

# Polymères isotactiques et autres polymères stéréoisomères <sup>(1)</sup>

par G. NATTA <sup>(2)</sup>

De nouvelles classes de macromolécules linéaires, caractérisées par de particulières structures stériquement régulières, ont été obtenues par synthèse avec de nouveaux procédés de catalyses stéréospécifiques : les polymères isotactiques cristallins, dans lesquels les atomes de carbone tertiaires contenus dans la chaîne principale présentent la même configuration stérique relative ; les polymères syndiotactiques, dans lesquels chaque atome de carbone tertiaire présente une configuration stérique opposée à celle des atomes de carbone tertiaires voisins.

On expose des données sur la structure cristalline et sur les plus importantes propriétés techniques des polymères isotactiques cristallins des alpha-oléfinés et en particulier du polypropylène qui est appelé à d'importantes applications pratiques dans le domaine des matières plastiques et des textiles.

Les polymères atactiques (ayant une configuration stérique irrégulière) à très haut poids moléculaire et ceux à « stéréoblocs » dernièrement découverts, ayant une faible cristallinité, présentent un intérêt pour leurs propriétés d'élastomères.

Dans le domaine des polydioléfinés, les nouveaux procédés de polymérisation stéréospécifiques ont permis de produire de nouveaux polymères et en particulier tous les polymères stéréoisomères cristallins du butadiène que l'on peut prévoir théoriquement (1-4 cis, 1-4 trans, 1-2 isotactique, 1-2 syndiotactique).

## Phénomènes d'isomérisie dans les hauts polymères aliphatiques.

La découverte des procédés de polymérisation stéréospécifiques et la possibilité de produire des stéréoisomères à l'état pur ont permis d'obtenir de nouvelles classes de polymères synthétiques qui sont destinés à jouer un rôle très important dans le domaine des matières plastiques, des caoutchoucs synthétiques et des textiles [1, 2, 3, 16].

Ils ont même diminué l'écart entre les hauts polymères naturels et les synthétiques. En effet, la structure des polymères naturels correspond, dans les cas les plus typiques, à un modèle architectonique précis,

tandis que celles des polymères artificiels de la même composition, pour la plupart des cas, correspondait à une association irrégulière et désordonnée de leurs éléments constitutifs. Les irrégularités les plus fréquentes sont déterminées par les différentes configurations stériques que les unités monomères peuvent prendre pendant la polymérisation, et à la façon dont elles se succèdent l'une par rapport à l'autre.

Avant la découverte des procédés de polymérisations stéréospécifiques, on connaissait un nombre relativement limité d'hydrocarbures hauts polymères synthétiques cristallins. Ceux obtenus par poly-addition dérivait des monomères qui possèdent deux plans de symétrie dans la molécule, tels que l'éthylène et l'isobutylène. Tous les hauts polymères synthétiques des alpha-oléfinés (comme des autres monomères vinyliques en général) et des dioléfinés étaient amorphes, à cause surtout des irrégularités dans leur structure stérique.

(1) Conférence plénière prononcée au XXIX<sup>e</sup> Congrès de Chimie Industrielle, à Paris (18-24 novembre 1956).

(2) Instituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

Pour produire des polymères cristallins à partir des monomères vinyliques ou des dioléfines, il aurait été nécessaire que les unités monomères se disposent régulièrement pendant la polymérisation avec des configurations préétablies et non statistiques, chose qu'il n'était pas possible d'obtenir avant la découverte des procédés stéréosélectifs ou stéréospécifiques de polymérisation.

Il existe différents types de stéréoisomères bien étudiés en chimie organique. Deux cas typiques sont les plus connus : la stéréoisométrie géométrique, due à la configuration *cis* et *trans* (par exemple dans les composés contenant une double liaison) et la stéréoisométrie optique, due à la présence d'atomes de carbone auxquels sont liés 4 substituants différents. Ces cas ont tous les deux une importance en chimie macromoléculaire. On peut avoir, en effet, un polymère cristallin, seulement lorsque toutes les unités monomères qui appartiennent à de longues parties de la

bonne tertiaires sont toujours des atomes asymétriques, même dans le monomère avant la polymérisation. Dans le cas des poly-alpha-oléfines ils le deviennent seulement après la polymérisation, lorsque les deux parties de la chaîne aux deux côtés de l'atome tertiaire ont une structure ou une longueur différente. Dans la *fig. 2* sont représentées les molécules, supposées étalées sur un plan, des polymères stéréoisomères d'alpha-oléfines : les polymères isotactiques, dans lesquels les atomes de carbone tertiaires dans de longues parties de la chaîne présentent la même configuration stérique relative ; les polymères *syndiotactiques*, dans lesquels chaque atome de carbone tertiaire présente une configuration stérique opposée à celle des atomes voisins dans la chaîne ; les polymères *atactiques* dans lesquels les atomes de carbone tertiaires de différentes configurations sont disposés dans la chaîne d'une façon désordonnée.

Dans le domaine de la stéréoisométrie géométrique

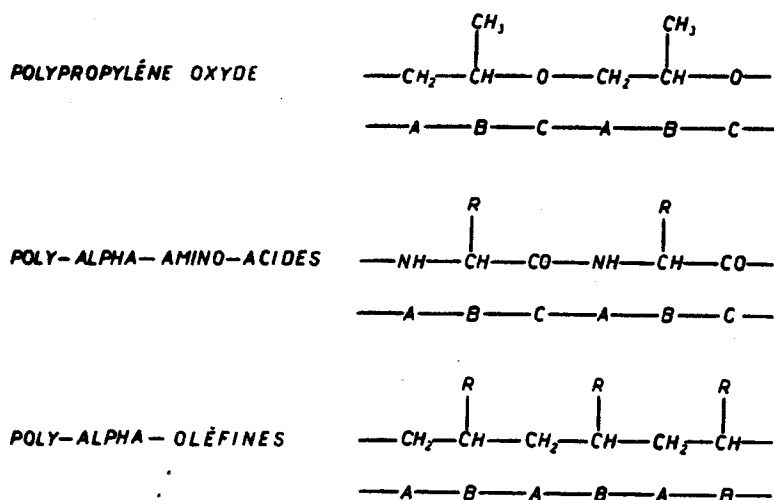


Fig. 1. - Chaînes de polymères contenant des atomes de carbone asymétriques.

chaîne présentent la même configuration, ou bien quand des configurations opposées se succèdent de façon ordonnée.

Au contraire, on a des polymères amorphes dans les cas où des configurations différentes, par exemple les configurations *cis* et *trans*, ou bien celles « gauche » ou « droite », se succèdent de façon désordonnée.

Les nouveaux polymères cristallins des alpha-oléfines, étudiés par nous [1, 5, 8, 13, 14, 21, 25] et ceux des oxydes d'oléfines, étudiés par Price [27, 17] représentent des exemples de polymères stéréoisomères synthétiques dans lesquels la cristallinité est due à l'ordre que présentent les configurations des atomes de carbone tertiaires dans la chaîne de chaque molécule. Dans le cas du polymère de l'oxyde de propylène (*fig. 1*) comme dans le cas des produits de condensation des alpha-aminoacides, les atomes de car-

des macromolécules, les stéréoisomères naturels du polyisoprène sont bien connus : le caoutchouc naturel présente une structure presque complètement *cis* (97 %) ; la gutta-percha au contraire une structure *trans*. Ce que la nature arrive à faire à température ambiante, à pression ambiante et dans les minuscules laboratoires chimiques représentés par des cellules microscopiques, les efforts de milliers de chimistes en quarante ans de recherches sur la polymérisation des dioléfines n'y avaient pas réussi. Les procédés de polymérisation jusqu'alors utilisés (la plupart par radicaux libres) étaient en effet incapables de produire des enchaînements réguliers des unités monomères stéréo-unitaires.

C'est seulement pendant les trois dernières années que l'application des nouveaux procédés de catalyse stéréospécifique a permis de produire toute une série

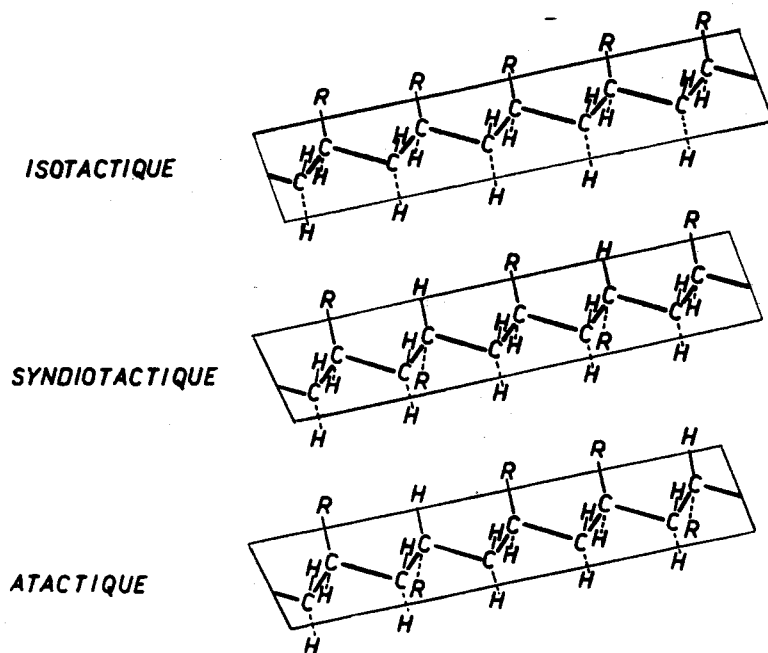


Fig. 2. - Stéréoisomères de polymères vinyliques.

de polydioléfines stéréo-unitaires et même de synthétiser des macromolécules ayant la structure du caoutchouc naturel et de la gutta-percha [3, 9, 16, 18, 19, 20, 22, 28, 29].

Dans la fig. 3 sont représentés les 4 isomères purs du polybutadiène que nous avons préparés par syn-

thèse. La structure réticulaire a été déterminée par nous pour tous ces 4 stéréoisomères. L'isoprène pourrait donner théoriquement 6 stéréoisomères deux à enchaînement 1-4, l'un *cis*, l'autre *trans*, deux à enchaînement 3-4 et deux à enchaînement 1-2, respectivement isotactique et syndiotactique. Les deux premiers

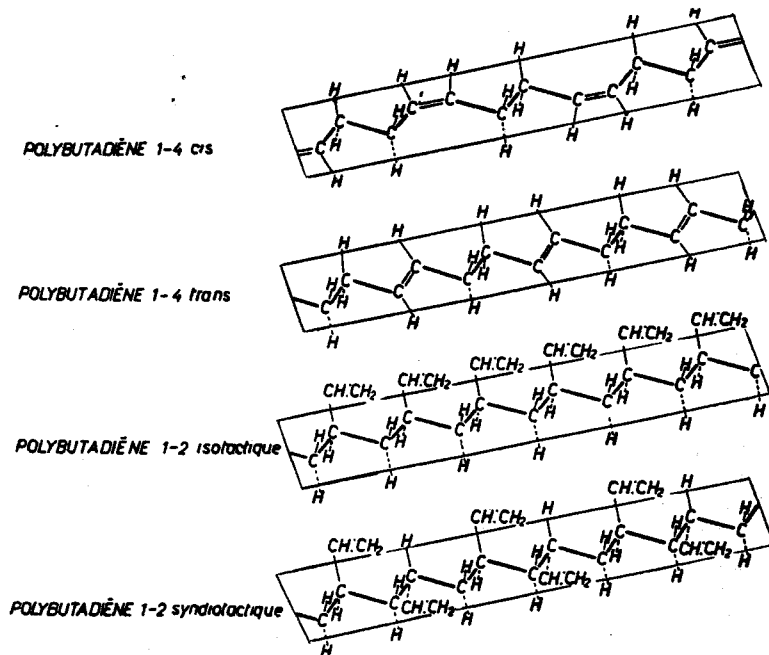


Fig. 3. - Stéréoisomères du polybutadiène.

seulement existaient dans la nature. Ces deux stéréoisomères, ainsi que d'autres, ont été préparés maintenant par synthèse.

Je n'ai pas l'intention ici de parler de la nature des procédés de catalyses stéréospécifiques [15, 16, 26, 30] bien que ce sujet soit extrêmement intéressant. Je désire le renvoyer au prochain Congrès International de Chimie de l'U.I.C.P.A. qui aura lieu en juillet 1957, encore à Paris. Je me limite ici aux propriétés physiques, parce qu'elles jouent un rôle prédominant dans le domaine des applications pratiques possibles des différents polymères stéréoisomères.

