorçées par les radicaux libres.

Dans la figure 7 sont reportés quelques enregistrements, obtenus avec le compteur de Geiger, de spectres aux rayons X (anticathode en cuivre) d'un polypropylène brut, des extraits par des solvants éther et eptane et du résidu²⁾.

L'extrait amorphe à l'éther est indiqué dans la figure; il a un poids moléculaire d'environ 20.000, et il présente une bande très intense, correspondant à environ 5,3 Å. Après la vulcanisation, effectuée après l'introduction d'environ 1% de soufre par sulfochloration, le produit présente les caractéristiques d'un élastomère et s'il est étiré et examiné aux rayons X normalement à la direction d'étirage il fournit des diagrammes qui présentent la bande du produit amorphe (5,3 Å) plus intense sur l'équateur du diagramme. Cette réflexion dépend par conséquent de la distance de la chaîne et démontre une disposition de celle-ci parallèle à la direction d'allongement par étirage.

Dans le cas des différents polymères à structure linéaire, les diagrammes des composés amorphes présentent les maxima correspondents à des distances qui augmentent avec le nombre et la grandeur des chaînes latérales.

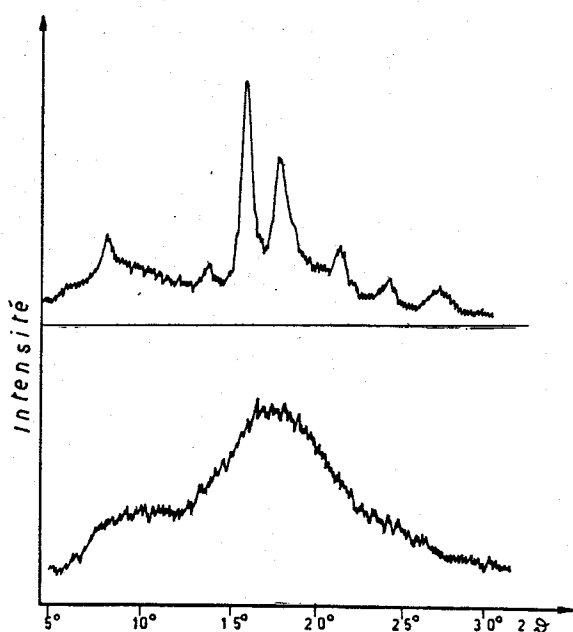
Polymères amorphes	maximum de l'amorphe attribué à la distance entre les chaînes
Polyéthylènes et polyméthylènes linéaires	4,5 Å
Polyisoprène	4,9 Å
Polypropylène	5,3 Å
Polyisobutylène	6,3 Å

Les résidus après l'extraction par des hydrocarbures de bas point d'ébullition de polymères bruts des α -oléfines sont très cristallins.

On a obtenu avec une grande facilité et de hauts rendements des polymères cristallins, ayant un poids moléculaire moyen qui peut varier, suivant les conditions, de quelques milliers à plusieurs centaines de milliers (poly- α -oléfines) et millions (polystyrène).

Une parfaite cristallinité a été observée dans des polymères de bas poids moléculaire (quelques milliers) qui ne possèdent pas cependant la résistance mécanique des produits à haut poids moléculaire. Dans les spectres de polypropylènes de poids moléculaire élevé, supérieur à 100.000,

une petite quantité de régions amorphes est encore observable par un augmentation du fond dans la région du spectre correspondant à 5,3 Å. Elle n'est pas due nécessairement à une hétérogénéité de constitution des polymères et, en effet, dans les polymères cristallisables de substances de très hauts poids moléculaire, les longues molécules font partie en général de plusieurs cristaux différents dans lesquels elles se disposent en traversant des zones de matière désordonnée. Ce phénomène a été particulièrement étudié par nous dans le cas des polyméthylènes et des polyéthylène linéaires⁴⁾ dans lesquels les cristaux ont des dimensions beaucoup plus petites que la longueur des molécules.



Certains polymères isotactiques qui à l'état cristallin possèdent de très hautes températures de fusion (par exemple le polystyrène cristallin qui fond à 230° C), s'ils sont chauffés à une température quelque peu supérieure à celle de fusion et ensuite rapidement trempés, fournissent des diagrammes aux rayons X qui montrent une structure complètement amorphe (fig. 8). Ils présentent des maxima qui ont la même position que ceux des polymères amor-

Fig. 8. Enregistrement avec le compteur de Geiger des spectres du polystyrène isotactique cristallin et du même produit fondu et rapidement trempé (amorphe).

phes non isotactiques, mais qui diffèrent de ces derniers, car ils deviennent cristallins après qu'ils ont été recuits à une température inférieure à celle de fusion du polymère cristallin.

Les polymères moulés à des températures légèrement inférieures à celles de fusion complète fournissent des orientations à feutre, avec l'axe c des cristaux qui se dispose parallèlement au plan de la lamelle (fig. 9).

Les polymères isotactiques de haut poids moléculaire fondent dans un intervalle de température assez limité (fig. 10) et leur fusion a été contrôlée par voie roentgénographique et par voie dilatométrique⁶⁾, fig. 11.

