

Évolution des recherches sur les hauts polymères à l'École Polytechnique de Milan

par

G. NATTA

Professeur à l'École Polytechnique de Milan

L'auteur ayant déjà développé ce sujet au dernier Congrès sur la catalyse, il se borne à faire l'historique des premières synthèses stéréospécifiques des poly- α -oléfines isotactiques, des polydioléfines conjuguées et du polypropylène syndiotactique. Puis il rend compte de l'étude cinétique de la polymérisation des oléfines et des recherches sur les catalyseurs utilisés.

Il examine ensuite le mode d'obtention des polymères non hydrocarburés, des polymères di-isotactiques et traite des synthèses asymétriques, ainsi que des copolymères cristallins et des élastomères saturés.

I. — Premières synthèses stéréospécifiques de poly- α -oléfines isotactiques

Les premiers hauts polymères linéaires cristallins des α -oléfines ont été obtenus dans notre Institut, au début de 1954 [1]. Dès qu'ils furent préparés, ces produits furent soumis à plusieurs examens chimio-physiques, en particulier aux rayons X et à la détermination de la viscosité intrinsèque [2; 3].

Étant donné l'existence, dans l'Institut, de secteurs parfaitement efficaces et spécialisés dans divers domaines, et les études déjà effectuées dans les domaines de la structure, de la catalyse hétérogène et de la chimie macromoléculaire, les recherches qui, pendant cette première phase, furent conduites surtout avec la collaboration de Pino, Corradini, Danusso et Mazzanti, eurent un développement très rapide en donnant tout de suite lieu à d'importants résultats.

L'examen aux rayons X des polymères de plusieurs α -oléfines et du styrène révéla la présence d'une partie cristalline et d'une partie amorphe, selon des rapports variables d'après les conditions de polymérisation [2; 3; 4].

Le fractionnement des polymères bruts avec des solvants permettait d'isoler des fractions amorphes

plus solubles, et d'autres moins solubles ou insolubles, cristallines et, en général, d'une masse moléculaire plus élevée.

Le fait que, à partir de préparations diverses, on avait obtenu des fractions cristallines ayant une masse moléculaire seulement quelque peu supérieure à d'autres, qui au contraire étaient amorphes, nous a convaincu que la différence de cristallinité ne pouvait pas être attribuée à une différence de masse moléculaire, mais plutôt à une succession régulière, dans chaque macromolécule des polymères cristallins, de motifs monomères ayant tous la même configuration stérique. En effet, il est bien connu qu'un monomère vinylique, par ouverture de la double liaison, peut donner lieu à des motifs monomères asymétriques ayant des configurations énantiomorphes entre elles.

L'examen aux rayons X a montré, pour les formes stables des polymères cristallins du propylène, du butène et du styrène alors obtenus, une période d'identité d'environ 6,5 Å. D'après le volume de la cellule élémentaire et d'après la densité, il résultait

que chaque segment de chaîne, correspondant à la période d'identité, contient trois motifs monomères [3; 5; 6].

En admettant que les trois unités monomères sont de structure équivalente et en tenant compte de la présence dans la chaîne principale d'atomes de carbone contenant deux substituants latéraux différents, nous parvenions à la conclusion que, dans les cristaux, la chaîne devait prendre une configuration hélicoïdale, à symétrie ternaire (la seule qui permet à des groupes asymétriques des positions équivalentes).

Cela permettait d'avancer l'hypothèse que cette nouvelle classe de polymères vinyliques cristallins était caractérisée par une répétition de motifs monomères ayant tous la même configuration stérique — du moins pour de longs segments de chaque chaîne —. Pour cette raison nous nommions cette classe de polymères *polymères isotactiques*. Si la régularité de structure stérique avait été due à l'alternance régulière de motifs monomères énantiomorphes, la période d'identité aurait dû contenir un nombre égal de motifs monomères ayant une configuration stérique opposée, c'est-à-dire qu'elle aurait dû contenir un nombre pair de motifs monomères.

Cela a été par la suite confirmé par nous-même lors de la synthèse et de la détermination de la structure d'un polybutadiène à enchaînement 1,2; Ce polymère est caractérisé par une succession régulière alternée, dans chaque macromolécule, de motifs monomères énantiomorphes entre eux, qui se répètent deux à deux pour chaque période d'identité. Dans le but de la distinguer de la précédente, nous proposons pour cette structure le nom de *syndiotactique* [4, 7].

Par la suite nous avons aussi synthétisé le polypropylène syndiotactique qui possède une structure pouvant être considérée comme étant à hélice binaire; la chaîne de ce polymère contient, par période d'identité, deux unités structurales, chacune étant constituée par deux motifs monomères énantiomorphes [8; 9].

Après l'identification des premiers polymères cristallins des α -oléfines, nous avons examiné les relations qui subsistent entre la structure stérique et les propriétés physiques des polymères, aussi bien que leur possibilité d'emploi pratique dans le domaine des matières plastiques, des fibres synthétiques et des élastomères.

D'après le fractionnement des premiers polymères bruts, on pouvait observer que certaines propriétés

physiques (température de fusion, densité, dureté) et certaines caractéristiques mécaniques (module d'élasticité, résistance à la rupture et à la flexion, etc.) augmentaient parallèlement à la cristallinité et que la cristallinité dépendait à son tour de la pureté stérique du polymère. Nous cherchions alors (avec la collaboration de Pino, Mazzanti et Longi) des catalyseurs qui permettraient de conduire la polymérisation soit vers l'obtention des polymères hautement cristallins, soit vers la synthèse de polymères complètement amorphes ayant les propriétés d'élastomères non vulcanisés.

Cela confirma le fait que l'état amorphe ou cristallin des polymères linéaires des α -oléfines dépend des structures de la chaîne polymère.

En ce qui concerne la conformation des chaînes des polymères isotactiques des α -oléfines ou d'autres monomères, il faut préciser qu'elle n'est pas toujours du type hélicoïdal ternaire. Cela dépend de l'encombrement du substituant latéral [6, 10].

Une revue de la littérature sur les hauts polymères, effectuée entre-temps, montrait que l'on connaissait deux types de substances macromoléculaires qui, tout en ayant la même masse moléculaire, pouvaient être amorphes ou cristallines selon la méthode de préparation. La cristallinité de ces polymères pouvait être attribuée à une régularité de type stérique. Il s'agissait des polyvinyléthers obtenus par Schildknecht [11] et des polypropylènes-oxydes obtenus par Price [12].

La détermination de la structure de ces deux polymères, effectuée dans notre Institut, montrait que, dans les deux cas, il y avait dans chaque macromolécule une répétition de motifs monomères ayant la même configuration stérique [13; 14].

Les polyvinyléthers cristallins ont une structure hélicoïdale analogue à celle des poly- α -oléfines isotactiques dont le groupe latéral a le même encombrement stérique [13].

Après la découverte des polymères isotactiques des α -oléfines, les recherches de notre Institut se sont dirigées vers l'étude systématique du mécanisme de la polymérisation stéréospécifique, vers la préparation d'autres produits stéréoréguliers soit à partir des monomères déjà étudiés, soit à partir d'autres monomères, vers l'étude des méthodes de leur obtention et la préparation de nouveaux systèmes catalytiques.

Ces recherches ont donné lieu à des résultats particulièrement intéressants que nous citerons en suivant à peu près un ordre chronologique.

II. — Polydioléfines conjuguées

Après les premiers résultats obtenus dans le domaine de la polymérisation stéréospécifique des α -oléfines, nous avons entrepris l'étude de la polymérisation des dioléfines conjuguées et, en particulier, du butadiène.

L'intérêt de ces recherches, soit scientifique, soit

pratique, était évident: on pouvait, en effet, prévoir l'existence de quatre stéréoisomères réguliers du polybutadiène, l'un d'entre eux, le polymère 1,4-*cis*, ayant la conformation du caoutchouc naturel.

