

301

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

GIULIO NATTA

Istituto di chimica industriale, Politecnico, Milano (Italia)

Modèles de portions de chaînes de polymères
à structure régulière, capables de cristalliser,
obtenus par polymérisation stéréospécifique
de monomères vinyliques et dioléfiniques

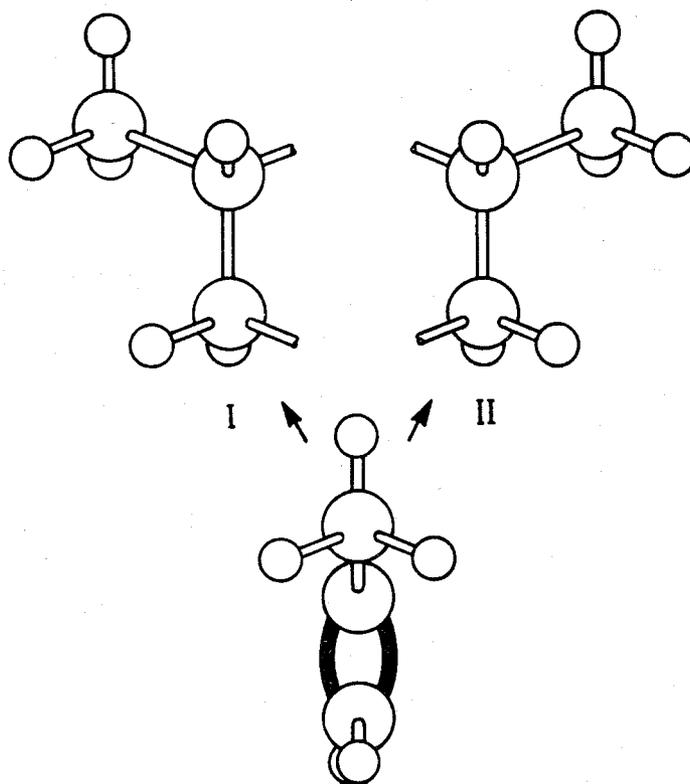
(Contribution présentée au Palais de la Science
de l'Exposition Universelle de Bruxelles)

ROMA - 1958

Seulement par la catalyse stéréospécifique il a été possible de polymériser les monomères vinyliques $\left(\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{R} \end{array} \right)$ et les monomères dioléfiniques ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CR} = \text{CH}_2$) de façon à former des chaînes polymères de structure spatialement ordonnée ayant des propriétés exceptionnelles, dont on présente quelques modèles parmi les plus intéressants et significatifs.

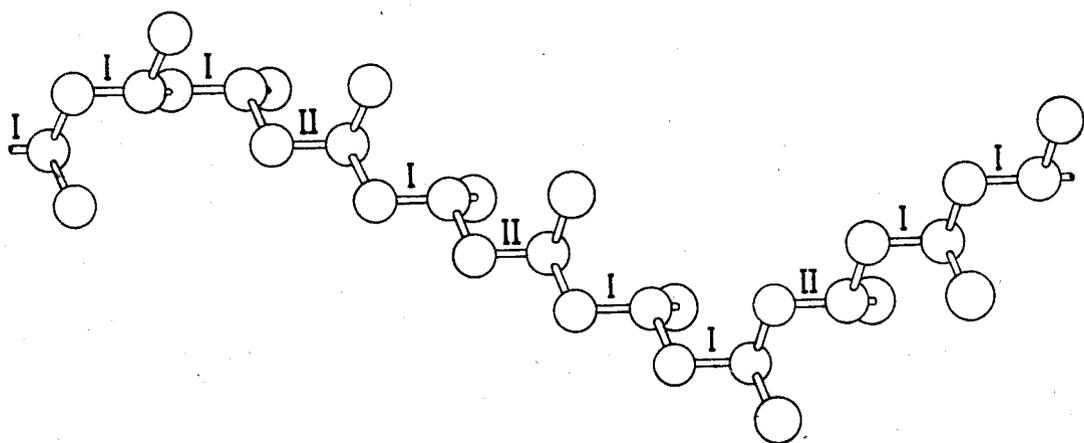
1) Polymères Vinyliques

Le propylène, un monomère vinylique typique $\left(\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$ au moment de polymériser peut prendre deux configurations équivalentes mais non superposables, et précisément :