Les polymères isotactiques de poids moléculaire inférieur à 10.000 présentent des températures de fusion légèrement plus basses, mais pour

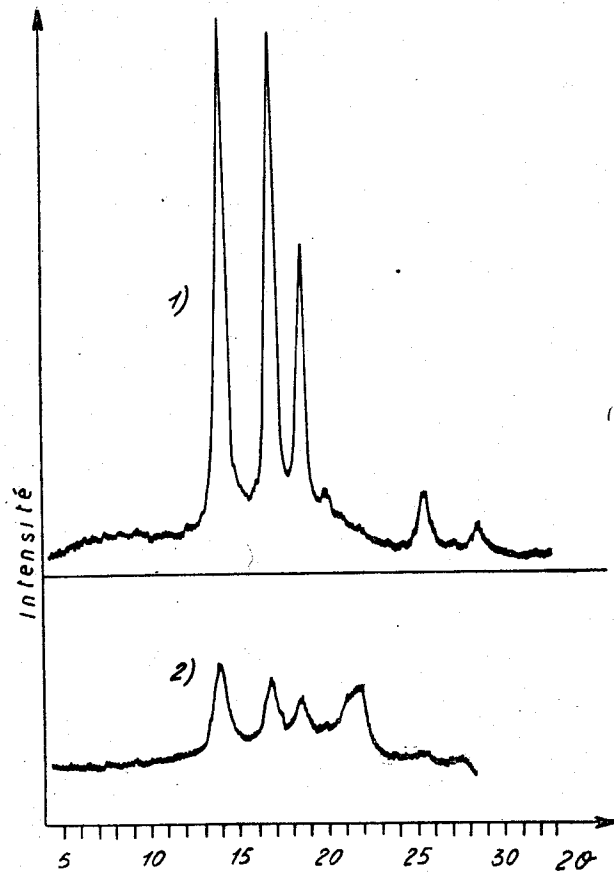


Fig. 9. Enregistrement avec le compteur de Geiger de spectre X d'une lamelle de polypropylène isotactique ayant orientation à feutre 1), comparé avec le spectre d'une lamelle pas orientée 2).

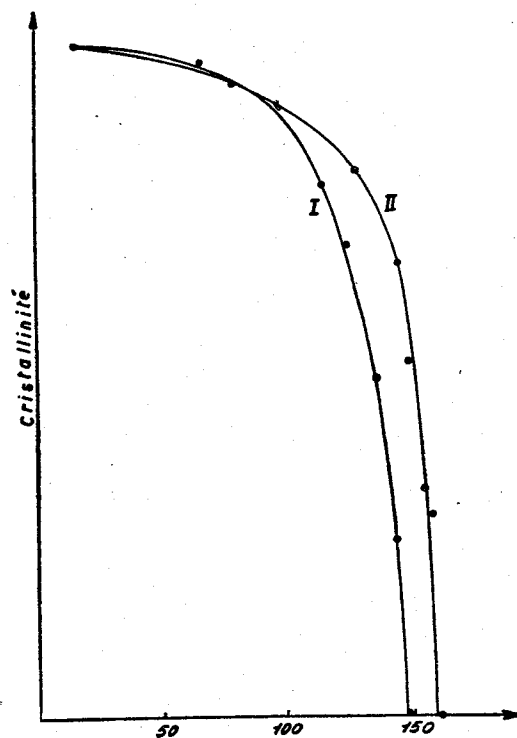


Fig. 10. Variation de la cristallinité avec la température de deux échantillons de polypropylène de différent poids moléculaire: I) P.M. = 2.500; II) P.M. = 100.000.

Polymères isotactiques

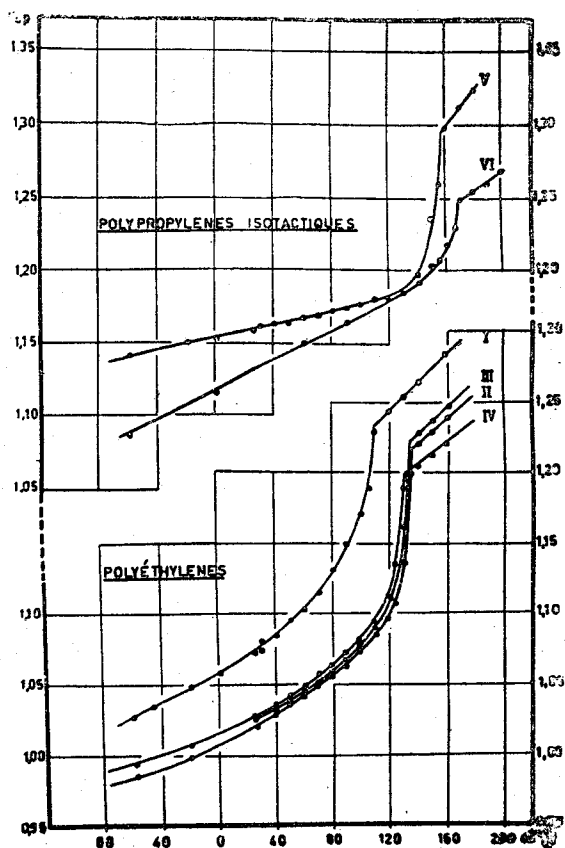


Fig. 11. Courbes dilatométriques de différentes polyoléfines cristallines:
 I) Polyéthylène ramifié de cristallinité moyenne (Fertene Montecatini degré 0,1)
 II) Polyméthylène (P.M. $\sim 1.000.000$)
 III, IV) Polyéthylène linéaire de haute cristallinité et haut poids moléculaire (Ziegler)
 V) Polypropylène isotactique (P.M. environ 2.500)
 VI) Polypropylène isotactique (P.M. 16.000).