Ces recherches aboutissent dès 1955 à la préparation et à la description des polymères isotacti-

ques et syndiotactiques à enchaînement 1,2 du butadiène et, en outre, elles permettent d'obtenir à un degré de pureté élevé, des polymères à enchaînement 1,4 à conformation respectivement *cis* et *trans* [4 ; 6 ; 15 ; 16 ; 17 ; 18].

Successivement, l'emploi de catalyseurs solubles a rendu possible la préparation des polybutadiènes-1,4 *cis*, ayant une pureté stérique très élevée et une masse moléculaire moyenne voulue, ainsi qu'une étroite répartition des degrés de polymérisation [19]. D'autres études permettaient, en outre, de mettre

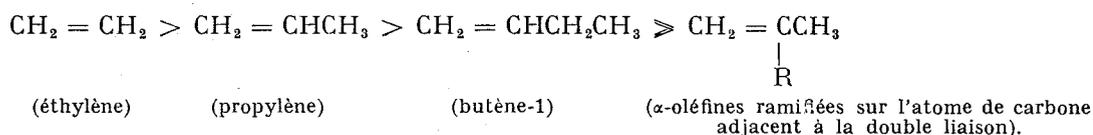
en évidence l'importance de la pureté stérique sur les propriétés (en particulier mécaniques et élastiques) des polybutadiènes-1,4 *cis*. Ces résultats ont permis d'obtenir des polymères plus facilement malaxables et des vulcanisats ayant des caractéristiques mécaniques élevées même sans charges renforçantes [20].

Ces recherches dans le domaine de la polymérisation des dioléfines ont été conduites en particulier avec la collaboration de Porri et, en ce qui concerne l'étude des propriétés des produits, avec celle de Crespi.

III. — Étude cinétique de la polymérisation des oléfines

En vue de la préparation de nouveaux polymères et pour mieux comprendre certains aspects de la polymérisation stéréospécifique, la polymérisation stéréospécifique a été étendue à plusieurs α -oléfines normales et ramifiées et aux styrolènes substitués. Par exemple, la polymérisation de monomères vinyliques contenant du silicium, de l'étain etc., a permis l'obtention des polymères isotactiques, qui sont caractérisés par des températures de fusion plus élevées que celles des monomères hydrocarbonés correspondants.

La comparaison entre le comportement cinétique des diverses oléfines dans la polymérisation stéréospécifique a montré que ce type de polymérisation est particulièrement influencé par les facteurs de nature stérique. Nous avons, par exemple, remarqué que la vitesse de polymérisation des oléfines diminue selon l'ordre suivant :



C'est pour cette raison même que les oléfines ayant une double liaison interne n'homopolymérisent pas ; au contraire, ces monomères copolymérisent avec l'éthylène, comme nous l'avons récemment démontré par la synthèse des copolymères alternés, par exemple butène-2 éthylène [23].

L'étude de l'influence des facteurs électroniques sur la polymérisation a été mieux affrontée à l'aide de styrolènes substitués. En effet, il est possible de préparer des styrolènes substitués qui présentent tous pratiquement le même encombrement stérique, mais dont la double liaison vinylique a, au contraire, une densité électronique différente en passant d'un monomère à l'autre.

Les résultats obtenus dans ces études, qui ont été effectuées en particulier avec la collaboration de Danusso et Sianesi, montrent que (à égalité d'encombrement stérique) la vitesse de polymérisation augmente lorsque la densité électronique sur

la double liaison augmente [24 ; 25]. Cela fait penser que le processus global de polymérisation est intéressé par un stade élémentaire de complexation de l'oléfine sur un centre positif de la surface du catalyseur ou du complexe catalytique même.

Des travaux cinétiques effectués en particulier, avec la collaboration de Pasquon [26] ont permis d'approfondir le mécanisme des polymérisations stéréospécifiques. Par exemple, dans le cas de la polymérisation du propylène, nous avons étudié en détail les stades élémentaires d'amorçage de propagation et de terminaison de la croissance des chaînes polymères, en déterminant les entropies et les énergies d'activation de presque tous les stades élémentaires [27]. Des travaux récents, effectués à de très basses pressions, ont permis de mettre en évidence d'intéressantes différences entre le compor-

tement cinétique des stades d'amorçage par rapport au stade de propagation [28].

Les résultats obtenus dans ce domaine ont permis de montrer que la polymérisation stéréospécifique des α -oléfines peut être comparée à un processus de polyaddition rapide où il n'y a pas de stades de terminaison proprement dite des chaînes cinétiques, la terminaison des chaînes polymères ayant lieu par des processus comparables à des transferts de chaîne [26 ; 29 ; 30].

D'un point de vue pratique, ces études ont permis de trouver des méthodes pour régler la masse moléculaire du polypropylène isotactique, en particulier, en opérant sur des systèmes catalytiques contenant du zinc-diéthyle (travaux effectués en collaboration avec Giachetti [31 ; 32]).

Les recherches conduites dans ce domaine ont permis aussi de parvenir à des conclusions concernant les phénomènes d'inversion de la configuration

stérique des motifs monomères, qui ont lieu pendant la formation des polymères stériquement moins purs. Ces phénomènes seraient liés à un processus de dissociation et de réassociation des complexes organométalliques contenant les chaînes polymères en croissance [33]. Ces recherches ont été ultérieurement approfondies par une étude récente très détaillée [27].

L'emploi de composés organométalliques conte-

nant du carbone radio-actif a permis d'évaluer le nombre de centres actifs présents sur la surface du catalyseur [34]. Ces résultats, associés à ceux fournis par les études cinétiques, ont permis de préciser les conditions de synthèse des copolymères cristallins, que nous avons nommés à *hétéroblocs* et qui sont connus aussi sous le nom de *séquences*, constitués par des séquences de motifs monomères différentes entre elles [26 ; 35].

IV. — Étude des catalyseurs

L'étude des catalyseurs a été conduite par plusieurs voies.

Les essais effectués sur les systèmes catalytiques hétérogènes stéréospécifiques, dans la polymérisation des α -oléfines, préparés à l'aide de composés organométalliques contenant du carbone radioactif, ont montré que les complexes catalytiques contiennent des liaisons métal-carbone sur lesquelles s'additionnent les unités monomères. La liaison métal-carbone est polarisée de telle façon qu'une charge négative partielle est localisée sur l'atome de carbone. Pour cette raison nous avons dénommé ce type de polymérisation *anionique coordonnée*.

Dans les polymérisations anioniques coordonnées, la polarité de la liaison métal-carbone est un facteur très important. En effet, seuls les composés organométalliques des métaux qui ont une électronégativité ne dépassant pas 1,5 (selon l'échelle de Pauling) sont capables de fournir des catalyseurs pour la polymérisation stéréospécifique des α -oléfines [36].

L'importance de cette polarité est confirmée par le fait que les composés organométalliques peuvent être substitués par d'autres composés constitués par les mêmes métaux et par des éléments autres que le carbone mais tels qu'ils puissent donner lieu, avec le métal considéré, à une liaison ayant une polarité qui diffère peu de celle de la liaison métal-carbone correspondante. En effet, les hydrures et les amides de l'aluminium et du béryllium peuvent être employés par exemple avec le $TiCl_3$ violet, comme amorceurs de la polymérisation stéréospécifique des α -oléfines [19 ; 37].

Pour mieux préciser la nature des produits de réaction entre les composés organométalliques et les halogénures de titane, lors de la formation des catalyseurs stéréospécifiques dans la polymérisation des α -oléfines, plusieurs types de complexes organométalliques cristallisables, contenant de l'aluminium et du titane, qui sont actifs dans la polymérisation de l'éthylène, même en phase homogène, en donnant lieu à de hauts polymères linéaires, ont été isolés dans notre Institut, en particulier avec la collaboration de Pino, Mazzanti et Giannini. Ces complexes solubles dans les hydrocarbures contiennent un atome de titane et un atome d'aluminium et sont caractérisés par la présence de liaisons pontées [38 ; 39 ; 40]. La structure de ces complexes a été déterminée aux rayons X avec la collaboration de Corradini [41 ; 42].