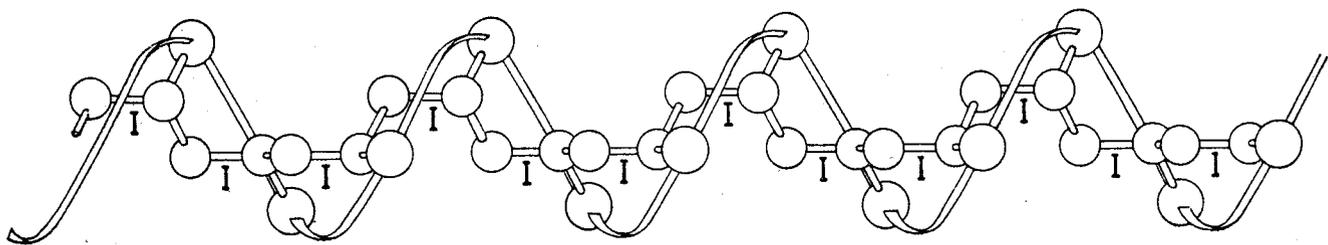
On peut constater, qu'à cause de la présence d'un atome de carbone tertiaire à configuration tétraédrique, les deux configurations sont images spéculaires l'une de l'autre.

Par la succession statistique d'unités monomères des deux types on obtient des polymères dont la chaîne a une structure spatiale désordonnée du type (on représente seulement les atomes de carbone):



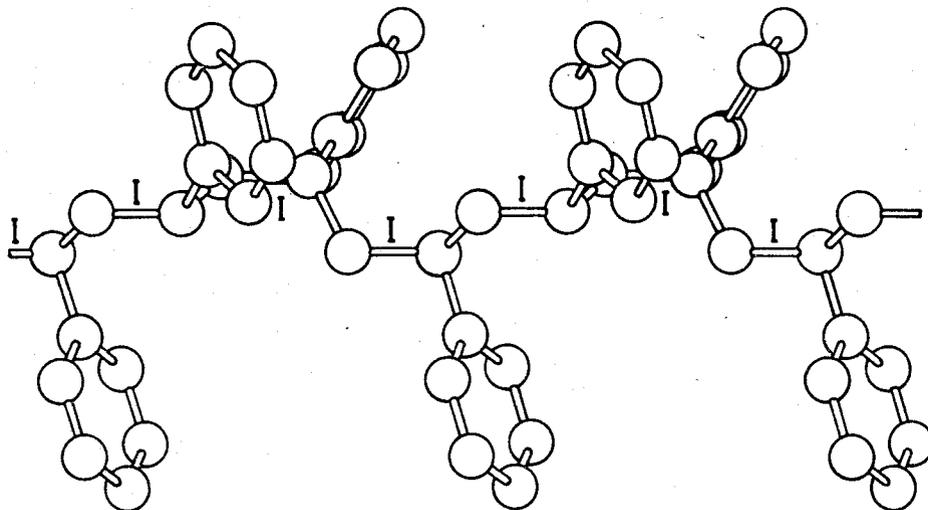
Il n'avait pas été possible jusqu'à présent, c'est à dire avant les découvertes de l'Auteur, en partant de monomères vinyliques, de diriger la réaction de polymérisation de façon à obtenir, le long de la chaîne, des unités monomères toutes du même type.

