262

SEPARATUM

EXPERIENTIA SUPPLEMENTUM VII

XVI[E] CONGRÈS INTERNATIONAL DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PARIS, 18.–24. VII. 1957

Conférences plénières

Catalyse stéréospécifique et polymères stéréo-isomériques Préparation de fibres, matières plastiques et élastomères nouveaux

Par G. NATTA, Milan

Istituto di Chimica Industriale, Politecnico di Milano, Milan (Italie)

BIRKHÄUSER VERLAG BASEL

UND STUTTGART

1957

Catalyse stéréospécifique et polymères stéréo-isomériques
Préparation de fibres, matières plastiques et élastomères nouveaux

Par G. NATTA
Istituto di Chimica Industriale, Politecnico di Milano, Milan (Italie)

SEPARATUM
EXPERIENTIA SUPPLEMENTUM VII
COPYRIGHT 1957 BY
BIRKHÄUSER VERLAG · BASEL/STUTTGART

Catalyse stéréospécifique et polymères stéréo-isomériques
Préparation de fibres, matières plastiques et élastomères nouveaux

Par G. NATTA
Istituto di Chimica Industriale, Politecnico di Milano, Milan (Italie)

Introduction

C'est pour moi un honneur considérable que d'avoir été invité à tenir le discours d'ouverture du XVI[e] Congrès International de Chimie Pure et Appliquée et je tiens avant tout à exprimer mes plus vifs remerciements à M. le professeur DELABY et à tous les organisateurs du congrès pour leur aimable invitation.

J'ai accepté de parler d'un sujet sur lequel s'est concentré le travail de quelques années de mes collaborateurs et de moi-même, parce que je suis convaincu que le sujet de la catalyse stéréospécifique est aujourd'hui d'une actualité particulière et qu'il peut intéresser un grand nombre de savants, de techniciens et de chercheurs dans différents domaines de la chimie et de ses applications.

L'intérêt des procédés de polymérisation stéréospécifiques est dû au fait qu'ils ont permis d'obtenir, par polyaddition de monomères vinyliques, de longues chaînes linéaires constituées par des séquences d'unités monomériques avec les atomes de carbone tertiaire ayant tous la même configuration stérique [1–4][1]). Les macromolécules qui les contiennent cristallisent, contrairement à celles dans lesquelles les unités monomériques, ayant des configurations stériques différentes, sont disposées de n'importe quelle façon. Dans la figure 1 sont représentées les chaînes, supposées étalées sur un plan, de trois types de polymères vinyliques stéréoisomères.

La découverte des procédés de catalyse stéréospécifique a été définie une révolution [5] dans le domaine de la chimie macromoléculaire; il est encore trop tôt pour prévoir la portée des nouvelles découvertes, mais elles présentent certainement une étape fondamentale dans l'histoire de la chimie macromoléculaire et non seulement d'un point de vue théorique.

Avant 1954 on ne savait pas obtenir synthétiquement des polymères d'hydrocarbures à structure régulière. Cette possibilité était limitée, dans le cas des polymères vinyliques et vinylidéniques, aux produits obtenus en partant de monomères ayant deux plans de symétrie dans la molécule. La nature au contraire nous présentait plusieurs exemples de macromolécules cristallines à structure stériquement régulière: le caoutchouc naturel, la guttapercha, les protéines cristallines, la laine, la soie, la cellulose et c'est la répétition régulière d'unités à égale configuration stérique, en général cristallographiquement

[1]) Les chiffres entre crochets renvoient à la Bibliographie, page 58.

équivalentes, qui est la cause de la cristallinité de ces produits naturels et de leurs propriétés technologiques.

Les nouveaux procédés de polymérisation stéréospécifiques ont permis, dans le cas des dioléfines, non seulement de synthétiser des polymères cristallins, qui correspondent respectivement à deux types de stéréoisomérie géométrique, qui sont présents dans le caoutchouc naturel et dans la guttapercha [6–10], mais aussi d'obtenir d'autres stéréoisomères, qui n'existent pas dans la nature, tels que les polymères isotactiques et syndiotactiques dérivant de l'enchaînement 1–2 ou 3–4 des unités monomériques de dioléfines conjuguées [11, 12].

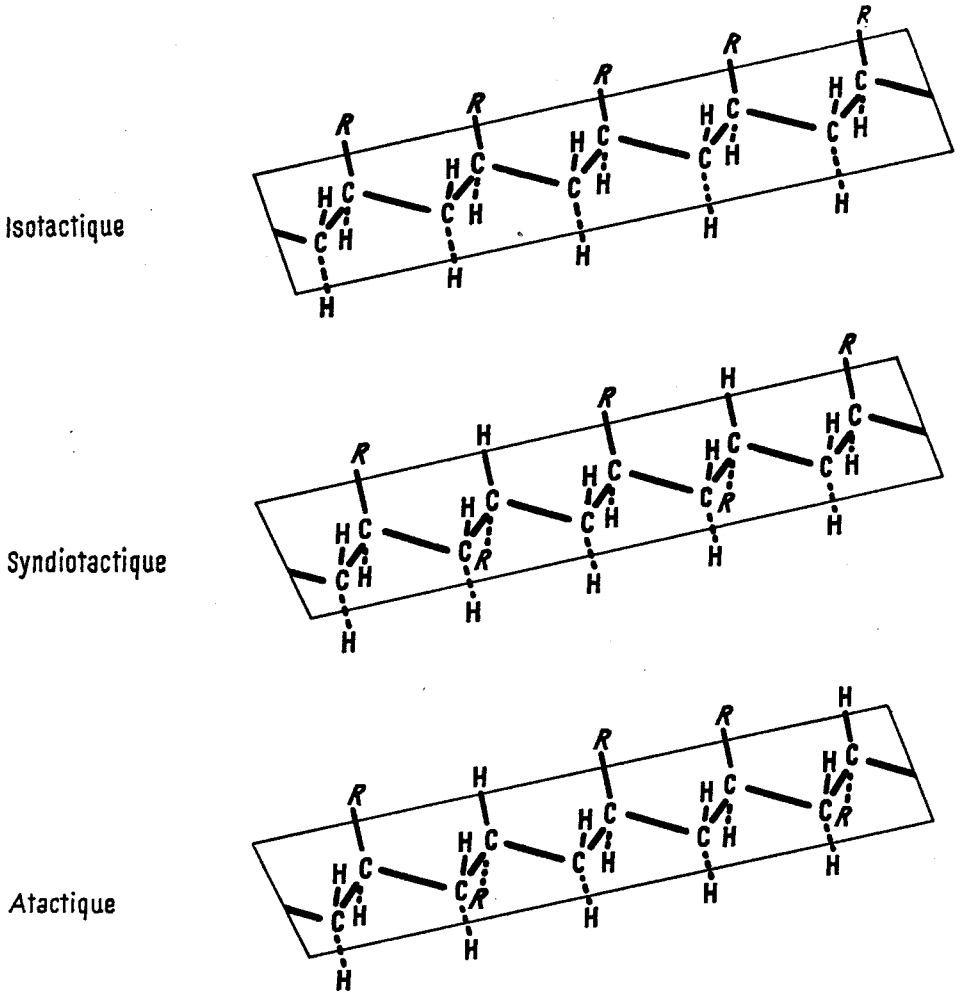


Figure 1

Chaînes des différents polymères stéréoisomères supposées étalées sur un plan.

Du point de vue historique, il peut être intéressant de connaître l'évolution de la pensée qui a conduit à la découverte en Italie de ces nouvelles classes de macromolécules (polymères cristallins isotactiques et syndiotactiques) et à la détermination de leur structure et presque en même temps, en Amérique et en Europe, à la synthèse des polymères de dioléfines semblables aux produits naturels: caoutchouc et guttapercha.

Depuis longtemps déjà on savait que l'inaptitude à cristalliser de la majeure partie des polymères vinyliques [13] et des polydioléfines synthétiques était due au désordre dans la succession des configurations stériques des unités monomériques dans le polymère.

Déjà en 1933 à Fribourg, tandis que je m'intéressais à la diffraction des rayons d'électrons, après dix ans de recherches aux rayons X dans le domaine de la chimie structurale, j'avais été attiré par les éblouissantes recherches de STAUDINGER sur les macromolécules, par les travaux de MAYER et de MARK [14, 15] sur la structure cristalline des hauts polymères naturels, et j'avais entrepris l'examen aux rayons d'électrons de nombreux polymères vinyliques qui m'avaient été fournis par STAUDINGER.

Tous les polymères de monomères vinyliques furent trouvés toutefois essentiellement amorphes. J'avais seulement constaté la présence de régions cristallines très limitées (dues probablement à la structure syndiotactique) en des lamelles très minces, d'épaisseur de 10^{-5}–10^{-6} cm d'un échantillon de polystyrène qu'il n'a plus été possible de reproduire [16].

Une cristallinité élevée dans un polymère obtenu à partir d'un monomère $CH_2{=}CHR$ demande une grande régularité de structure, en premier lieu une régularité chimique, c'est-à-dire un enchaînement linéaire tête-queue, sans ramifications plus longues que R et par conséquent l'emploi de processus qui ne donnent ni transfert de chaîne, ni copolymères entre le monomère et ses bas polymères et en outre une grande régularité de la structure stérique.

La résolution du problème a été possible seulement lorsqu'on a pû disposer de procédés de catalyse qui, même du point de vue chimique, présentaient une marche plus régulière que celle des procédés de polymérisation par radicaux ou cationiques.

Nos études sur la polymérisation avec des catalyseurs hétérogènes des oléfines [17] et sur la cinétique des réactions de polyaddition date de 1939–1945 [18], mais l'histoire de nos recherches sur la polymérisation des alpha-oléfines date seulement de 1952. A Francfort lors d'une conférence de ZIEGLER sur les composés organométalliques, j'avais été vivement surpris par les deux faits suivants: la possibilité de dimériser les oléfines en obtenant un dimère pur (tandis qu'en général les procédés de polymérisation cationique fournissaient des mélanges d'isomères) et la possibilité d'obtenir des polymères, à partir de l'éthylène, ayant un poids moléculaire de quelques milliers, parfaitement linéaires [19].

Convaincu qu'il s'agissait d'un domaine susceptible de considérables développements, j'entrepris en 1953, avec mes collaborateurs, l'étude cinétique des réactions de polymérisation de l'éthylène pour étudier le moyen d'augmenter la vitesse de propagation et de réduire celle de terminaison [20].

Il est bien connu, qu'en général, les catalyseurs qui polymérisent l'éthylène ne polymérisent pas les alpha-oléfines, ou les polymérisent très mal en donnant des polymères de bas poids moléculaire. En effet, cela semblait devoir être vrai même pour les catalyseurs de ZIEGLER que nous avions examinés au début [21]. Tout de même nous avons entrepris l'étude approfondie de la polymérisation des alpha-oléfines.

Déjà les premiers polymères des alpha-oléfines que nous obtînmes présentaient à l'état brut une cristallinité bien évidente par l'examen aux rayons X [22].

Les premiers essais de fractionnement des polymères bruts par extraction avec des solvants divers, fournirent de suite des résultats surprenants; la séparation de fractions amorphes ayant un poids moléculaire assez élevé (30000 à 40000) et de fractions beaucoup moins solubles ayant un poids moléculaire plus haut, mais parfois seulement de très peu. En outre, la température de fusion de ces fractions cristallines était très élevée. Etant donné que les propriétés des polymères varient en général d'une façon continue avec le poids moléculaire (*natura non facit saltus*), j'attribuais immédiatement la différence de solubilité non pas à la différence des poids moléculaires, mais à une différence de structure des chaînes.

Cela a été ensuite confirmé par le fait qu'il était possible par dépolymérisation (et ensuite même par synthèse directe) d'obtenir des polymères du propylène cristallins, peu solubles ayant un poids moléculaire de quelques milliers seulement; et par synthèse des polymères amorphes très solubles même à poids moléculaire de 100000.

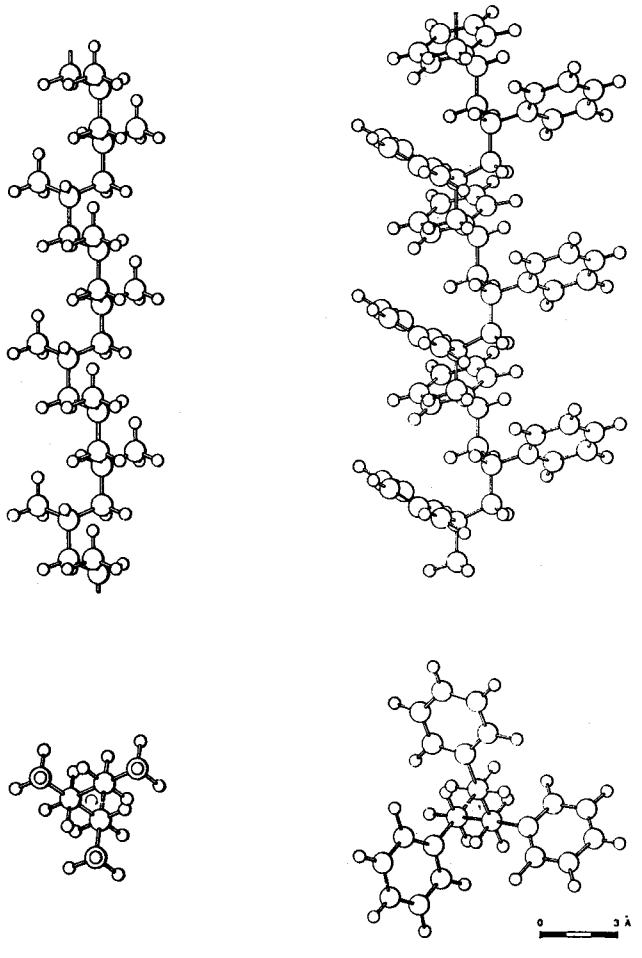


Figure 2

Conformation des chaînes du polypropylène et du polystyrène isotactiques à l'état cristallin.

Nous attribuions de suite cette insolubilité à la cristallinité due à une régularité de la succession des configurations des atomes de carbone tertiaire: il s'agissait de préciser le type de cette régularité.

L'étude aux rayons X de fils orientés par étirage démontrait que chaque partie de la chaîne de certains polymères cristallins des alpha-oléfines ayant une longueur de 6,5 Å contenait 3 unités monomériques [23]. Le nombre impair d'unités monomériques faisait exclure une succession d'unités monomériques de configuration opposée et nous arrivions ainsi à la conclusion que les unités monomériques étaient toutes égales entre elles et possédaient donc une configuration stérique égale.

Nous avons appelé ces polymères «polymères isotactiques» [1].

L'opération la plus simple, comme l'avait déjà observé PAULING dans le cas des protéines, pour convertir un élément asymétrique en un élément identique équivalent (non spéculaire) est une rotation autour d'un axe, composée avec une translation le long de l'axe même. Pour le polypropylène et pour le polystyrène ce déplacement est de 2,15–2,20 Å et la rotation de 120° (figure 2).