Il est vraisemblable que les produits de chimisorption des composés organométalliques, sur les halogénures cristallins insolubles des métaux de transition, présentent une structure semblable à celle trouvée dans le cas des complexes bimétalliques contenant du titane et de l'aluminium comme métaux coordinateurs et des atomes d'halogènes, ou des groupes $-CH_2-$ (faisant partie des groupes alkyliques), pontés avec les métaux coordinateurs [36]. Ces complexes ont des lacunes d'électrons et la chimisorption des oléfines sur l'atome du métal de transition (concernant les électrons π de la double liaison) peut être attribuée à ce fait.

Nous préciserons que la présence de deux métaux différents n'est pas indispensable à la formation du complexe catalytique. En effet, on connaît des systèmes catalytiques qui ne contiennent que des composés de titane puisqu'ils sont obtenus à partir d'un halogénure de titane et d'un composé organométallique de titane. Dans ce cas, le complexe contient vraisemblablement deux atomes de titane dans deux états de valence différents.

Nous avons effectué aussi, avec la collaboration de Pasquon et Zambelli, une étude systématique des systèmes catalytiques hétérogènes stéréospécifiques dans la polymérisation des α -oléfines ; nous avons étudié et interprété par exemple, les différences de comportement des diverses formes de $TiCl_3$ cristallin [19 ; 43]. Nous nous bornerons à rappeler ici que ces recherches ont permis de mettre clairement en évidence l'importance de la structure du substrat cristallin dans la formation des complexes catalytiques stéréospécifiques. Avant même de commencer ces études sur les catalyseurs, nous avançons l'hypothèse que ces complexes catalytiques peuvent présenter des configurations énantiomorphes entre elles. [36]. Chacun de ces complexes pourrait donc amorcer une réaction de polymérisation asymétrique.

Sur chacun d'eux il se produirait l'addition d'unités monomères, ayant toutes la même configuration stérique. Le manque d'activité optique du polymère total serait dû surtout à une compensation externe, c'est-à-dire au fait que le polymère brut est constitué par un mélange racémique de macromolécules énantiomorphes.

Ces hypothèses ont trouvé récemment un appui très valable à travers les résultats obtenus dans

d'autres études concernant la synthèse asymétrique dont nous parlerons plus loin.

D'autres travaux, qui ont été effectués avec la collaboration de Porri, concernent les systèmes catalytiques homogènes préparés à partir d'un monohalogénure de dialkyl-aluminium et d'un com-

posé de cobalt actif, dans la polymérisation du butadiène à polymère-1,4 *cis*, de pureté très élevée (même > 98% [19]). Ces études ont abouti à l'isolement d'un composé cristallin qui, même à l'état dissous dans un hydrocarbure polymérise le butadiène en polymère-1,4 *cis* [44].

V. — Polypropylène syndiotactique

La possibilité, du moins théorique, de l'existence de poly- α -oléfines syndiotactiques nous poussa à examiner avec attention tous les échantillons de polypropylène obtenus avec divers systèmes catalytiques. Nous trouvions ainsi de très petites fractions de polypropylène syndiotactique cristallin dans certains polymères bruts riches en polypropylène isotactique [8].

Nous avons alors mis au point une méthode de fractionnement chromatographique pour séparer les deux types de polymères. Cette méthode [8] se basait sur l'adsorption épitactique des chaînes de polypropylène isotactique sur un support constitué par du polypropylène isotactique insoluble dans les solvants employés pour fractionner ces mélanges.

Après avoir découvert le polypropylène syndiotactique, nous avons cherché un système catalytique apte à la préparation de ce produit exempt

de polypropylène isotactique. Les meilleurs résultats, dans ce domaine, ont été obtenus avec des systèmes catalytiques homogènes à base de composés de vanadium et d'alkyl-aluminium. Ces systèmes, lorsqu'ils sont employés à de très basses températures (par exemple — 78° C), donnent naissance à un polypropylène qui présente seulement la cristallinité du type syndiotactique [9].

Ces recherches ont aussi permis de trouver des systèmes catalytiques homogènes, solubles dans les solvants hydrocarbonés, avec lesquels il est possible de préparer des copolymères de l'éthylène et du propylène (ou leurs *ter*polymères avec les dioléfines) ayant une composition plus homogène et donc des propriétés élastomères améliorées. Les recherches sur le polypropylène syndiotactique ont été effectuées en particulier avec la collaboration de Zambelli et Pasquon, et avec celle de Pegoraro pour le fractionnement chromatographique.

VI. — Polymères non hydrocarbonés

De nombreuses recherches ont été effectuées dans le but d'obtenir des polymères stéréoréguliers à partir de monomères non hydrocarbonés [19].

La plupart des monomères non hydrocarbonés contiennent des atomes ayant des doublets d'électrons libres qui, souvent, détruisent les catalyseurs de Ziegler communs. Avec certains catalyseurs modifiés, surtout en opérant à basse température, plusieurs classes de monomères ont été polymérisées, dans notre Institut, de façon stéréospécifique. Nous citerons par exemple les suivants :

- vinylpyridines ;
- vinyléthers, même avec une double liaison interne ;
- vinylamines ;
- alkyl-sorbates ;
- aldéhydes supérieures ;
- styrylacrylates, etc.

Nous nous bornerons à préciser que, dans quelques-uns de ces cas, la catalyse est souvent de type cationique ou cationique modifié ; en outre, les

catalyseurs sont parfois solubles, contrairement au cas des α -oléfines qui fournissent des polymères isotactiques seulement en présence de catalyseurs hétérogènes.

Dans le cas des polymérisations cationiques, stéréospécifiques, nous avons employé, par exemple, des dihalogénures de mono-alkyl-aluminium et, dans certains cas, des complexes de $AlCl_3$ ou BF_3 avec des bases de Lewis.

Dans la plupart des cas, l'activité de ces complexes dépend de la force de la base de Lewis, vu qu'il est nécessaire que le monomère puisse s'associer au catalyseur, en se coordonnant au métal, avant de réagir dans le processus de polyaddition. Seulement les bases de Lewis assez faibles peuvent être déplacées par le monomère et peuvent donc être employées dans la préparation des catalyseurs stéréospécifiques.

Ces recherches ont toujours été accompagnées par l'étude des divers systèmes de catalyseurs et par celle de la structure des nombreux polymères obtenus.

VII. — Synthèse et caractérisation de polymères di-isotactiques

La synthèse des premiers polymères di-isotactiques représente un intéressant exemple d'une étude commencée dans un but purement scientifique qui a conduit ensuite à des résultats intéressants, souvent imprévus, dans d'autres domaines.

Nous avons préparé des dérivés deutérés du propylène dans le but d'obtenir des polymères du propylène contenant du deutérium dans des positions établies, pour mieux interpréter certaines bandes des spectres infrarouges du polypropylène. Nous avons trouvé que les isomères *cis* et *trans* du propylène- $1d_1$ (séparés par voie chromatographique), polymérisés en présence de catalyseurs hétérogènes, capables de produire du polypropylène isotactique, fournissent respectivement des polymères qui ont des spectres infrarouges différents entre eux, tout en ayant le même spectre aux rayons X, identique à celui du polypropylène isotactique [45]. Ces résultats ont ainsi conduit aux conclusions suivantes [46] :

- 1° La polymérisation stéréorégulière des α -oléfines a lieu à travers une présentation constante de la molécule du monomère et un type d'ouverture constant de la double liaison ;
- 2° Il est possible d'obtenir à partir de monomères du type $\text{CHA}=\text{CHB}$ de nouvelles classes de polymères stéréoréguliers où chaque motif monomère présente deux atomes de carbone tertiaire capables de prendre des configurations stériques différentes ;
- 3° Il existe deux différents polymères stéréoréguliers de type isotactique contenant des séquences régulières d'atomes de carbone, ayant la même configuration stérique, pour chacun des deux types de stéréoisomérisation et l'on précise la façon de les obtenir.