Les propriétés physiques et technologiques, qui donnent un grand intérêt aux polymères isotactiques comme matières plastiques et fibres textiles [2], sont

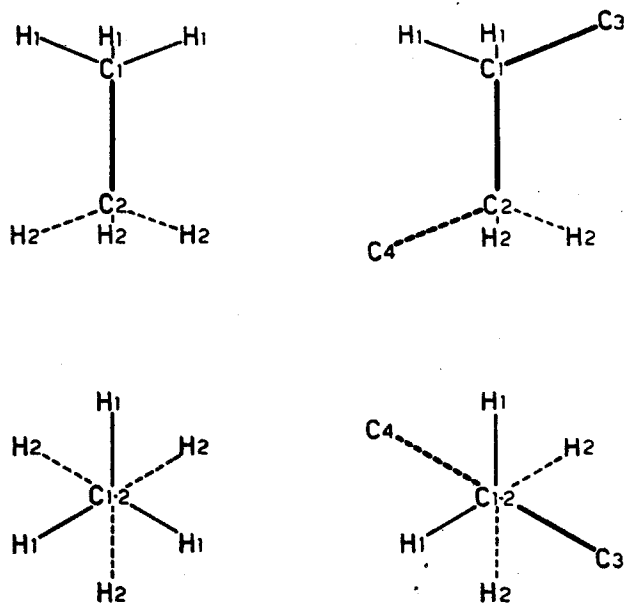
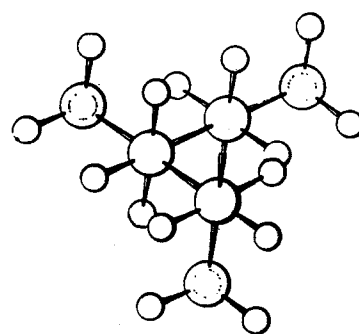
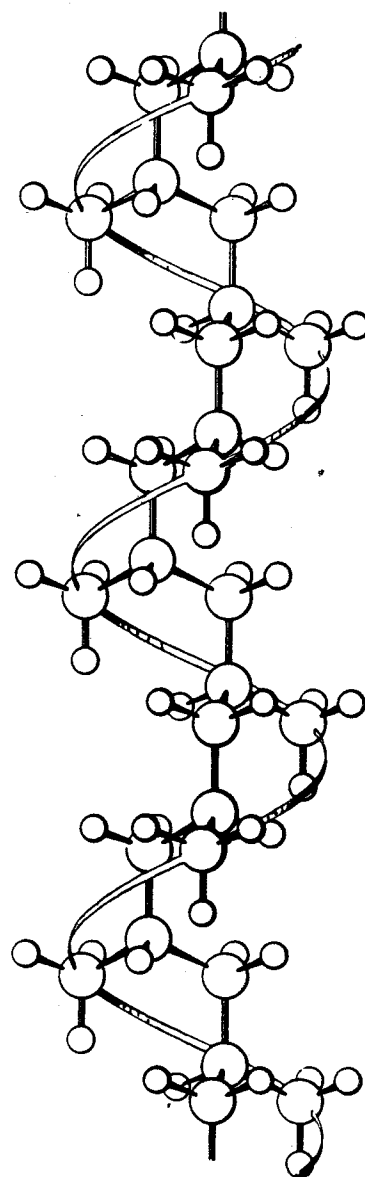


Fig. 4. - Orientation des liaisons dans l'éthane et dans une chaîne paraffinique.

strictement dues au fait que de tels polymères sont linéaires et cristallins. Les stéréoisomères atactiques à haut poids moléculaire des mêmes polymères, qui ne sont pas cristallisables, présentent des propriétés complètement différentes et peuvent avoir un intérêt pratique limité principalement au domaine des caoutchoucs.

Les propriétés dues à la cristallinité telles que : la configuration de la chaîne à l'état cristallin, la position relative des chaînes dans le cristal, les dispositions des groupes latéraux, la vitesse de cristallisation, les dimensions des cristaux, etc., déterminent les caractéristiques du plus grand intérêt pratique de tels polymères, comme matières plastiques, c'est-à-dire la dureté, la haute résistance mécanique, l'intervalle étroit de fusion, l'aptitude au moulage, l'orientation préfé-



**POLYPROPYLÈNE ISOTACTIQUE**



Fig. 5. - Configuration des chaînes du polypropylène isotactique cristallin.

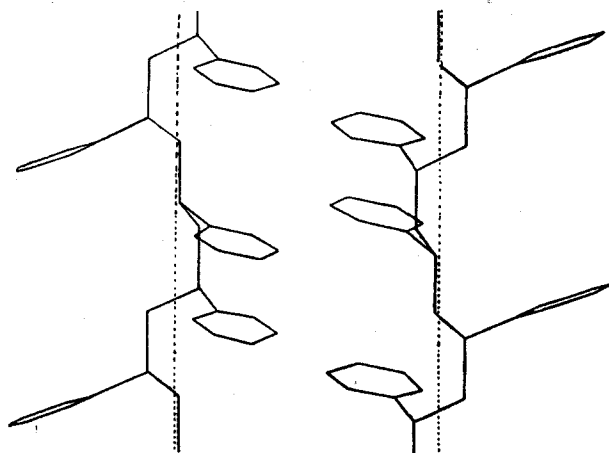


Fig. 6. - Configuration des chaînes du polystyrène isotactique.

rentielle des cristaux et la capacité de fournir des fibres à haute tenacité.

Je pense qu'il est donc convenable de décrire d'abord la structure cristalline, avant d'illustrer les propriétés technologiques des polymères isotactiques.

tains principes généraux qui déterminent la configuration des chaînes des hauts polymères linéaires à l'état cristallin. L'application de ces principes facilite considérablement la prévision de la structure réticulaire des nouveaux polymères linéaires et, dans de nombreux cas, elle en permet la détermination avec une plus grande rapidité [26].

Nous indiquons rapidement quelques-uns de ces principes :

1° Dans les hauts polymères linéaires cristallins, les axes des chaînes principales se disposent dans le cristal parallèlement à un axe cristallographique singulier (l'axe d'une chaîne est la droite qui unit les barycentres des parties successives de la chaîne correspondant à la période d'identité cristallographique) ;

2° Les différentes unités monomères, qui sont contenues en nombre entier dans la période d'identité, occupent des positions équivalentes, c'est-à-dire qu'elles vont en position de recouvrement par de simples opérations de déplacement qui dépendent de la symétrie de la chaîne, c'est-à-dire de translation selon l'axe de la chaîne de  $c/m$ , où  $c$  est la période d'identité, accom-

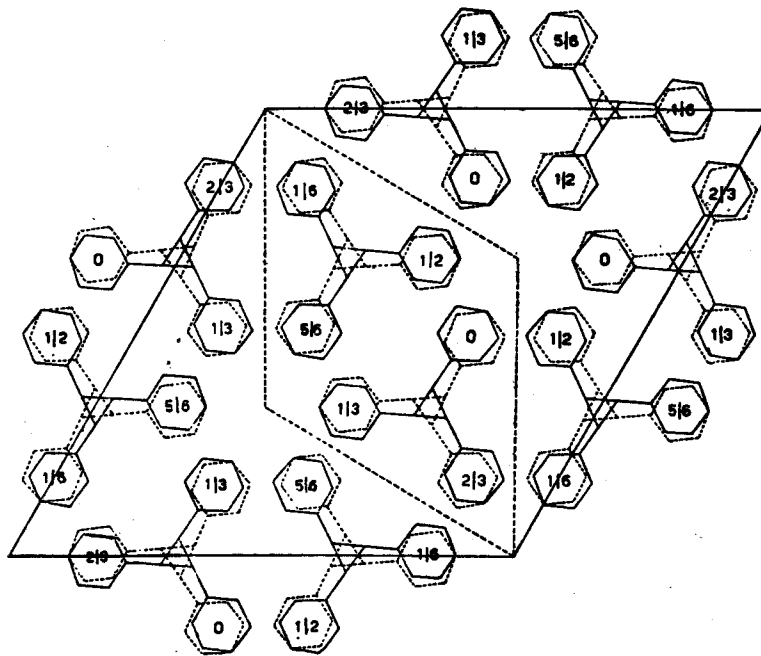


Fig. 7. - Projection de la maille élémentaire du polystyrène sur un plan perpendiculaire à l'axe de la chaîne.

### La structure cristalline des poly-alpha-oléfines.

La synthèse des polymères isotactiques et syndiotactiques, ainsi que l'étude des polymères stéréoisomères des dioléfines, a amplement augmenté le nombre des polymères cristallins d'hydrocarbures. L'étude de leur structure nous a permis de démontrer la validité de cer-

pagnée par une rotation de  $360^\circ/n$  (ou  $m$  et  $n$  sont des nombres entiers) ou bien par une réflexion spéculaire ;

3° Les chaînes se disposent de façon à réaliser le rapprochement maximum, entre les atomes des différentes chaînes, permis par les forces de Van der Waals.

La configuration plus stable d'une chaîne dans le cristal est déterminée par les principes suivants :

1° Constance de la longueur des liaisons, considérée comme la distance entre les centres des atomes unis par une liaison covalente déterminée ;

2° Constance des angles entre les directions des valences qui partent d'un même atome ;

3° Configuration de la chaîne le plus possible en accord avec le principe de l'éloignement maximum des liaisons successives. Ce dernier principe est appliqué de façon préférentielle aux liaisons carbone-carbone par rapport aux liaisons carbone-hydrogène et carbone-oxygène. Il détermine, par exemple, la forme planaire à zig-zag de la chaîne des paraffines normales.

Le principe de l'éloignement maximum des liaisons peut être appliqué même aux liaisons des atomes

adjacents à ceux qui sont liés par des doubles liaisons. On doit considérer, dans ce cas, que la double liaison est contenue dans un plan normal au plan contenant des autres liaisons des atomes de carbone qui sont unis par la double liaison considérée. A cause de ce principe, une chaîne de 4 atomes de carbone contenant une double liaison centrale est contenue dans un plan ; cela ne se vérifie pas pour une chaîne plus longue contenant plusieurs doubles liaisons ;

4° Si parfois des empêchements stériques ne permettent pas le maintien rigoureux des valeurs des distances entre les atomes qu'on devrait prévoir par l'application des principes précédents, la chaîne subit des déformations élastiques qui se distribuent en accord naturellement avec le principe du minimum de l'énergie potentielle.

Le polyéthylène est le seul polymère de la série des

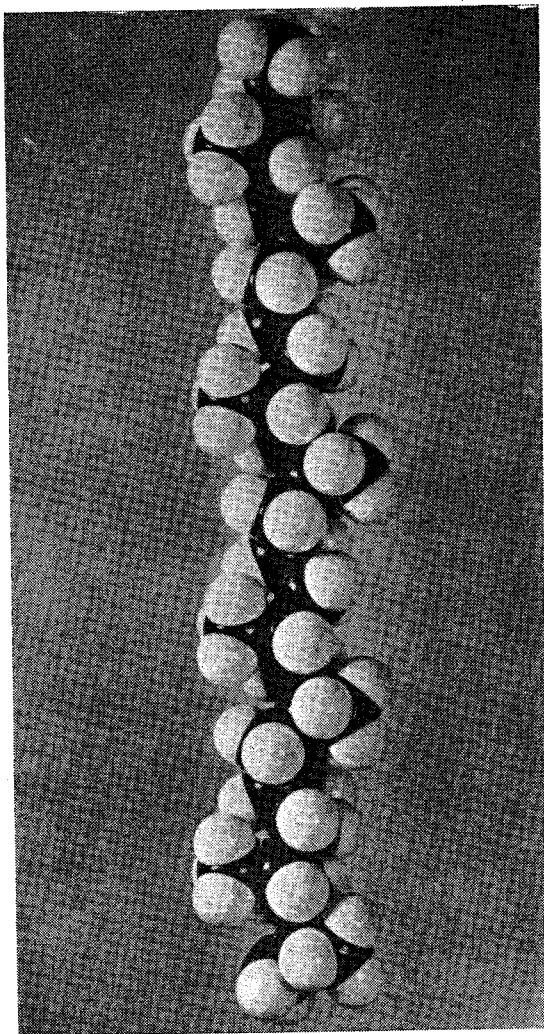


Fig. 8. - Modèle de la chaîne du polypropylène isotactique.