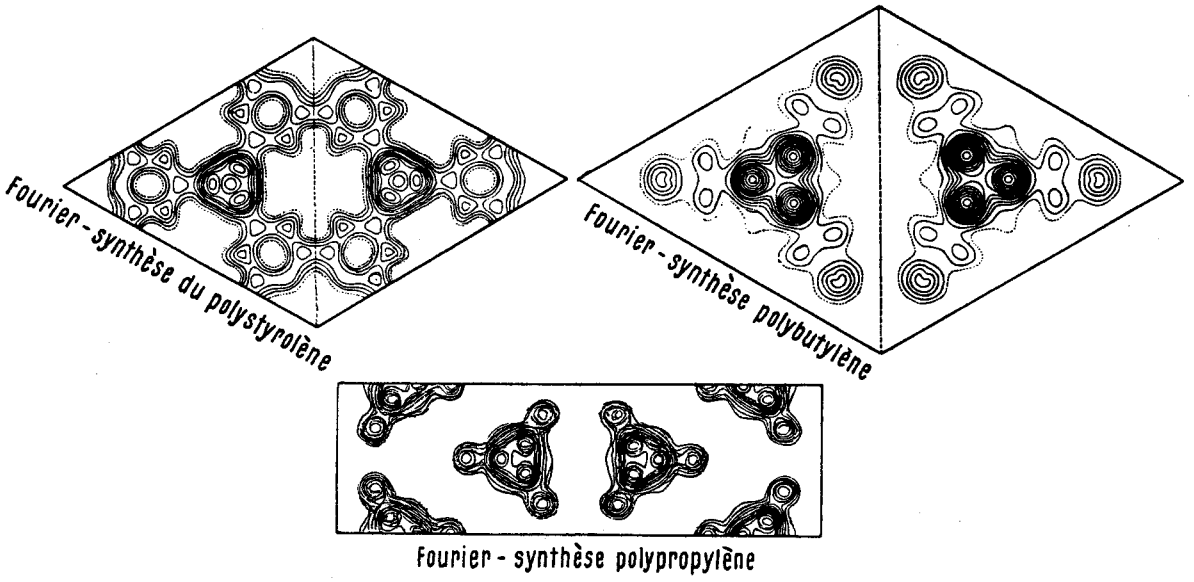


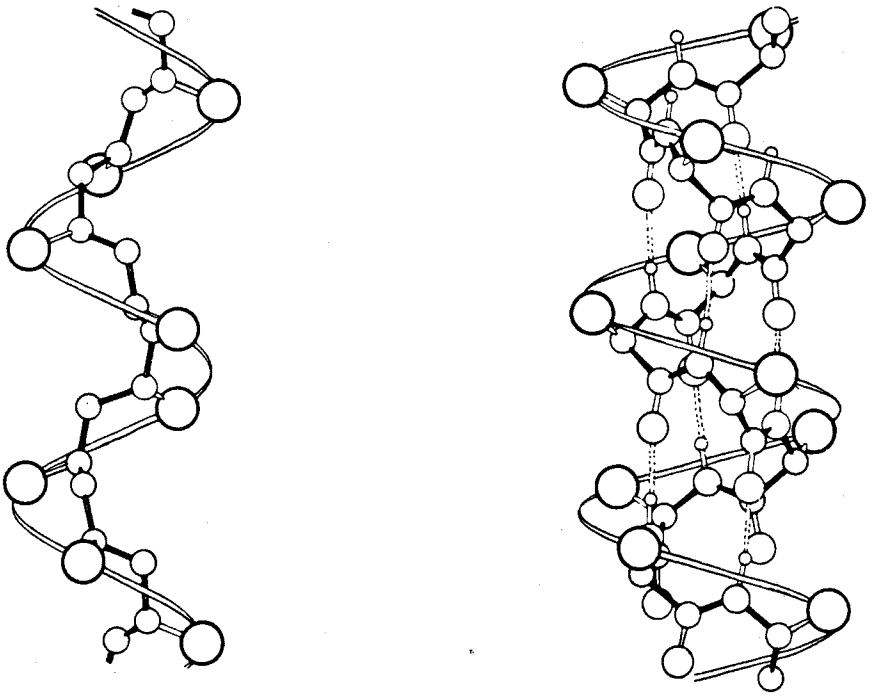
Figure 2bis

Projection de la densité électronique sur un plan normal à l'axe de la fibre pour le polypropylène, le polybutylène et le polystyrolène isotactiques.

Un examen plus soigné des structures, par la diffraction des rayons X et au moyen de l'analyse de FOURIER (figure 2bis), a conduit pour de nombreux polymères isotactiques, à la détermination non seulement de la forme des chaînes, mais aussi de leur arrangement et de la position de tous les atomes.

Pour les structures complètement déterminées (polybutylène, polypropylène, polystyrène) nous avons trouvé des accords entre intensité calculée et expérimentale vraiment exceptionnels [24, 27, 28].

La figure 2 indique les chaînes de quelques polymères isotactiques. On note tout de suite une analogie avec la structure que PAULING et COREY ont trouvée



NATTA-CORRADINI
3,5 hélice
(poly-4-méthyl-pentène-1 isotactique)

PAULING-COREY
3,7 hélice
(α-kératine)

Figure 3
Comparaison entre la structure à hélice de PAULING-COREY pour l'alpha-kératine et celle de NATTA-CORRADINI pour le 4-méthyl-pentène-1 isotactique.

pour les protéines cristallines (figure 3). Il y a cependant une différence substantielle: dans les protéines aussi bien que dans les polymères de PRICE [25] (obtenus à partir d'oxyde de propylène asymétrique) on a une succession d'unités monomériques qui sont déjà asymétriques à l'état de monomère, tandis que dans les poly-alpha-oléfines les atomes de carbone asymétriques contenus dans la chaîne ne le sont pas lorsqu'ils sont encore dans le monomère (figure 4).

La nature a suivi une voie plus sûre pour la construction des polymères cristallins qui contiennent des unités monomériques asymétriques. Elle part des alpha-amminoacides, en général, tous gauches, et dans ce cas, puisque l'orientation relative des groupements substituants est toujours la même, il en résulte que les unités monomériques doivent être toutes orientées de la même façon. Chaque centre actif des catalyseurs stéréospécifiques, dans la polymérisation des alpha-oléfines, doit avoir une fonction plus délicate; il doit créer au moment de la polymérisation des unités ayant la même configuration stérique que celle immédiatement précédente.

Les centres actifs des catalyseurs de PRICE, au contraire, doivent avoir une fonction sélective en choisissant parmi un mélange racémique les unités monomères ayant une même configuration stérique.

La haute cristallinité (80–85 %), observée même dans des polymères à poids moléculaire élevé, et les hautes vitesses de cristallisation du polypropylène sont

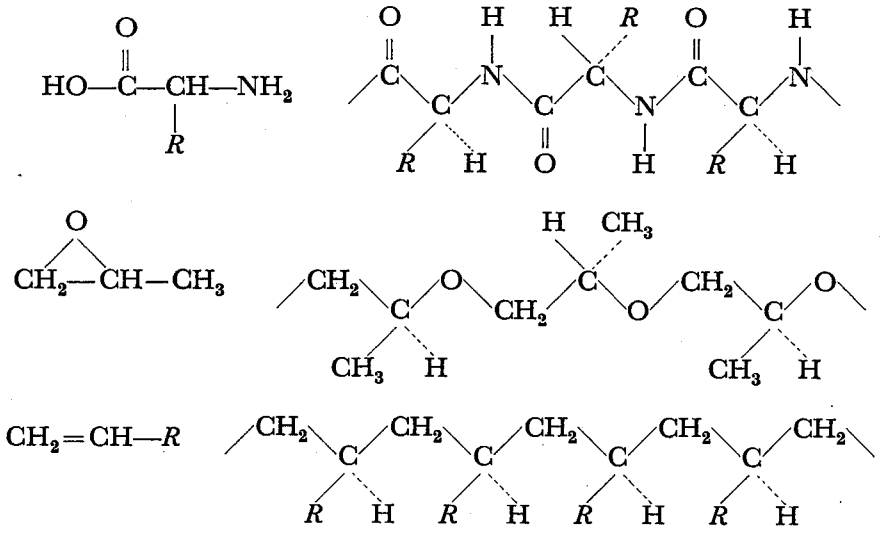


Figure 4

Comparaison entre la chaîne isotactique des poly-alpha-oléfines dans laquelle les atomes de carbone tertiaires de chaque unité monomérique sont situés entre deux groupes voisins égaux (groupes méthyliniques) et les chaînes des polypropylènoxydes et des poly-alpha-amino-acides cristallisables dans lesquels les carbones tertiaires sont situés entre des groupes voisins différents.

conciliables seulement avec l'existence de cristaux dans lesquels les deux formes énantiomorphes peuvent exister.

Les chaînes peuvent être spiralisées dans le sens droit ou gauche et, dans chaque chaîne, les groupes latéraux peuvent être penchés tous vers l'un ou tous vers l'autre des groupes terminaux qui sont entre eux différents.

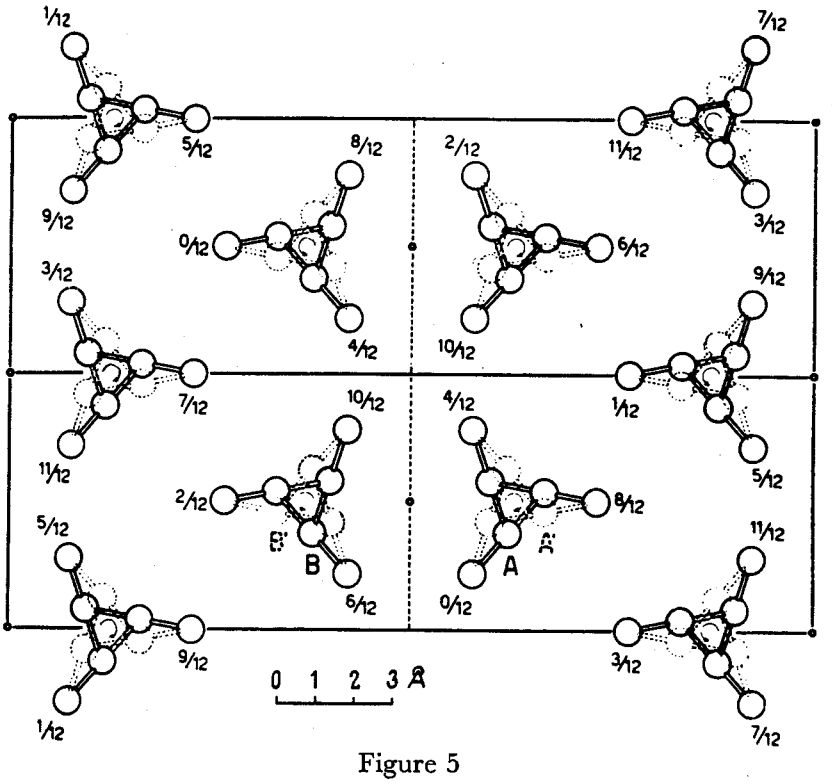


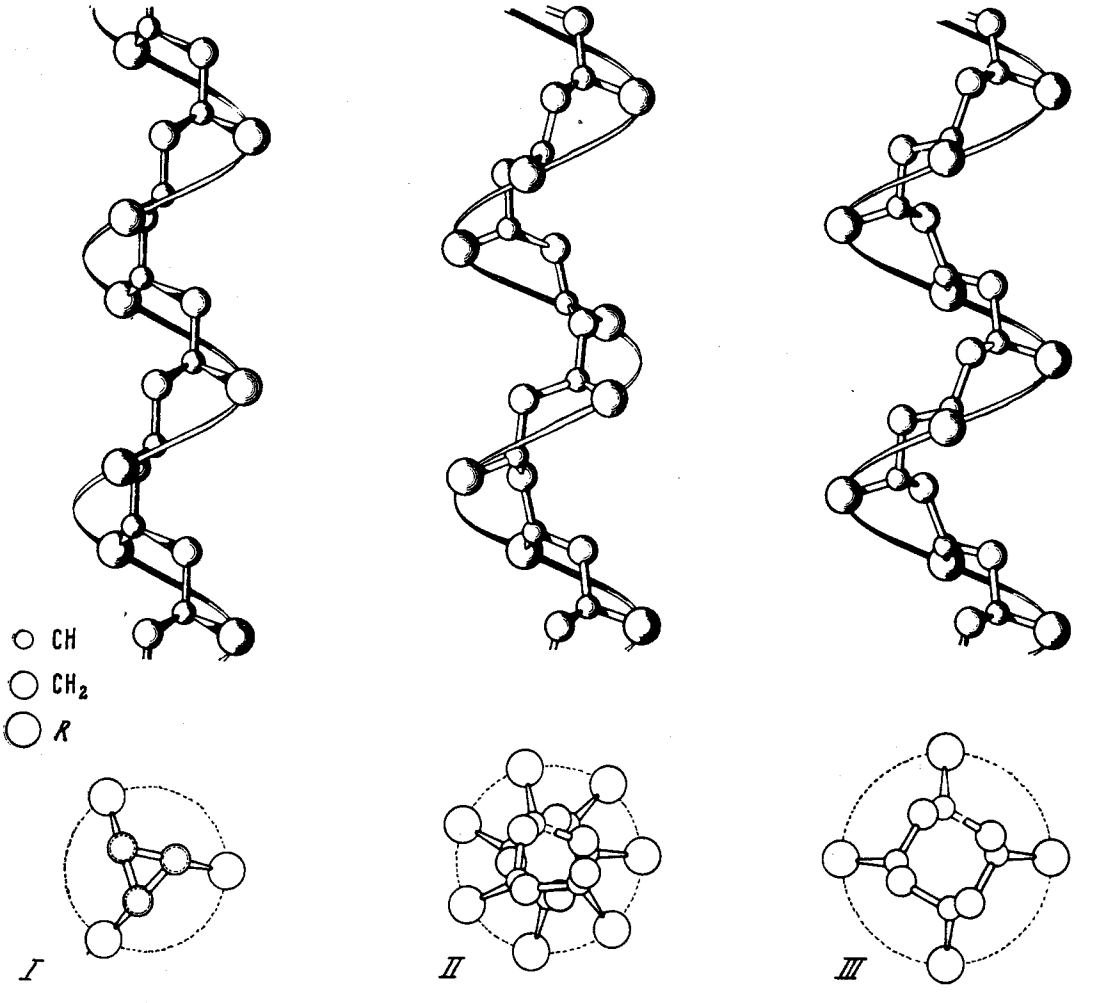
Figure 5

Projection sur un plan normal à l'axe des chaînes du réseau cristallin du polypropylène.

Les structures que nous avons proposées pour le polypropylène, le polybutylène, etc. sont caractérisées par la possibilité de coexistence des deux hélices (droite et gauche) dans le cristal, chacune d'elle pouvant en outre être orientée de deux façons différentes (figure 5).

Dans le cas du polypropylène, nous avons trouvé que tous les divers types de chaînes sont présents, groupées deux à deux et qu'en chaque endroit les chaînes «down» et «up» peuvent se remplacer de façon isomorphe.

Lorsque la chaîne latérale saturée est ramifiée sur l'atome de carbone le plus proche de la chaîne principale ou lorsque la chaîne latérale présente un encombrement considérable au voisinage de la chaîne même, la structure à hélice à symétrie ternaire devient instable à cause des empêchements stériques. On a



$R = -CH_3$, $-C_2H_5$, $-CH=CH_2$, $-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$, $-O-CH_3$, $-O-CH_2-CH(CH_3)_2$, $-C_6H_5$

$R = -CH_2-CH(CH_3)-C_2H_5$, $-CH_2-CH(CH_3)_2$

$R = -CH(CH_3)_2$, $-C_2H_5$

Figure 6

Exemples de chaînes hélicoïdales de polymères isotactiques à différente symétrie.

alors une structure ayant une symétrie différente; la chaîne du poly-3-méthylbutène-1 prend par exemple la forme d'une hélice contenant quatre monomères par pas (6,4 Å) et celle du poly-4-méthylpentène-1 et du poly-4-méthylhexène-1 d'une hélice contenant 3,5 monomères par pas avec une période d'identité de 14 Å, correspondant à deux pas de l'hélice (figure 6) [26, 27].

Il convient de remarquer que la température de fusion diminue pour les polymères des premiers termes des alpha-oléfines normales en allant du polypropylène au polybutylène-1 et au polypentène-1. La température de fusion augmente au contraire si la chaîne est ramifiée et d'autant plus que les ramifications sont plus voisines de la double liaison.

Les polymères isotactiques présentent en outre d'intéressants phénomènes de polymorphisme. Le polybutylène, par exemple, présente au moins deux formes: l'une à symétrie quaternaire et l'autre à symétrie ternaire. La première, que l'on peut obtenir par cristallisation à partir de solutions, se transforme facilement dans le temps, et plus facilement par étirage, en la seconde [28].

Il est intéressant de remarquer qu'il a été possible de rendre stable la chaîne à symétrie quaternaire en augmentant l'encombrement latéral (par exemple en chlorant le polybutène). En variant la teneur en chlore il est possible d'obtenir toute un gamme de produits pour lesquels la symétrie quaternaire devient toujours plus stable [29]. Nous avons même envisagé la possibilité d'obtenir des chaînes pour lesquelles il y ait un équilibre entre les diverses structures et pour lesquelles le pourcentage des formes plus allongées, à symétrie ternaire, augmente par étirage, tandis que celle à symétrie quaternaire est plus stable en présence d'un solvant. Ces polymorphismes de la chaîne montrent une remarquable analogie avec ceux des protéines des muscles qui peuvent avoir elles aussi plusieurs formes de chaînes spiralisées ayant des pas différents plus ou moins contractés, selon que le muscle est en position de repos ou sous effort.