Pour distinguer les deux structures possibles de ce type on a employé avec le mot d'isotactique les préfixes « érythro » et « thréo », en accord avec leur commune signification. Ces structures d'un polymère dérivé d'un monomère quelconque $\text{CHA}=\text{CHB}$ sont représentées sur la *figure 1*, où on a aussi reporté le seul polymère ayant une structure disyndiotactique. Ces études ont abouti à la préparation de polymères diisotactiques à partir de monomères constitués d'oléfines-1,2 bisubstituées dans lesquelles A et B sont chimiquement différents de l'hydrogène, par exemple les vinyléthers β -substitués [19 ; 47 ; 48].

Les résultats obtenus dans ces essais et, en particulier, le type de structure que l'on obtient à partir d'un monomère donné, ont permis d'établir certaines règles relatives au mécanisme des polymérisations stéréospécifiques, en ce qui concerne le type de présentation de la molécule du monomère et le type d'ouverture de la double liaison au moment de sa fixation sur la liaison entre le métal du catalyseur et l'atome de carbone terminal de la chaîne polymère liée à ce dernier [46]. Ces règles sont indiquées dans le *tableau I*. Nous avons, par exemple, constaté que l'ouverture de la double

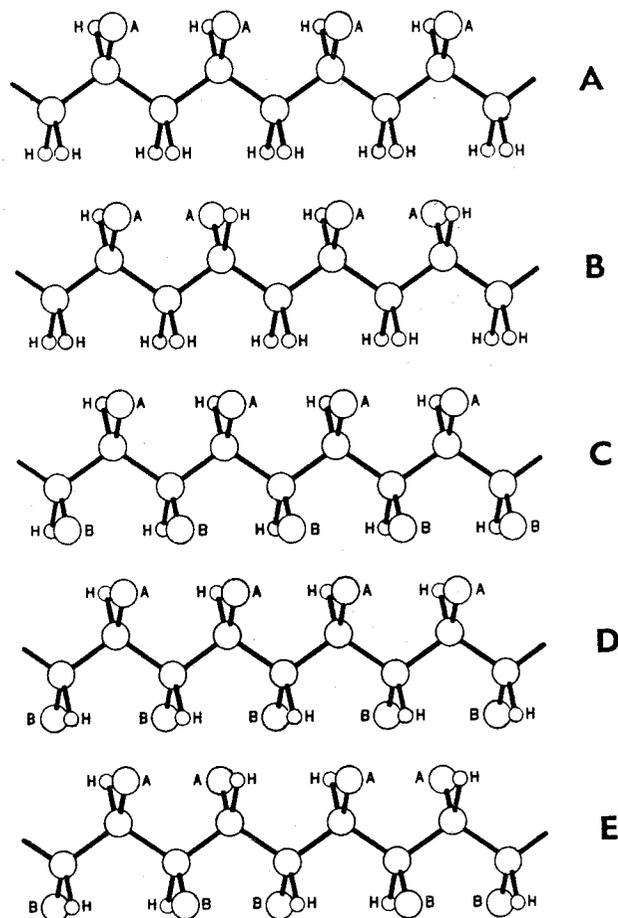


Fig. 1. — Conformation des chaînes, supposées étalées sur un plan de polymères stéréoréguliers :

- A : isotactique ;
- B : syndiotactique ;
- C : diisotactique (érythro) ;
- D : diisotactique (thréo) ;
- E : disyndiotactique.

TABLEAU I

Monomère $\text{CHA}=\text{CHB}$	Type d'ouverture	Attache stérique	Structure du polymère
<i>cis</i>	<i>cis</i>	constante	érythro-di-isotactique
<i>trans</i>	<i>trans</i>	constante	érythro-di-isotactique
<i>trans</i>	<i>cis</i>	constante	thréo-di-isotactique
<i>cis</i>	<i>trans</i>	constante	thréo-di-isotactique
<i>cis</i>	<i>cis</i>	alternée	di-syndiotactique
<i>cis</i>	<i>trans</i>	alternée	di-syndiotactique
<i>trans</i>	<i>cis</i>	alternée	di-syndiotactique
<i>trans</i>	<i>trans</i>	alternée	di-syndiotactique

liaison au moment de la polymérisation est toujours *cis*.

Ces recherches sur les polymères ditactiques ont été effectuées en particulier avec la collaboration de Farina et Peraldo.

Des travaux récents, sur la structure des copolymères alternés cristallins éthylène-*cis* butène-2 et

éthylène-cyclopentène-2 nous ont permis d'établir, contrairement aux premières suppositions, que ces polymères présentent une structure érythro-di-isotactique [49]. Cela confirme l'idée que, même dans la polymérisation anionique coordonnée des oléfines, l'ouverture de la double liaison de l'oléfine au moment de la polymérisation serait du type *cis*.

VIII. — Synthèses asymétriques

Une phase importante de l'évolution des recherches dans le domaine des polymères polytactiques a été la synthèse des polymères optiquement actifs à partir de monomères qui ne le sont pas.

A priori, les tentatives d'obtention de polymères ayant une activité optique élevée, à partir de monomères vinyliques, ne pouvaient aboutir à des résultats positifs que par l'emploi de monomères déjà optiquement actifs.

Les recherches dans le domaine de la préparation et de l'étude des propriétés des polymères d'oléfines optiquement actifs ont été développées par le professeur Pino, après qu'il ait quitté notre Institut pour diriger l'Institut de Chimie organique industrielle de l'Université de Pise.

Il a obtenu dans ce domaine d'intéressants résultats, en particulier en ce qui concerne l'exaltation de l'activité optique du polymère (par rapport à celle des groupes latéraux optiquement actifs) ; cette exaltation d'activité a été attribuée à la conformation hélicoïdale de la chaîne principale, dont le sens préférentiel est à son tour conditionné par la configuration des groupes latéraux asymétriques [50].

D'autres résultats intéressants, obtenus dernièrement, concernent la séparation de fractions optiquement actives à partir d'un polymère n'ayant pas d'activité optique, qui avait été préparé par polymérisation stéréospécifique d'un mélange racémique de monomères vinyliques (par exemple méthyl-4 hexène-1) contenant des atomes de carbone asymétriques [51].

La séparation des macromolécules optiquement actives a été effectuée par chromatographie, en employant une technique semblable à celle qui avait été mise au point pour séparer le polypropylène syndiotactique ; la masse adsorbante était constituée par un polymère isotactique optiquement actif ayant un point de fusion élevé.

Ces résultats montrent que chaque complexe catalytique se comporte vis-à-vis des α -oléfines asymétriques d'une façon stéréosélective puisqu'il choisit, dans un mélange racémique, les monomères ayant une configuration stérique donnée.

Ces résultats peuvent évidemment aider à mieux comprendre même la polymérisation stéréospécifique de n'importe quelle α -oléfine.

Les synthèses effectuées avec des monomères asymétriques ne peuvent toutefois être à *priori* classées comme des synthèses asymétriques.

Les recherches sur la synthèse asymétrique, effectuées dans notre Institut, sont basées sur des monomères contenant une double liaison interne (comme le benzofuranne [52]) ou deux doubles liaisons (butadiène mono [53] ou disubstitué [54 ; 55] en position 1,4) qui ne contiennent pas d'atomes de carbone asymétrique. Ces derniers se forment pendant la polymérisation. Leur asymétrie est due, contrairement aux monomères vinyliques, à la différence de nature chimique entre les groupes voisins ; et ces différences sont telles qu'elles peuvent conférer aux atomes asymétriques une activité optique élevée, si cette dernière n'est pas annulée par des compensations internes et externes dues à la présence de motifs énantiomorphes. En effet, une polymérisation stéréospécifique normale conduit à la formation de polymères stéréoréguliers, pour la plupart cristallins (dans le cas de la polymérisation à enchaînement 1,4 des dioléfines-1,4 disubstituées) qui ne présentent pas d'activité optique à cause des compensations externes, bien que chaque macromolécule devrait être par elle-même optiquement active, puisqu'elle est constituée par des motifs monomères ayant, au moins pour de longs segments de chaîne, la même configuration.

Récemment, on a démontré la conformation absolue des polysorbates optiquement actifs par le fait que l'oxydation de ces polymères fournit des acides optiquement actifs [56].