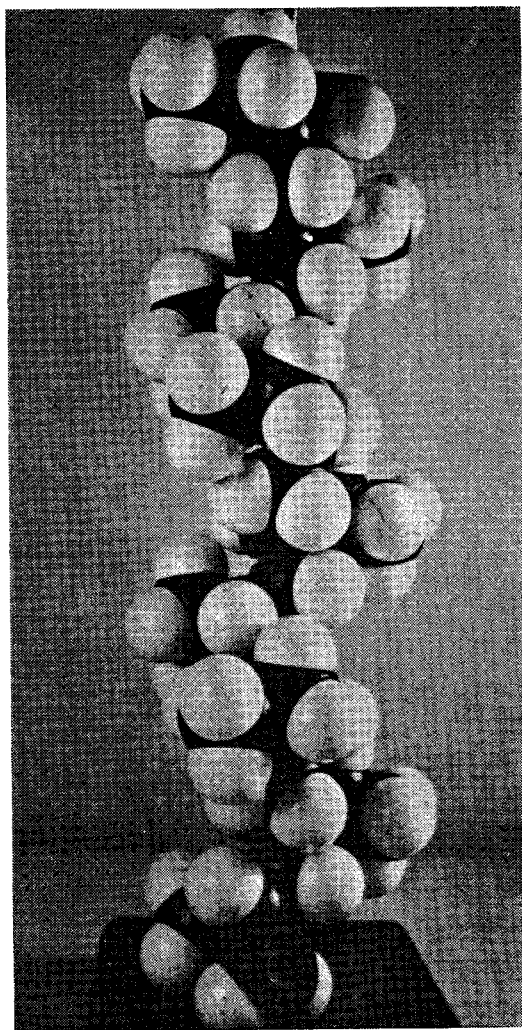


Fig. 9. - Modèle de la chaîne de la forme I (stable) du polybutylène isotactique.

polymères des alpha-oléfines qui soit exempt d'atomes de carbone tertiaires. Sa structure planaire est bien connue. L'emploi des nouveaux procédés de polymérisation a permis d'obtenir à basse pression, avec les procédés Ziegler et Philipps, des polymères de l'éthylène moins ramifiés et plus cristallins que ceux produits avec les procédés à haute pression. Nous-même, avec des catalyseurs spéciaux du type Ziegler, nous avons obtenu à basse pression, des polymères de l'éthylène à poids moléculaire très élevé (compris entre cent mille et quelques millions), dans lesquels il n'est pas possible de révéler avec l'infrarouge la présence de ramifications. Ils présentent une température de fusion très élevée (138-139°), une haute cristallinité et des propriétés mécaniques supérieures à celles des polyéthylènes même peu ramifiés.

Le polypropylène [5, 23], le polybutène [21], le polystyrène [8] isotactiques, etc., qui présentent des séquences d'atomes de carbone asymétriques, ayant la même configuration, possèdent une structure qui est très caractéristique. Le principe que les unités monomères d'une macromolécule doivent posséder dans un cristal des positions équivalentes, par rapport à l'axe

de la chaîne, établit la configuration de la chaîne même, en forme d'hélice, comme cela se vérifie pour les protéines cristallisables. Le polypropylène présente, par exemple, une chaîne en forme d'hélice à symétrie ternaire, qui respecte le principe de l'éloignement maximum des liaisons.

La polystyrène et l'une des modifications, celle plus stable, du polybutène, présentent une structure analogue, avec une petite déformation de l'angle entre les liaisons de la chaîne principale (respectivement de 116° et de 114°).

Parfois des empêchements stériques s'opposent à une telle structure, parce qu'elle déterminerait des rapprochements qui seraient en contradiction avec le principe du rapprochement maximum consenti par

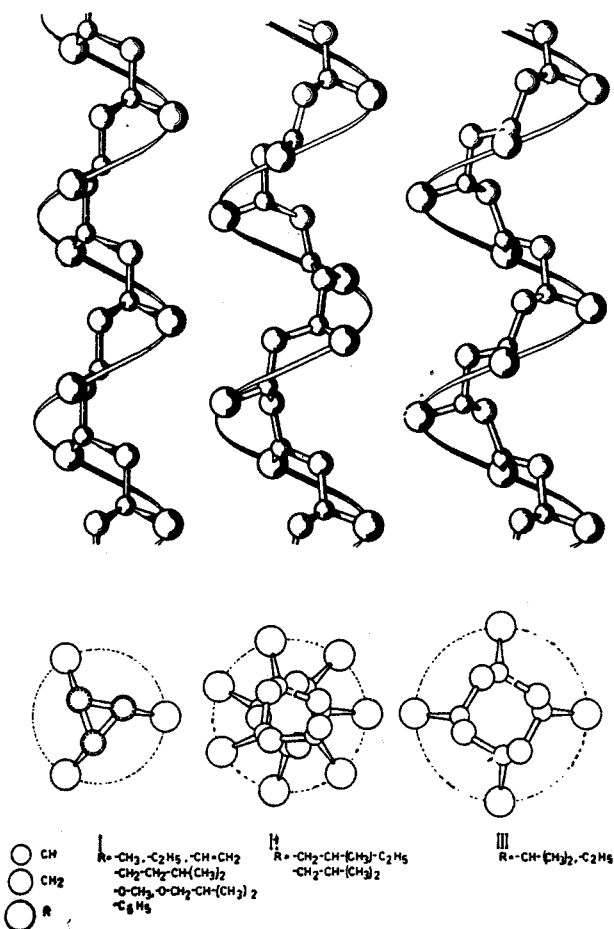


Fig. 10. - Configuration des chaînes de polymères isotactiques d'alpha-oléfines ramifiées.

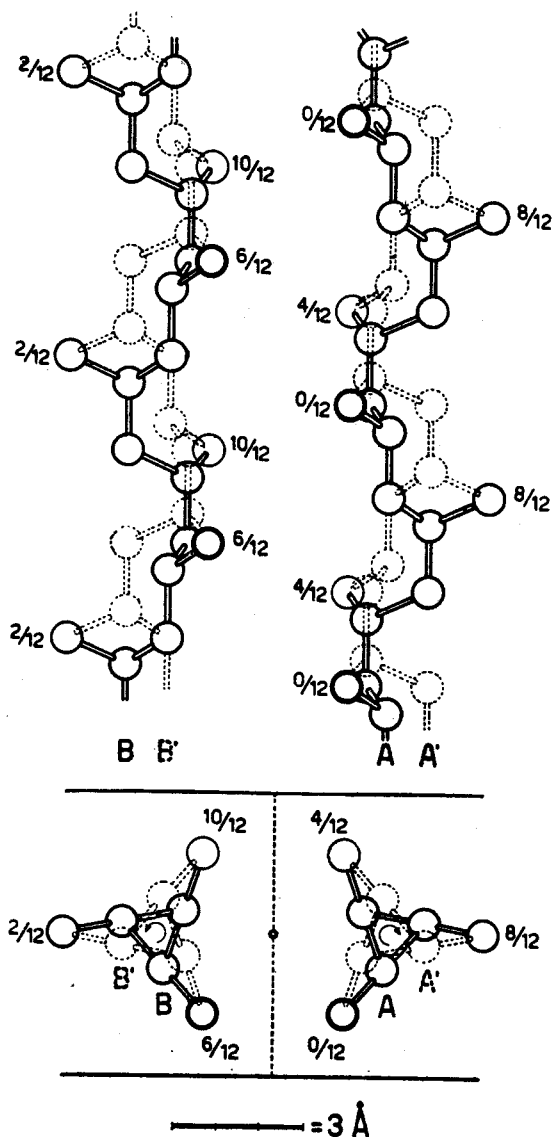


Fig. 11. - Types de chaînes énantiomorphes du polypropylène isotactique. Les chaînes anticliniques isomorphes correspondantes sont représentées, en pointillé.

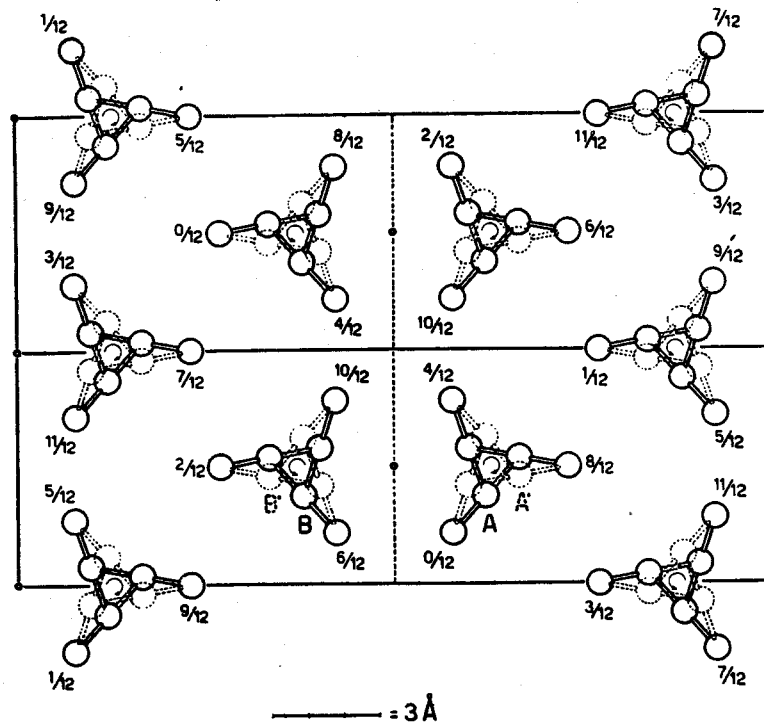


Fig. 12. - Projection de la maille élémentaire du polypropylène isotactique sur un plan perpendiculaire à l'axe de la chaîne. Les chaînes anticlines isomorphes sont représentées en pointillé.

les forces de Van der Waals. Dans ces cas, d'autres types d'hélice se présentent [12, 13, 16].

L'hélice du poly-3-méthyl-butène-1 offre, par exemple, une symétrie quaternaire et celle des polymères d'alpha-oléfines ramifiées en position 4 une symétrie heptenaire.

Naturellement, la symétrie de l'axe de la chaîne ne

correspond pas, dans bien des cas, à la symétrie cristallographique du même axe. Dans les polymères isotactiques les liaisons qui réunissent les groupes latéraux aux atomes de carbone tertiaires de la chaîne principale sont toujours inclinées par rapport à l'axe de la chaîne. Dans une chaîne isotactique toutes ces liaisons sont inclinées dans le même sens (isoclines)

TABLEAU I

Données roentgéographiques de polymères cristallins isotactiques.

Polymère	Température de fusion °C	Groupe spatial et symétrie	Nombre de monomères dans la cellule élémentaire	Dimensions de la cellule élémentaire (Å)			α	β	γ	Densité roentgéographique
				a	b	c axe de la chaîne				
Polystyrène .....	235	R <sub>3</sub> C (rhomboédrique)	18	21,9	21,9	6,65	90°	90°	120°	1,12
Poly-alpha-butène 1.	130	R <sub>3</sub> C (rhomboédrique)	18	17,7	17,7	6,55	90°	90°	120°	0,96
Polybutadiène 1-2 isotactique .....	130	R <sub>3</sub> C (rhomboédrique)	18	17,3	17,3	6,50	90°	90°	120°	0,96
Polypropylène .....	175	C <sup>2</sup> h (monoclinique)	12	6,65	20,96	6,50	90°	99,20°	90°	0,936



pour des raisons de symétrie. Puisque l'on peut avoir des hélices droites et des hélices gauches, on aura l'ensemble de quatre types d'hélices en tenant compte du sens de l'inclinaison des groupes latéraux. On aura donc deux types d'hélices droites avec des inclinaisons opposées l'une à l'autre (hélices anticlines), et deux types d'hélices gauches. Tous ces quatre types d'hélices

cristallographiquement isomorphes et statistiquement distribuées dans le même endroit. La symétrie des cristaux isotactiques synthétiques (racémiques) est en accord avec une distribution des hélices de façon que les droites environnent les gauches et réciproquement (fig. 13).