Nouvelles matières plastiques

L'importance de la catalyse stéréospécifique dans le domaine des matières plastiques est due au fait qu'elle permet d'explorer une nouvelle branche très étendue de la chimie macromoléculaire et de produire de nouvelles classes de polymères linéaires et hautement cristallins, auparavant inconnus.

Du point de vue pratique, les polymères hautement cristallins présentent de bonnes propriétés technologiques, seulement lorsqu'ils possèdent un poids moléculaire moyen très élevé: supérieur à 40000–50000 pour le cas des hydrocarbures (ou plus précisément lorsqu'ils possèdent une chaîne linéaire ayant une longueur d'au moins quelques milliers d'angstrœm) de façon que chaque chaîne puisse faire partie de plusieurs domaines cristallins (chacun d'entre eux ayant une longueur de quelques centaines d'angstrœm), en les liant entre eux par des parties non cristallisées. Les hautes caractéristiques mécaniques sont dues aux parties cristallisées, tandis que les parties des chaînes qui lient entre eux les différents cristaux font disparaître la fragilité des substances très cristallines (caractéristique pour les polymères cristallins à bas poids moléculaire) et

donnent au produit la capacité d'absorber énergie mécanique dans les déformations plastiques, avant la rupture.

Dans la figure 7 sont indiqués les diagrammes effort-allongement caractéristiques pour les produits cristallins ayant un poids moléculaire très élevé, comparés avec ceux des polymères à bas poids moléculaire et avec ceux des polymères amorphes.

Ce qui différencie, du point de vue pratique, les polymères cristallins ayant un poids moléculaire très élevé de ceux non cristallins (polystyrène, polyvinyl-

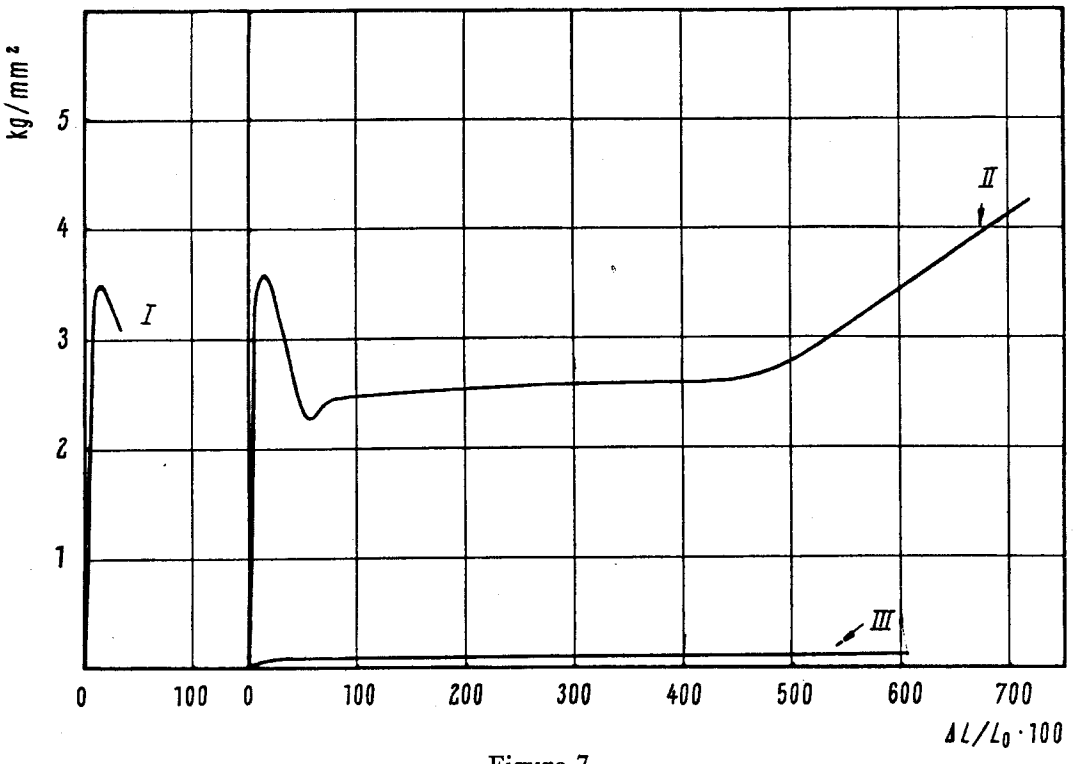


Figure 7

Comparaison des diagrammes effort-allongement de trois polypropylènes:
I isotactique à bas poids moléculaire ($[\eta] \simeq 1$);
II isotactique à poids moléculaire élevé ($[\eta] > 2{,}5$);
III atactique ($[\eta] = 1 \div 2$).

chlorure conventionnels, etc.) est le fait que ces derniers sont fragiles au-dessous de leur température de transition du 2^{e} ordre et qu'ils se comportent comme des caoutchoucs au-dessus. Les polymères cristallins conservent des caractéristiques mécaniques élevées dans tout l'intervalle compris entre la température de transition du 1er ordre et du 2^{e} ordre, et souvent même au-dessous de cette dernière à l'état orienté.

Peu de produits naturels macromoléculaires thermoplastiques sont hautement cristallins; un exemple nous est donné par la guttapercha.

L'application des produits synthétiques cristallins, comme matières plastiques de large usage, est relativement récente. Le premier polyhydrocarbure synthétique assez cristallin, qui a eu de vastes applications, a été le polyéthylène obtenu avec les procédés à haute pression de la I.C.I. Les propriétés caracté-

ristiques de ce produit dépendent surtout de sa cristallinité qui en général n'est pas très haute (30–60 %).

La découverte des nouveaux procédés de polymérisation a permis la production de polymères linéaires hautement cristallins, de polyéthylènes complètement linéaires ayant une température de fusion de 138° et de toute une série de poly-alpha-oléfines isotactiques, comme par exemple le poly-3-méthylbutène-1 et le poly-33-diméthylbutène-1, qui ont des températures de fusion (supérieures à 250° C) beaucoup plus hautes que celle du polypropylène isotactique [26, 27]. Les polymères des alpha-oléfines les plus intéressants du point de vue pratique sont le polypropylène (p.f. 175°) et le polybutylène (p.f. 136–140°), hautement cristallins, à cause du bas prix de revient des monomères, déjà disponibles en quantités considérables dans les gaz de pyrolyse du pétrole.

Certains polymères linéaires à stéréoblocs isotactiques à faible cristallinité présentent, lorsqu'ils ont un poids moléculaire élevé, un intérêt particulier à

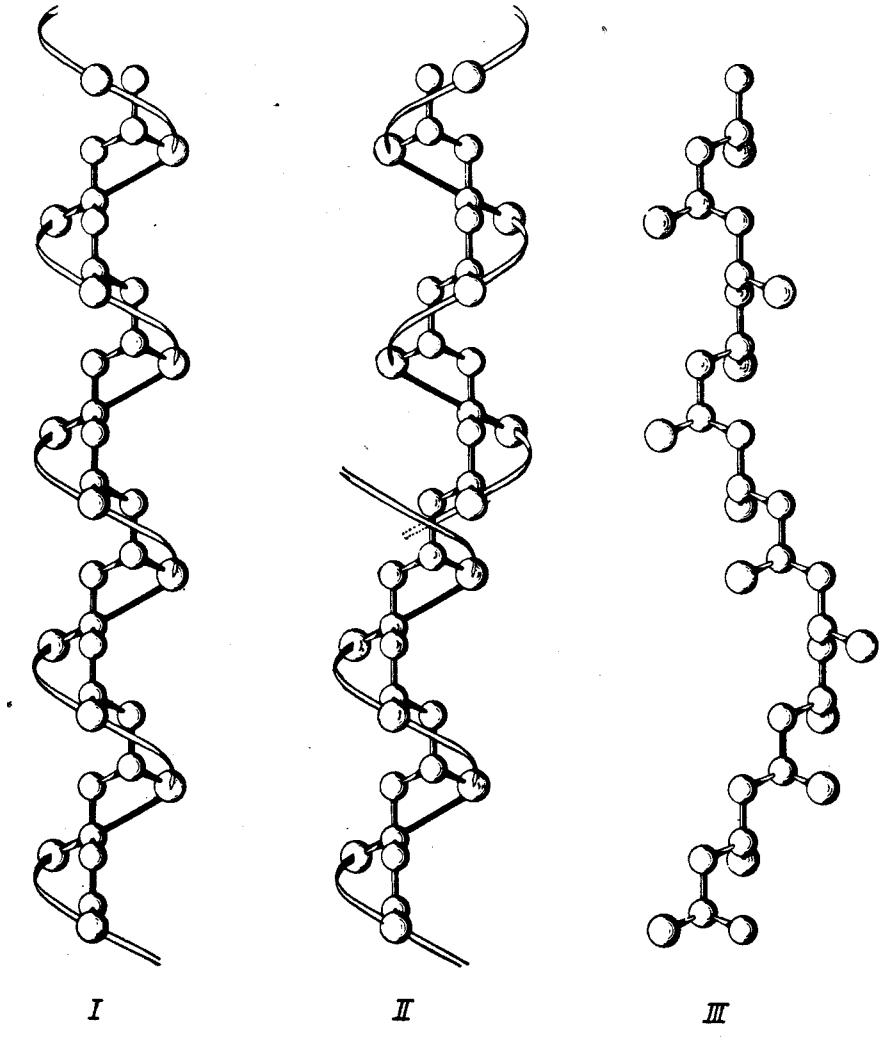


Figure 8

Comparaison entre une chaîne isotactique (I), un segment de chaîne à stéréoblocs composé par deux parties isotactiques à configuration différente (II) et une chaîne atactique (III).

avons nous-mêmes examinés, ainsi que ceux décrits dans de récentes publications, présentent une cristallinité beaucoup plus basse (inférieure à 20 %) et une plus basse température de fusion que l'on peut attribuer à la présence de stéréoblocs pauvres en longs segments isotactiques.

On peut prévoir que parmi l'infinité de polymères isotactiques, que l'on peut obtenir en partant de différents monomères vinyliques, l'intérêt pratique se concentrera surtout sur ceux (polypropylène, polybutylène, polystyrène) dont les monomères sont déjà disponibles en grande quantité à un bas prix de revient.

En Italie l'étude de la possibilité des applications de ces polymères est commencée déjà depuis longtemps et elle a permis de produire, par les méthodes normales de moulage des matières plastiques (injection sous pression, extrusion, production de films, etc.), des produits manufacturés du polypropylène isotactique qui présentent, en plus de caractéristiques mécaniques et thermiques élevées, une excellente apparence superficielle avec une gamme variée de teintes. Dans le domaine des films on a pu obtenir des produits microcristallins transparents, soit à l'état non orienté, soit à l'état orienté, fait plutôt rare pour un matériau cristallin.

Nouvelles fibres

Les fibres les plus importantes et les plus tenaces, naturels ou synthétiques, sont toutes plus ou moins cristallines. La soie, le coton, la laine, le nylon, le térylène, le saran sont cristallins. La ténacité inférieure de certaines fibres cellulosiques artificielles, par rapport au coton et au ramie, est en général attribuée à la moins grande cristallinité de la cellulose régénérée par rapport à celle que l'on trouve dans les fibres naturelles. Il y a peu d'exception à ces règles. Le chlorure de polyvinyle et le polyacrylonitrile, qui ont une cristallinité presque nulle, peuvent encore fournir de bonnes fibres, parce que leurs molécules possèdent la propriété de bien s'orienter par étirage (à cause du petit volume des groupes latéraux) et parce que, contenant des groupes polaires, ils présentent une haute température de transition et par conséquent une bonne résistance à l'écoulement visqueux. Leur résistance mécanique et thermique seraient sans doute bien supérieures si ces polymères pouvaient être obtenus avec une configuration stérique régulière pouvant les rendre cristallins.

Dans le cas de macromolécules très flexibles, ayant une basse température de transition du 2^{e} ordre, la cristallinité est une condition absolument nécessaire pour obtenir de bonnes fibres.

Le polyéthylène est un exemple évident: celui obtenu par des processus par radicaux, ayant une densité d'environ 0,92, fournit des fibres de qualité inférieure, ayant une résistance de 1–2 g/denier environ, tandis que celui ayant une densité 0,94–0,96 et un poids moléculaire très élevé, peut fournir des fibres ayant une résistance jusqu'à 5 g/denier.

De ce fait il est très facile de comprendre comment les nouveaux processus de polymérisation stéréospécifiques, qui permettent d'obtenir par polyaddition

ayant une température de fusion élevée, dépend surtout de la capacité d'arrangement des macromolécules dans un réseau cristallin.

La forme et les dimensions des groupes latéraux qui sont liés en des points fixes de la chaîne principale hélicoïdale exercent pour cela une influence considérable sur la capacité d'arrangement et de ce fait sur la capacité de cristalliser. Ceci explique la haute température de fusion du polypropylène, du polyméthylbutène-1 (matériaux tous deux très aptes à la production de fibres), la température de fusion inférieure du polybutylène et du polypentène, la noncristallinité à température ambiante du polyhexène, le polymorphisme du polybutylène et la forme à symétrie heptenaire de l'hélice de la chaîne du poly-4-méthylpentène et du poly-4-méthylhexène.

Le polypropylène cristallin a une densité (0,938) supérieure à celle du polypropylène amorphe (à l'état liquide 0,85), mais la différence est inférieure à celle que l'on trouve pour le polyéthylène (0,99 à l'état cristallin, 0,85 à l'état amorphe). Nous croyons que dans le cas du polypropylène, même à l'état liquide, les chaînes se trouvent principalement sous une forme spiralée, ayant un bas contenu entropique. La haute température de fusion peut être attribuée à la basse variation d'entropie qui accompagne la fusion.

Certains polymères isotactiques de composés vinyliques aromatiques pourraient être employés pour la production de fibres ayant une température de fusion très élevée, supérieure à celle du polystyrène isotactique qui fond à 230–240°. Le poly-*para*-fluorstyrène fond à 280°, la poly-alpha-vinylnaphtaline et le poly-*ortho*-méthylstyrène fondent à des températures supérieures à 300°, et malgré la position asymétrique dans certains d'entre eux du groupe latéral, plusieurs d'entre eux cristallisent beaucoup mieux que le polystyrène.

Bien que plusieurs polymères isotactiques puissent être employés pour produire des fibres, du point de vue pratique, l'intérêt maximum dans le domaine des fibres textiles est à présent concentré sur le polypropylène. Un vaste travail a été effectué en Italie où le problème de la teinture a été résolu et où l'on a trouvé aussi les conditions pour une production économique de monofilaments et de fibrannes par extrusion directe du polymère fondu en opérant avec des machines qui permettent d'obtenir de hautes vitesses de filage.

Le bas prix du propylène, qui est probablement inférieur à celui de tous les autres monomères vinyliques, le haut rendement et la simplicité de la polymérisation à basse pression, l'obtention directe par polymérisation d'un matériau hautement cristallin qui, sans aucun fractionnement, fournit directement par extrusion à sec des filaments à bas titre et à haute résistance, rendra possible la production en large échelle de fibres textiles, dont le coût de production pourra descendre au-dessous de celui de n'importe quel autre textile synthétique.

La grande légèreté du polymère et la possibilité d'obtenir une fibranne extrêmement moelleuse et d'un isolement thermique élevé, mais ayant une résistance mécanique bien plus élevée que celle de la laine, ouvrent de grandes possibilités d'emploi à ce nouveau et intéressant matériau textile.

