



Professeur G. Natta,
Ecole Polytechnique de Milan.

QUELQUES CONSIDÉRATIONS SUR L'IMPORTANCE DE LA STÉRÉORÉGULARITÉ DANS LE DOMAINE DES ÉLASTOMÈRES

SOME REMARKS ON THE IMPORTANCE OF STEREOREGULARITY IN THE FIELD OF ELASTOMERS

RÉSUMÉ

Après avoir rappelé les études, désormais classiques, sur les polymères stéréospécifiques, le conférencier a résumé les travaux récents faits sur des élastomères dérivés du pentadiène, ou de ses copolymères avec le butadiène. Grâce à la possibilité de varier l'enchaînement des unités pentadiéniques (1,4 trans ou 1,2) on peut agir, dans une très large mesure, sur les propriétés élastiques et thermodynamiques des élastomères obtenus. En particulier, il est possible d'arriver à des matériaux présentant une grande facilité de cristallisation en extension, et montrant de ce fait une haute résistance en mélange pure gomme. Bien que l'avenir économique de ces produits soit incertain, leur création permet d'entrevoir de nouvelles et intéressantes possibilités de développement de la gamme des élastomères diéniques, qui en tout cas ne sont plus désormais liés par essence à la structure cis.

SUMMARY

After mentioning the now classical studies on stereospecific polymers, the speaker summarized recent studies on elastomers derived from pentadiene, or on its copolymers with butadiene. Thanks to the possibility of varying the enchainment of the pentadiene units (trans-1,4 or 1,2) it is possible to modify to a very large extent the elastic and thermodynamic properties of the elastomers obtained. In particular, it is possible to obtain materials that can very easily undergo crystallization in extension, and therefore have a high resistance in pure gum mixture. Although the economic future of such products is uncertain, their creation allows to foresee new and interesting possibilities of development of the range of dienic elastomers, which, in any case, are no longer essentially bound with cis structure.

La découverte de la polymérisation stéréospécifique et la synthèse de nouveaux polymères stéréoréguliers constituent, peut-être, le plus grand événement de ces dix dernières années dans le domaine des macromolécules.

Les premiers résultats publiés à ce sujet concernent les polymères vinyliques, mais les plus intéressants sont ceux relatifs aux polymères de dioléfines conjuguées, à cause de la variété des produits à structure stéréorégulière que l'on peut obtenir à partir de ces monomères. En effet, les propriétés physiques des polymères de dioléfines, particulièrement les propriétés élastiques et dynamiques, dépendent principalement de la structure stérique des unités monomériques et de la pureté stérique du polymère.

Phénomènes de stéréoisomérisation dans le cas des polymères de butadiène.

Le butadiène, qui est la dioléfine la plus simple et qui présente par conséquent le plus petit nombre de stéréo-

The discovery of stereospecific polymerization and the synthesis of new stereoregular polymers represent perhaps the most important event over the last ten years in the field of macromolecules.

The first results reported on this subject concern the vinyl polymers, but the most interesting ones are those pertaining to conjugated diolefin polymers by virtue of the variety of products of stereoregular structure that can be obtained from these monomers. In fact, the physical

Le professeur L. Porri
présentant la conférence
du professeur
G. Natta.



isomères possibles à structure stériquement ordonnée, peut fournir quatre polymères stéréoréguliers simples différents. Ces polymères ont été tous synthétisés à un haut degré de pureté stérique (tableau I), soit deux polymères à enchaînement 1,4 (c'est-à-dire 1,4 cis et 1,4 trans) et deux polymères à enchaînement 1,2, respectivement isotactique et syndiotactique (1). Nous avons aussi étudié la structure cristalline et déterminé la conformation des chaînes dans les cristaux de ces polymères (2).

Il existe également de nombreux polymères amorphes du butadiène ; outre les deux polymères atactiques, dus soit à une distribution irrégulière d'unités 1,4 cis et trans, soit à une distribution irrégulière d'unités 1,2, d'autres produits (dont certains, comme le Buna, sont connus depuis longtemps) sont constitués par un enchaînement d'unités 1,2 et 1,4 en proportions différentes.

Seuls les segments de chaîne stériquement réguliers peuvent être considérés comme faisant partie de cristaux et, par conséquent, c'est dans les polymères stériquement les plus purs qu'on observe, pour chaque type de stéréoisomère, la plus haute cristallinité et la température de fusion la plus élevée. Mais, même dans le cas où le nombre d'unités monomériques différentes chimiquement ou stériquement, de celles qui provoquent la cristallinité est limité, les polymères obtenus ne sont que partiellement cristallins et présentent une plus basse température de fusion.