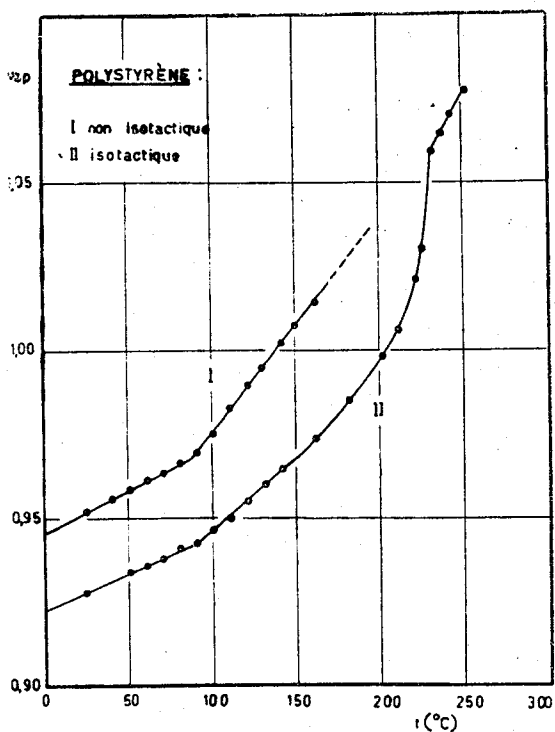


Fig. 12. Courbes dilatométriques du polystyrène isotactique et du polystyrène non isotactique.

des poids moléculaires supérieurs à quelques dizaines de milliers, la température de fusion ne varie plus. Il est intéressant de comparer les propriétés des polymères linéaires d' α -oléfines isotactiques et des polymères linéaires non isotactiques. Dans la fig. 12 la courbe dilatométrique d'un polystyrène non isotactique (qui présente une température de transition du II ordre d'environ 85°) est comparée avec celle d'un polystyrène isotactique qui présente une température de transition de I^o ordre (fusion) de 230° C.

Les différences de solubilité entre les polymères isotactiques et non isotactiques à la température d'ébullition du solvant sont considérables (table II).

Tableau II

Polystyrène	PM 1.000.000	cristallin	insoluble dans le méthyléthylcétone
Polystyrène	PM 1.000.000	amorphe non cristallisable	soluble dans le méthyléthylcétone
Polystyrène	PM 10.000	cristallin	insoluble dans l'acétone
Polystyrène	PM 10.000	amorphe non cristallisable	soluble dans l'acétone
Polypropylène	PM 30.000	cristallin	insoluble dans l'heptane
Polypropylène	PM 30.000	amorphe non cristallisable	soluble dans l'heptane
Polypropylène	PM 10.000	cristallin	insoluble dans l'éther
Polypropylène	PM 10.000	amorphe	soluble dans l'éther

Tableau III

Polypropylènes linéaires tête-queue	P. M. moyen	Viscosité à 28° des produits amorphes dynes sec/cm ²	Température de transition « dilatométrique » °C
« isotactique » (cristallin)	3.500	—	$+159^\circ$ (I ordre)
« non isotactique » (amorphe)	8.000–20.000	$3-5 \cdot 10^{10}$	-45° (II ordre)
« isotactique » (cristallin)	15.000–400.000	—	$+165-170^\circ$ (I ordre)

Dans le tableau III sont comparées quelques propriétés des polypropylènes isotactiques avec celles des polypropylènes non isotactiques.

Le comportement d'élastomère du polypropylène « amorphe » est montré clairement par les courbes répétées tension-allongement (fig. 13) d'un échantillon qui avait déjà subi un cycle d'étirage préalable à une tension de $0,8$ kg/mm². Il se rapporte à un polymère de poids moléculaire 10.000 vulcanisé après sulfochloration jusqu'à une teneur 1,5 % de S.

Dans la fig. 14 est montré le comportement mécanique d'un polypropylène brut isotactique à poids moléculaire élevé.

La caractérisation des polymères amorphes à structure tête-queue, qu'on obtient avec certains catalyseurs présente de très grandes difficultés.