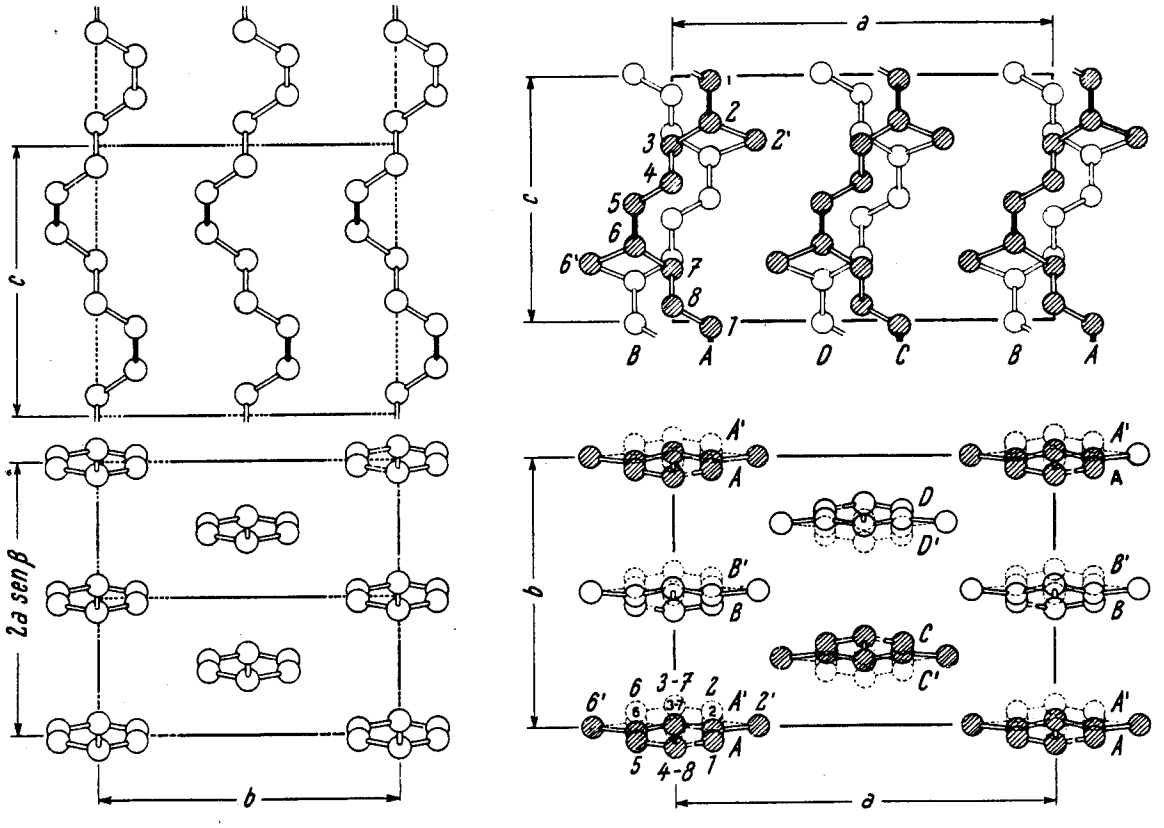
Nouveaux caoutchoucs élastiques

Le domaine des caoutchoucs élastiques représente l'une des branches les plus intéressantes de la chimie et de la physique macromoléculaire.

Le poids moléculaire élevé, la structure linéaire de chaînes macromoléculaires très flexibles, le désordre, la valeur élevée de l'entropie qui fait ressembler un caoutchouc à l'état de repos à un liquide à haute viscosité, l'orientation produite par la déformation élastique induite par un effort, la cristallisation partielle, qui ont lieu seulement si les molécules sont obligées de se disposer parallèlement sous effort, ce sont là toutes des présuppositions nécessaires pour obtenir un bon caoutchouc élastique, semblable au naturel. Ces propriétés n'avaient jamais été toutes obtenues avec des produits synthétiques, avant la découverte des procédés stéréospécifiques de polymérisation.

Mais les propriétés exceptionnelles du caoutchouc naturel, dont nous donnons la structure réticulaire à l'état cristallin dans la figure 11, selon l'interprétation que nous avons donnée à la structure de NYBURG [33], ne sont dues pas tellement au fait qu'il cristallise, mais au fait qu'il cristallise difficilement.

Je ne crois pas qu'un fait d'importance fondamentale ait été encore mis suffisament en évidence, c'est-à-dire que les propriétés du caoutchouc naturel sont dues non seulement au fait qu'il contient des doubles liaisons qui possèdent une



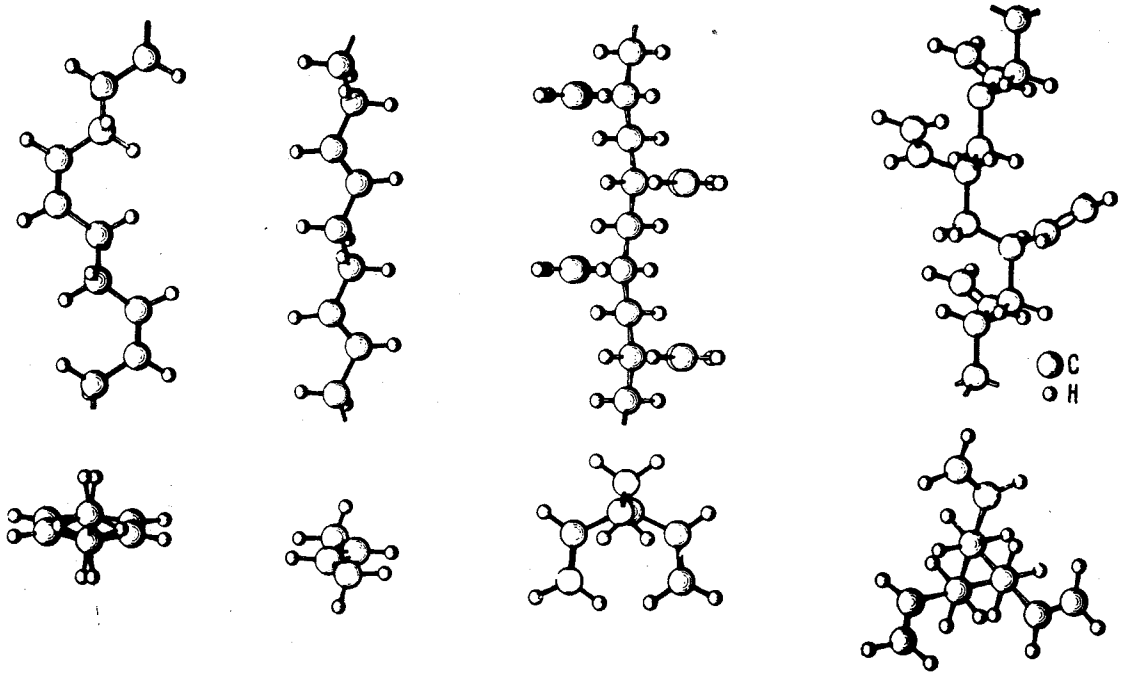
1–4 *cis*-polybutadiène 1–4 *cis*-polyisoprène

Figure 11

Comparaison entre la structure du polyisoprène 1–4 *cis* et du polybutadiène 1–4 *cis*.

structure *cis*, mais aussi au fait qu'il n'est pas constitué seulement d'unités monomériques toutes 1–4 *cis*. L'examen à l'infrarouge révèle 2–3 % d'unités différentes, pour la plupart 3–4. Je crois que ce petit pourcentage d'unités différentes, probablement distribuées de façon statistique, a une influence considérable sur les propriétés du caoutchouc naturel.

Les procédés stéréospécifiques ont permis de résoudre le problème de la synthèse de caoutchoucs ayant une élasticité élevée et entre autre celle d'un polyisoprène pour la plupart à enchaînement 1–4 *cis* [9, 10] de constitution analogue à celle du caoutchouc naturel et d'un polyisoprène à enchaînement 1–4 *trans* comme la guttapercha [6]. Ils ont en outre permis la synthèse de nouvelles classes de macromolécules linéaires qui n'existaient pas dans la nature, et non seulement de chaînes ayant une structure moins désordonnée que celles préparées par le passé, mais aussi de chaînes ayant une structure ordonnée, et dans quelques cas plus ordonnée que les naturelles, ou ordonnées de façon différente.



Polybutadiène 1–4 *cis* | Polybutadiène 1–4 *trans* | Polybutadiène 1–2 syndyotactique | Polybutadiène 1–2 isotactique

Figure 12

Structures des chaînes des différents stéréoisomères du polybutadiène à l'état cristallin.

Les quatre stéréoisomères cristallins du butadiène, théoriquement prévisibles ont été synthétisés par nous et nous avons déterminé pour tous les propriétés et la structure réticulaire [7, 8, 12]. Dans la figure 12 nous indiquons les configurations, dans les cristaux, des chaînes des divers stéréoisomères et dans le tableau 1 les constantes réticulaires.

La plus vaste plate-forme de données expérimentales ainsi obtenues ouvre un nouveau et plus ample panorama à la pensée chimique où celle-ci pourra facilement s'étendre. Les propriétés des nombreux polyhydrocarbures linéaires,

Tableau 1

Données rœntgénographiques des stéréoisomères cristallins du polybutadiène

Polymère	Groupe spatial	Nombre d'unités monomères par cellule unitaire	Dimensions de la cellule Å			Densité aux rayons X	Point de fusion aux rayons X
			a	*b*	axe de la chaîne *c*		
1–4 *trans*	—	—	—	—	4,9	1,02[1])	148° C
1–4 *cis*	C 2 c (monocline)	4	4,60	9,50	8,60 ($\beta = 109°$)	1,01	[2])
1–2 syndiotactique	Pacm (rhombique)	4	10,98	6,60	,14	0,96	155° C
1–2 isotactique	R $\bar{\bar{3}}$ c (hexagonal)	18	17,3	17,3	6,50	0,96	125° C

[1]) Calculée à partir de la distance 4,54 Å entre les axes de la chaîne dans un système pseudo-hexagonal.

[2]) La température de fusion du polymère 1–4 *cis* pur n'est pas connue. Les polymères impurs ont des températures qui dépendent de la composition et de l'étirage.

que nous avons examinés, nous donnent la possibilité de définir quelles sont les présuppositions nécessaires auxquelles doit se conformer une chaîne pour qu'elle puisse fournir un bon caoutchouc. Ces présuppositions sont les suivantes:

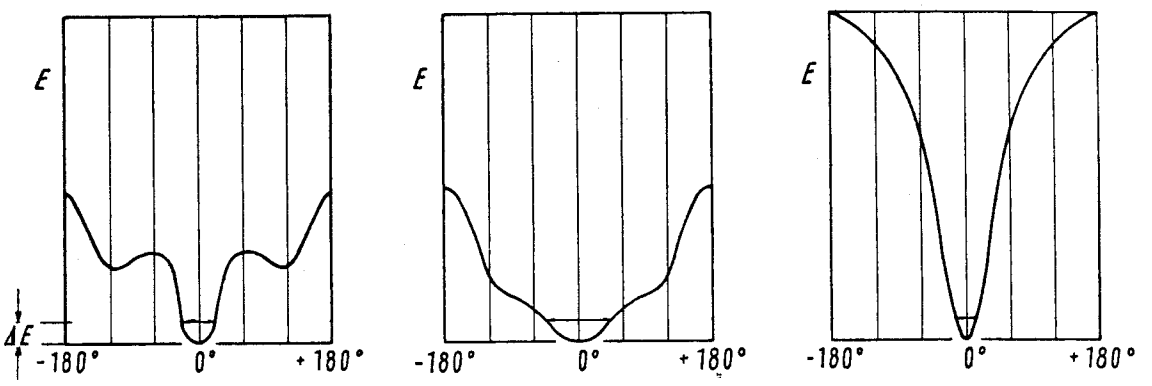
1. Chaînes linéaires très longues pour empêcher les écoulements visqueux et très désarticulées pour qu'elles conservent certaines propriétés des liquides. On disait qu'un bon caoutchouc doit avoir une chaîne mobile ou flexible, mais ces adjectifs ne représentent pas assez bien, comme la parole désarticulée, la structure des molécules libres d'un très bon caoutchouc. Pour avoir un bon caoutchouc, il est nécessaire que les macromolécules puissent modifier facilement leurs conformations en surmontant de très basses barrières de potentiel; elles doivent être pour cela en plus que flexibles, un peu désarticulées. La liaison des atomes de la chaîne doit pouvoir osciller avec de petits travaux de déformations, sur un niveau d'énergie assez plat, compris entre des maximum de potentiel pas trop élevés.

   Dans une chaîne d'atomes de carbone saturés, les libertés de rotation autour des valences sont très réduites lorsqu'on a des groupes latéraux contenant des parties volumineuses à proximité de la chaîne même. La basse élasticité de rebondissement du caoutchouc butyle est précisément due à cela.

   Au contraire, la liaison simple que l'on trouve dans le groupement:

$$\begin{array}{ccc} R & H & H \\ -C= & C- & C- \\ & & H \end{array}$$

   du caoutchouc naturel, possède des caractéristiques de grande liberté d'oscillation, bien plus que celles du groupement —CH_2—CH_2— (figure 13).



Polyethylène Poly 1–4 *cis*-butadiène Polypropylène

Figure 13

Comparaison qualitative entre les formes des courbes qui donnent les barrières de potentiel s'opposant à la rotation autour des liaisons simples C–C (1) dans les chaînes libres du polyméthylène, du polybutadiène 1–4 *cis* et du polypropylène et entre les différents angles de rotation déterminés par un très petit travail de déformation ΔE.

2. Les éléments de la chaîne et leurs successions doivent présenter des disymétries, afin que la cristallisation soit difficile. Les caoutchoucs, même s'ils ont un poids moléculaire très haut (de quelques centaines de milliers), doivent rester liquides à repos. Le coefficient de Poisson doit être égal à 0,5 comme pour les liquides.

3. Il ne doit pas y avoir de causes (par exemple ponts hydrogène ou groupes polarisés) qui provoquent des associations entre les molécules ou réduisent leur mobilité.

4. Les chaînes doivent avoir cependant une structure suffisamment régulière pour que, malgré les asymétries des unités monomériques ou malgré celles provoquées par des irrégularités dans leur succession et malgré les désarticulations des liaisons, elles puissent par étirage s'orienter et s'associer en agrégats cristallins qui fondent très rapidement lorsque l'effort qui les a créées vient à cesser.

   La cristallisation par étirage provoque en effet une diminution d'entropie et une augmentation du module élastique ; en s'opposant à l'écoulement visqueux et à la rupture, elle fournit une aide considérable à la vulcanisation chimique.

Les caoutchoucs non-cristallisables, s'ils ne sont pas renforcés, ne résistent pas en effet à des efforts élevés et prolongés.

Voyons maintenant comment ces idées peuvent être appliquées à la synthèse de nouveaux caoutchoucs [34].

Nous avons vu que les chaînes linéaires qui contiennent des doubles liaisons sont très désarticulées. Si la double liaison se trouve dans une chaîne principale et si la mobilité des liaisons simples voisines n'est pas trop empêchée par des groupes latéraux encombrants, on a des caoutchoucs à haute élasticité de rebondissement. Si au contraire, la double liaison se trouve dans les chaînes

latérales (enchaînement 1–2 ou 3–4) on a des caoutchoucs à élasticité de rebondissement plus basse, lorsque les macromolécules présentent une structure stériquement désordonnée et des matériaux cristallins à haute température de fusion lorsque la structure est stériquement ordonnée (isotactique ou syndiotactique).

Dans le cas des polymères du butadiène à enchaînement 1–4, plusieurs structures stéréoisomériques sont possibles, ayant des macromolécules contenant des unités monomériques toutes *cis*, toutes *trans* ou mixtes. Dans ces cas les élasticités de rebondissement sont toujours bonnes pourvu que le matériel ne soit pas trop cristallisé (tableau 2).

Tableau 2

Elasticité[1]) *de rebondissement de différents stéréoisomères du polybutadiène (substantiellement amorphes après vulcanisation)*

	Elasticité de rebondissement [%]	
	20° C	90° C
1–4 *trans*	75–80	90–93
1–4 riche en *cis*	88–90	92–95
1–2	45–55	90–92

[1]) ASTM D 1054–49 T

Avec l'arrangement entièrement 1–4 *trans* la chaîne prend une forme plus linéaire, la cristallisation est facile et le produit pur et cristallin a une température de fusion trop élevée pour être employé comme caoutchouc à température ambiante, à moins que l'on ne réduise sa cristallinité.

Les polymères à structure 1–4 qui ne peuvent jamais cristalliser parce qu'ils contiennent les deux configurations *cis* et *trans* de façon désordonnée dans une même macromolécule, sont de bons caoutchoucs du point de vue élasticité de rebondissement, meilleurs que le GRS et que la Buna S, parce que leurs chaînes sont plus désarticulées, mais comme ces derniers ils ne cristallisent pas sous effort et ils ne présentent donc pas les hautes charges de rupture du caoutchouc naturel.