Des quatre stéréoisomères du polybutadiène, le polybutadiène 1,2 syndiotactique est celui qui possède la plus haute température de fusion ; on peut le considérer comme le premier polymère synthétique à structure syndiotactique et de haute pureté stérique. En effet, certains polymères, connus auparavant (chlorure de polyvinyle, polynitrile acrylique) et obtenus à l'aide d'initiateurs radicalaires, n'ont qu'une cristallinité très faible attribuable à un ordonnement syndiotactique partiel des unités monomériques ; les spectres aux rayons X présentent, en effet, des bandes très larges, qui sont la preuve d'une longueur très limitée des segments de chaîne stéréoréguliers.

Le polybutadiène 1,4 trans possède également une haute température de fusion (145° C), plus élevée que celle du polybutadiène 1,2 isotactique (127° C).

Ces trois stéréoisomères réguliers à point de fusion élevé (c'est-à-dire les polybutadiènes 1,4 trans, 1,2 isotactique et 1,2 syndiotactique) n'ont pas à la température ambiante des propriétés d'élastomères, contrairement au polybutadiène 1,4 cis dont le point de fusion est quelque peu supérieur à 0° C.

De leur côté, les polymères atactiques ont des propriétés élastomériques. Mais ils sont amorphes et, tout en présentant parfois un enchaînement presque entièrement 1,2 ou 1,4, ils ne cristallisent pas par étirement et fournissent donc des vulcanisats ayant de faibles résistances à la rupture.

Les propriétés élastomériques, en particulier les propriétés dynamiques, des polybutadiènes sont beaucoup moins intéressantes pour l'enchaînement 1,2 que pour l'enchaînement 1,4, par suite de la plus grande flexibilité des chaînes principales dans ce dernier cas.

Cette flexibilité des chaînes à enchaînement 1,4 est due à la plus grande liberté de rotation de la liaison $\text{=CH-CH}_2\text{-}$ adjacente à la liaison insaturée par rapport à celle de la liaison $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ou $\text{-CH}_2\text{-CH-}$

|
R

d'une chaîne saturée. Dans le premier cas la barrière de potentiel est inférieure à 1 000 cal, tandis que dans le deuxième cas elle atteint environ 2 000 cal. Cette barrière de potentiel est encore plus élevée si les atomes d'hydrogène de la chaîne polyméthylénique sont substitués par des groupes ayant un plus grand encombrement ; c'est pour cette raison que le polypropylène atactique est un élasto-

properties of the diolefin polymers, particularly the elastic and dynamic properties, depend principally on the steric structure of the monomer units and on the steric purity of the polymer.

Phenomena of stereoisomerism in the case of butadiene polymers.

Butadiene, which is the simplest diolefin and which consequently shows the smallest number of possible stereoisomers of sterically arranged structure, can lead to four simple different stereoregular polymers. These polymers have all been synthesized to a high degree of steric purity (table I): two polymers with 1,4 polymerization units (that is, cis-1,4 and trans-1,4) and two polymers with 1,2 polymerization units respectively isotactic and syndiotactic (1). We have also studied the crystalline structure and determined the chain conformation in the crystals of these polymers (2).

TABLEAU I

Quelques propriétés des quatre polymères réguliers stéréoisomères du butadiène

Some properties of four regular polymers stereoisomers of butadiene

Polymère Analyse I.R.	Température de fusion (° C)	Densité	Période d'identité (Å)
1,4 trans (99-100 %).	145	0,97 (forme D) 0,93 (forme II)	4,85 4,65
1,4 cis (98-99 %) ...	2	1,01	8,6
1,2 (99 %) isotactique	126	0,96	6,5
1,2 (98 %) syndiotactique	156	0,96	5,14

Numerous amorphous polymers of butadiene also exist; besides the two atactic polymers due either to an irregular distribution of the cis-1,4 and trans-1,4 units or to an irregular distribution of 1,2 units, there are other products (some of which, like Buna, have been known for a long time) that contain 1,2 and 1,4 polymerization units in different proportions.

Only the sterically regular chain segments can be considered to be part of crystals and, consequently, it is in the sterically purest polymers that one can observe for each type of stereoisomer, the highest crystallinity and the highest melting point. But, even in the case where the number of monomer units, chemically or sterically different from those producing crystallinity, is limited, the polymers obtained are only partially crystalline and display a lower melting point.