Des polymères optiquement actifs, tels que les polysorbates et le polyméthyl-1 butadiène isotactique, à enchaînement 1,4 *trans* (fig.2), ont été obtenus par l'emploi de catalyseurs asymétriques optiquement actifs, préparés à partir de composés organométalliques contenant un groupement alkyle optiquement actif ; ce dernier se retrouve à la fin de la polymérisation comme groupement terminal des premières chaînes polymères formées [53 ; 54 ; 55].

Par la suite on a réalisé la synthèse asymétrique du benzofuranne en employant des catalyseurs préparés à partir d'alkyl-lithium ne contenant pas de groupement alkyle optiquement actif, mais complexés avec une base de Lewis optiquement active [52]. Dans ce cas, le groupement terminal provenant du catalyseur ne peut de toute façon être

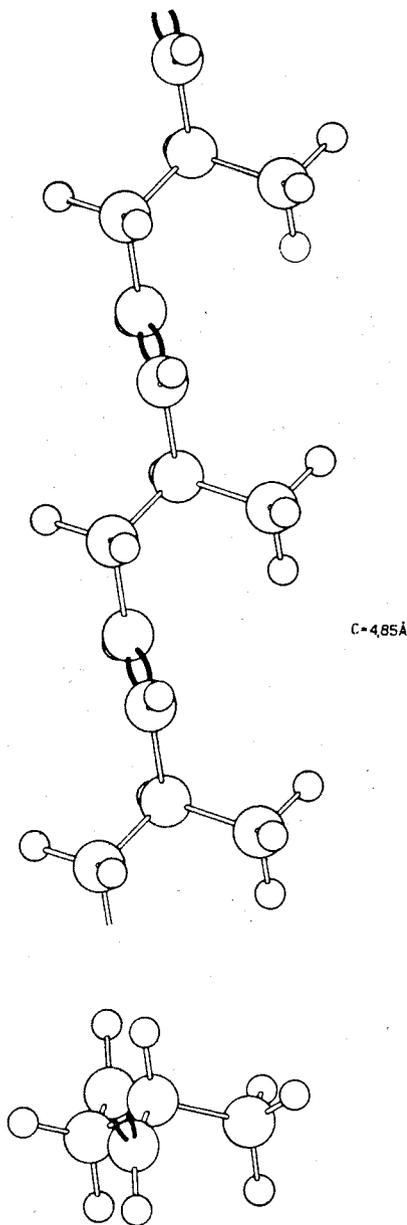


Fig. 2. — Chaîne du *trans*-polyméthyl-1 butadiène-1,4 isotactique

responsable de l'activité optique du polymère ; la configuration stérique que prend le motif monomère au moment de la polymérisation doit donc être conditionnée par la présence, lors de la polymérisation ionique, d'un contre-ion optiquement actif qui ne se retrouve pas dans les macromolécules à la fin de la polymérisation.

Ces recherches sur la polymérisation asymétrique ont été effectuées en particulier avec la collaboration de Farina et, dans le cas du méthyl-1 butadiène, avec celle de Porri.

IX. — Copolymères cristallins

1° Copolymères alternés

Il est bien connu que les catalyseurs du type Ziegler ne polymérisent pas, à cause des empêchements stériques, les oléfines contenant des doubles liaisons internes. Nous avons, toutefois, observé que l'emploi de certains catalyseurs (qui homopolymérisent l'éthylène) permet de copolymériser avec l'éthylène même les oléfines ayant une double liaison interne.

Dans ces copolymères, chaque motif monomère provenant du monomère contenant la double liai-

son interne est adjacent à deux motifs monomères éthyléniques. Les copolymères ainsi obtenus peuvent contenir de zéro jusqu'à un maximum de 50 % de motifs monomères non éthyléniques.

Dans le cas du butène-2, nous avons obtenu des copolymères alternés cristallins avec l'éthylène (contenant donc 50 % de chaque type de motif monomère), à partir de l'isomère *cis* (fig. 3), en effectuant la copolymérisation en présence de catalyseurs qui sont, au moins partiellement, stéréospécifiques dans l'homopolymérisation des α -oléfines à polymères isotactiques.

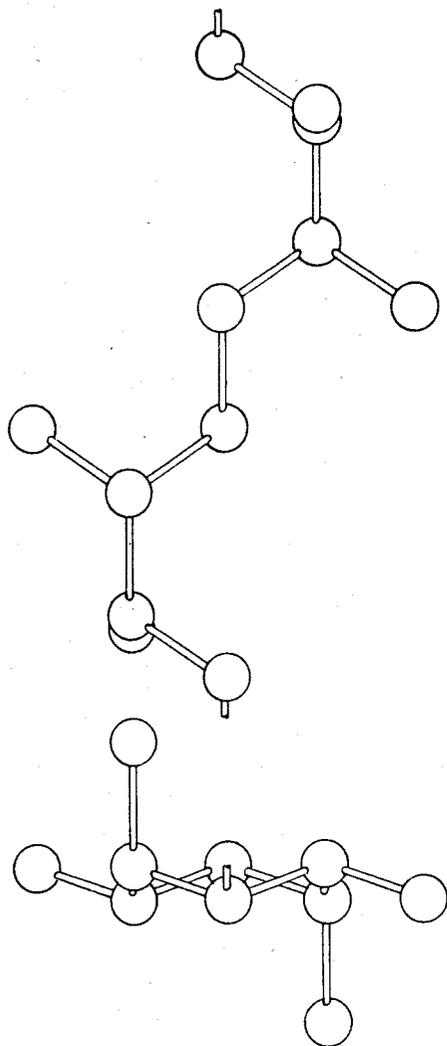


Fig. 3. — Chaîne du copolymère alterné cristallin érythro-diisotactique : cis-butène-2 éthylène

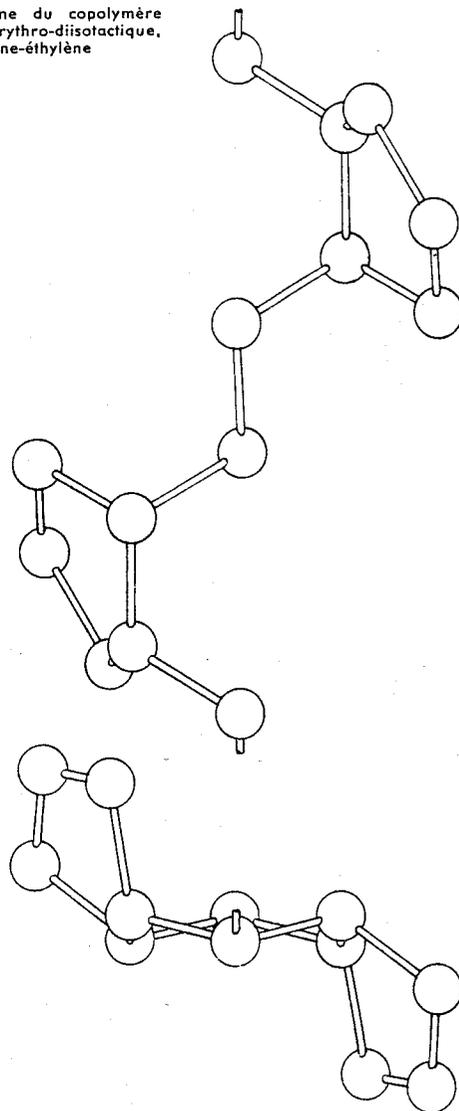
Par contre, dans le cas du cyclopentène (*fig. 4*), nous avons obtenu des copolymères alternés cristallins même avec des systèmes catalytiques qui ne sont pas stéréospécifiques dans la polymérisation des α -oléfinés, par exemple des systèmes homogènes. Ces recherches ont été effectuées, en particulier, avec la collaboration de Dall'Asta, Mazzanti et Pasquon.

La production des copolymères alternés a été étendue à d'autres classes de monomères hydrocarbonés et non hydrocarbonés.

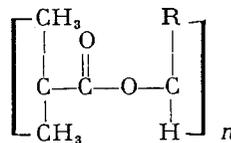
Les copolymères alternés des cétones avec les aldéhydes ou les cétones présentent à ce sujet un intérêt particulier.