Le polymère 1–4 *cis* synthétique de l'isoprène correspond, comme propriétés, au caoutchouc naturel, avec de petites différences dues à la différente pureté. Le polybutadiène 1–4 *cis* est difficilement obtenable à l'état de très grande pureté, mais il ressemble au caoutchouc naturel d'autant plus que sa composition stéréoisomérique lui ressemble. On a déjà obtenu des échantillons qui ont tendance à cristalliser, même à température ambiante, et qui cristallisent davantage par étirage. Ces produits présentent des propriétés intéressantes. Probablement un polybutadiène 1–4 *cis* très pur serait trop cristallin et les meilleurs pro-

duits devraient contenir un très petit pourcentage d'unités stériquement différentes.

La voie pour obtenir de bons caoutchoucs synthétiques à partir des dioléfines est désormais presque complètement tracée, mais il s'agit à présent d'y parvenir d'une façon économique.

Les caoutchoucs synthétiques, obtenus à partir de l'isoprène très pur, apparaissent cependant – du moins pour l'instant – coûteux et, comme le caoutchouc naturel, chimiquement peu résistants.

Les questions que nous nous sommes posées, depuis déjà quelques années, sont les suivantes:

1. Est-il possible de préparer des macromolécules d'hydrocarbures, ne contenant pas de doubles liaisons dans la chaîne principale, qui soient suffisamment désarticulées et mobiles pour former un bon caoutchouc et qui malgré tout puissent cristalliser par étirage?

2. Dans le cas où il ne serait pas possible d'obtenir d'autres types de chaînes aussi flexibles et aussi désarticulées que celles du caoutchouc naturel, est-il possible d'arriver à un compromis, c'est-à-dire de renoncer à quelques pourcents d'élasticité de rebondissement, pourvu que les autres propriétés, comme les résistances mécaniques, thermiques, au vieillissement et à l'usure, soient bonnes et que le prix soit bas?

Parmi les chaînes saturées, celle du polyméthylène est la chaîne qui devrait présenter la plus grande flexibilité puisqu'elle ne contient pas de groupes latéraux de grandes dimensions. A cause des contacts entre les hydrogènes qui s'opposent à la libre rotation de la liaison carbone-carbone, la chaîne du polyméthylène ne peut pas être aussi désarticulée que celle du polybutadiène 1–4 *cis*, mais tout de même l'énergie nécessaire pour provoquer une déformation élastique correspondant à une rotation inférieure à 20° de la liaison C—C est modeste (figure 13). Ces petites déformations peuvent avoir lieu élastiquement non seulement dans quelques parties de la chaîne, mais dans toutes les liaisons de la chaîne principale, avec un minimum d'absorption d'énergie.

La molécule libre du polyméthylène devrait se comporter théoriquement comme un bon, pour ne pas dire un très bon, caoutchouc. Mais il est bien connu que le polyméthylène n'est pas un caoutchouc, qu'il peut devenir un caoutchouc lorsqu'il est sulfochloré et que, dans ce cas, ses propriétés élastiques sont plutôt mauvaises du point de vue de l'hystérésis.

Comment peut-on justifier tout cela? La raison est due à la grande symétrie des unités monomériques éthyléniques, à leur ordre, à l'excessive facilité de cristallisation qui demande de considérables quantités de chlore comme substituant de l'hydrogène pour que la cristallisation soit suffisamment réduite. Si l'on pouvait réduire la régularité de la chaîne d'un polyéthylène vraiment linéaire de façon à empêcher la cristallisation sans introduire des groupes polaires et sans réduire la flexibilité de la chaîne et la capacité de rotation des liai-

sons C—C de la chaîne même, on devrait obtenir une chaîne capable, comme matière de base, de donner un bon caoutchouc.

Le problème a été résolu avec les copolymères éthylène alpha-oléfines (par exemple éthylène-propylène) ; ceux ayant une teneur d'alpha-oléfines, telle que ces matériaux ne soient pas cristallins au repos, ont donné des caoutchoucs très intéressants [35]. La possibilité de maintenir des parties pas trop courtes d'unités éthyléniques, ordonnées, capables de cristalliser si les molécules sont orientées par étirage, est un aspect favorable du problème qui peut permettre de réaliser les meilleurs comportements mécaniques, en particulier de hautes charges de rupture et un diagramme effort-allongement analogue à celui du caoutchouc naturel (figure 14).

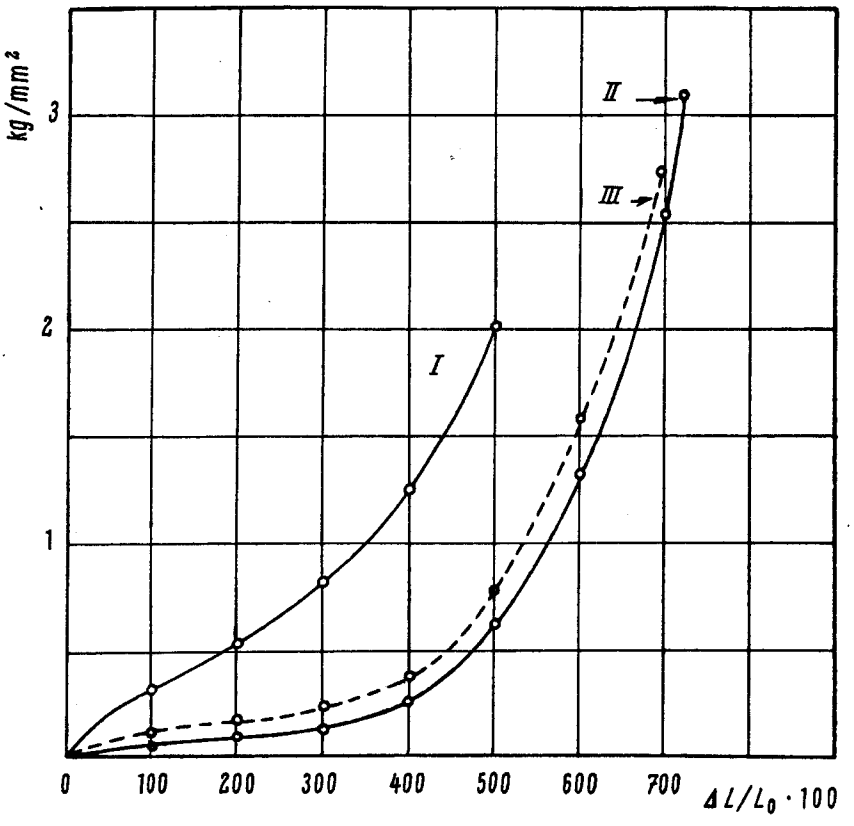


Figure 14

Comparaison entre les diagrammes effort-allongement de deux copolymères éthylène-propylène vulcanisés:

I à haut module élastique
II à bas module élastique
III du caoutchouc naturel vulcanisé

Ces nouveaux caoutchoucs présentent un intérêt particulier en raison du bas prix de la matière première, de leur bon comportement élastique à l'état vulcanisé, meilleur que celui des vieux caoutchoucs synthétiques dioléfiniques renforcés, de leur basse valeur d'hystérésis élastique (supérieure toutefois à celle du caoutchouc naturel), de la haute charge de rupture et de la très bonne résistance chimique.

En ce qui concerne l'hystérésis élastique et la résistance à la rupture, moins intéressants apparaissent au contraire les polymères et les copolymères linéaires atactiques des alpha-oléfines qui ne contiennent pas d'éthylène; si cependant on arrive à des poids moléculaires très hauts (de l'ordre de grandeur d'une centaine de milliers), ils se comportent comme des caoutchoucs élastiques.

Une catégorie particulière et tout à fait nouvelle de caoutchoucs, ayant de hautes charges de rupture et des allongements élastiques du 100–200 % (figure 15), a été obtenue à partir de molécules d'alpha-oléfines à stéréoblocs isotactiques ayant une cristallinité à l'état non étiré du 10 au 20 % [30].

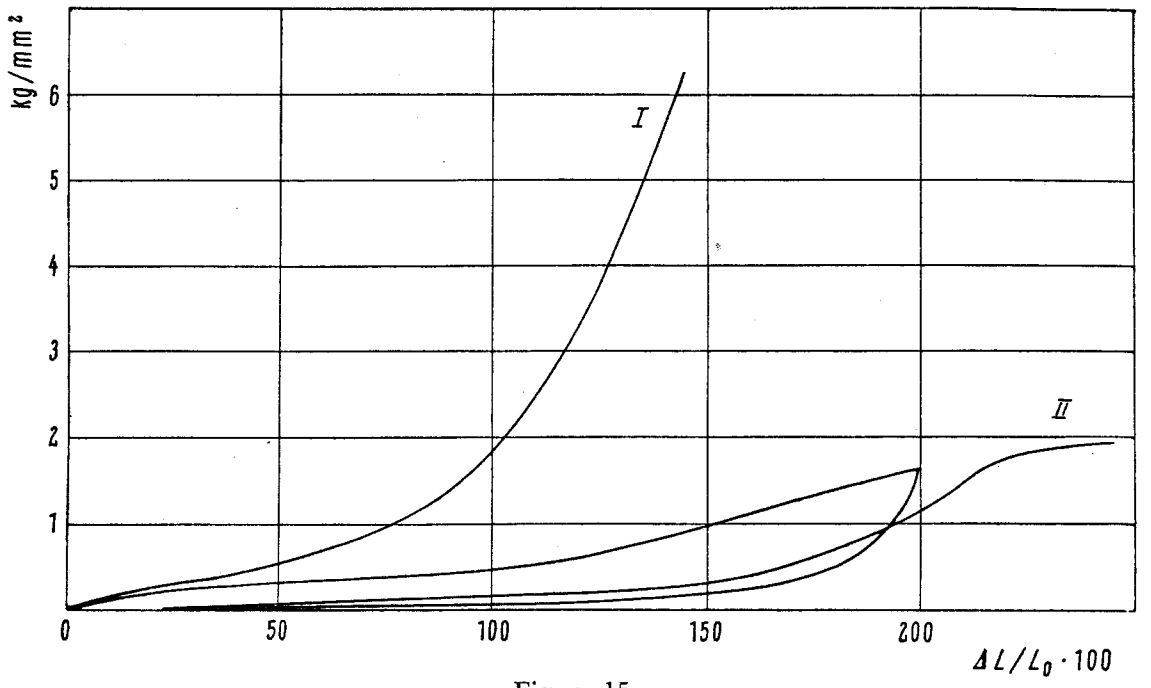


Figure 15

Diagrammes effort-allongement de deux polypropylènes à stéréoblocs non vulcanisés, orientés par étirage:

I à viscosité intrinsèque = 1;
II à viscosité intrinsèque = 1,7.

Cette cristallinité augmente dans les produits étirés et elle est la cause de la haute charge de rupture. Elle agit comme une vulcanisation renversable, qui peut substituer, dans les produits orientés, la vulcanisation chimique.

Contrairement aux caoutchoucs vulcanisés par voie chimique, dans les matériaux de ce type la vulcanisation est thermolabile, et elle disparaît aux températures supérieures à celle de fusion des cristaux. Toutefois, le matériel est toujours thermoplastique et il peut être fondu, remoulé et réorienté autant de fois que l'on veut, ce qui n'est pas possible sans décomposition dans les caoutchoucs vulcanisés communs.

Procédés de polymérisation par catalyse anionique coordinée et stéréospécificité

Polymérisation anionique coordinée

Les procédés les plus sélectifs de polymérisation stéréospécifique agissent par un mécanisme bien différent de ceux des procédés de polymérisation plus connus et en particulier de ceux caractérisés par un mécanisme de radicaux libres.

Les premiers catalyseurs très stéréospécifiques dans la polymérisation des alpha-oléfines sont ceux que nous avons obtenus en utilisant des halogénures, à basse valence, de métaux de transition très électropositifs et cristallins (ayant un réseau à couches d'ions de charge différente) [36].

Ces catalyseurs se différencient des catalyseurs typiques proposés par ZIEGLER qui sont à base de composés, solubles dans les hydrocarbures, de métaux de transition. En effet certains catalyseurs de ZIEGLER polymérisent bien l'éthylène, mais ne polymérisent pas du tout les alpha-oléfines; d'autres les polymérisent mal et avec des rendements extrêmement bas, d'autres encore les polymérisent, mais ils donnent des mélanges complexes de stéréoisomères [37].

Par nos recherches nous sommes parvenus à la préparation de certains systèmes catalytiques (tableau 3) qui donnent des polymères bruts à haute cristallinité (polymère pour la plupart isotactiques) et à celle d'autres systèmes qui donnent des polymères amorphes (pour la plupart atactiques); il nous a été en outre possible d'éclaircir certains aspects des causes de la stéréospécificité [38].

Tableau 3

Stéréoisomérie dans la polymérisation des alpha-oléfines à 70–80° avec des systèmes catalytiques obtenus à partir d'un composé alcoyle-métallique (LiR, ZnR_2, AlR_3, BeR_2) *et d'un composé d'un métal de transition*

Type de composé original du métal de transition	Type de stéréoisomère principalement contenu dans les polymères
Composés cristallins à valence inférieure à la maximum, insolubles dans les hydrocarbures, ayant un réseau à couches de ions: $TiCl_2$, $TiCl_3$, VCl_3, etc.	Isotactique
Composés à valence supérieure, solubles dans les hydrocarbures: $TiCl_4$, VCl_4, etc.	Mixte atactique et isotactique
Composés oxygénés: $TiCl(OR)_3$ $Ti(OR)_4$ sur support amorphe	Atactique

Avant tout, il convient de remarquer qu'indépendamment de leur stéréospécificité, les catalyseurs que nous avons employés, représentent un type spécial de catalyseurs parce qu'ils permettent d'obtenir dans plusieurs cas des polymères ayant une constitution chimique différente de ceux auparavant connus et cela même dans le cas des polymères atactiques des alpha-oléfines. L'examen à l'infrarouge a permis en effet de constater que ces nouveaux polymères des alpha-oléfines présentent une régularité de structure supérieure à celle présentée par les polymères obtenus avec d'autres procédés, due en particulier à un enchaînement tête-queue plus régulier. Ils sont caractérisés par la présence, à une extrémité, de groupes terminaux vinylidéniques et, le plus souvent, à l'autre extrémité, de groupes terminaux alcoyliques correspondant à l'alcoyle normal saturé contenant le même nombre d'atomes de carbone que l'oléfine normale polymérisée [39].

Les poly-alpha-oléfines de bas poids moléculaire, ayant un groupe terminal vinylidénique, pourraient copolymériser très difficilement avec les alpha-oléfines et c'est là la principale cause, avec d'autres, liées au mécanisme anionique de la polymérisation, de la régularité et de l'absence de longues ramifications dans les chaînes.

Nos recherches sur des catalyseurs solubles et sur des catalyseurs cristallisables (obtenus par exemple à partir de composés biscyclopentadiéniliques du titane et d'alcoyles ou phényls aluminium) ont montré que certains d'entre eux sont constitués par des complexes contenants deux métaux différents [40, 41]. La constitution chimique de ces complexes fait penser que des liaisons à pont subsistent entre les atomes des métaux différents, d'une façon analogue à ce qui se vérifie par exemple entre les atomes du même métal dans la molécule dimère de l'aluminium triméthyle.

Il résulte de ces travaux que dans les catalyseurs obtenus à partir de Al-alcoyle, une liaison Al-alcoyle est intéressée dans la polymérisation. La liaison Al-alcoylique est plus réactive si l'aluminium alcoyle est complexé avec un composé d'un métal de transition à basse valence et très électropositif.

Dès nos premiers travaux [38,39] nous avons attribué aux nouveaux processus de polymérisation un mécanisme de type anionique. FRIEDLÄNDER, au contraire, leur avait attribué un mécanisme par radicaux [42], sous certains aspects, semblable à celui qu'avait proposé MORTON pour la polymérisation alfinique du butadiène [43]. OVERBERGER et PRICE [44] avaient considéré l'existence de complexes intermédiaires de coordination contenant le catalyseur et le monomère. Nous pensons que la différence entre les mécanismes anioniques plus classiques et celui que nous attribuons à nos procédés, est due aux liaisons de coordination particulières contenues dans les catalyseurs que nous avons employés.

Les arguments en faveur de l'hypothèse d'une catalyse anionique coordinée sont les suivants:

a) La nature des groupes terminaux contenus dans les macromolécules [39].
b) La présence dans les catalyseurs les plus actifs de métaux différents tous

très électropositifs, soit le métal de transition, soit celui contenu dans le composé alcoyle-métallique. Parmi les composés alcoyle-métalliques, les plus actifs sont ceux aptes à former des complexes.

c) L'activité catalytique plus elevée des complexes qui contiennent des ions métalliques qui engendrent localement des champs électriques plus intenses et qui ont un très petit rayon ionique. Le béryllium (rayon ionique 0,35 Å), l'aluminium (0,51 Å) et parmi les monovalents, le lithium (0,68 Å), donnent en effet des composés alcoyle-métalliques capables de fournir des catalyseurs ayant une activité très élevée.