Dans cette figure on représente la chaîne du polybu-

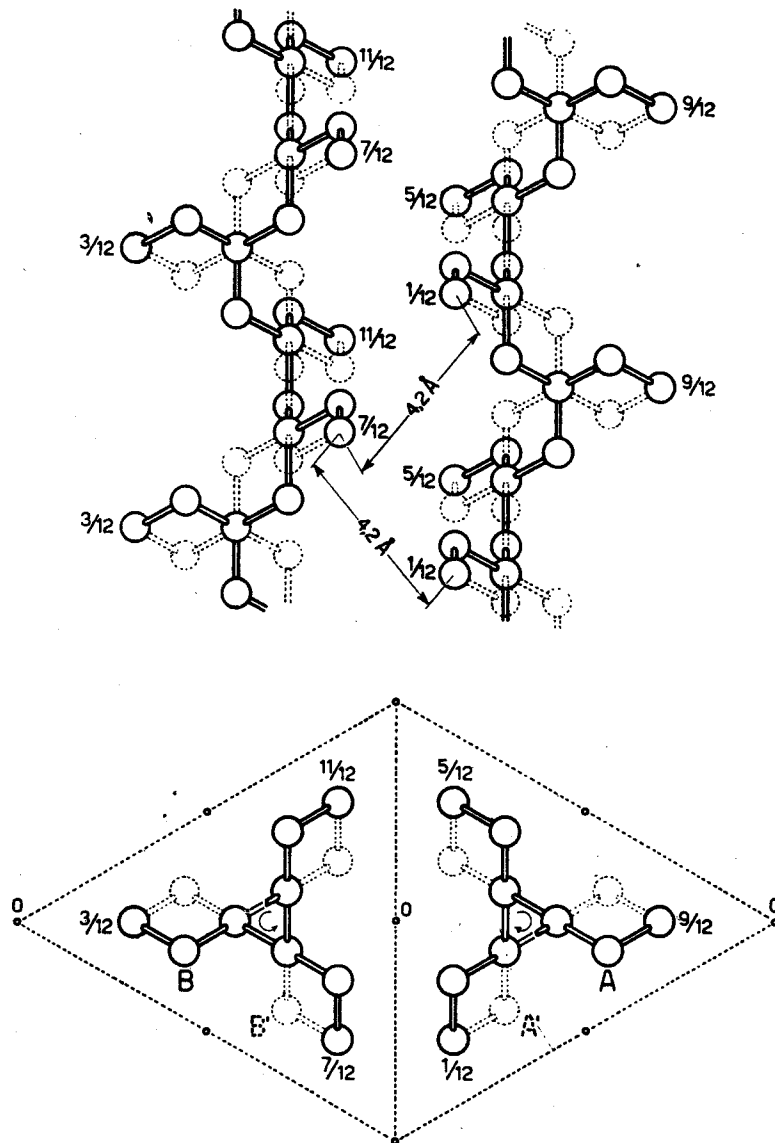


Fig. 13. - Chaînes énantiomorphes dans les cristaux du polybutylène isotactique (forme I).  
Les chaînes anticlines isomorphes sont indiquées en pointillé.

peuvent être présents dans chaque cristal des polymères obtenus par synthèse, qui contiennent un mélange racémique de macromolécules [23].

Dans le cristal deux chaînes anticlines peuvent occuper le même espace; de ce fait nous les considérons

tène et du polybutadiène à enchaînement 1-2, isotactiques.

Dans le tableau I les constantes réticulaires de quelques polymères cristallins isotactiques sont reportées.

**Cristallinité des polymères isotactiques.**

Dans nos travaux, déjà publiés, nous avons utilisé l'examen aux rayons X et aux faisceaux d'électrons, comme méthodes pour déterminer la cristallinité et l'orientation des polymères isotactiques.

Récemment, nous avons mis au point la méthode aux

pour les polystyrènes à poids moléculaire très élevé, le maximum de vitesse de cristallisation se trouve à une température à peu près de 50° au-dessous de la température de fusion (fig. 15).

La vitesse de cristallisation dépend de la viscosité du système qui augmente avec le poids moléculaire du polymère ; pour des poids moléculaires élevés elle

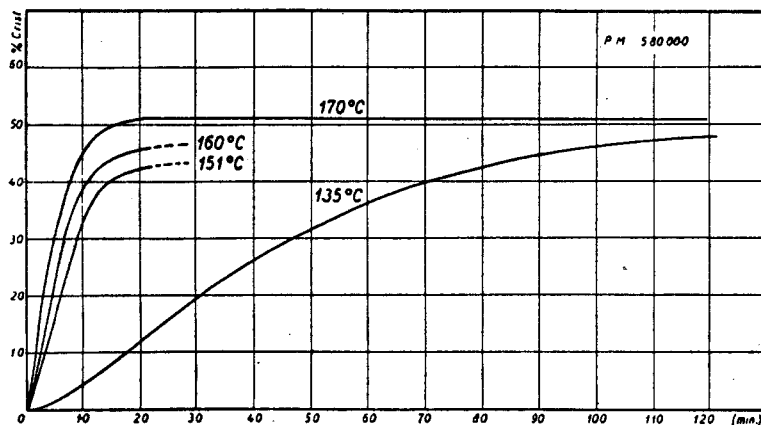


Fig. 14. - Cinétique de cristallisation d'un polystyrène ayant une cristallinité moyenne.

rayons X de façon à la rendre quantitative pour la détermination de la cristallinité [24]. Nous avons même appliqué les rayons X (fig. 14), en plus des méthodes densimétriques, pour mesurer la cinétique de la cristallisation. On a observé, par exemple, que

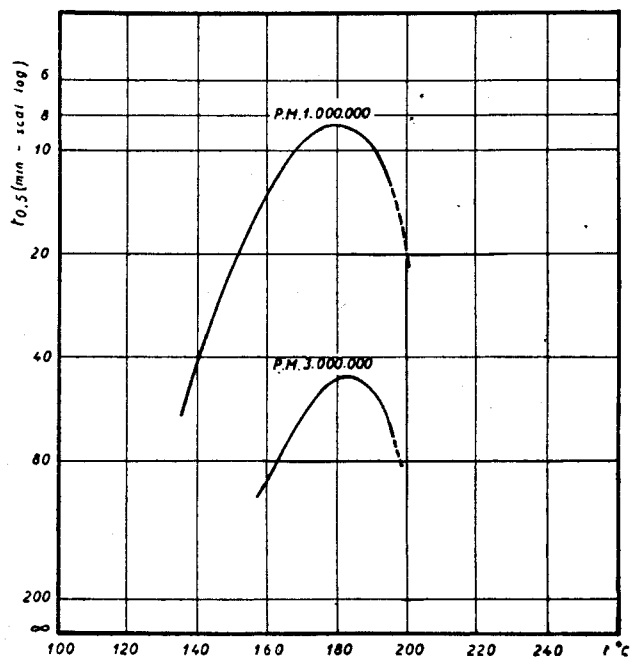


Fig. 15. - Temps de demi-cristallisation des parties cristallisables de deux polystyrènes ayant des poids moléculaires différents.

est très faible. Bien que les cristaux soient le plus souvent de dimensions inférieures à la longueur d'onde de la lumière (en général de quelques centaines d'angströms), les cristallites peuvent être tout de même relevées par des méthodes optiques, étant donné qu'elles s'agrègent en sphérulites qui, quelquefois, atteignent de très grandes dimensions, de l'ordre de grandeur du dixième de millimètre ou même du millimètre (polybutène-1). De très belles reproductions photographiques de sphérulites ont été obtenues par le laboratoire de Castellanza de la Société Montecatini [31]. Dans les figures 16 et 18 on peut observer les formes de sphérulites du polypropylène, formées par refroidissement du polymère fondu. Les figures 17-19 représentent les mêmes sphérulites observées à la lumière polarisée.

Dans le cas des polymères à poids moléculaire très bas, il est possible d'observer des agrégats cristallins, visibles au microscope, qui nous confirment les caractères de symétrie précédemment déterminées par l'examen aux rayons X.

Des agrégats cristallins de polystyrène isotactique, ayant un poids moléculaire de l'ordre de grandeur d'environ 10 000, sont indiqués sur la fig. 20. On observe des lamelles hexagonales qui, lorsqu'elles sont bien orientées, n'apparaissent pas biréfringentes à l'examen en lumière polarisée, contrairement aux sphérulites qui illustrent les figures typiques d'interférence des cristaux anisotropes.

La formation des sphérulites par cristallisation d'une solution dans des solvants convenables est beaucoup plus évidente. Les sphérulites des polybutylènes sont

particulièrement bien développées. La présence de petites quantités de produits amorphes à bas poids moléculaire, qui réduisent la viscosité du polymère brut et peuvent occuper les parties intercrystallines, facilite la formation de grosses sphérulites bien séparées les unes des autres et bien visibles au microscope.

Dans certains cas les sphérulites peuvent arriver à des dimensions de centaines et même de milliers de microns (*fig. 22*).

La *fig. 22* montre une partie d'une cristallite examinée au microscope électronique dans le laboratoire de Novare de la Société Montecatini.

en opérant avec des catalyseurs non stéréospécifiques, de préparer des polymères amorphes. Ces polymères, qui manquent de régularité dans la distribution stérique des unités monomères, ont cependant une chaîne principale linéaire et ils peuvent même être obtenus avec des poids moléculaires très élevés.

Les polymères d'oléfines aliphatiques parfaitement linéaires, ayant un poids moléculaire de quelques centaines de mille, n'étaient auparavant connus que dans le cas des monomères vinylidéniques. En effet, tous les procédés de polymérisation précédemment utilisés étaient peu aptes à la production des polymères com-

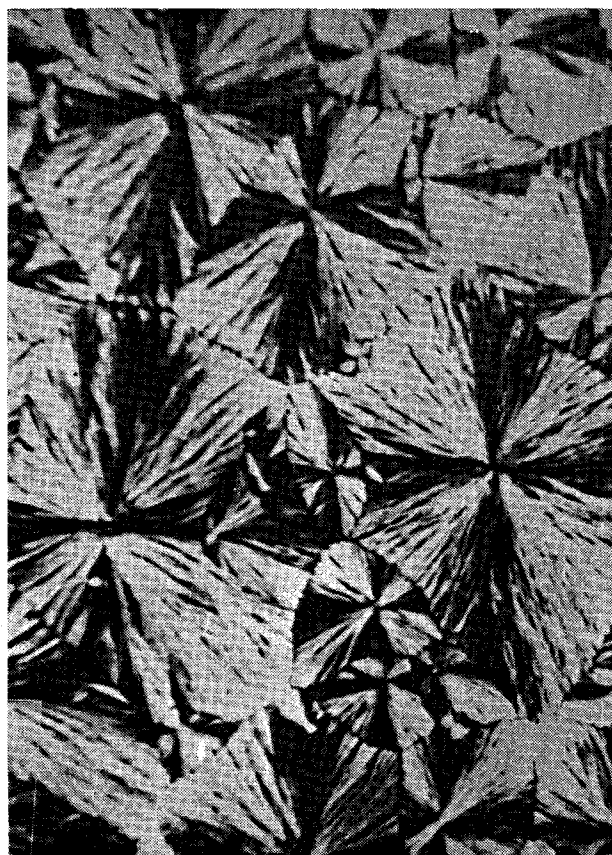
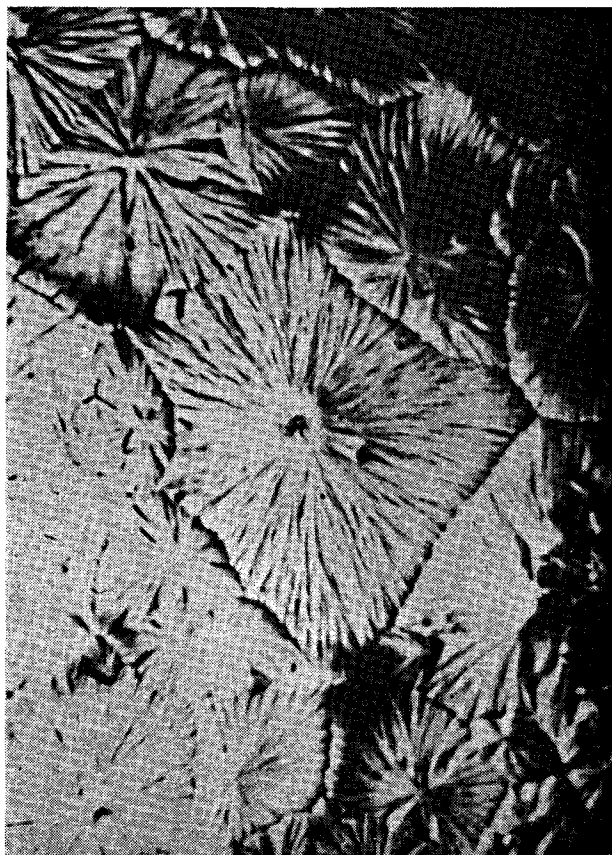


Fig. 16 et 17. - Examen à la lumière normale et à la lumière polarisée de sphérulites de polypropylène isotactique obtenues par refroidissement lent du polymère fondu.

### Polymères atactiques et polymères à "blocs".

Les nouveaux procédés de polymérisation, auxquels nous attribuons un mécanisme de type anionique, qui sont basés sur l'emploi de catalyseurs constitués de composés métallo-organiques et de composés de métaux de transition très électropositifs, nous ont permis, non seulement de produire avec des catalyseurs stéréospécifiques, des polymères linéaires cristallins d'alpha-oléfines à structure stériquement unitaire, mais aussi,

plètement linéaires des alpha-oléfines. A cause de la fréquence des processus de transfert de chaîne qui accompagnent la polymérisation, ces procédés fournissaient des polymères ayant en général un bas poids moléculaire ou bien des chaînes contenant des ramifications, même longues.