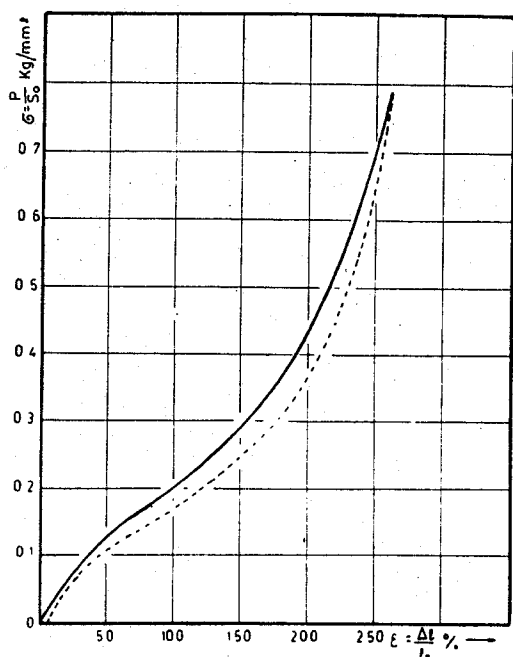


Fig. 13. Diagramme effort-allongement d'un échantillon de polypropylène amorphe vulcanisé après sulfochloruration.

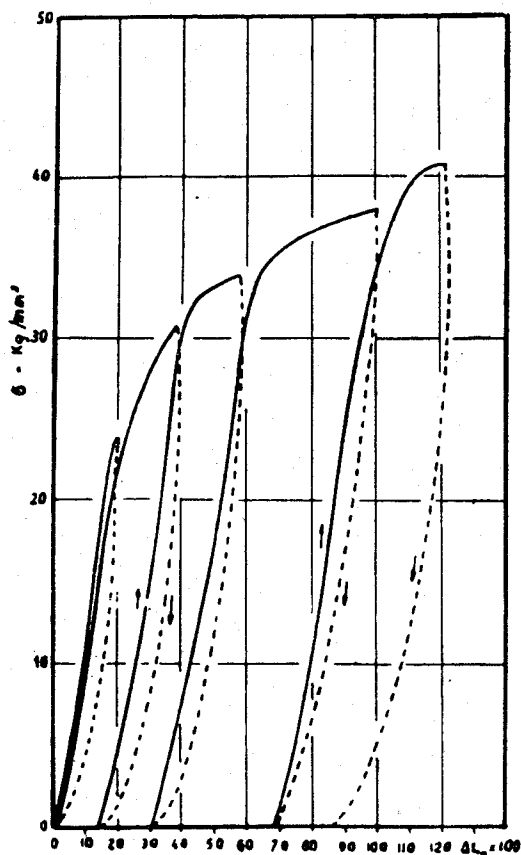


Fig. 14. Diagramme effort-allongement dans des cycles successifs à charge croissante d'une fibre de polypropylène isotactique de poids moléculaire supérieur à 200.000 orientée par étirage préalable partiel.

On avait attribué les propriétés des polymères amorphes à la présence d'une distribution statistique des atomes de carbone asymétriques ayant les deux différentes configurations stériques *l* et *d*. Si cela était vrai les propriétés devraient être les mêmes pour tous les polymères amorphes linéaires avec enchaînement tête-queue de même poids moléculaire moyen et une différence ne pourrait se présenter que si les courbes de distribution des poids moléculaires étaient différentes. Les difficultés que nous avons rencontrées pour obtenir des données reproductibles de viscosité et de température de transition de 2^o ordre, nous font penser que les chaînes des polymères amorphes produits par nous, à côté des polymères isotactiques, sont constituées par des successions de sequences de tronçons de chaînes $r(\text{CH}_2-\text{CHR}-d)$. $s(\text{CH}_2-\text{CHR}-l)$ contenant chacune d'elles des atomes de carbone asymétriques tous droits ou tous gauches, où *r* et *s* sont des nombres entiers quelconques compris entre l'unité et quelques dizaines.

L'évaluation du poids moléculaire des polymères isotactique a été faite en employant les méthodes viscosimétriques. En ce qui concerne le com-

portement en solution, nos recherches ont démontré que le comportement des macromolécules isotactiques en solution est pratiquement le même, dans le cas des échantillons fractionnés de polystyrène, que celui des polystyrène non isotactiques (fig. 15).