L'activité catalytique du complexe est liée à l'état de l'atome du métal de transition suffisamment électropositif et, en général, à une basse valence du métal.

d) La conductibilité électrique de type ionique, avec migration de groupements plus riches en alcoyles vers l'anode des solutions de composés alcoyle-métalliques (tel qu'un aluminium triéthyle) et de certains de leurs complexes solubles avec des métaux de transition, catalytiquement actifs.

e) La réactivité des monomères dans cette catalyse, qui suit un ordre inverse à celui de la réactivité dans la catalyse cationique, exclusion faite des monomères contenant des substituants qui empoisonnent le catalyseur.

f) La nature de la réaction de termination de la chaîne, qui donne lieu en général à une liaison vinylidénique, par transfert d'un hydrogène à partir du groupe —CH*R*—. Ce transfert est d'autant plus facile que le groupe *R* tend à donner des électrons et on doit donc admettre qu'il s'agit du transfert d'un ion hydrure. Le poids moléculaire plus bas du polypropylène par rapport au polyéthylène et au polystyrène peut être attribué à cela.

g) L'emploi de certaines substances, connues pour leur capacité de capter les radicaux libres (par exemple l'emploi de cumène, iso-octane, etc., somme solvant) n'abaisse pas le poids moléculaire du polymère, contrairement à ce qui se vérifie dans le cas des polymérisations initiées par radicaux.

L'addition d'une molécule de monomère au composé organométallique peut être considérée comme une réaction ionique avec rupture hétérolytique de la liaison métal–carbone, comparable à l'addition ionique des halogènes à une oléfine. Cette addition a besoin d'un environnement polaire et est facilité, en absence de solvants polaires, par une surface polaire. Une augmentation d'activité catalytique attribuable à un «polar environnement» a été en effet observée en ajoutant des cristaux ayant des réseaux à couches d'ions, ou d'atomes, ayant une polarité différente.

L'étude cinétique de la polymérisation du propylène est en accord avec cette hypothèse de catalyse anionique coordinée:

a) La réaction de polymérisation présente une vitesse pratiquement constante dans le temps, pourvu que l'on emploie des catalyseurs stabilisés

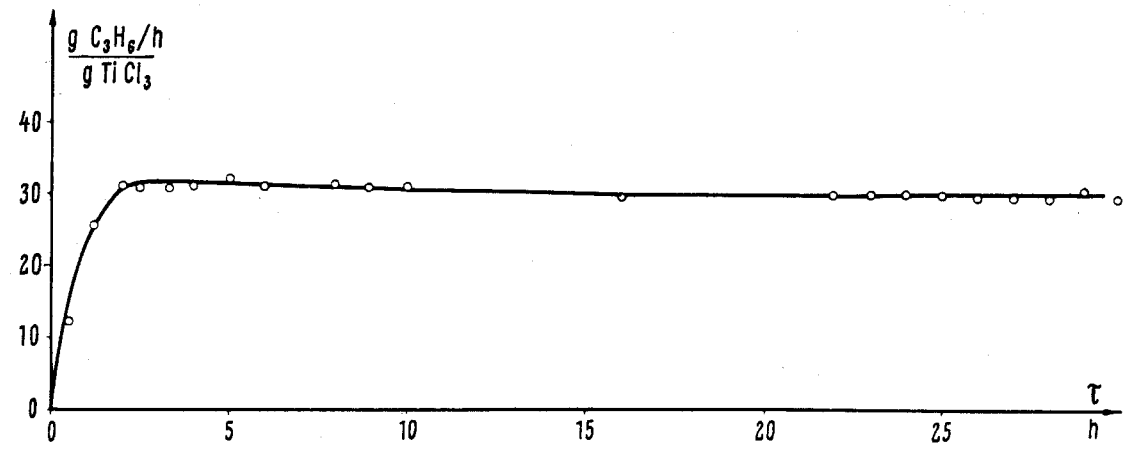


Figure 16

Vitesse de réaction en fonction du temps, dans la polymérisation catalytique du propylène avec un catalyseur à stéréospécificité élevée.

(figure 16) [45]. Le catalyseur solide ne se consomme pas, contrairement à tous les initiateurs qui fournissent des radicaux.

b) Le poids moléculaire diminue lorsque la concentration de l'aluminium alcoyle augmente (figure 17) et cela peut être attribué à un transfert de nature ionique ou à une dissociation des liaisons entre les composés alcoyle-métalliques et le composé du métal de transition.

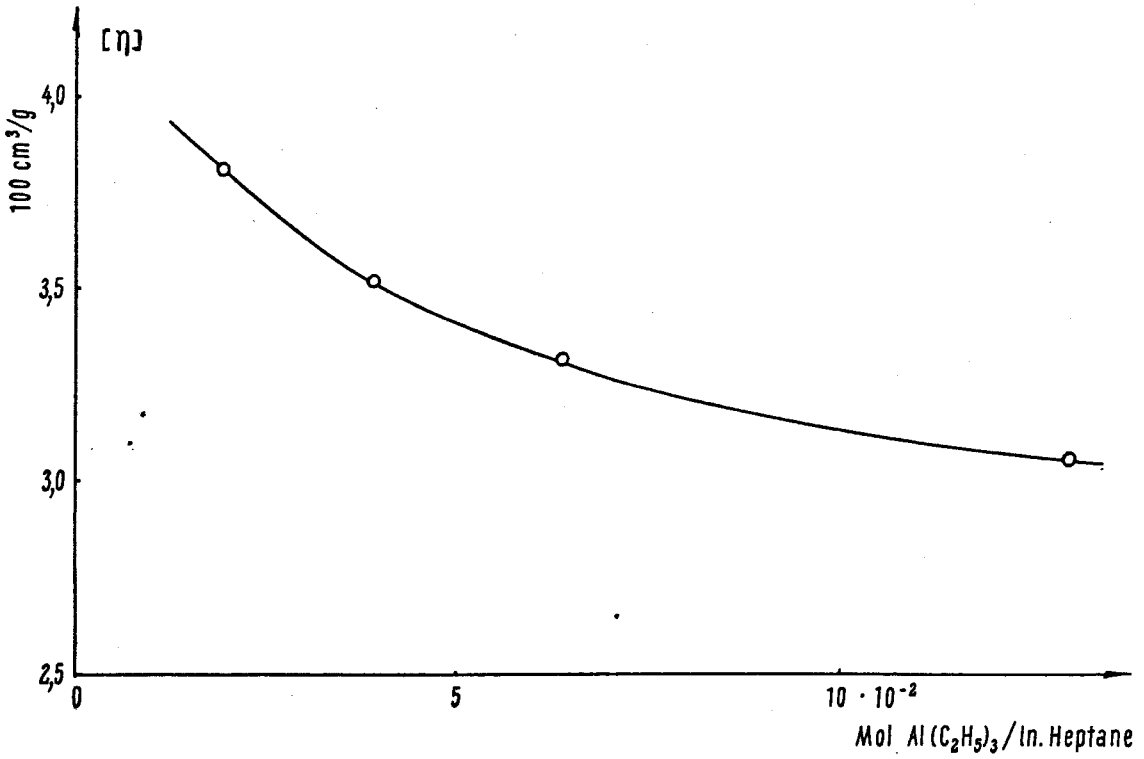


Figure 17

Influence de la concentration des composés alcoyles-métalliques en solution sur la viscosité intrinsèque du polypropylène obtenu en présence de catalyseurs à stéréospécificité élevée — $TiCl_3$ cristallin et $Al(C_2H_5)_3$ —.

L'emploi d'alcoyle-aluminium contenant du carbone 14 ou de phénylaluminium, permet de révéler les chaînes qui sont initiées par l'alcoyle lié à l'Al, celles qui proviennent du transfert de chaîne avec le monomère, celles dues au transfert dépendant de l'alcoyle-aluminium en solution et il peut permettre en outre de compter les centres actifs qui sont présents sur un catalyseur stabilisé.

C'est là l'un des rares cas de la catalyse hétérogène où il est possible de déterminer le nombre des centres actifs présents et par conséquent, dans le cas des polymérisations, la vie moyenne des macromolécules en accroissement.

Caractéristique de la catalyse anionique coordinée

Un des caractères les plus remarquables de la catalyse anionique est la grande instabilité de l'anion carbone qui s'observe même lorsque ce dernier est coordiné en des complexes contenant des éléments de transition très électropositifs. Les anions carbone sont en effet stables seulement en l'absence de protons, qui transformeraient l'anion carbone en un groupe alcoylique plus stable, et en absence de groupes nucléophiles, capables de former des anions plus stables que l'anion carbone ou bien capables de se coordonner de façon stable dans les

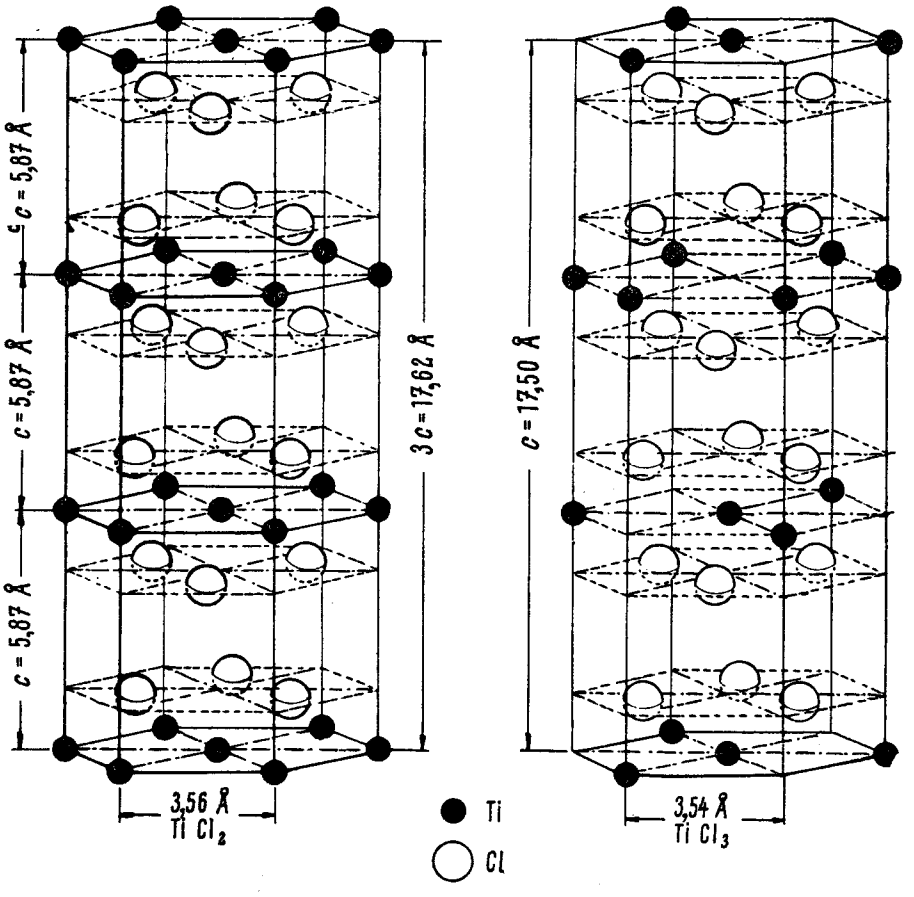


Figure 18

Réseaux cristallins du $TiCl_3$ et du $TiCl_2$.

complexes organométalliques contenant un métal très électropositif comme atome coordonnant.

Tandis que la catalyse cationique est favorisée par la présence de solvants polaires, cela ne peut être vérifié aussi facilement pour la catalyse anionique coordinée. La cause en est due au fait que dans la catalyse anionique, en présence de composés organométalliques de métaux de transition très électropositifs, il est impossible d'opérer avec les solvants polaires les plus connus, puisqu'ils réagissent avec le composé organométallique et détruisent l'activité du catalyseur.

D'autre part, le fait que dans la catalyse anionique coordinée les catalyseurs solubles soient beaucoup moins actifs que les catalyseurs hétérogènes, nous fait retenir que dans le cas de la catalyse hétérogène l'environnement polaire nécessaire aux réactions du type hétérolytique, telle que l'addition d'un monomère dans la catalyse anionique, est fourni par les surfaces polaires.

Cet effet est particulièrement évident dans le cas des réseaux à couches dans lesquels deux plans parallèles constitués par des atomes ayant le même polarité s'alternent à des plans ayant une polarité différente, comme ceux que l'on observe dans le cas de composés du type AB_2 et AB_3 (ayant une structure semblable à celle représentée sur la figure 18), lorsque le diamètre du cation A est petit. Dans ces cas, les fortes actions électrostatiques, dues à la forte charge et au petit diamètre du cation, causent une étroite coordination des ions négatifs au cation coordinateur (ce qui explique le clivage facile des réseaux à couches).

Les catalyseurs les plus actifs dans la catalyse anionique, comme dans la cationique, sont caractérisés par la présence de complexes de coordination dont la formation est liée à l'existence d'ions carbone.

Dans le cas de la catalyse cationique coordinée ce n'est pas l'ion carbone mais l'ion avec lequel ce dernier était combiné qui se coordonne en un complexe; dans le cas de la catalyse anionique coordinée, au contraire, c'est vraiment l'anion carbone qui est coordiné. Cette différence permet d'interpréter, comme nous le verrons, le différent comportement du point de vue de la stéréospécificité de certains catalyseurs anioniques.

Dans un catalyseur cationique, comme celui qui se forme par exemple à partir de Al_2Cl_6 en présence d'un chlorure d'alcoyle, on a des complexes du type $(AlCl_4)^- R^+$:

$$\tfrac{1}{2}\,Al_2Cl_6 + ClC_2H_5 = \begin{pmatrix} Cl & Cl \\ & Al \\ Cl & Cl \end{pmatrix}^{-}_{+} CH_2CH_3$$

Le chlore de l'halogénure d'aluminium qui participe à la formation du complexe entre dans un anion $(AlCl_4)^-$ symétrique, et par conséquent le caractère cationique du carbone augmente.

Le chlore qui était lié au chlorure d'alcoyle perd son identité et l'on peut admettre qu'un ion de grand diamètre $(AlCl_4)^-$ s'oppose au cation carbone. C'est là la cause de l'absence de stéréospécificité de la catalyse cationique avec des catalyseurs à base de chlorure d'aluminium.

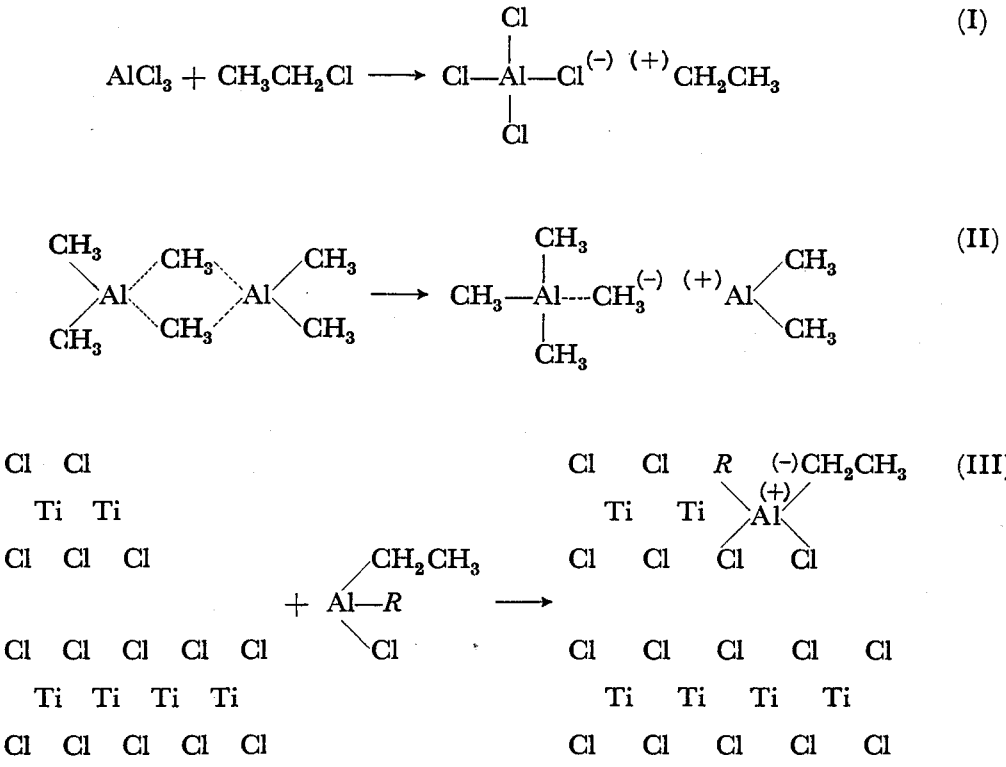


Figure 19

Comparaison entre différents complexes catalytiques ioniques:
I cationique non stéréospécifique;
II anionique non stéréospécifique;
III anionique stéréospécifique (complexe formé sur un réseau à couches).