Le diméthylcétène, par exemple, polymérise de façon différente selon le système catalytique employé ; cela est dû à la présence de deux liaisons non saturées adjacentes. Si c'est la double liaison carbone-carbone qui s'ouvre, on obtient un polymère à structure polycétonique. Si c'est la double liaison C=O qui s'ouvre, on obtient un polymère à structure acétalique [58 ; 59].

Fig. 4. — Chaîne du copolymère alterné cristallin érythro-diisotactique, cyclopentène-éthylène



L'emploi de catalyseurs particuliers permet, au contraire, de préparer des polymères qui sont des polyesters. Ces catalyseurs n'homopolymérisent pas les cétones et les aldéhydes, mais ils copolymérisent ces derniers avec le diméthylcétène, en donnant même dans ce cas des polyesters [60].



Copolymère alterné stéréorégulier diméthylcétène aldéhyde à structure de polyester.

Dans le cas des cétones et des aldéhydes qui ne sont pas asymétriques, l'emploi de catalyseurs qui agissent de façon stéréospécifique donne naissance à des polymères cristallins à point de fusion élevé.

Ces résultats présentent un intérêt particulier parce qu'ils permettent d'obtenir des polyesters par polyaddition au lieu de polycondensation. Ces recherches ont été effectuées avec la collaboration de Pregaglia et Mazzanti.

2° Copolymères à distribution statistique

Lorsqu'on copolymérise des monomères ayant une composition chimique, une forme et des dimensions assez voisines entre elles, on peut obtenir des produits cristallins.

En variant la composition du copolymère, on obtient toujours des produits cristallins dont les propriétés physiques varient d'une façon continue ; par exemple, la température de fusion et les constantes réticulaires des réseaux cristallins sont intermédiaires entre celles des homopolymères purs.

Ce phénomène, que nous avons attribué à un isomorphisme entre unités monomères, a été observé pour plusieurs systèmes, en particulier pour le styrène et certains styrènes substitués dans l'anneau aromatique [24].

Dans d'autres cas, on peut préparer des copolymères cristallins même à partir de monomères dont les homopolymères ne présentent pas la même structure cristalline, ou même lorsque l'un des

monomères ne donne pas lieu à des homopolymères cristallins. Ces études sont dues à la collaboration de Danusso et Sianesi.

Récemment, l'étude des copolymères cristallins à distribution statistique a été étendue au cas des dioléfines conjuguées (avec la collaboration de Porri [61]). Par exemple, par copolymérisation du pentadiène-1,3 avec le butadiène, en employant des catalyseurs qui fournissent des homopolymères 1,4 *trans* cristallins, on obtient des copolymères cristallins pour n'importe quelle composition. Ces copolymères ont eux aussi une structure 1,4 *trans* ; leur point de fusion dépend de leur composition et il est intermédiaire entre celui du polybutadiène-1,4 *trans* (P.F. 145° C) et celui du poly-pentadiène-1,4 *trans* isotactique (P.F. 95° C).

Si, au contraire, dans la chaîne du polybutadiène-1,4 *trans*, on introduit par copolymérisation même de très faibles quantités d'unités monomères n'ayant pas d'enchaînement 1,4 *trans* (par exemple des unités dérivant du pentadiène-1,3 et ayant un enchaînement 1,2), on obtient un fort abaissement de la température de fusion [61]. Cela est dû au fait que l'enthalpie de fusion de la modification II du polybutadiène-1,4 *trans* est très basse (< 1000 cal/mol) ; cette valeur est inférieure à celle qui correspond à la transformation entre les modifications I et II du polybutadiène-1,4 *trans*.

X. — Élastomères saturés

Dès le début de 1954, après avoir séparé les premiers polymères isotactiques cristallins des polymères atactiques amorphes des α -oléfines, nous avons cherché des applications pour ces derniers polymères.

Déjà en août 1954 nous déposons un brevet concernant la production d'élastomères vulcanisés par sulfochloruration des poly- α -oléfines amorphes. Contrairement au polyéthylène sulfochloruré (Hypalon de la Du Pont de Nemours), qui contenait de 25 à 30 % de chlore, dont la présence était nécessaire pour empêcher la cristallisation du polyéthylène, dans le cas du polypropylène atactique, il suffisait d'avoir 1 % de soufre et la plus petite quantité possible de chlore, même moins que 3 à 4 %, pour obtenir de bons élastomères [62]. Leurs propriétés dynamiques, tout en étant supérieures à celles de l'Hypalon et du caoutchouc Butyl, étaient toutefois encore de beaucoup inférieures à celles du caoutchouc naturel et des meilleurs caoutchoucs synthétiques.

Cela est dû à la réduction de flexibilité de la chaîne paraffinique à cause des empêchements stériques des groupements méthyliques, qui s'opposent à la rotation de la chaîne autour des liaisons C—C de la chaîne principale [63]. Dans le but d'améliorer les propriétés dynamiques des polymères linéaires des α -oléfines, nous avons étudié la copolymérisation

de ces dernières avec l'éthylène, étude qui a été effectuée avec la collaboration de Mazzanti, Valvassori et Sartori [64 ; 65].

Pour obtenir de bons élastomères, il fallait préparer des copolymères à composition, dans la mesure du possible, homogène, complètement amorphes et contenant 40 à 70 % d'éthylène.

Dans ce but, il fallait opérer de façon continue avec une concentration constante des deux monomères et, en outre, employer des systèmes catalytiques particuliers, à centres actifs ayant tous les mêmes caractéristiques cinétiques ; par exemple les catalyseurs hétérogènes les plus typiques, employés par Ziegler pour la polymérisation de l'éthylène, ne pouvaient pas être employés pour obtenir des copolymères amorphes, riches en éthylène car, à cause de leur hétérogénéité (différente activité catalytique relative dans la polymérisation de l'éthylène et du propylène), ils conduisaient à la formation de macromolécules de différente composition, ayant une partie de polymère cristallisable. Le problème de la production de copolymères amorphes, ayant la composition voulue et correspondant à une distribution complètement désordonnée des différents motifs monomères, a été résolu par l'emploi de catalyseurs solubles, ou très dispersés, n'ayant pas de parties cristallines [66]. Après avoir obtenu les macromolécules aptes à la production de bons élastomères, il a

fallu étudier la façon de les vulcaniser facilement. Les premières vulcanisations effectuées, en particulier avec la collaboration de Crespi, furent dirigées vers l'emploi de systèmes radicalaires (par exemple avec des peroxydes organiques en présence ou non d'anhydride maléique [67]).

La température de décomposition assez élevée du cumyl-péroxyde a conduit à l'étude de l'emploi d'autres peroxydes (qui sont en général employés en présence de soufre) pour réduire la température de vulcanisation, qui était d'une dizaine de degrés plus élevée que celle que l'on a dans le cas de la vulcanisation classique, au soufre, des caoutchoucs non saturés.

Dans le but de faciliter l'emploi pratique des copolymères éthylène-propylène (ou éthylène- α -butène), nous avons étudié des méthodes différentes pour introduire des doubles liaisons dans la chaîne polymère. Ce résultat a été obtenu soit en opérant sur le copolymère déjà préparé (par exemple par chloruration et déhydrochloruration [68], soit en opérant en phase de copolymérisation, en ajoutant un troisième monomère dont la molécule contient plus d'une double liaison, une d'entre elles au moins

étant conservée dans les motifs monomères qui entrent dans le polymère. Ce dernier système (étudié dès 1957) a fait l'objet d'études ultérieures en vue de l'amélioration de l'homogénéité du copolymère et des propriétés des produits vulcanisés. Nous avons essayé avec succès une dizaine au moins de dioléfines différentes (cycliques et non cycliques et d'autres monomères) et pour chacune nous avons recherché les meilleures conditions de *terpolymérisation* [69]. Ces *terpolymères*, tout en ayant une petite quantité de doubles liaisons, conservent la résistance au vieillissement et aux agents oxydants des copolymères saturés [70].