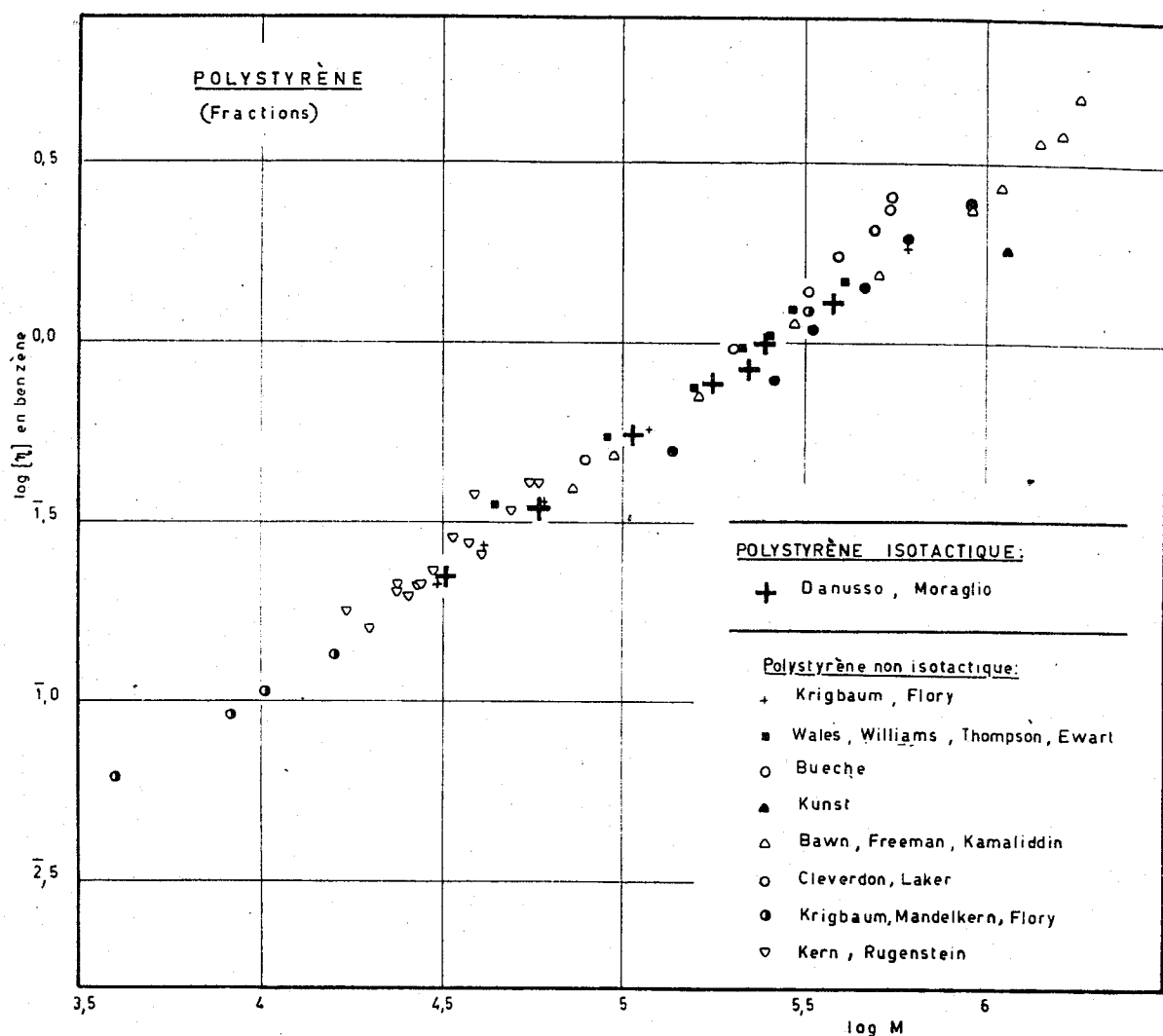


Fig. 15. Comparaison des propriétés des solutions de polystyrène isotactique et de polystyrènes non isotactiques.

Polymères syndyotactiques

Il peut être maintenant intéressant de comparer les polymères isotactiques qui contiennent de longues séquences d'atomes tertiaires avec les mêmes configurations stériques avec un autre type de polymères cristallins que nous avons découvert dernièrement¹³⁾.

Ce sont les polymères, que nous pensons de nommer *syndyotactiques* qui sont eux aussi cristallins et qui possèdent aussi des atomes de car-

¹³⁾ G. Natta et L. Porri, Demande de brevet italien pas encore publié.

bone tertiaires dans la chaîne principale, mais qui contiennent ces atomes asymétriques disposés en séquences régulières constituées par des atomes alternativement l'un droit et l'autre gauche¹⁴).

Nous avons trouvé de grandes difficultés pour synthétiser de tels polymères qui soient bien cristallisés. Nous y sommes parvenus jusqu'à présent seulement avec une polymérisation contrôlée du butadiène, qui porte à la formation de polymères ayant un enchaînement 1-2.

On sait que le butadiène peut polymériser de plusieurs façons, en donnant, selon les cas, des chaînes linéaires, des chaînes ramifiées et aussi, dans certaines conditions, des liaisons à pont.

Dans les chaînes linéaires des polymères de dioléfines on peut avoir 3 types d'enchaînements: 1-4 trans, 1-4 cis, et 1-2. On connaît l'enchaînement 1-4 trans dans la gutta-percha, le 1-4 cis dans le caoutchouc naturel, mais jusqu'à présent on ne connaissait pas des polymères qui contiennent exclusivement l'enchaînement (1-2).

Les polymères synthétiques du butadiène, qui étaient connus, contiennent des unités monomères ayant tous les 3 possibles types d'enchaînements.

Avec des catalyseurs sélectifs agissant par mécanisme anionique il nous a été possible de polymériser le butadiène en obtenant des polymères qui possèdent presque exclusivement l'enchaînement (1-2). Nous avons pu aussi obtenir avec des catalyseurs hétérogènes des polymères cristallins du butadiène avec enchaînement 1-4 trans. De plus grandes difficultés nous a présenté la préparation du polybutadiène avec un enchaînement prévalent (1-4) cis.