Au contraire, dans le cas de la catalyse anionique coordinée, par exemple avec des complexes Ti–Al, le carbone anionique, qui faisait partie d'un composé alcoyle-métallique, se coordonne en un complexe dans lequel le caractère électropositif du métal de transition favorise la coordination de l'atome de carbone (figure 19 et 20).

La formation de liaisons à ponts entre deux métaux, la coordination préférentielle des ions d'un type déterminé dans la liaison à pont et les asymétries du complexe bimétallique, lorsque les deux atomes métalliques sont différents (ou bien lorsqu'ils sont des atomes d'un même métal mais ayant une valence différente), peuvent déterminer une position définie de l'anion carbone dans certains complexes. On peut voir là une des raisons de la stéréospécificité plus élevée de la catalyse anionique coordinée et du fait que dans la polymérisation des alpha-oléfines les catalyseurs les plus actifs sont donnés seulement par des complexes asymétriques bimétalliques, contenant deux métaux différents et pas par des complexes contenant des atomes d'un même métal.

Il convient de remarquer que les catalyseurs les plus stéréospécifiques sont ceux dans lesquels l'anion carbone est coordiné à un cation métallique ayant un très petit diamètre (par exemple Al, Be, Zn). Le maximum de stéréospécificité a été observé pour les composés béryllium-alcoyle (tableau 4).

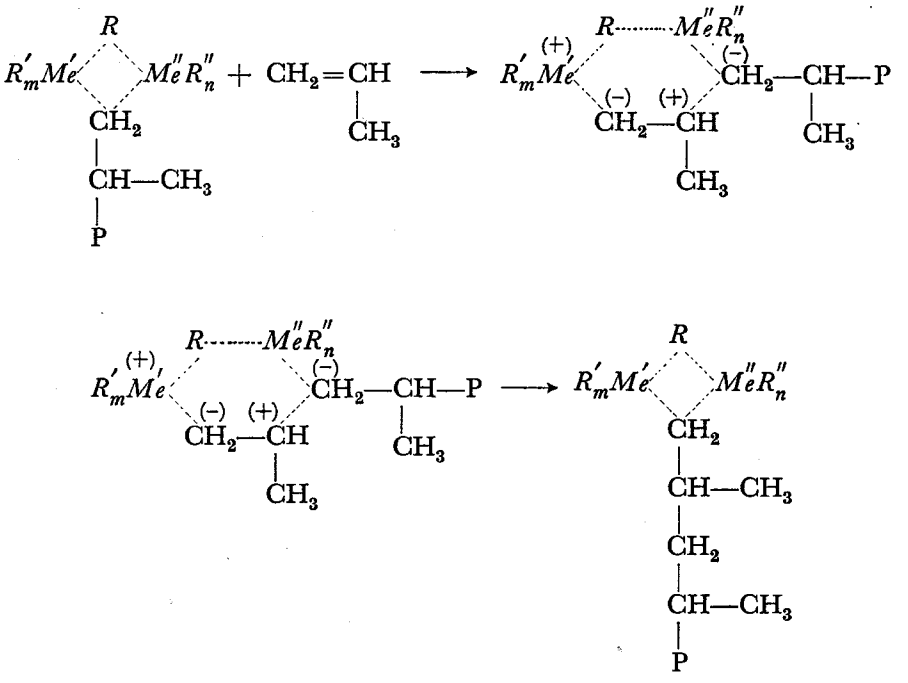


Figure 20

Hypothèse d'addition d'une molécule de monomère sur la liaison entre le complexe catalytique et la chaîne en accroissement dans la polymérisation anionique coordinée.

Tableau 4

Métal du métal — — alcoyle	Rayon ionique du métalalcoyle	Indice de stéréospécificité (% de polypropylène non extractible en heptane bouillant)
Be	0,35 Å	94 ÷ 96 %
Al	0,51 Å	80 ÷ 92 %
Mg	0,66 Å	78 ÷ 85 %
Zn	0,74 Å	30 ÷ 40 %

On peut faire ici un parallélisme avec la catalyse cationique qui, comme on l'a déjà remarqué, n'est pas en général stéréospécifique. Le seul cas connu de catalyse cationique qui présente une certaine stéréospécificité, et seulement à basse température, est celui de la polymérisation des éthers vinyliques qui a été décrit par SCHILDKNECHT [46, 47] qui représente aussi le premier cas connu de polymérisation stéréospécifique d'un monomère vinylique. Il est important d'observer que ce catalyseur, qui contient probablement le complexe BF_3O^-R possède non seulement un atome de bore coordinateur ayant un petit rayon ionique (0,3 Å), mais aussi des atomes de fluor et d'oxygène qui, parmi les ions négatifs, sont ceux qui présentent le rayon le plus petit:

ion	rayon ionique
B+++	0,30
O—	1,31
F-	1,36
Cl-	1,81

Dans l'éthérate et dans l'hydrate du fluorure de bore, faisant partie d'une phase solide à basse température, on peut penser que l'ion oxygène, auquel est fixée la chaîne en croissance, a une position géométriquement définie et cela peut expliquer sa stéréospécificité; ce qui ne peut se vérifier au contraire en présence d'anions complexes symétriques, tels que l'$(AlCl_4)^-$.

Stéréospécificité dans la polymérisation des dioléfines

Le problème de la catalyse stéréospécifique dans la polymérisation des dioléfines prend des aspects divers, à cause des différents types de stéréoisomérie possible, géométrique et optique, et à cause de la réactivité plus grande des dioléfines.

Il convient d'observer que dans le cas de la polymérisation stéréospécifique de l'isoprène en polymère 1–4 *cis* il n'est pas nécessaire d'avoir un complexe contenant deux métaux différents comme catalyseur. Il est suffisant que la liaison organométallique corresponde à un cation de très petit diamètre, comme le lithium qui crée un champ électrique intense et qui peut exercer une action coordinatrice. Lorsqu'on emploie des lithium alcoyles comme catalyseurs la petite distance Li–C favorise l'enchaînement 1–4 *cis* surtout dans le cas de l'isoprène, dans lequel le groupe CH_3 exerce un effet inductomérique en différenciant les deux méthylènes terminaux, tandis que par action stérique elle empêche l'addition 1–2. La polymérisation des dioléfines en hauts polymères est possible même en phase homogène et non seulement par addition 1–4 *cis*, mais aussi par addition 1–2 (ou 3–4).

La stéréoisomérie 1–4 *trans* semble favorisée par la présence de catalyseurs hétérogènes et surtout par des réseaux à couches. Il est probable dans ce cas que les doubles liaisons de la dioléfine soient toutes deux chimisorbées. Il est fort probable aussi que dans l'addition 1–4 *trans* la réaction a lieu entre 3 particules qui peuvent être considérées comme distinctes d'un point de vue cinétique, l'une donnée par la dioléfine et les autres par le cation et l'anion. Une collision simultanée qui donne lieu à un seul état de transition est fort improbable; le processus aura lieu probablement en plusieurs phases, au moins en deux.

L'emploi de complexes de métaux de transition contenant de l'oxygène, par exemple contenant des alcoholates ou des carbonyles, ou des complexes polydentés (par exemple acétylacétonates), favorise au contraire l'enchaînement 3–4. Cela est certainement dû au fait même que les groupes oxygénés sont fortement coordinés au métal de transition. Ces catalyseurs sont solubles dans les hydrocarbures et ils ne polymérisent pas en général les alphaoléfines. Ils peuvent fournir, dans le cas des dioléfines, des polymères atactiques ou isotactiques ou

syndiotactiques. Les causes de la stéréospécificité dans le cas de la polymérisation 1–2 ne sont pas encore bien identifiées. Nous avons observé que les complexes peu réduits, par suite de la réaction avec des métalalcoyles, fournissent des polymères syndiotactiques. Dans le cas, au contraire, de complexes très réduits dans lesquels probablement même le nombre d'atomes d'oxygène liés au métal de transition est réduit, on a le polymère isotactique des polydioléfines. Dans le cas de la polymérisation stéréospécifique 1–2 des dioléfines, la présence d'un réseau cristallin n'apparaît pas nécessaire pour la stéréospécificité: est suffisante la présence d'un complexe ayant des dimensions considérables, tel que celui que l'on peut obtenir par réaction d'acétylacétonates ou de composés carbonyliques de métaux de transition très électropositifs avec AlR_3 (tableau 5).

Tableau 5

Stéréoisomérie dans la polymérisation des dioléfines à 0°÷30° avec des systèmes catalytiques obtenus par réaction de composés de métaux de transition avec des composés alcoyle-métalliques en solvant hydrocarburique

Composé originaire du métal de transition	Rapport Al/*Me*	Type de stéréoisomère
$TiCl_4$ (soluble)	1 ~	principalement 1–4 *cis*
$TiCl_4$ (soluble)	2 ~	principalement 1–4 *trans*
$TiCl_3$, VCl_3 cristallins et insolubles (réseau à couches)	quelconque	1–4 *trans* (jusqu'à 98%)
Complexes coordinés (du chrome) contenant O ou N ou CO, etc.	< 6	1–2 syndiotactique
Complexes coordinés (du chrome) contenant O ou N ou CO, etc.	> 6	1–2 isotactique

La capacité de l'AlR_3 de se coordonner avec le couple d'électrons de l'atome d'oxygène permet à la réaction entre acétylacétonates et Al-alcoyle d'absorber un nombre élevé de molécules d'Al-alcoyle avec formation d'un complexe ayant de très grandes dimensions.

Cinétique de la polymérisation stéréospécifique des α-oléfines

Nous avons vu que les processus de polymérisation que nous examinons sont initiés par des catalyseurs organométalliques ou par des hydrures ou par des métaux capables, dans les conditions de la réaction, de former des composés organométalliques. Les catalyseurs les plus actifs contiennent des composés d'au moins deux métaux différents, l'un d'eux étant en général un métal de transition.

Dans la catalyse hétérogène la macromolécule pousse sur la surface d'un solide, l'ion carbone négatif étant lié à un complexe insoluble. La croissance

des macromolécules peut être comparée, par une image suggérée par MARK, à celle d'un cheveu, si l'on compare le bulbe de ce dernier au centre actif sur la surface du catalyseur.

Dans cette catalyse, la croissance du polymère s'arrête en l'absence de monomère, mais elle reprend immédiatement et avec la même vitesse dès que la concentration du monomère est ramenée à la valeur initiale [45]. Ce comportement dans le cas des polymérisations anioniques, comme dans le cas de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène, est très fréquent. La polymérisation de l'éthylène avec l'aluminium triéthyle [20] à basse température a lieu, du moins au début et sous certains aspects, d'une façon semblable à celle observée ensuite par SZWARC dans la polymérisation du styrène avec des catalyseurs anioniques solubles [48, 49]. Contrairement à cette dernière, la polymérisation de l'éthylène s'arrête lorsque les longs tentacules des chaînes en croissance, qui partent de l'atome central d'Al, ayant atteint une longueur de quelques centaines d'angstrœm, tendent à cristalliser en englobant le petit ion Al lié à l'extrémité de la chaîne.

Dans le cas contraire de la polymérisation de l'éthylène et du styrène sur les catalyseurs hétérogènes, constitués par certains complexes bimétalliques, insolubles, l'accroissement qui peut être limité à un seul groupe alcoylique du complexe, est très rapide et les polymères obtenus présentent des poids moléculaires qui peuvent facilement atteindre une valeur de plusieurs millions.

Dans nos catalyses stéréospécifiques la vie moyenne de chaque molécule, à moins que par refroidissement ou que par manque d'alimentation elle ne tombe en léthargie, est très brève, mais la capacité du complexe catalytique d'engendrer d'autres macromolécules reste invariée. La molécule de polymère est vivante tant qu'elle est lié à un métal qui peut faire partie du complexe actif. Le détachement de la chaîne de la liaison ionique, qui la lie au complexe, provoque sa mort, mais il ne détruit pas l'activité du complexe même qui peut engendrer d'autres macromolécules.

En employant une façon de s'exprimer que l'on rencontre souvent pour d'autres procédés de polymérisation, dans lesquels les molécules de polymères sont capables de s'accroître pour des temps assez longs, comme dans le cas – par exemple – de la polymérisation du styrène selon SZWARC [48, 49], on peut être amené, dans le cas de nos polymérisations catalytiques hétérogènes, à définir «vivant» le complexe engendreur de macromolécules.

Ce complexe survit à la mort de chaque macromolécule qu'il vient de produire et peut continuer à engendrer d'autres macromolécules.

Les macromolécules se développent rapidement et, comme des plantes ayant un frêle corps et une longueur énorme, elles sont exposées à de nombreux dangers de mort accidentelle. La haute exothermicité de la réaction d'accroissement peut provoquer des augmentations locales de la température et par conséquent l'activation thermique de l'hydrogène du carbone tertiaire voisin du carbone anionique en donnant lieu à un transfert de l'ion hydrure dans le complexe et à la formation d'une double liaison vinylidénique au bout de la chaîne. Il s'agit d'une mort spontanée, dont la probabilité est plutôt limitée si l'on opère

à des températures suffisamment basses. En ce cas, la molécule meurt et se détache du complexe auquel avant de mourir elle a laissé un ion hydrure. Ce dernier, lié au complexe, peut s'unir avec une molécule de monomère et former un anion carbone qui peut donner naissance à son tour à une nouvelle macromolécule.

Les différentes phases de la polymérisation peuvent être indiquées selon le schéma suivant:

1. Accroissement de la macromolécule:

$$(\mathrm{Cat})^{(+)\,(-)}\!---\mathrm{CH_2}\!-\!\mathrm{CH}R\!-\!\mathrm{P} + \mathrm{CH_2}\!=\!\mathrm{CH}R \longrightarrow (\mathrm{Cat})^{(+)\,(-)}\!---\mathrm{CH_2}\!-\!\mathrm{CH}R\!-\!\mathrm{CH_2}\!-\!\mathrm{CH}R\!-\!\mathrm{P}$$

2. Mort spontanée d'une macromolécule par transfert d'un ion hydrure au complexe:

$$(\mathrm{Cat})^{(+)\,(-)}\!---\mathrm{CH_2}\!-\!\mathrm{CH}R\!-\!\mathrm{P} \longrightarrow (\mathrm{Cat})^{(+)}\!---\mathrm{H}^{(-)} + \mathrm{CH_2}\!=\!\mathrm{C}R\!-\!\mathrm{P}$$

Naissance successive d'une nouvelle macromolécule:

$$(\mathrm{Cat})^{(+)}\!---\mathrm{H}^{(-)} + \mathrm{CH_2}\!=\!\mathrm{CH}R \longrightarrow (\mathrm{Cat})^{(+)\,(-)}\!---\mathrm{CH_2}\!-\!\mathrm{CH}R$$

3. Mort d'une macromolécule et naissance contemporaine d'une nouvelle macromolécule par transfert d'un ion hydrure au monomère:

$$(\mathrm{Cat})^{(+)\,(-)}\!---\mathrm{CH_2}\!-\!\mathrm{CH}R\!-\!\mathrm{P} + \mathrm{CH_2}\!=\!\mathrm{CH}R \longrightarrow (\mathrm{Cat})^{(+)\,(-)}\!---\mathrm{CH_2}\!-\!\mathrm{CH_2}R + \mathrm{CH_2}\!=\!\mathrm{C}R\!-\!\mathrm{P}$$

4. Arrêt de l'accroissement d'une macromolécule par transfert du ion polymérique sur un composé inactif et naissance d'une nouvelle macromolécule:

$$(\mathrm{Cat})^{(+)\,(-)}\!---\mathrm{CH_2}\!-\!\mathrm{CH}R\!-\!\mathrm{P} + \mathit{MeR}'_n \longrightarrow \mathit{MeR}'_{n-1}\!-\!\mathrm{CH_2}\!-\!\mathrm{CH}R\!-\!\mathrm{P} + (\mathrm{Cat})^{(+)\,(-)}\!---R'$$

5. Raccourcissement de la vie d'une molécule, sans la mort du complexe engendreur:

$$(\mathrm{Cat})^{(+)\,(-)}\!---\mathrm{CH_2}\!-\!\mathrm{CH}R\!-\!\mathrm{P} + \mathrm{H}^{(+)}\,\mathrm{H}^{(-)} \longrightarrow \mathrm{CH_3}\!-\!\mathrm{CH}R\!-\!\mathrm{P} + (\mathrm{Cat})^{(+)}\!---\mathrm{H}^{(-)}$$

Aux basses températures, puisque le poids moléculaire est peu influencé par la pression (figure 21), la cause de mort la plus fréquente de la molécule est liée à la probabilité qu'une molécule de monomère prenne la place de la vieille chaîne en lui enlevant un ion hydrure; ce dernier, en se détachant de la dernière unité monomérique entrée dans la vieille molécule qui meurt, donne lieu à une nouvelle molécule vivante qui sera alimentée à son tour à travers le même complexe.