Le polypropylène « *isotactique* » découvert par l'Auteur, est par contre caractérisé par le fait que toutes les unités monomères le long de la chaîne ont la même configuration stérique:

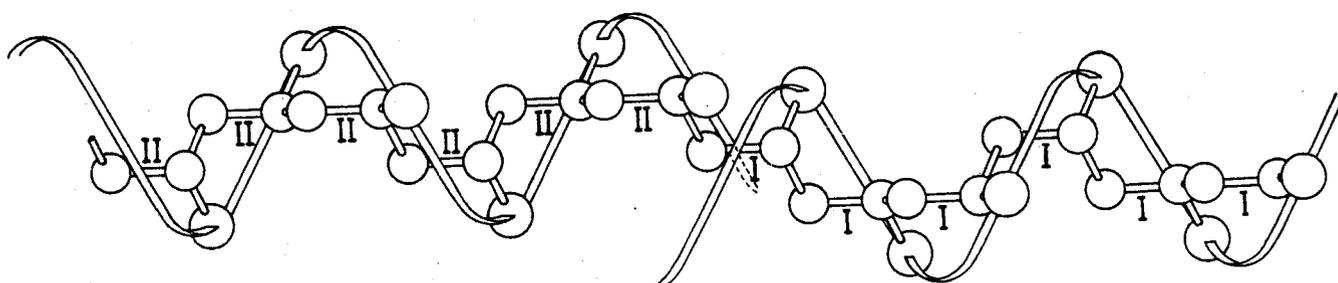


Le polypropylène « *isotactique* » (contrairement à celui atactique connu auparavant) est cristallin, il a une haute température de fusion, d'excellentes propriétés mécaniques et il est apte à former des fibres textiles de haute résistance et des pellicules transparentes.

Même le polystyrène isotactique $\left(\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_n$:

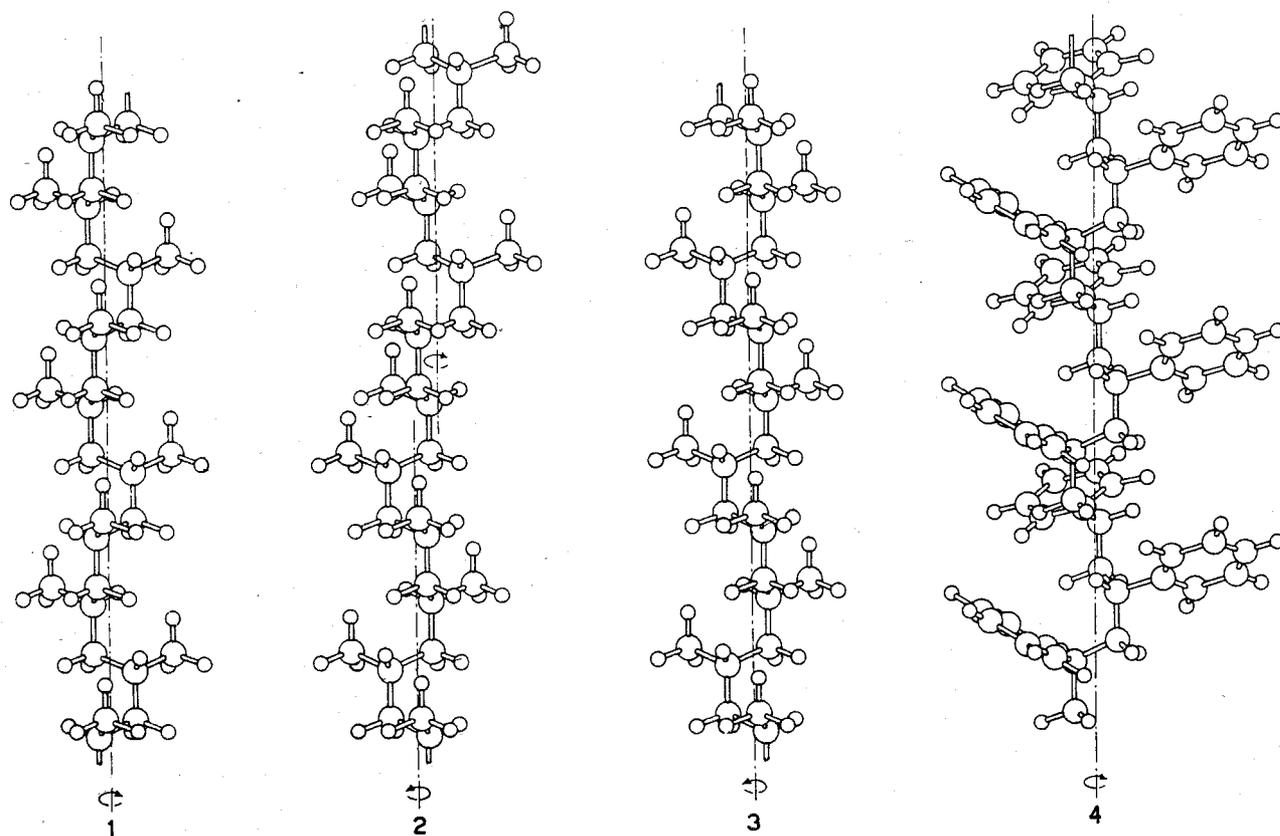


contrairement au type déjà connu, est capable de cristalliser par suite de la régularité de sa chaîne et fond à 230-240° C, c'est à dire 140-150° C au dessus de la température de ramollissement du polymère atactique correspondant. Il est possible de diriger la réaction stéréospécifique de polymérisation de façon à avoir, de temps à autre, des inversions de l'ordre isotactique :



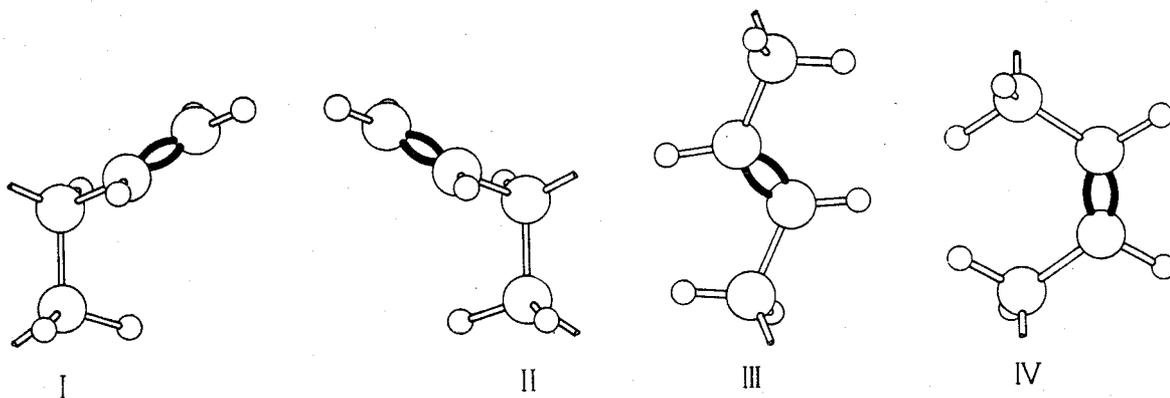
Les polymères obtenus, appelés par l'Auteur « à stéréoblocs », sont moins cristallins que les polymères isotactiques correspondants et leurs propriétés sont intermédiaires entre celles du caoutchouc et celles des polymères cristallins.

Dans le pavillon sont présentés les modèles de portions de chaînes spatialement ordonnées : du polypropylène isotactique, qui peut prendre dans les cristaux la configuration à hélice droite (modèle n. 1) ou gauche (modèle n. 3), du polystyrène isotactique (modèle n. 4), du polypropylène à blocs (modèle n. 2).



2) Polymères dioléfiniques.

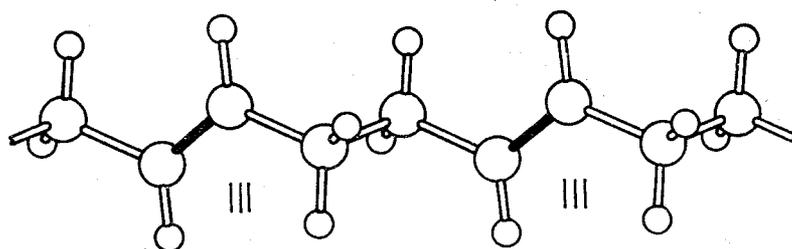
Le butadiène $\overset{1}{\text{CH}_2}=\overset{2}{\text{CH}}-\overset{3}{\text{CH}}=\overset{4}{\text{CH}_2}$, monomère dioléfinique typique, peut prendre au moment de la polymérisation 4 configurations spatiales différentes, deux configurations (I-II) équivalentes mais non superposables, à enchaînement 1-2, et les deux autres (III-IV) à enchaînement 1-4, c'est à dire :