Les spectres infrarouges déterminés en collaboration avec E. Mantica et D. Morero de deux types de polybutadiène très riches en (1-2), sont reportés en figures. L'un (fig. 16) contient très peu de 1-4 trans, l'autre

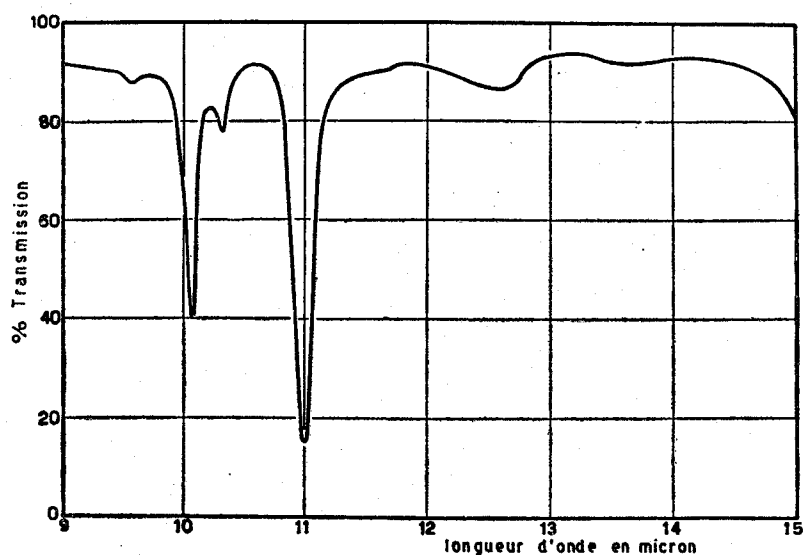


Fig. 16. Spectre infra rouge du polybutadiène contenant le 90% d'enchaînement (1-2) et moins du 10% d'enchaînement (1-4) trans.

¹⁴) G. Natta et P. Corradini, Travail en cours de publication sur Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei.

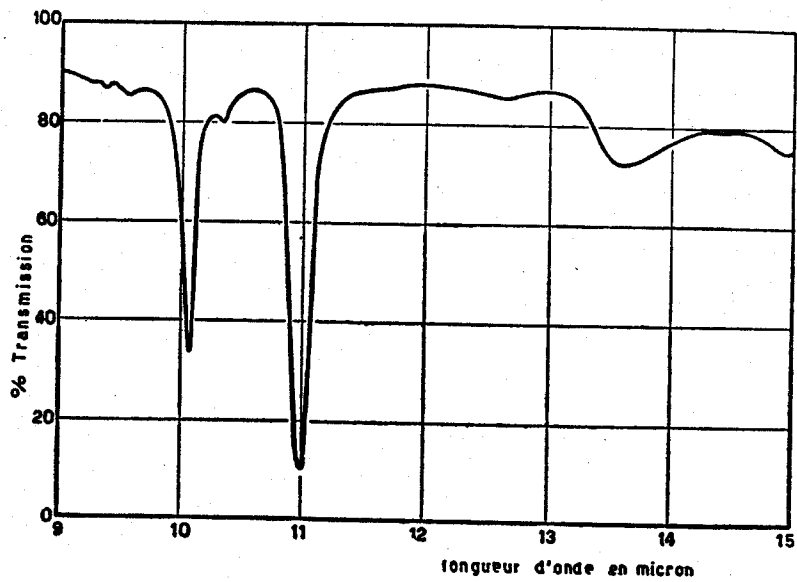


Fig. 17. Spectre infrarouge de polybutadiène contenant le 90% d'enchaînement (1-2) et moins du 10% d'enchaînement (1-4) cis et trans.

(fig. 17) très peu de 1-4 cis. Tous les deux donnent de très bons spectrogrammes aux rayons X, avec les mêmes réflexions qu'on doit par conséquent attribuer à l'enchaînement 1-2. Les petites quantités d'unités monomères 1-4 se trouvent dans les parties amorphes. Dans la fig. 18 est représenté le spectre infrarouge d'un polybutadiène (1-4) trans. La structure cristalline de ce polymère, qui est dimorphe comme la gutta-perche et présente une température de fusion d'environ $+130^{\circ}$, sera discutée dans une prochaine publication.