La comparaison entre les propriétés des polymères amorphes des alpha-oléfines à structure vraiment linéaire, que nous appelons atactiques, et celles des polymères cristallins isotactiques, met en évidence

l'énorme influence des phénomènes de stéréoisomérisation sur les propriétés physiques des substances macromoléculaires.

Les propriétés viscoélastiques sont celles qui se ressentent le plus de la régularité ou de l'irrégularité de la structure des chaînes. Tandis que les polymères isotactiques ayant un poids moléculaire encore bas, correspondant par exemple à quelques dizaines d'unités monomères, sont déjà des solides cristallins à haute température de fusion, les polymères atactiques ayant le même poids moléculaire sont de vrais liquides. Ils

Le polypropylène, les polybutènes et les polyhexènes à poids moléculaire élevé peuvent devenir vulcanisables, par exemple par sulfochloruration et, dans ce cas, être vulcanisés par l'emploi de bases polyvalentes. Ils fournissent de vrais caoutchoucs avec des valeurs élevées de déformations élastiques réversibles. Leurs propriétés techniques apparaissent, à certains points de vue, considérablement supérieures à celles du polyéthylène sulfochloré. Tandis que pour la production de l'Hypalon (nom donné par la Du Pont Co, au polyéthylène sulfochloré) il est nécessaire d'introduire d'une

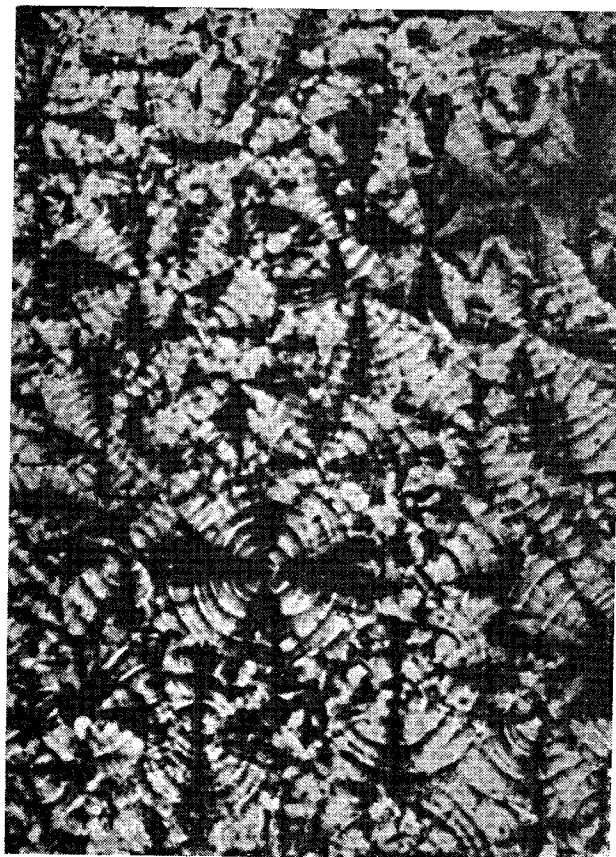
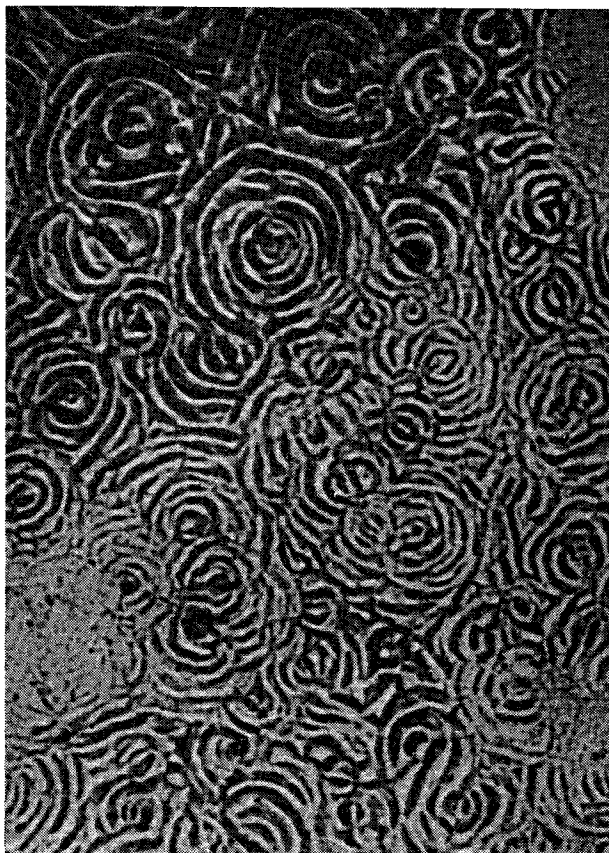


Fig. 18 et 19. - Examen à la lumière normale et à la lumière polarisée de sphérulites de polystyrène isotactique obtenues par refroidissement lent du polymère fondu et recuit à 180°C.

deviennent de plus en plus visqueux au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente et, lorsque celui-ci atteint des valeurs de l'ordre de grandeur de quelques centaines de mille, ils prennent les caractères viscoélastiques des caoutchoucs non vulcanisés.

Ces derniers produits, qui peuvent encore être considérés comme des liquides à viscosité très élevée, peuvent être transformés en vrais élastomères, lorsque la formation de réticulations entre les macromolécules empêche le glissement visqueux d'une molécule par rapport à l'autre.

façon désordonnée des quantités considérables de chlore (25-40 %) pour détruire la cristallinité originale du polyéthylène et obtenir des élastomères, dans le cas, au contraire, où l'on part de polymères originalement amorphes des alpha-oléfines (propylène, *n*-butène, etc.), il n'est pas nécessaire de les chlorer d'une façon aussi forte. Il peut suffire d'introduire à peu près 1 % de soufre avec la petite quantité de chlore nécessaire pour la sulfochloruration, pour transformer ces polymères en matériaux vulcanisables, et ces derniers en produits vulcanisés qui présentent généralement des propriétés

élastiques supérieures et des densités toujours inférieures à celles du polyéthylène sulfochloré (Hypalon).

On est arrivé ainsi à toute une nouvelle catégorie d'élastomères saturés qui offrent en général des propriétés meilleures, même en ce qui concerne l'hysté-

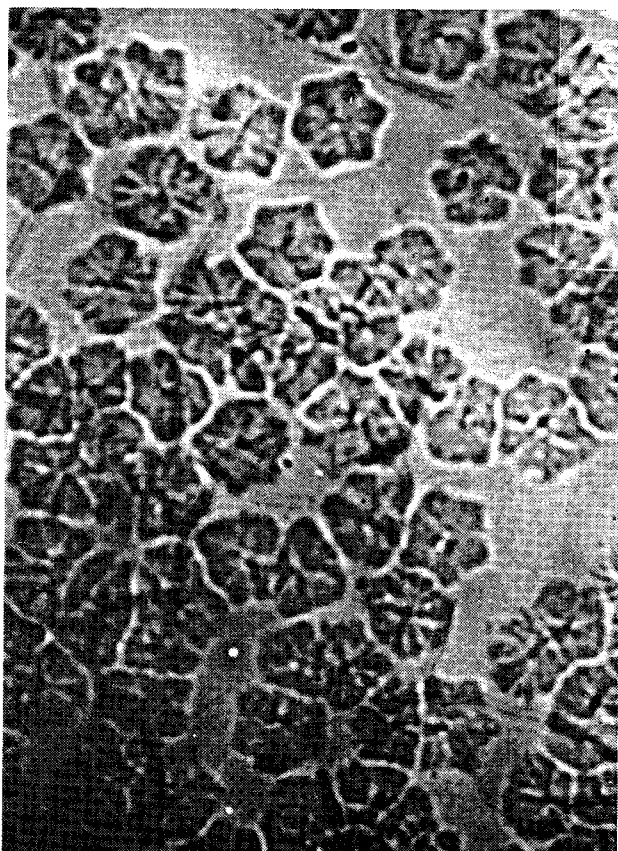


Fig. 20. - Agrégats cristallins à symétrie hexagonale de polystyrène isotactique obtenus à partir d'une solution de polystyrène isotactique dans du polystyrène atactique fondu et recuit à 180°C après un refroidissement rapide.

résis élastique, que celles des caoutchoucs saturés auparavant connus obtenus principalement à partir des oléfines (caoutchouc Butyl), ou bien avec le polyéthylène chloruré (Hypalon).

Il existe, en dehors des polymères isotactiques cristallins et des polymères atactiques amorphes, toute une gamme de produits ayant des propriétés intermédiaires, constitués par des polymères dans les chaînes desquels il existe des parties ayant une structure régulière et d'autres à structure irrégulière.

Les propriétés de ces produits sont comparables à celles d'un polymère à blocs, constitué à la fois par des segments ayant les propriétés des élastomères et des segments ayant les propriétés des plastomères cristallins ou cristallisables. Lorsque l'un ou l'autre type de stéréoblocs est dominant et que les parties à struc-

ture irrégulière (ou respectivement régulière) sont petites, les propriétés des polymères se rapprochent de celles de l'un des stéréoisomères extrêmes. Dans les cas intermédiaires, certaines propriétés se modifient considérablement et de nouvelles caractéristiques apparaissent.

En effet, une petite quantité de parties amorphes dans une chaîne presque entièrement isotactique, ainsi que de petites irrégularités provoquées par l'alternance de longues parties isotactiques ayant une configuration stérique différente, ne provoque qu'un petit abaissement de la température de fusion et une faible augmentation de l'allongement élastique, tandis que la résistance à la traction et l'allongement à la rupture restent presque inaltérés. Les propriétés de ces polymères, lorsqu'ils possèdent des poids moléculaires très élevés, ne s'éloignent pas énormément de celles des polymères complètement isotactiques.

De même façon, la présence de petites fractions iso-

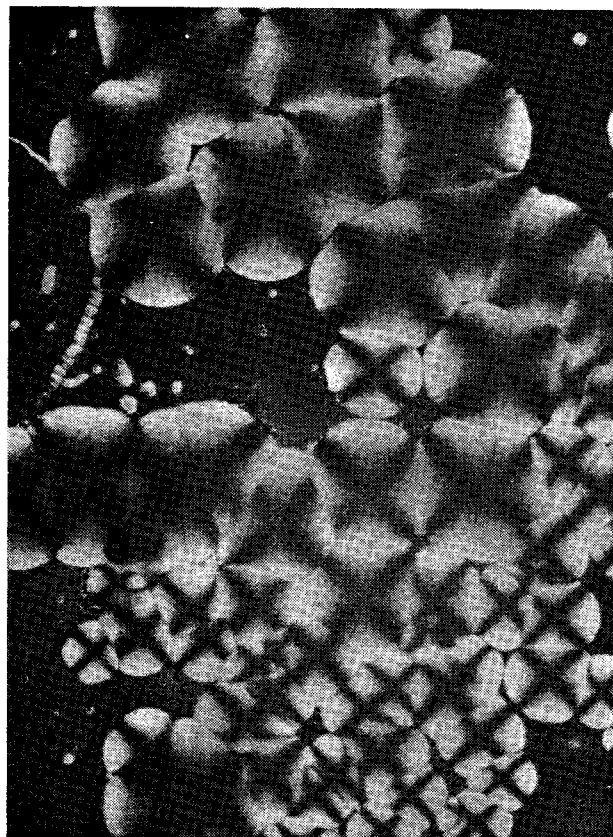


Fig. 21. - Sphérulites ayant des dimensions de l'ordre de grandeur du millimètre obtenues par évaporation d'une solution de poly-alpha-butylène dans le n-heptane.

tactiques dans une chaîne presque complètement atactique n'altère pas sensiblement les propriétés du polymère atactique. Seulement dans le cas où les parties isotactiques sont suffisamment longues, pour donner

au polymère à stéréo-blocs la propriété de cristalliser partiellement, de nouvelles et intéressantes caractéristiques apparaissent. Dans la *fig. 24* les diagrammes Geiger aux rayons X du polymère amorphe et du polymère cristallin sont comparés avec celui d'un polymère à stéréoblocs. La capacité des fractions de la molécule de pouvoir faire partie des réseaux cristallins accorde aux produits orientés des propriétés semblables à celles provoquées par une vulcanisation physique, comme celle produite, par exemple, par un étirement rapide dans le caoutchouc naturel.

Ces polymères à blocs à l'état pur (non vulcanisés) présentent, dès qu'ils ont subi une orientation par étirement selon une direction, des allongements réversibles, selon cette direction, de l'ordre de grandeur de 50 à 100 %, et parfois supérieurs et souvent, en outre, des charges de rupture supérieures à celles que présentent la plupart des caoutchoucs amorphes et vulcanisés, non chargés avec des substances renforçantes. Dans la *fig. 25* la courbe I représente un polymère isotactique assez pur, la II un polymère isotactique contenant très peu de stéréobloc, les III et IV des stéréoblocs et la V un polymère amorphe à haut poids moléculaire. L'effet vulcanisant de la seule cristallinité, rencontré dans les homéopolymères à blocs, diffère de celui produit par des liaisons chimiques, parce qu'il disparaît si le matériel est chauffé à température supérieure à celle de fusion des cristaux et il reparait si le matériel est refroidi et étiré de nouveau.