Of the four stereoisomers of polybutadiene, syndiotactic 1,2 polybutadiene is the one that possesses the highest melting point; it can be considered as the first synthetic polymer of syndiotactic structure and of high steric purity. In fact, certain polymers known before (polyvinyl chloride, polyacrylonitrile) and obtained by means of radical initiators have only a very small crystallinity attributable to a partial syndiotactic arrangement of the monomer units; X-ray spectra show, in fact, very large bands, which prove that the stereoregular chain segments are of very limited length.

mère dont les propriétés dynamiques sont inférieures à celles des copolymères éthylène-propylène amorphes, surtout si ces derniers sont riches en éthylène. De même, les polymères amorphes de dioléfines à enchaînement entièrement 1,2 ont des propriétés dynamiques inférieures non seulement à celles de polymères 1,4 mais aussi à celles des polymères comportant des chaînes polyméthyléniques amorphes (par exemple, les copolymères éthylène-propylène à haute teneur en éthylène).

L'élasticité de rebondissement élevée du polybutadiène 1,4 cis à haute pureté stérique est réduite par la présence, dans la chaîne, d'unités 1,2; cela explique les propriétés dynamiques inférieures des polybutadiènes obtenus à l'aide d'initiateurs radicalaires, qui contiennent de 15 à 20 % d'unités 1,2. Dans le cas du polybutadiène 1,4 cis, il est très important d'avoir une pureté stérique élevée, car cette caractéristique améliore les propriétés mécaniques et en particulier augmente le module de traction et la résistance à la rupture des vulcanisats. Ces polymères à haute pureté stérique présentent une température de fusion supérieure à 0° C et, par conséquent, voisine de la température ambiante; il en découle que l'augmentation de la température de fusion, provoquée par l'étirement, rend possible la cristallisation de l'élastomère vulcanisé même à des températures supérieures à l'ambiante.

Il faut aussi tenir compte du fait que l'abaissement de la température de fusion dû à la présence d'irrégularités dans la chaîne varie avec leur distribution. Par exemple, une quantité donnée d'unités de structure différente donne lieu à un abaissement plus important lorsqu'elles sont distribuées statistiquement que si elles sont concentrées en longues séquences, en particulier à l'extrémité de la chaîne. C'est là une des raisons pour lesquelles les polybutadiènes 1,4 cis ont des propriétés mécaniques meilleures lorsqu'ils sont obtenus à l'aide de catalyseurs au cobalt que dans le cas de catalyseurs à base de TiI. Les premiers possèdent en effet, outre une plus grande pureté stérique, la caractéristique que leurs irrégularités sont surtout concentrées à une extrémité de la chaîne, comme le démontre le fait que la teneur en unités 1,4 cis augmente, en général, avec le degré de polymérisation (3).

Phénomènes de stéréoisomérisation dans le cas des polymères d'homologues du butadiène.

Les phénomènes de stéréoisomérisation des polydioléfines deviennent plus compliqués lorsqu'il s'agit des homologues supérieurs du butadiène. Dans le cas de l'isoprène, par exemple, on peut théoriquement considérer: deux stéréoisomères à enchaînement 3,4 respectivement isotactique et syndiotactique, deux stéréoisomères à enchaînement 1,2, également isotactique et syndiotactique, et deux stéréoisomères à enchaînement 1,4 existant dans la nature et ont pu être synthétisés par polymérisation stéréospécifique (4); mais les polymères stéréoréguliers à enchaînement 1,2 ou 3,4 n'ont pas encore été obtenus: on connaît seulement un polymère 3,4 amorphe (5), ce qui est probablement dû à la distribution désordonnée de la configuration des atomes de carbone tertiaire.

Les propriétés du polyisoprène 1,4 cis synthétique sont quelque peu inférieures à celles du produit naturel, par suite, du moins en partie, d'une pureté stérique un peu plus faible; comme dans le cas du polybutadiène 1,4 cis, les impuretés stériques influencent défavorablement les propriétés mécaniques, en particulier les propriétés dynamiques.

Dans le cas du polyisoprène 1,4 trans, le polymère synthétique ne diffère pas sensiblement du produit naturel. A cause de son point de fusion relativement élevé, ce polymère fournit par vulcanisation des caoutchoucs raides ayant des modules de traction très élevés.

Trans-1,4 polybutadiène also possesses a high melting point (145° C), higher than that of isotactic 1,2 polybutadiene (127° C).

These three regular stereoisomers with high melting point (that is, trans-1,4, isotactic 1,2 and syndiotactic 1,2 polybutadienes) do not have elastomeric properties at ordinary temperature, in contrast to cis-1,4 polybutadiene whose melting point is somewhat above 0° C.

For their part, the atactic polymers have elastomeric properties. But they are amorphous and, while sometimes having a nearly completely 1,2 or 1,4 structure, they do not crystallize on stretching and therefore produce vulcanizates having low tensile strengths.