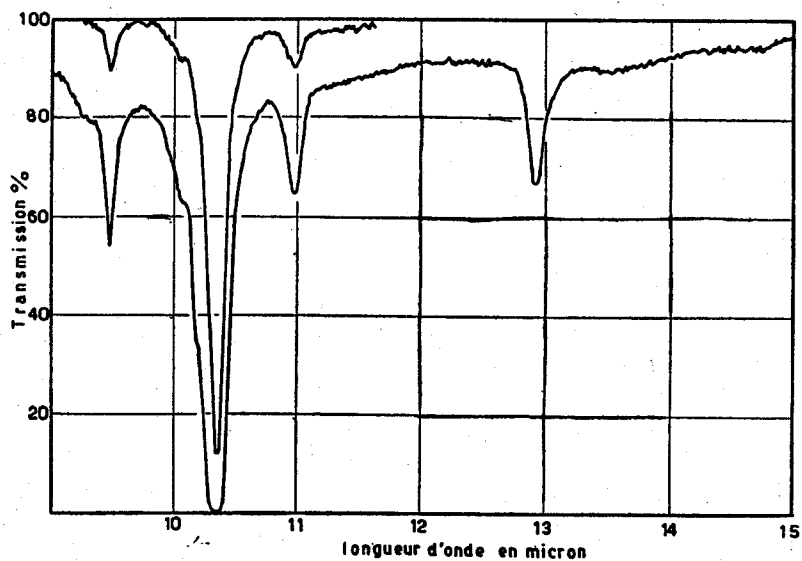


Fig. 18. Spectre infrarouge de polybutadiène presque entièrement (1-4) trans.

Polymères isotactiques

Les propriétés du (1-2) polybutadiène sont très différentes de celles des polymères connus du butadiène. Le (1-2) polybutadiène fond à environ 155° et donne des fibres orientées avec des propriétés physiques semblables à celles des polymères isotactiques.

Contrairement aux polymères isotactique le (1-2) polybutadiène présente une chaîne principale presque planaire avec une période d'identité de 5,14 Å, correspondant à deux unités monomères.

Tableau IV. Structure de Polymères syndyotactiques

	Polybutadiène cristallin (avec enchaînement 1-2)	Movil (Polyvinylchlorure en fils étirés)
Constantes reticulaires:		
a	10,98 Å	~ 10,65 Å ± 0,1
b	6,60 Å	~ 5,32 Å ± 0,1
c	5,14 Å	~ 5,1 Å
Densité calculée	0,96	1,44
Densité exper.	0,92	1,40
Approchements minimums entre les atomes de molécules voisines:		
CH ₂ , CH ₂	4,0 Å	—
CH, CH,	4,0 Å	—
Cl, Cl	—	4,4 Å
Cl, CH ₂	—	3,9 Å

Dans la tableau IV sont reportées quelques données obtenues par l'examen des spectres de diffractions des Rayons X et des electrons de polymerères syndyotactiques.

La fig. 19 reproduit la projection (sur 3 plans perpendiculaires) de la chaîne du (1-2) polybutadiène à l'état cristallin. La fig. 20 représente la projection de la structure de la maille élémentaire.

Les polymères de certains monomères vinyliques (par ex. du vinylchlorure) obtenus par mécanisme à radicaux libres, qui sont en général amorphes, montrent quelques fois, à l'état orienté, quelques bandes de diffraction des rayons X, qui peuvent être attribuées à une structure semblable (tableau IV).

Je suis d'avis que la découverte de ces nouvelles méthodes de polymérisation ouvre un nouveau chapitre de la stéréoisométrie qui présente un intérêt considérable non seulement théorique, mais aussi pratique.