En général, les polymères à blocs sont caractérisés par une solubilité plus élevée et par des températures

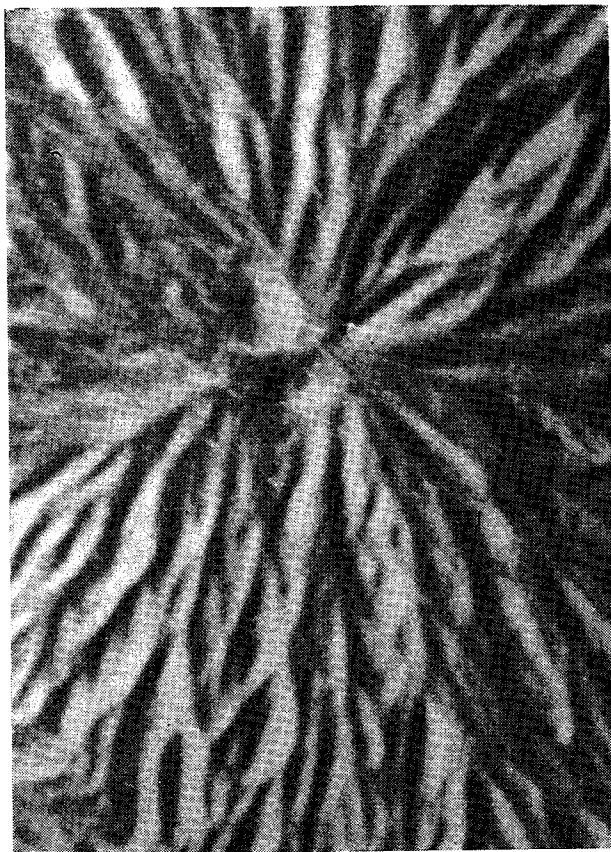


Fig. 22. - Photographie au microscope électronique d'une portion de sphérulite de poly-alpha-butyène.

TABLEAU II

Propriétés des polypropylènes de différente structure stéréoisomérique séparés par extraction avec solvants (1).

Fractions obtenues par extraction avec divers solvants :	Température d'extraction	Structure de la fraction	[ $\mu$ ]	Cristallinité	T. F.
	°C				°C
Éther .....	35	atactique	0,46	0	—
Pentane .....	36	stéréobloc	0,51	27	114
Hexane .....	69	stéréobloc	0,61	37	130
Heptane .....	98	stéréobloc	0,68	54	159
Éthylxane .....	120	stéréobloc	1,22	64	170
Résidu .....	126	isotactique	2,08	68	174

de fusion plus basses que celles des polymères cristallins purs, comme on peut le prévoir théoriquement. En effet, les théories développées par divers auteurs, en particulier par Flory, sur l'abaissement de la tem-

pérature de fusion d'un copolymère, due à la présence dans la chaîne d'unités monomères chimiquement différentes, peuvent parfaitement être appliquées, même dans le cas des homéopolymères linéaires, où les irrégularités de structure sont dues seulement aux différentes configurations stériques d'unités monomères chimiquement égales.

(1) G. Natta, G. Mazzouti, G. Crespi et G. Moraglio, *Chim. e Ind.*, 1957, 39, 275.

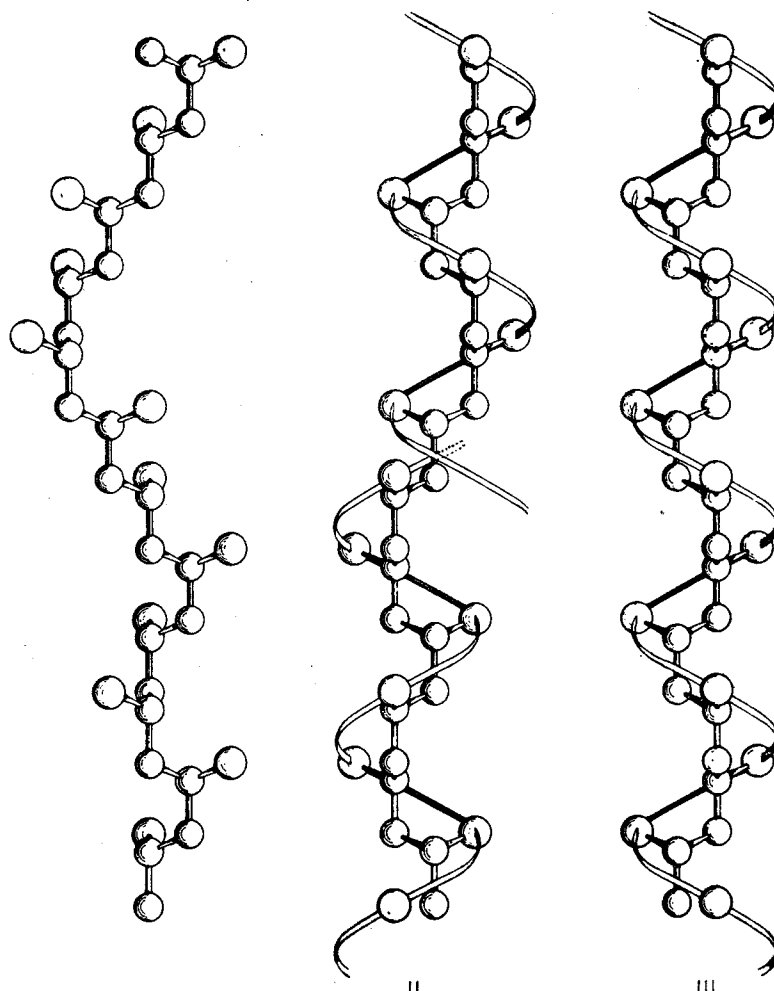


Fig. 23. - Types de chaînes stéréoisomères :

I. Chaîne atactique. — II. Chaîne à segments isotactiques ayant une configuration stérique différente. — III. Chaîne isotactique.

### Propriétés des polypropylènes isotactiques bruts.

D'après ce que j'ai déjà exposé, il résulte qu'il est possible d'obtenir de nombreux types de produits par polymérisation d'alpha-oléfines, ayant des propriétés très différentes les unes des autres, selon la qualité et la quantité des divers stéréoisomères présents. Les propriétés d'un polymère brut dépendent surtout pour cela des variables suivantes :

1° Du pourcentage de polymères isotactiques bien cristallisables, de la grandeur et de la distribution et de leur poids moléculaire ;

2° Du pourcentage de polymères à blocs, du type de blocs, de leur cristallinité, de la grandeur et de la distribution de leur poids moléculaire ;

3° Du pourcentage de polymères atactiques amorphes et de leur poids moléculaire.

Des modifications de ces variables peuvent conduire à une énorme diversité de produits. En pratique, ceux qui apparaissent les plus intéressants, comme matières plastiques, sont ceux très riches en polymères isotactiques et ceux riches en blocs à poids moléculaire très élevé, mais exempts, ou presque, de molécules complètement atactiques à bas poids moléculaire.

Les méthodes les plus simples pour caractériser les produits commerciaux sont :

1° La détermination de la cristallinité, soit par les rayons X, soit même plus simplement sur la base de mesures de densité ;

2° La détermination de la teneur des trois types de stéréoisomères susindiqués, au moyen d'extraction par solvants ;

3° La détermination du poids moléculaire des différentes fractions par des mesures viscosimétriques.

Il faut noter que beaucoup de propriétés physiques (comme la densité et la température de fusion) varient très peu avec le poids moléculaire au-dessus d'une certaine limite (au-delà de 50 000). La viscosité à l'état

produits bruts obtenus par polymérisation qui sont probablement analogues à ceux qui seront lancés dans quelques mois sur le marché lorsque la Société Anonyme Montecatini entreprendra, à Ferrare, sa production commerciale. On prévoit effectivement que le maximum d'intérêt pratique se concentrera, au début, sur les produits moins coûteux, c'est-à-dire ceux qui, à l'état brut, non fractionnés, présentent déjà des caractéristiques techniques satisfaisantes pour leur emploi pratique.

L'une des applications des nouveaux polymères cristallins, destinée à un développement remarquable, est celle de la production des fibres textiles. Avant la découverte de ces nouveaux polymères, on pensait que pour produire des fibres textiles ayant de bonnes caractéristiques mécaniques on devait employer des macromolécules contenant des groupes capables d'exer-

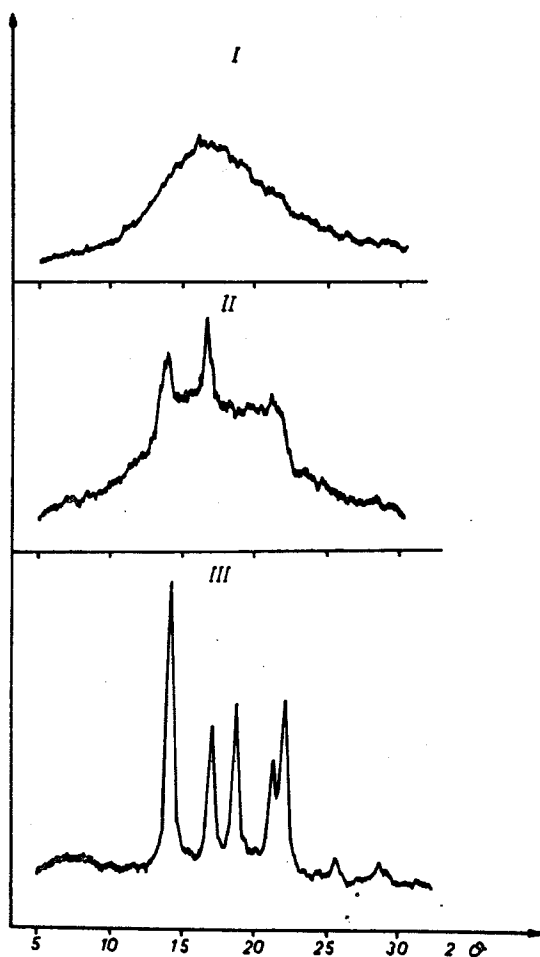


Fig. 24. - Comparaison de spectres de rayons X enregistrés au compteur Geiger :

- I. Polypropylène atactique.
- II. Polypropylène à blocs.
- III. Polypropylène isotactique.

fondus varie cependant considérablement et, de ce fait, influence l'emploi des procédés d'injection et d'extrusion (tableaux III et IV).

Des produits bruts avec une bonne cristallinité (supérieure à 65 %), pauvres en parties complètement atactiques, peuvent être obtenus directement par polymérisation. Ces produits présentent de bonnes propriétés mécaniques qui diffèrent peu de celles d'un polymère stériquement plus pur. La présence d'une petite quantité de polymères à blocs à très haut poids moléculaire élève les allongements à la rupture et même les allongements élastiques (tableau V).

Nous reportons ici quelques données concernant les

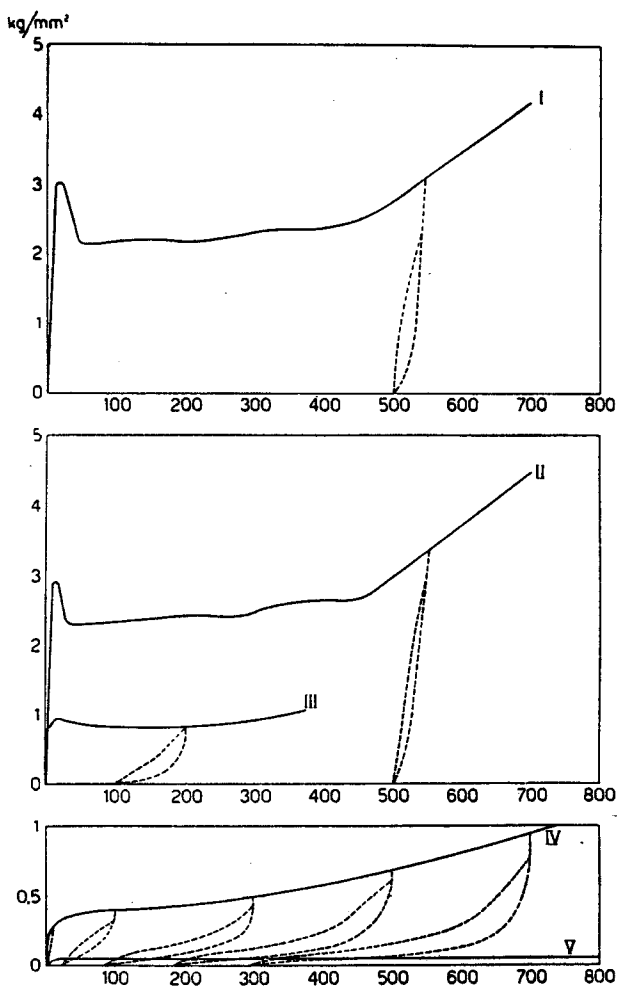


Fig. 25. - Diagrammes effort-allongement pour cent de :

- I. Polymère isotactique (cristallinité environ 75 %).
- II. Polymère riche en parties isotactiques (cristallinité environ 65 %).
- III. Polymère à stéréo-blocs (cristallinité environ 40 %).
- IV. Polymère à stéréo-blocs (cristallinité environ 15 %).
- V. Polymère atactique.