En outre, lorsque la molécule est devenue trop longue, elle se comporte comme un grand arbre d'une forêt exposé à l'orage; une agitation mécanique par elle-même peut créer les tourbillons qui arrachent la molécule de ses racines: le complexe catalytique enraciné au sol, représenté par le réseau cristallin du support. Si on arrête la nutrition, c'est-à-dire l'alimentation de monomère, le système ne meurt pas, mais il reste en léthargie, et on a l'arrêt de l'accroissement qui reprend avec le même entrain si on fournit de nouvel aliment monomère au complexe générateur.

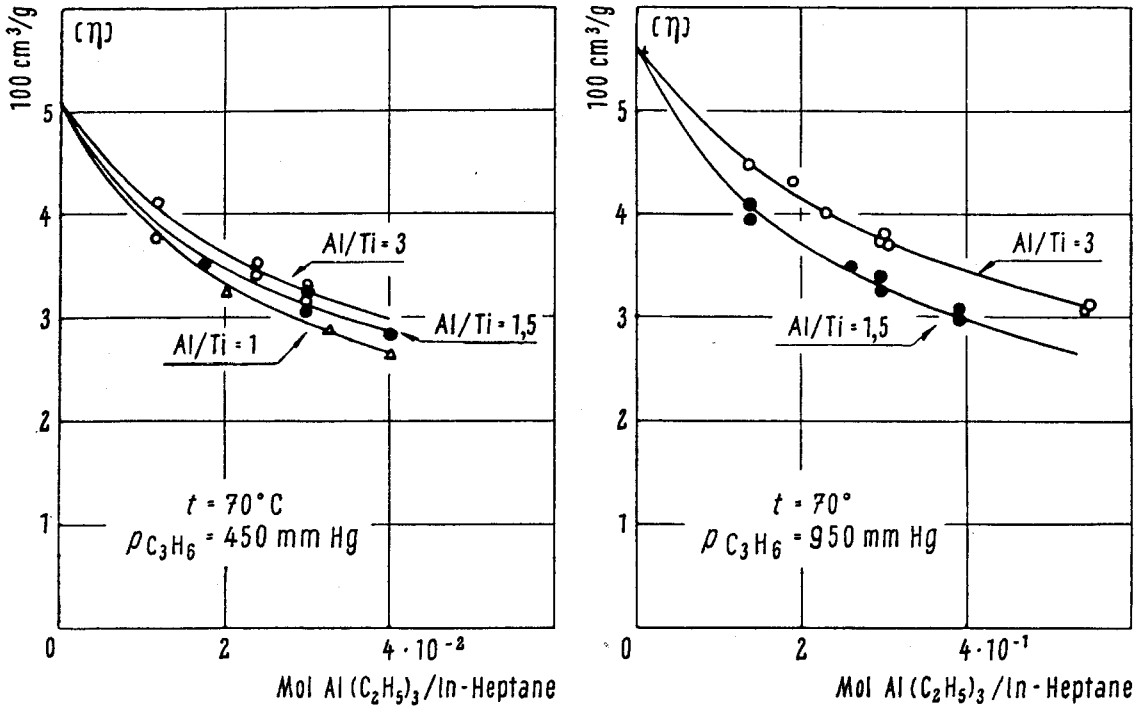


Figure 21

Démonstration de la terminaison des chaînes par transfert avec le monomère dans la polymérisation du propylène avec des catalyseurs très stéréospécifiques [$TiCl_3$ cristallin et $Al(C_2H_5)_3$], par comparaison entre les viscosités intrinsèques des polymères obtenus à deux pressions différentes.

Les poisons, qui sont pour la plupart des anions plus stables que l'ion carbone, causent la mort des macromolécules et du complexe qui les produit. La présence d'anions pas beaucoup plus stables que l'anion carbone, ne provoque pas la mort du complexe générateur, mais elle donne lieu à une action compétitive, en provoquant des transferts qui réduisent la vie et par conséquent le poids moléculaire du polymère.

Il peut être intéressant d'examiner la vie et l'accroissement des macromolécules du point de vue de la stéréospécificité.

Si le catalyseur est formé à partir de trichlorure de titane et d'une solution d'aluminium triéthyle, la structure stérique des macromolécules, engendrées par le complexe contenant le couple aluminium–titane, dépend de l'état physique et de la structure morphologique du composé de titane. Si on part d'une souche solide et compacte (cristaux de $TiCl_3$ bien développés, comme ceux par exemple préparés à une température élevée), on observe qu'il faut un certain temps pour que l'activité catalytique rejoigne une valeur maximum qui se maintient ensuite constante. Cette période d'induction (ou mieux d'arrangement) est due au temps nécessaire pour que, pendant la polymérisation, la chimisorption du AlR_3 sur le $TiCl_3$ se complète sur les surfaces fraîches d'exfoliation des cristaux provoquée par la pression des macromolécules en croissance [45]. Les macromolécules obtenues avec ces catalyseurs sont stériquement très pures, étant presque toutes isotactiques [36].

Lorsqu'on emploie au contraire un trichlorure de titane en aiguilles pas assez bien cristallisé, comme celui que l'on obtient par exemple par traitement du $TiCl_4$ avec des composés alcoyle-métalliques, on a une activité initiale assez élevée, mais les produits de réaction avec l'AlR_3 sont moins caractérisés. Leur haute activité initiale diminue rapidement en fonction du temps. Les macromolécules engendrées ont bien souvent une croissance plus brève; elles sont stériquement impures et pour le plupart elles sont à stéréoblocs, ayant une température de fusion plus basse et parfois elles sont atactiques et amorphes [35]. Les espèces stériquement plus pures obtenues avec du $TiCl_3$ cristallin ont une vie plus résistante et une croissance plus longue. Les poids moléculaires sont plus élevés.

Dans le cas des catalyseurs hétérogènes la stéréospécificité ne dépend pas exclusivement de la nature chimique du complexe catalytique, mais aussi de causes morphologiques. Chaque couple Al–Ti a son caractère particulier qui le distingue. Cela est dû à une cause de nature géométrique et précisément au mode selon lequel ce couple est orienté par rapport aux différents atomes de la surface du cristal et à l'alcoylaluminium et laisse une trace dans la configuration stérique de la macromolécule que le couple Ti–Al engendre.

Le hasard qui caractérise, en ce qui concerne la configuration stérique, tous les processus de synthèse des molécules organiques, pourvu que l'on parte de substances organiques qui ne soient pas déjà optiquement actives, peut ne pas sembler agir ici, si l'on admet que chaque centre actif ne travaille pas au hasard mais qu'il produise des molécules isotactiques.

Il convient de remarquer que d'après la façon selon laquelle se distribuent les divers caractères (les deux configurations stériques possibles pour les unités monomériques qui se succèdent), à travers une compétition entre événements casuels et événements déterminés par la structure du complexe actif, on peut pratiquement obtenir une infinité de types possibles de molécules engendrées.

Plus que du poids moléculaire, les propriétés du polymère dépendent de la façon selon laquelle ces caractères se combinent pendant la croissance de chaque macromolécule.

Avant de terminer, je désire préciser qu'avec l'expression «vie du complexe engendreur des macromolécules», j'ai voulu tout simplement indiquer d'une façon plus expressive des faits cinétiques, observés à travers des mesures chimiques et physiques assez rigoureuses. Le mot «vie» a seulement une signification de «croissance dans le temps» se rapportant à un processus chimique, tout comme l'expression «vie d'un cristal» peut-être adoptée pour représenter un processus de croissance, dans ce cas purement physique.

L'imagination, qui aime souvent prendre son vol, peut toujours être tentée de chercher, bien que sous des aspects beaucoup plus simplifiés, des analogies avec la formation des macromolécules dans les processus biologiques. Plusieurs macromolécules naturelles sont formées à partir d'unités monomériques asymétriques, et elles peuvent elles aussi acquérir des propriétés et des caractères différents, selon la façon dont un complexe enzymatique peut les engendrer par répétition d'un modèle déterminé.

Soyons indulgents envers les vols de la fantaisie; si elle est bien bridée elle ne peut nuire au chercheur: pour explorer de nouveaux horizons il peut souvent être nécessaire extrapoler, avec l'imagination, la méthode «stockastique» (illustrée par PAULING [50]), au-delà des limites de la logique rigoureuse.

Toute l'histoire de la chimie organique, dont l'évolution par le passé pouvait sembler presque exclusivement empirique, recueille une grande moisson de résultats dus souvent à quelques grandes intuitions. Un lent progrès dû à une quantité considérable de travail de plusieurs chercheurs crée des bases toujours plus solides (le champ de base) à partir desquelles la pensée peut prendre le vol pour de nouvelles cimes toujours plus hautes.

Beaucoup de découvertes étaient basées à leur début sur un support bien faible de données expérimentales. L'intuition, qui suit des sentiers imprévus, montre parfois soudainement, comme dans un rêve, la bonne route. Cette division de la pensée entre le songe et la réalité est ce qui peut rendre attrayant et envelopper d'un souffle de poésie la dure et exténuante fatigue quotidienne du chercheur chimiste.

BIBLIOGRAPHIE

[1] G. NATTA, Atti Accad. Lincei *4* (8), 61 (1955); J. Polym. Sci. *16*, 143 (1955).
[2] G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI et G. MORAGLIO, J. Amer. chem. Soc. *77*, 1708 (1955).
[3] G. NATTA, Chim. e Industr. *37*, 888 (1955).
[4] G. NATTA, P. PINO et G. MAZZANTI, Chim. e Industr. *37*, 927 (1955).
[5] A. V. TOBOLSKY, Amer. Scient. *45*, 34 (1957).
[6] G. NATTA, L. PORRI et G. MAZZANTI, Brevet Italien 536.631 (12.3.1955).
[7] G. NATTA, P. CORRADINI et L. PORRI, R. C. Accad. Lincei *20* (8), 728 (1956).
[8] G. NATTA et P. CORRADINI, Angew. Chem. *68*, 615 (1956).
[9] F. W. STAVELY *e coll.*, Industr. Engng. Chem. *48*, 778 (1956).
[10] S. E. HORNE *e coll.*, Industr. Engng. Chem. *48*, 784 (1956).
[11] G. NATTA et L. PORRI, Brevet Italien 538453 (15.7.1955). G. NATTA et P. CORRADINI, R. C. Accad. Lincei *19* (8), 229 (1955).
[12] G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI et D. MORERO, R. C. Accad. Lincei *20* (8), 560 (1956).
[13] P. U. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University Press, New York 1953), p. 237.
[14] H. MARK *e coll.*, Naturwissenschaften *23*, 319 (1935).
[15] K. H. MEYER et H. MARK, *Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe* (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1930), p. 205.
[16] G. NATTA, M. BACCAREDDA et R. RIGAMONTI, Monatshefte chem. *66*, 64 (1935). G. NATTA et R. RIGAMONTI, R. C. Accad. Lincei *24* (6), 381 (1937).
[17] G. NATTA et M. BACCAREDDA, Chim. e Industr. *21*, 393 (1939).
[18] G. NATTA, R. C. Ist. lombardo *78* (1), 307 (1945). G. NATTA et M. SIMONETTA, R. C. Ist. lombardo *78* (1), 336 (1945). G. NATTA et E. MANTICA, J. Amer. chem. Soc. *74*, 3152 (1952).
[19] K. ZIEGLER, Brennstoff-Chem. *33*, 193 (1952).
[20] G. NATTA, P. PINO et M. FARINA, Atti Simposio Internaz. Chim. Macrom., Supplemento a *La Ricerca Scientifica* (1955), p. 120.
[21] K. ZIEGLER, Brevet belge 533.362, Priorité allemande (16.11.1953).
[22] G. NATTA, P. PINO et G. MAZZANTI, Brevet italien 535.712 (8.6.1954); Brevet italien 537.425 (27.7.1954).
[23] G. NATTA et P. CORRADINI, Atti Accad. Lincei *4* (8), 73 (1955).

[24] G. NATTA, P. CORRADINI et M. CESARI, R. C. Accad. Lincei *21* (8), 365 (1956).
[25] C. C. PRICE, M. OSGAN, R. E. HUGHES et C. SHAMBELAN, J. Amer. chem. Soc. *78*, 690 (1956).
[26] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. CORRADINI et U. GIANNINI, R. C. Accad. Lincei *19* (8), 397 (1955).
[27] G. NATTA, P. CORRADINI et I. BASSI, R. C. Accad. Lincei. *19* (8), 404 (1955).
[28] G. NATTA, P. CORRADINI et I. BASSI, Makromol. Chem. *21*, 240 (1956).
[29] G. NATTA, G. CRESPI et M. BRUZZONE, Demande de brevet italien N. 3630/57.
[30] G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI et G. MORAGLIO, Chim. e Industr. *39*, 275 (1957).
[31] G. NATTA, D. SIANESI et R. SERRA, Brevet italien 560.712 (23.2.1956).
[32] J. L. R. WILLIAMS, J. VAN DEN BERGHE, K. R. DUNHAM et W. J. DULMAGE, J. Amer. chem. Soc. *79*, 1716 (1957).
[33] S. C. NYBURG, Acta crist. *7*, 385 (1954).
[34] G. NATTA, Conférence tenue à *The International Symposium on Synthetic Rubber* (London, March 1957); Rubber Plastics Age *38*, 495 (1957).
[35] G. NATTA, G. MAZZANTI et G. BOSCHI, Italian Patent 554.803 (23.12.1955).
[36] G. NATTA, P. PINO et G. MAZZANTI, Brevet ialien 526.101 (3.12.1954); Brevet italien 545.332 (16.12.1954).
[37] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI et P. LONGI, Gazz. chim. ital. *87*, 570 (1957).
[38] G. NATTA, Chim. e Industr. *38*, 751 (1956).
[39] G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI et M. PERALDO, Chim. e Industr. *38*, 124 (1956).
[40] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, E. MANTICA et M. PERALDO, Chim. e Industr. *39*, 19 (1957).
[41] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI et U. GIANNINI, J. Amer. chem. Soc. *79* (1957).
[42] H. N. FRIEDLANDER, Fall Meeting, 1956 (American Chemical Society, Atlantik City, N.J.).
[43] A. A. MORTON, J. Amer. chem. Soc. *72*, 3785 (1950).
[44] C. C. PRICE et M. OSGAN, J. Amer. chem. Soc. *78*, 4787 (1956).
[45] G. NATTA, I. PASQUON et E. GIACHETTI, Angew. Chem. *69*, 213 (1957).
[46] C. E. SCHILDKNECHT, S. T. GROSS, H. R. DAVIDSON, J. M. LAMBERT et A. O. ZOSS, Industr. Engng. Chem. *40*, 2104 (1948).
[47] G. NATTA, I. BASSI et P. CORRADINI, Makromol. Chem. *18-19*, 455 (1955).
[48] M. SZWARC, M. LEVY et R. MILKOVICH, J. Amer. chem. Soc. *78*, 2656 (1956).
[49] M. SZWARC, Nature *178*, 1168 (1956).
[50] L. PAULING, Conférence inaugurale du XIII^{e} Congrès de Chimie Pure et Appliquée (Stockholm 29, julliet 1953).