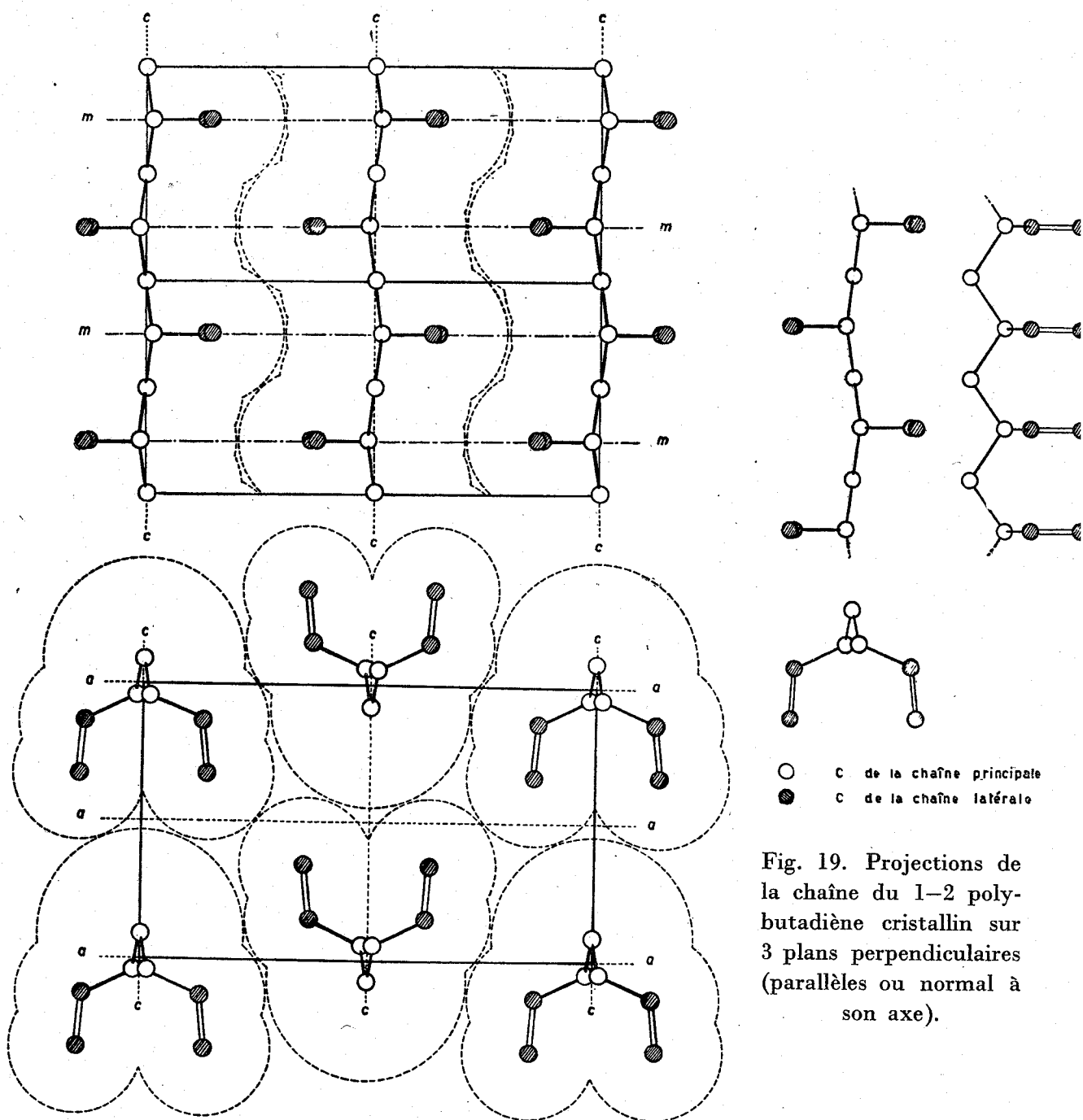


Fig. 20. Projections sur les plans (001) et (010) de la structure syndyotactique du (1-2) polybutadiène.

Comme on voit, les phénomènes de stéréoisomérisation peuvent prendre une grande importance dans le domaine des macromolécules, en déterminant des différences dans les propriétés physiques de certains types de stéréoisomères, qui sont fortement exaltées par rapport à ce qui a lieu normalement pour les composés de bas poids moléculaire.

Il s'ouvre maintenant aux chimistes un champ très vaste de recherches dans lequel nous ne sommes actuellement qu'au début.

Nos travaux sur les polymères à bloc, sur les polymères greffés, sur les copolymères laissent prévoir d'importants développements.

L'intérêt des nouveaux polymères isotactiques et syndiotactiques n'est pas seulement théorique. Le polypropylène à l'état orienté a une résistance à la rupture à traction très élevée, (fig. 21) du même ordre de

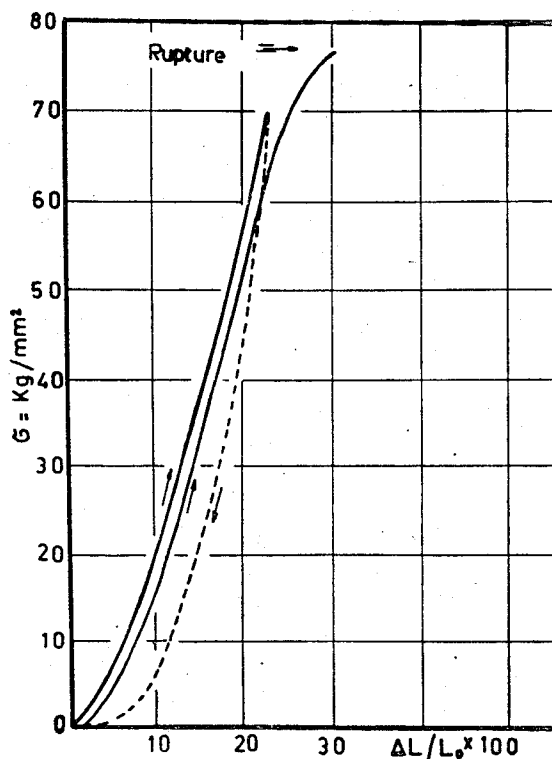


Fig. 21. Diagramme effort-allongement d'une fibre, étirée au maximum, de polypropylène isotactique à très haut poids moléculaire.

grandeur de l'acier, mais un poids spécifique qui n'est qu'un huitième de celui de l'acier. L'énergie de déformation absorbée élastiquement, est, à égalité de poids, quelques dizaines de fois plus grande pour certains poly propylènes orientés que pour l'acier.

Les fibres textiles obtenues avec certains polymères isotactiques ont la même résistance à la traction du Nylon, mais sont plus élastiques.

La grande disponibilité et le prix très bas des matières premières pour la production de certains polymères isotactiques, les rendements très élevés obtenus dans la polymérisation même à la pression ordinaire, les excellentes propriétés mécaniques des polymères représentent un ensemble de facteurs favorables pour un rapide développement de la production de ces nouveaux polymères.

A mon avis la découverte des polymères isotactiques peut représenter une phase importante dans le progrès de l'industrie des matières plastiques, des textiles synthétiques et des matériaux de construction.