TABLEAU III

Propriétés physiques de quelques polymères isotactiques bruts.

	Unité de mesure	Polypropylène			Polybutylène	
Viscosité intrinsèque .....	10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> /g	2,66	5,25	1,84	1,12	2,64
Résidu par extraction à l'heptane .....	%	89	91	100	—	—
Résidu par extraction à l'éther éthylique .....	%	—	—	—	72	91
Charge d'écoulement .....	kg/cm <sup>2</sup>	360	376	400	—	—
Charge de rupture .....	—	385	410	400	150	365
Allongement à la rupture .....	%	320	670	100	165	320
Rigidité à la flexion (Stiffness) .....	kg/cm <sup>2</sup>	8 500	8 200	10 000	1 300	1 670
Dureté Brinell .....	—	1 900	1 550	2 000	—	—
Dureté Shore « A » .....	—	—	—	—	95	97
Point de ramollissement Vicat :						
1 kg .....	°C	> 150	> 150	> 150	100	129
5 kg .....	°C	99	99	111	—	—

TABLEAU IV

Propriétés physiques du polypropylène et d'autres matériaux thermoplastiques.

	Polypropylène à cristallinité > 60 %	Polyéthylènes			
		Rotène	Rotène L	Marlex	Fertène 7
Densité .....	0,90-0,92	0,95	0,96-0,97	0,96	0,92
Température de fusion (°C) .....	165-170	132-137	134-138	135	107-112
Charge d'écoulement (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	360-400	220	280-310	270	105
Allongement à la rupture (%) .....	100-600	700	650-850	400	400
Rigidité à la flexion (Stiffness) (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	8 200-10 000	4 000-6 000	7 000-8 000	9 900	1 700
Dureté Brinell (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	1 500-2 000	750	—	—	470
Point de ramollissement Vicat :					
5 kg (°C) .....	99-111	81-88	94-98	—	—
1 kg (°C) .....	> 150	124-128	133-138	—	92

TABLEAU V

Propriétés mécaniques des films de polypropylène, de polybutylène et d'autres matériaux plastiques.

	Polypropylène à cristallinité : 60-65 %	Polybutène à cristallinité : 40-50 %	Polyéthylènes			Cellophane
			Rotène	Marlex 50	Fertène 7	
Charge de rupture :						
Direction longitudinale (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	350-400	400-450	251	270	196	308-1 300
Direction transversale (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	300-350	300-350	243	238	181	
Allongement :						
Direction longitudinale (%) .....	700-750	200-230	807	200	284	14-15
Direction transversale (%) .....	730-750	300-320	774	72	234	
Résistance au déchirement :						
Direction longitudinale (kg/cm) .....	160-190	100-110	128	184	87	20-91
Direction transversale (kg/cm) .....	140-160	100-110	115	178	75	

cer de fortes associations entre les molécules voisines, et cela pour éviter les écoulements visqueux.

La résistance élevée à la traction du Nylon est attribuée aux forces d'association dues aux liaisons hydrogène. Dans d'autres cas où il n'existe pas de liaisons de ce genre, comme par exemple pour le Térylène, on attribue à la présence de groupes polaires une action d'association entre les chaînes.

Après la récente découverte des polymères isotactiques, nous avons trouvé qu'il est possible d'obtenir des fibres synthétiques ayant des ténacités très élevées, qui correspondent à celles des meilleures fibres synthétiques jusqu'à présent connues, même dans le cas des polyoléfines dans lesquelles il n'y a pas de liaisons hydrogène ni de groupes polaires. Il est cependant nécessaire — dans le cas des polyoléfines — que les polymères présentent un poids moléculaire très élevé et une structure parfaitement linéaire. En ce qui concerne le Nylon, où les forces d'association par les liaisons hydrogène sont égales à 5-6 000 cal., on peut obtenir des fibres ayant une bonne résistance mécanique même avec un poids moléculaire de 10 000-20 000. Dans le cas des polymères isotactiques des alpha-oléfines, au contraire, pour lesquels les forces d'association ne sont que de faibles forces de Van der Waals entre les groupes  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  (de l'ordre de grandeur du millier de calories), il est nécessaire, pour obtenir des fibres à forte ténacité, d'employer des macromolécules ayant un poids moléculaire plus élevé, par exemple pour le

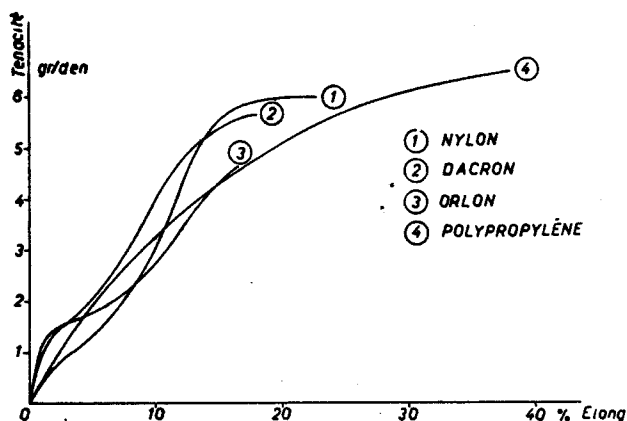


Fig. 26. - Diagramme effort-allongement de quelques fibres synthétiques.

polypropylène, de 40 000-50 000, ce qui correspond à environ 1 000 unités monomères.

Il est intéressant d'observer que les fibres de polypropylène présentent une résistance à la rupture et une élasticité considérablement plus grandes que celles qu'on peut obtenir avec les meilleurs types de polythènes et de polyméthylènes très linéaires. En effet, on peut facilement obtenir des fibres de polypropylène isotactique ayant des ténacités de l'ordre de grandeur

de 6 à 8 g/den. et des allongements réversibles assez élevés.

Les fibres du polypropylène sont celles qui possèdent la plus petite densité connue (0,90-0,92). Elles peuvent être filées à sec, sans emploi de solvants ni de plastifiants, avec des méthodes de filature analogues à celles du Nylon. La plus basse température de fusion (175° pour le polymère complètement isotactique et 165°-170° pour des polymères bruts) en facilite la filature.

Les fibres de polypropylène présentent des propriétés isolantes électriques et thermiques très bonnes, des caractéristiques mécaniques très élevées — particulièrement une importante capacité d'absorber élastiquement de hautes valeurs d'énergie de déformation. En outre, la matière première — le propylène — est disponible d'une façon pratiquement illimitée à un prix très bas. Aujourd'hui, aucun monomère ne peut être obtenu à un cours inférieur à celui du propylène (environ 3 cents la livre aux Etats-Unis).

La polymérisation donne des rendements très élevés, presque quantitatifs, lorsque le monomère est très pur. Le produit brut, simplement débarrassé des traces de catalyseur qui l'accompagnent, peut être directement filé.

TABLEAU VI

Propriétés mécaniques de la fibre de polypropylène PR 56 à poids moléculaire relativement bas :  $[\eta] = 1$ .

Ténacité standard (20°C, 65 % humidité relative).....	6-7 g/den
Ténacité humide (20°C en eau) .....	6-7 g/den
Allongement à la rupture (20°C, 65 % humidité relative) .....	30-40 %
Allongement à la rupture (20°C en eau) ..	30-40 %
Rigidité moyenne.....	17 g/den
Module initial .....	35-45 g/den
Récupération élastique.....	du 100 % au 7 % d'allongement
Retrait au 100°C .....	1-2 %

Dans le tableau VI sont reportées les principales caractéristiques mécaniques des fibres de polypropylène, et dans la fig. 34 elles sont comparées avec celles d'autres fibres synthétiques.

### Polymères stéréoisomères des dioléfines.

Un domaine, dans lequel les procédés de polymérisation stéréospécifiques présentent aujourd'hui un intérêt particulier, est celui des polymères des dioléfines aliphatiques les plus simples.

Dans le domaine des polymères des dioléfines, les propriétés les plus intéressantes du point de vue pratique sont les caractéristiques visco-élastiques, qui sont

celles aussi qui se ressentent davantage des phénomènes de stéréoisomérisation de la chaîne principale du polymère.

Dans la nature, il existe deux polymères à structure stérique unitaire de l'isoprène : la gutta-percha et le caoutchouc d'Hévéa. Tous les polymères synthétiques, au contraire, obtenus avant 1953 par polymérisation des dioléfines, possédaient des structures irrégulières et désordonnées, dues à la présence du type d'enchaînement 1-2 isotactique et syndiotactique, à l'état cristallin, en plus des polymères amorphes à enchaînement respectivement 1-4 et 1-2. Chaque polymère cristallin stéréoisomère présente une structure cristalline typique et des propriétés physiques particulières.

Les polymères amorphes avec enchaînement 1-4 possèdent une très petite hystérésis aux déformations élastiques, inférieure à celle des polymères à enchaînement 1-2.

TABLEAU VII

Données roentgéographiques des polybutadiènes stéréoisomères cristallins.

Polymère	Groupe spatial et symétrie	Nombre de monomères par unité de cellule	Dimension des cellules (Å)			$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Densité	Point de fusion déterminé aux rayons X
			a	b	c axe de la chaîne					
1-4 trans.....	(pseudo)hexagonale	(1)	(4,54	A)	4,9 A				1,02	> 140°C
1-4 cis .....	C2/c (monoclinique)	4	4,60	9,50	8,60	90°	109°	90°	1,01	(*)
1-2 syndiotactique	Pacm (rhombique)	4	10,98	6,60	5,14	90°	90°	90°	0,96	> 150°C
1-2 isotactique.....	R <sub>3</sub> C (hexagonale)	18	17,3	17,3	6,50	90°	90°	120°	0,96	> 125°C

(\*) La température de fusion dépend de la pureté et de l'effort de tension appliqué aux échantillons.

nement 1-4 ou bien 1-2 ou 3-4, à la stéréoisomérisation géométrique oléfinique *cis* et *trans* et à celle due aux différentes configurations des atomes de carbone tertiaires. Ces irrégularités de structure sont la cause principale des propriétés inférieures que présentaient les caoutchoucs produits par synthèse.

En effet, tous les caoutchoucs synthétiques, obtenus avant 1953 à partir des hydrocarbures, présentaient des propriétés mécaniques inférieures, particulièrement en ce qui concerne le rendement élastique, à cause de l'hystérésis élastique élevée. Avec de hautes charges de substances finement dispersées, en particulier de noir de fumée, on était arrivé à améliorer la dureté et la charge de rupture des vieux caoutchoucs synthétiques, mais à aggraver encore plus l'hystérésis élastique. Dans le domaine des pneumatiques, les vieux caoutchoucs synthétiques absorbent d'une manière irréversible une grande partie de l'énergie de déformation. De ce fait, ils s'échauffent beaucoup pendant l'usage, surtout s'ils sont employés pour la fabrication de carcasses des pneumatiques de forte épaisseur.

L'application des procédés stéréospécifiques nous a permis d'obtenir les deux polymères stéréoisomères [3, 20, 22] du butadiène à enchaînement 1-4 (*cis* et *trans*) et les deux stéréoisomères [9, 18, 19] à enchaînement 1-2 isotactique et syndiotactique, à l'état cristallin, en plus des polymères amorphes à enchaînement respectivement 1-4 et 1-2. Chaque polymère cristallin stéréoisomère présente une structure cristalline typique et des propriétés physiques particulières.

Quelques caractéristiques que nous avons déterminées sur certains polymères stéréoisomères cristallins du butadiène sont indiquées dans le tableau VII. La température de fusion du polybutadiène 1-4 *cis* n'est pas reportée, parce que ce produit est plus difficile à obtenir à l'état très pur.

Nous avons aussi préparé des polymères cristallins [20] à partir d'autres dioléfines (isoprène, pipérylène, etc.).

La structure réticulaire des polymères cristallins 1-4 stéréoisomères de l'isoprène est la même que celle des produits naturels.