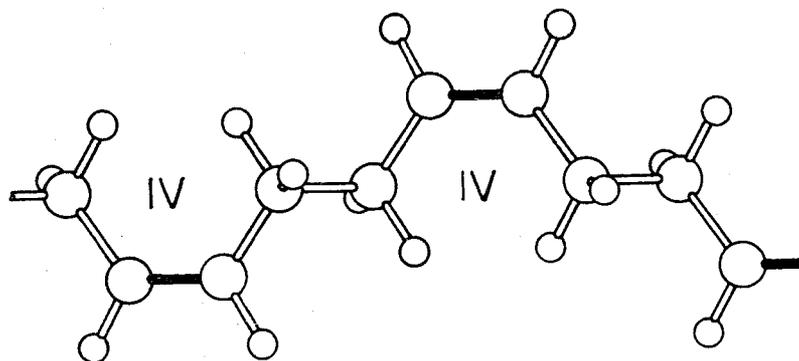
Les polymères connus jusqu'à présent, incapables de cristalliser, étaient constitués par l'enchaînement irrégulier d'unités monomères dans les 4 configurations possibles du type :

(I) (I) (III) (II) (II) (IV) (III) (IV) (IV) (I)

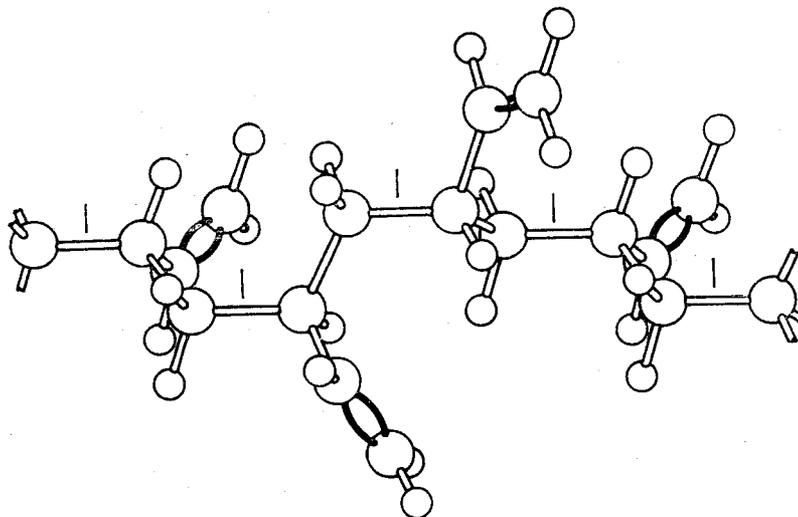
Il a été possible maintenant de polymériser le butadiène de façon à avoir 4 stéréoisomères purs, constitués par des successions régulières d'unités monomères toutes du type (III) (polybutadiène 1-4 trans) :



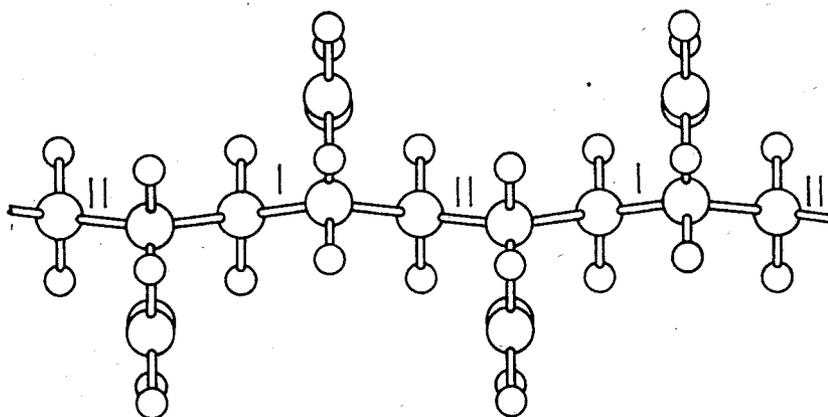
par des successions régulières d'unités monomères toutes du type (IV) (polybutadiène 1-4 cis)