Les résultats obtenus ont été considérables. Ainsi, aujourd'hui, nous disposons de processus différents de *terpolymérisation* qui nous permettent l'emploi de dioléfines différentes (quelques-unes d'entre elles de bas prix) pour l'obtention d'excellents caoutchoucs vulcanisables par des méthodes traditionnelles; ces élastomères présentent une haute résistance à la traction, au vieillissement et aux agents atmosphériques, supérieures à celles du caoutchouc naturel et à celle des caoutchoucs diéthyléniques riches en doubles liaisons [70].

XI. — Polymères greffés

D'autres recherches ont été effectuées dans notre Institut, en particulier avec la collaboration de Beati et Severini, concernant la préparation de polymères greffés. Ces essais ce sont souvent orientés vers l'utilisation des nouveaux polymères préparés par nous mêmes.

Nous nous bornons à dire que ces recherches ont abouti à d'intéressants résultats en ce qui concerne, par exemple, la préparation de polystyrènes antichoc [71 ; 72] et de polychlorures de vinyle greffés sur le polybutène amorphe peroxydé [72 ; 73].

XII. — Méthodes chimio-physiques d'analyse et de séparation

Pour terminer nous évoquerons brièvement les méthodes chimio-physiques d'analyse utilisées dans notre Institut.

Les études effectuées dans le domaine de l'analyse des structures à l'aide des rayons X ont permis non seulement de résoudre de nombreux problèmes de chimie macromoléculaire, mais aussi d'établir des règles bien précises qui permettent de faire des prévisions concernant soit le groupement spatial, soit le type de chaîne pour un polymère ordonné.

Ces études ont été effectuées avec la collaboration du Professeur Corradini qui actuellement dirige l'Institut de Chimie générale de Naples. Nous les continuons actuellement avec la collaboration d'Allegra et Bassi.

Récemment, la technique de l'ultracentrifugation a été appliquée à la détermination de la courbe de distribution des masses moléculaires du polybu-

tadiène-1,4 *cis* [74]. Cette méthode qui avait déjà été appliquée dans le cas du polystyrène a été mise au point dans nos laboratoires par Moraglio, qui étudia également, avec Danuso, les propriétés des polymères en solution.

Les méthodes chromatographiques de fractionnement ont été appliquées pour séparer des isomères *cis* et *trans* de monomères, pour purifier certains produits et pour fractionner — comme nous l'avons déjà fait remarquer — des polymères constitués par un mélange de macromolécules ayant une composition stérique différente.

Les études de fractionnement de polymères bruts, dans le but de déterminer la distribution des masses moléculaires, ont été effectuées (par Pegoraro [75]) même par chromatographie à partir de solutions de polymères, en opérant à basse température dans le cas des polymères amorphes et à des tem-

pératures généralement au-dessus de la température de fusion dans le cas des polymères stéréoréguliers cristallins.

En ce qui concerne les problèmes analytiques ou de détermination de structure proprement dits,

nous les abordons souvent par plusieurs voies qui vont de l'analyse classique (Giuffrè) à la radiochimie, aux rayons X, aux rayons infrarouges (Mantica, Peraldo, Zerbi et Ciampelli) et à la résonance magnétique nucléaire (Lombardi).

RÉFÉRENCES CITÉES

- [1] NATTA G., PINO P. et MAZZANTI G., Brevets italiens 535 712 (8-6-1954) ; 526 101 (3-12-1954).
- [2] NATTA G., *Atti Accad. Naz. Lincei* (8), 1955, **4**, 61 ; *J. Polymer Sci.*, 1955, **16**, 143.
- [3] NATTA G., PINO P., CORRADINI P., DANUSSO F., MAZZANTI G. et MORAGLIO G., *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 1708.
- [4] NATTA G., *Makromol. Chem.*, 1955, **16**, 213 ; *Angew. Chem.*, 1956, **68**, 393 ; *Chim. e Ind.*, 1957, **77**, 1009.
- [5] NATTA G., CORRADINI P., *Atti Accad. Naz. Lincei* (8), 1955, **4**, 73.
- [6] NATTA G. et coll. « Research on crystalline synthetic high Polymers with a sterical regular Structure, Suppl. Vol. **15**, « Nuovo Cimento », 1960.
- [7] NATTA G., PORRI L., ZANNINI G. et FIORE L., *Chim. e Ind.*, 1959, **41**, 256.
- [8] NATTA G., PASQUON I., CORRADINI P., PERALDO M., PEGORARO M. et ZAMBELLI A., *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), 1960, **28**, 539.
- [9] NATTA G., PASQUON I. et ZAMBELLI A., *J. amer. chem. Soc.*, 1962, **84**, 1488.
- [10] CORRADINI P. et PASQUON I., *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), 1955, **19**, 453.
- [11] SCHILDKNECHT C.E., GROSS ST., DAVIDSON H.R., LAMBERT J.M. et ZOSS A.O., *Ind. Engng Chem.*, 1948, **40**, 2104.
- SCHILDKNECHT C.E., ZOSS A.O. et GROSSER F., *Ind. Engng Chem.*, 1949, **41**, 2891.
- [12] PRICE C.C., OSGAN M., HUGHES R.H. et SHAMBELAN C., *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 690.
- [13] NATTA G., CORRADINI P. et BASSI I.W., *Makromol. Chem.*, 1955, **18-19**, 455.
- [14] NATTA G., CORRADINI P. et DALL'ASTA G., *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), 1956, **20**, 408.
- [15] NATTA G. et CORRADINI P., *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), 1955, **19**, 228 ; *J. Polymer Sci.* 1956, **20**, 251.
- [16] NATTA G., CORRADINI P., PORRI L. et MORERO D., *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), 1956, **20**, 560.
- [17] NATTA G., CORRADINI P., et PORRI L., *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), 1956, **20**, 728.
- [18] NATTA G. et CORRADINI P., *Angew. Chem.*, 1956, **68**, 615.
- [19] NATTA G., Conférence plénière prononcée au II^e Congrès International de Catalyse, Paris, juillet 1960, Ed. Technip. (Paris) ; *Chim. e Ind.*, 1960, **42**, 1207.
- [20] NATTA G., CRESPI G., GUZZETTA G., LEGHISSA S. et SABBIONI F., *Rubber and Plastics Age*, 1961, **42**, 402.
- [21] NATTA G., MAZZANTI G., LONGI P. et BERNARDINI F., *J. Polymer Sci.*, 1958, **31**, 181.
- [22] LONGI P., BERNARDINI F. et COLOMBO L., *Rend. Ist. Lomb. Sci. e Lettere*, 1959, **93**, 134.
- [23] NATTA G., DALL'ASTA G., MAZZANTI G., PASQUON I., VALVASSORI A. et ZAMBELLI A., *J. amer. chem. Soc.*, 1962, **83**, 3343.
- [24] NATTA G., DANUSSO F. et SIANESI D., *Makromol. Chem.*, 1958, **28**, 253.
- [25] NATTA G., DANUSSO F., SIANESI D., et MACCHI A., *Chim. e Ind.*, 1959, **41**, 968.
- [26] NATTA G. et PASQUON I., *Advances in Catalysis*, 1959, **11**, 1.
- [27] Travaux en cours de publication.
- [28] NATTA G., PASQUON I., SVAB J. et ZAMBELLI A., *Chim. e Ind.*, 1962, **44**, 621.
- [29] NATTA G., PASQUON I. et GIACHETTI E., *Makromol. Chem.*, 1957, **23**, 258.
- [30] NATTA G., PASQUON I., GIACHETTI E. et PAJARO G., *Chim. e Ind.*, 1958, **40**, 267.
- [31] NATTA G., GIACHETTI E., PASQUON I. et PAJARO G., *Chim. e Ind.*, 1960, **42**, 1091.
- [32] NATTA G., PASQUON I. et GIUFFRÈ L., *Chim. e Ind.*, 1958, **40**, 97.
- [33] NATTA G. et PASQUON I., Communication présentée au II^e Congrès International de Catalyse, Paris 1960, Ed. Technip. (Paris).
- [34] NATTA G., PAJARO C., PASQUON I. et STELLACCI U., *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), 1958, **24**, 478.
- [35] NATTA G., *J. Polymer Sci.*, 1959, **34**, 531.
- [36] NATTA G., *Suppl. Ric. sci.*, 1958, **28** ; *Gazz. chim. ital.*, 1959, **89**, 52.
- [37] NATTA G., MAZZANTI G., LONGI P. et BERNARDINI F., *Chim. e Ind.*, 1960, **42**, 457.
- [38] NATTA G., PINO P., MAZZANTI G. et GIANNINI U., *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 2975.
- [39] NATTA G., PINO P., MAZZANTI G., GIANNINI U., MANTICA E. et PERALDO M., *Chim. e Ind.*, 1957, **39**, 19.
- [40] NATTA G., PINO P., MAZZANTI G. et GIANNINI U., *Suppl. Ric. sci.*, 1958, **28**.
- [41] NATTA G., CORRADINI P. et BASSI I.W., *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 755.
- [42] CORRADINI P. et BASSI I.W., *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), 1958, **24**, 43.
- [43] NATTA G., PASQUON I., ZAMBELLI A. et GATTI G., *J. Polymer Sci.*, 1961, **51**, 387.
- [44] NATTA G. PORRI L. et CARBONARO A., *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), 1960, **29**, 491.
- [45] NATTA G., FARINA M. et PERALDO M., *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), 1958, **25**, 424.
- [46] NATTA G. PERALDO M., FARINA M. et BRESSAN G., *Makromol. Chem.*, 1962, **55**, 139.
- [47] NATTA G., *J. Polymer Sci.*, 1960, **48**, 219.
- [48] NATTA G., FARINA M., PERALDO M., CORRADINI P., BRESSAN G. et GANIS P., *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), 1960, **28**, 442.
- [49] NATTA G. ALLEGRA G., BASSI I.W., CORRADINI P. et GANIS P., *Makromol. Chem.*, 1962, **58**, 242.
- [50] PINO P., et LORENZI G.P., *J. amer. chem. Soc.*, 1960, **82**, 474.