Aux Etats-Unis, la synthèse de deux polymères respectivement riches en unités 1-3 *trans* et 1-4 *cis*, ayant des propriétés semblables à celles de la gutta-percha et du caoutchouc naturel a été annoncée en 1955 [28, 29]. Il est très intéressant d'observer comment, en Europe et en Amérique, on est parvenu presque en même temps, indépendamment et même avec des méthodes différentes, à la synthèse de hauts polymères stéréo-unitaires de l'isoprène, structurellement très semblables aux produits naturels.

Pour beaucoup de nouveaux polymères, nous avons déterminé la structure réticulaire et, en particulier, la configuration des chaînes dans les cristaux.

Le polymère du butadiène à enchaînement 1-2 isotactique présente, à l'état cristallin, une structure de la chaîne hélicoïdale, comme les autres polymères isotactiques [18]. Il peut en effet être considéré comme

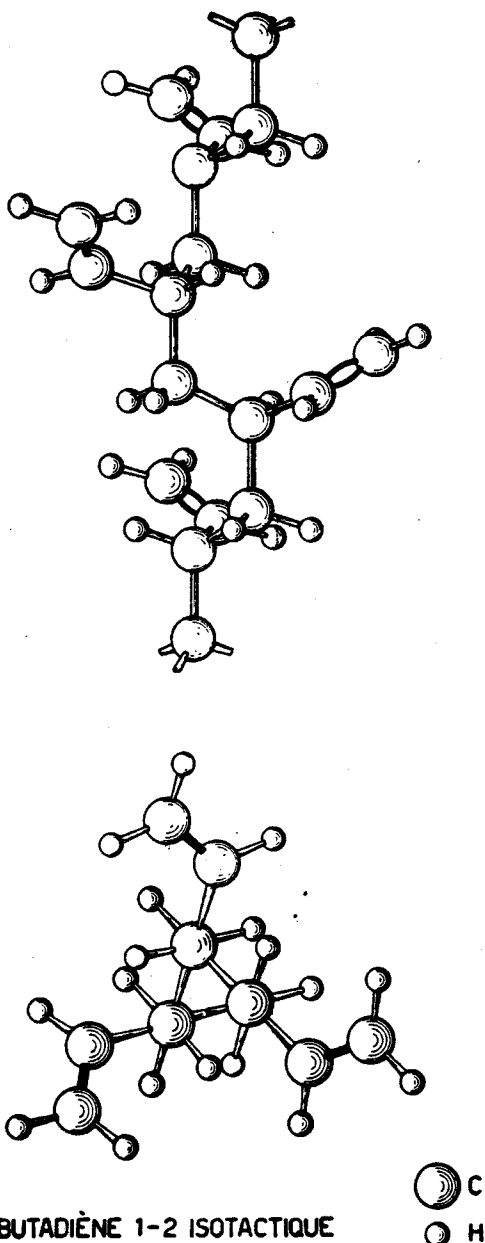


Fig. 27. - Configuration de la chaîne du polybutadiène à enchaînement 1-2 isotactique.

un polymère vinylique, étant donné que les doubles liaisons restantes, après la polymérisation, sont reléguées dans les chaînes latérales. Il présente une structure de la chaîne principale pratiquement identique à celle du polybutylène isotactique où, toutefois, les chaî-

nes latérales sont constituées par des groupes éthyléniques au lieu de groupes vinyliques.

Il y a deux types d'hélices gauches et droites, qui possèdent des positions relatives bien déterminées dans le réseau cristallin, mais dans chaque position les deux chaînes anticlines sont distribuées statistiquement (fig. 27).

Bien différent est le type de structure du polybutadiène à enchaînement 1-2 syndiotactique [9, 19] (fig. 28). Il représente le premier cas de polymère synthétique, dans lequel des unités monomères, ayant une configuration stérique opposée, alternent d'une façon régulière. En ce cas, la chaîne principale prend une forme presque plane et chaque unité monomère peut être portée en position de recouvrement avec sa voisine, de

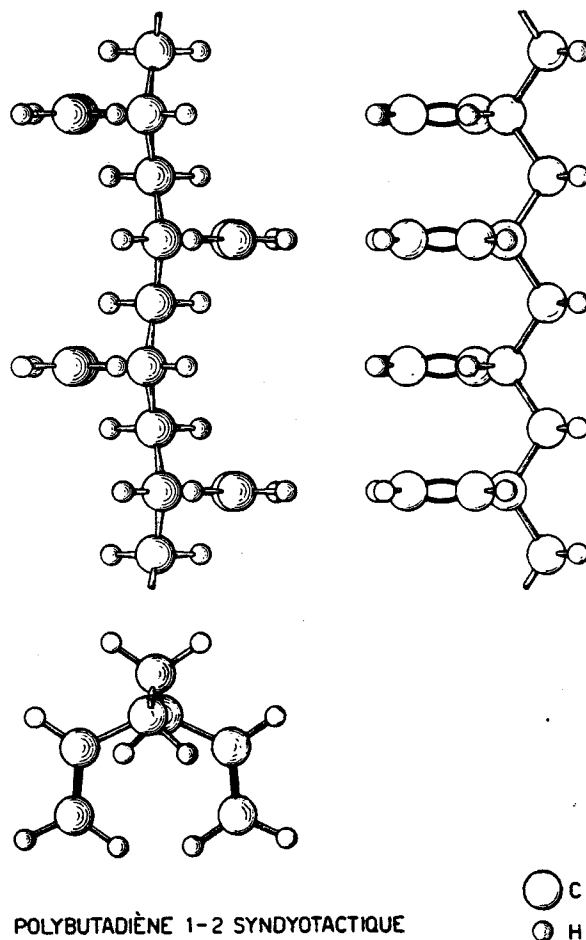


Fig. 28. - Configuration de la chaîne du polybutadiène à enchaînement 1-2 syndiotactique.

configuration opposée, par translation le long de l'axe de la chaîne d'un demi  $c$  accompagnée par une réflexion spéculaire.

La structure de la chaîne du polybutadiène 1-4 trans [20] est indiquée dans la fig. 29. Chaque unité mono-

mère contenant une double liaison possède un centre de symétrie et elle est contenue dans un plan incliné par rapport à l'axe de la chaîne. Le principe de l'éloignement maximum des liaisons, appliqué même à l'atome de carbone adjacent à la double liaison, provoque l'orientation de la liaison C-C qui fait un angle de  $55^\circ$  par rapport au plan qui contient l'unité monomère.

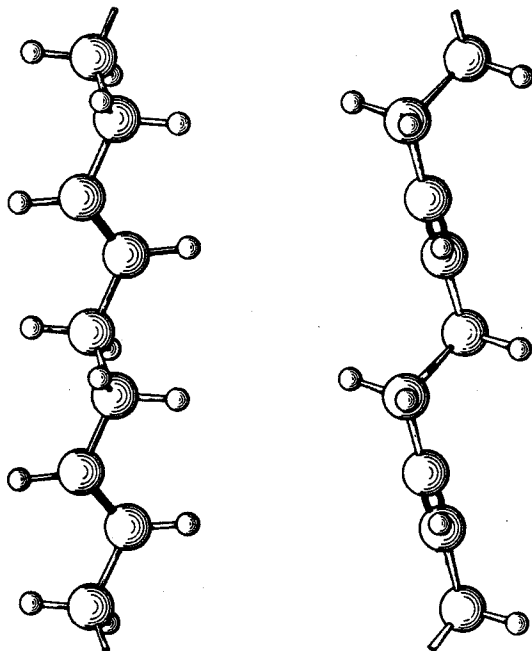
La structure du polybutadiène 1-4 *cis* (fig. 30) est caractérisée par une période d'identité contenant 2 unités

chaîne correspondant à la période d'identité possède un centre de symétrie, et par conséquent un seul type de chaîne est présent dans le réseau.

Un énorme travail a été fait aussi dans le domaine des copolymères qui, une fois surmontée la difficulté initiale pour obtenir des produits homogènes, présente d'innombrables et intéressantes possibilités.

Même pour les polymères des dioléfines, on peut avoir des copolymères amorphes d'unités stériquement différentes et des polymères à stéréo-blocs.

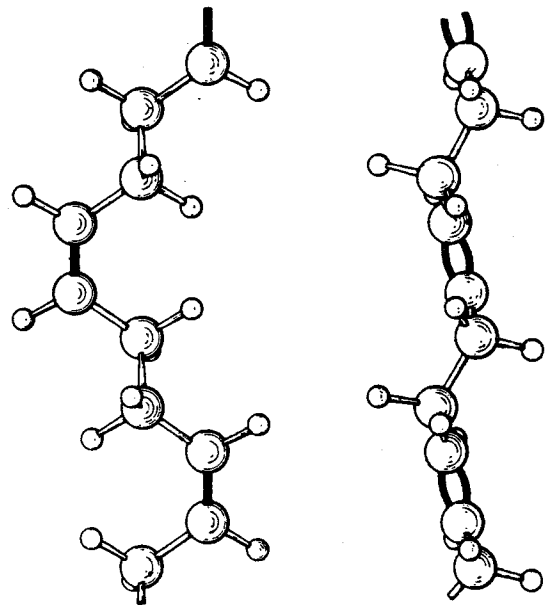
Naturellement, les polymères purs, cristallins, des dioléfines, ayant une haute température de fusion, ne sont pas, à l'état pur et à la température ambiante, des caoutchoucs dans le sens que nous donnons habi-



POLYBUTADIÈNE 1-4 TRANS



Fig. 29. - Configuration de la chaîne du polybutadiène à enchaînement 1-4 trans.



POLYBUTADIÈNE 1-4 CIS



Fig. 30. - Configuration de la chaîne du polybutadiène à enchaînement 1-4 cis.

monomères [22]. Elles sont disposées de façon à ce que l'on passe de l'une à l'autre, au moyen d'un déplacement d'un demi *c* accompagné d'une réflexion spéculaire (d'une manière analogue à ce qui advient pour les polymères syndiotactiques). Le segment de la

chaîne correspondant à ce mot. Ils deviennent cependant des caoutchoucs à des températures élevées, lorsqu'on réduit leur cristallinité.

On observe des propriétés élastiques supérieures, lorsque la grande mobilité de la chaîne principale

## Isotactic polymers and other stereoisomeric polymers.

## Polimeros isotácticos y otros polímeros estereoisómeros

**SUMMARY.** — *New classes of linear macromolecules, characterized by regular steric structures, have been obtained by synthesis, through new stereo-specific processes of catalysis: crystalline isotactic polymers, in which tertiary carbon atoms in the main chain offer the same relative steric arrangement; syndiotactic polymers, in which each tertiary carbon atom offers the opposite steric arrangement to that of neighbouring tertiary atoms.*

*Data are reported on the crystalline structure and on the main technical properties of the crystalline isotactic polymers of alpha-olefins, and especially of polypropylene, which is marked out for important practical applications in the plastics and textile fields.*

*The atactic polymers (with irregular steric arrangements) with a very high molecular weight, and the polymers with « stereoblocks », lately discovered, with low crystallinity, have interesting elastomer properties.*

*In the field of polydiolefins, the new stereo-specific polymerisation processes have made it possible to produce new polymers, among which all the theoretically predictable stereoisomeric crystalline polymers of butadiene: 1-4 (cis), 1-4 (trans), 1-2 (isotactic), 1-2 (syndiotactic).*

**RESUMEN.** — *Nuevas clases de macromoléculas linearias caracterizadas por estructuras particulares estereicas regulares han sido obtenidas por síntesis con nuevos procedimientos de catalisis estereoespecificas; los polimeros isotácticos cristalinos, donde los átomos de carbono terciarios, contenidos en la cadena, principal, presentan la misma configuración estérica relativa; los polimeros sindiotácticos, donde cada átomo de carbono terciario presenta una configuración estérica opuesta a la de los átomos terciarios vecinos.*

*Se relatan datos sobre la estructura cristalina y sobre las mas importantes propiedades tecnicas de los polimeros isotácticos cristalinos de las alfa-olefinas y en particular del polipropileno que esta destinado a importantes aplicaciones prácticas en el dominio de las materias plásticas y de los textiles.*

*Los polimeros atácticos (de configuración estérica irregular) cuyo peso molecular es muy elevado y aquellos de estereobloques descubiertos ultimamente, cuya cristalinidad es pequeña, son interesantes por sus propiedades de elastómeros.*

*En el dominio de los polidolefinas, los nuevos procedimientos de polimerizaciones estereoespecificas han permitido producir nuevos polimeros y en particular todos los diferentes polimeros estereoisómeros cristalinos del butadieno que se pueden prever teoricamente (1-4 cis, 1-4 trans, 1-2 isotactico, 1-2 sindiotáctico).*