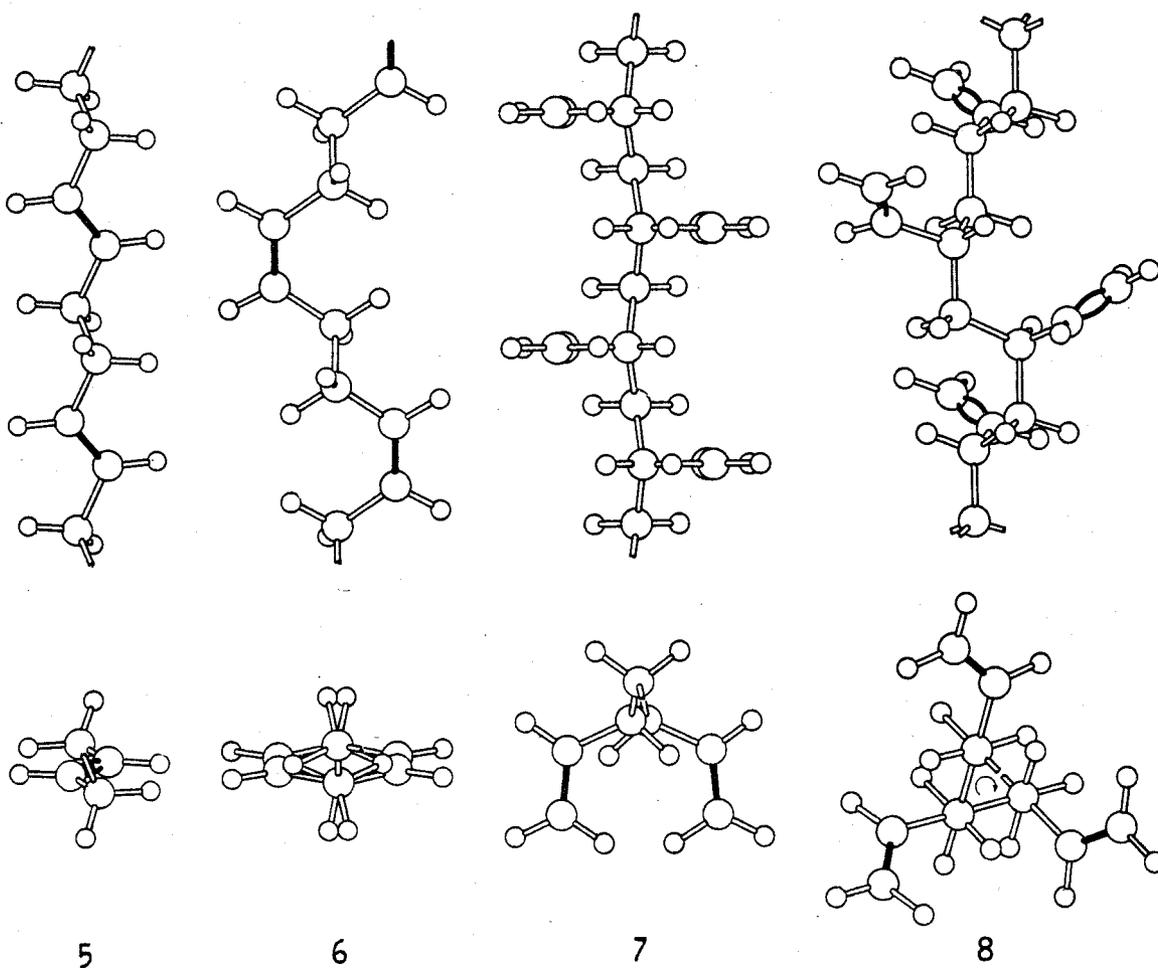
par des successions régulières d'unités monomères toutes du type (I) ou toutes du type (II) (Polybutadiène à enchaînement 1-2 isotactique)



par des successions régulières d'unités monomères alternativement du type (I) et du type (II) (polybutadiène à anchainement 1-2 syndiotactique)



Les polymères obtenus, dont on a montré les modèles (n. 5, 6, 7, 8) ont des propriétés nettement différentes et différentes aussi de celles des polymères atactiques correspondants connus auparavant.