- [51] PINO P., CIARDELLI F., LORENZI G.P. et NATTA G., *J. amer. chem. Soc.*, 1962, **84**, 1487.
- [52] NATTA G., FARINA M., PERALDO M. et BRESSAN G., *Makromol. Chem.*, 1961, **43**, 68.
- [53] NATTA G., PORRI L., CARBONARO A. et LUGLI G., *Chim. e Ind.*, 1961, **43**, 529.
- [54] NATTA G., FARINA M., DONATI M. et PERALDO M., *Chim. e Ind.*, 1960, **42**, 1363.
- [55] NATTA G., FARINA M. et DONATI M., *Makromol. Chem.*, 1961, **43**, 251.
- [56] FARINA M., MODENA M. et GHIZZONI W., *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), 1962, **32**, 91.
- [57] NATTA G., DALL'ASTA G., MAZZANTI G., PASQUON I., VALVASSORI A. et ZAMBELLI A., *Makromol. Chem.*, 1962, **54**, 95 v.
- [58] NATTA G., MAZZANTI G., PREGAGLIA G.F. et BINAGHI M., *Makromol. Chem.*, 1961, **44-46**, 537.
- [59] NATTA G., MAZZANTI G., PREGAGLIA G.F., BINAGHI M. et PERALDO M., *J. amer. chem. Soc.*, 1960, **82**, 4742.
- [60] NATTA G., MAZZANTI G., PREGAGLIA G.F. et BINAGHI M., *J. amer. chem. Soc.*, 1960, **82**, 5511.
- [61] NATTA G., PORRI L., CARBONARO A. et LUGLI G., *Makromol. Chem.*, 1962, **53**, 12.
- [62] NATTA G., *Experientia Suppl.*, 1957, **7**, 321.
- [63] NATTA G. et CRESPI G., *Chim. e Ind.*, 1959, **41**, 123.
- [64] NATTA G., *Rubber and Plastics Age*, 1957, **38**, 6; *Chim. e Ind.*, 1957, **39**, 653.
- [65] NATTA G., MAZZANTI G., VALVASSORI A. et PAJARO G., *Chim. e Ind.*, 1957, **39**, 733.
- MAZZANTI G., VALVASSORI A. et PAJARO G., *Chim. e Ind.*, 1957, **39**, 743; 1957, **39**, 825.
- NATTA G., VALVASSORI A., MAZZANTI G. et SARTORI G., *Chim. e Ind.*, 1958, **40**, 717; 1958, **40**, 896.
- [66] NATTA G., MAZZANTI G., VALVASSORI A., SARTORI G. et BARBAGLIO A., *J. Polymer Sci.*, 1961, **51**, 429.
- [67] NATTA G., CRESPI G. et BRUZZONE M., *Caoutchouc u. Gummi*, 1961, **14**, 54 WT.
- NATTA G., CRESPI G., DIGIULIO E., BALLINI G. et BRUZZONE M., *Rubber and Plastics Age*, 1961, **42**, 53.
- [68] CRESPI G. et BRUZZONE M., *Chim. e Ind.*, 1961, **43**, 1398.
- [69] NATTA G., CRESPI G. et MAZZANTI G., Communication présentée au 4^e Congrès Rubber Technology, Londres (1962).
- [70] NATTA G. et CRESPI G., *J. Polymer Sci.*, 1962, **61**, 83.
- [71] NATTA G., BEATI E., SEVERINI F. et PEGORARO M., *Chim. e Ind.*, 1960, **42**, 348.
- [72] NATTA G., BEATI E. et SEVERINI F., *J. Polymer Sci.*, 1959, **34**, 685.
- [73] BEATI E., SEVERINI F. et TOFANO S., *J. Polymer Sci.*, 1961, **51**, 455.
- [74] MORAGLIO G., *Chim. e Ind.*, 1962, **44**, 352.
- [75] PEGORARO M., *Chim. e Ind.*, 1962, **44**, 18.

SUMMARY

Research development on high polymers at the Milan Polytechnic

The author, having already developed this subject at the last Congress on catalysis, limits himself to an historical sketch of the first stereospecific synthesis of the isotactic poly- α -olefines, the conjugated polydiolefines and the syndiotactic polypropylene. He then gives an account of the olefine polymerization kinetics and the research on the catalysts that are used.

He then examines the manufacturing process of the nonhydrocarbon polymers, and the di-isotactic polymers and discusses the asymmetrical synthesis, as well as the crystalline copolymers and the saturated elastomers.

KURZREFERAT

Entwicklung der Forschungen über Hochpolymere im Politecnico von Mailand

Dieses Thema wurde schon anlässlich der letzten Tagung über Katalyse vom Verfasser behandelt; hier begnügt er sich mit der Beschreibung der ersten stereo-spezifischen Synthesen der isotaktischen α -Polyolefine, der konjugierten Polydiolefine und des syndiotaktischen Polypropylens. Darauf berichtet er über kinetische Untersuchungen des Polymerisierungsvorganges von Olefinen und über Forschungen über die dabei angewendeten Katalysatoren.

Darauffolgend untersucht er die Herstellungsverfahren von nicht kohlenwasserstoffhaltigen Polymeren, von di-isotaktischen Polymeren und behandelt asymmetrische Synthesen, sowie kristallisierte Mischpolymere und gesättigte Elastomere.

RESUMEN

Evolución de las investigaciones sobre altos polímeros en la Escuela Politécnica de Milán

Habiendo desarrollado ya el autor este sujeto durante el último Congreso sobre la catálisis, se limita a efectuar una reseña de las primeras síntesis estereoespecíficas de las poli- α -olefinas isotácticas, de las polidiolefinas conjugadas y del polipropileno sindiotáctico. Informa a continuación sobre el estudio cinético de la polimerización de las olefinas y acerca de las investigaciones realizadas sobre los catalizadores utilizados.

Examina seguidamente el modo de obtención de los polímeros no hidrocarburos, de los polímeros di-isotácticos y trata de las síntesis asimétricas así como de los copolímeros cristalizados y de los elastómeros saturados.