A titre d'exemple, et on le montre par des échantillons, le polybutadiène à enchaînement 1-4 cis est capable de cristalliser sous étirage et il a une structure tout à fait analogue à celle du caoutchouc naturel. Il peut être vulcanisé et il peut donner un produit ayant de bonnes propriétés élastiques, comparables à celles du caoutchouc naturel.

Le polybutadiène 1-4 trans, contrairement au polybutadiène 1-4 cis, se présente comme un matériau thermoplastique, analogue à la gutta-percha naturelle.

Le polybutadiène 1-4 trans fond à 140° C et il montre un autre point de transition de 1^{er} ordre à 65° C. A cette température il y a une transformation réversible d'une structure cristalline en une autre modification.

Cette deuxième modification cristalline a une période d'identité, le long de la chaîne polymérique, plus courte. Lorsque le polymère orienté est chauffé, il se produit une contraction réversible avec possibilité de production de travail mécanique. Ces phénomènes sont semblables à ceux qui se vérifient pendant la contraction d'un muscle.

- G. NATTA, Atti Acc. Naz. Lincei, Memorie, (8), 4, 61 (1955).
- G. NATTA, P. CORRADINI, Atti Acc. Naz. Lincei, (8) 4, 73 (1955).
- G. NATTA, P. CORRADINI, Atti Acc. Naz. Lincei, Rend. (8), 18, 19 (1955).
- G. NATTA, Journal of Polymer Science, 16, 143 (1955).
- G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI, G. MORAGLIO, J.A.C.S., 77, 1708 (1955).
- G. NATTA, P. CORRADINI, Makromolekulare Chemie, 16, 77 (1955).
- G. NATTA, Makromolekulare Chemie, 16, 213 (1955).
- G. NATTA, La Chimica e l'Industria, 37, 888 (1955).
- G. NATTA, P. CORRADINI, Atti Acc. Naz. Lincei, Rend., 19, 229 (1955).
- G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, Atti Acc. Naz. Lincei, Rend., 19 (6), 404 (1955).
- P. CORRADINI, I. PASQUON, Atti Acc. Naz. Lincei, Rend., 19 (6) (1955).
- G. NATTA, I. W. BASSI, P. CORRADINI, Die Makrom. Chemie, 18-19, 455 (1955).
- G. NATTA, P. CORRADINI, J. Polymer Science, 20, 251 (1956).
- G. NATTA, P. CORRADINI, G. DALL'ASTA, Atti Acc. Naz. Lincei, Rend., 20 (4), 408 (1956).
- G. NATTA, P. CORRADINI, L. PORRI, Atti Acc. Naz. Lincei, Rend., 20 (6), 728 (1956).
- G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, Atti Acc. Naz. Lincei, Rend., 20 (5), 560 (1956).
- G. NATTA, P. CORRADINI, Angew. Chemie, 68, 615 (1956).
- G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, Die Makrom. Chemie, 21 240 (1956).
- G. NATTA, P. CORRADINI, M. CESARI, Atti Acc. Naz. Lincei, Rend., 21 (8) (1956).
- G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO, La Chimica e l'Ind., 39, 275 (1957)
- G. NATTA, Experientia Supp. (7), 21 (1957).
- G. NATTA, Int. Synthetic Rubber Symposium, London 26-28/3/1957, Rubber and Plastics Age, 38, 6 (1957).
- G. NATTA, Chemistry and Ind., 47, 1520 (1957).
- G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, Atti Acc. Naz. Lincei, (8), 23, 363 (1957).
- G. NATTA, Lavoro presentato all'VIII Congresso Naz. di Chimica, Torino, 26/5-2/6/1958.
- P. CORRADINI, G. NATTA, I. W. BASSI, Lavoro presentato all'VIII Congresso Naz. di Chimica di Torino, 26/5-2/6/1958.
- I. W. BASSI, G. NATTA, P. CORRADINI, Lavoro presentato all'VIII Congresso Naz. di Chimica di Torino, 26/5-2/6/1958.