The elastomeric properties, particularly the dynamic properties, of polybutadienes are much less interesting for the 1,2 structure than for the 1,4 structure, as a result of the greater flexibility of the main chains in the latter case.

This chain flexibility in the 1,4 structure is due to the greater freedom of rotation of the =CH—CH₂— group adjacent to the unsaturated group compared to that of the —CH₂—CH₂— or —CH₂—CH(R)— group of a saturated chain. In the former case, the potential barrier is below 1,000 cal., while in the latter case it reaches around 2,000 cal. This potential barrier is still higher if the hydrogen atoms of the polymethylene chain are substituted by hindered groups; this is the reason why atactic polypropylene is an elastomer whose dynamic properties are inferior to those of the amorphous ethylene-propylene copolymers, especially if the latter polymers are rich in ethylene. Likewise, the amorphous diolefin polymers having an entirely 1,2 structure possess dynamic properties that are inferior not only to those of the 1,4 polymers but also to those of polymers consisting of amorphous polymethylene chains (for example, the ethylene-propylene copolymers with high ethylene content).

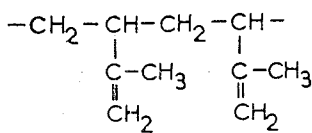
The high rebound elasticity of the high steric purity cis-1,4 polybutadiene is reduced by the presence, in the chain, of 1,2 units; this explains the inferior dynamic properties of polybutadienes prepared by radical initiation, which contain from 15 to 20 % of 1,2 units. In the case of cis-1,4 polybutadiene, it is very important to have a high steric purity, as this characteristic improves the mechanical properties and in particular increases the tensile modulus and the tensile strength of the vulcanizates. These polymers of high steric purity have a melting point higher than 0° C and, consequently, close to room temperature; it follows that the increase of the melting point, brought about by stretching, makes it possible for the vulcanized elastomer to crystallize even at temperature higher than room temperature.

It is also necessary to take into account the fact that the lowering of the melting point due to the presence of irregularities in the chain varies with their distribution. For example, a given amount of different structural units gives rise to a greater lowering when they are distributed statistically than if they are concentrated in long sequences, in particular, at the end of the chain. That is one of the reasons why the cis-1,4 polybutadienes have better mechanical properties when they are obtained by means of cobalt catalysts than by means of catalysts based on TiI. The former possess in fact, besides a greater steric purity, the characteristic that their irregularities are especially concentrated at one end of the chain, as indicated by the fact that the cis-1,4 content increases, in general, with the degree of polymerization (3).

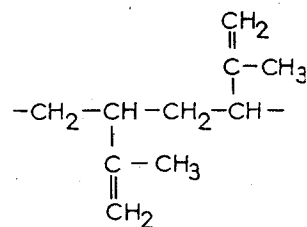
Phenomena of stereoisomerism in the case of butadiene homologue polymers.

The phenomena of stereoisomerism of polydiolefins become more complicated when higher homologues of buta-

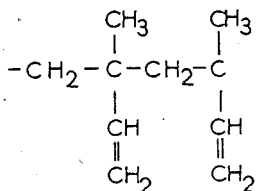
3,4 isotactique



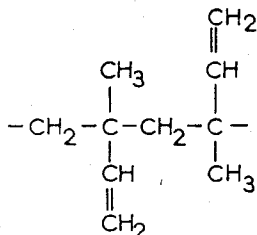
3,4 syndiotactique



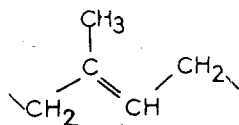
1,2 isotactique



1,2 syndiotactique



1,4 trans



1,4 cis

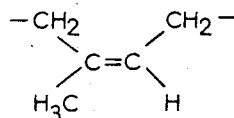


Fig. 1. — Stéréoisomères réguliers de l'isoprène théoriquement prévisibles.

Regular stereoisomers of isoprene theoretically expected.

Les propriétés élastomériques du polyisoprène 3,4 sont nettement inférieures à celles du polyisoprène 1,4 cis, en ce qui concerne aussi bien les propriétés dynamiques, par suite de la moindre flexibilité des chaînes à enchaînement 3,4, que la résistance à la traction, du fait que le polymère ne peut cristalliser.

Pour les butadiènes substitués en position 1 et les butadiènes, bisubstitués (par exemple en position 1 et 4), les phénomènes de stéréoisomérisation sont encore plus complexes. Déjà le 1,3 pentadiène (pipérylène) peut fournir, contrairement à l'isoprène, des polymères qui présentent en même temps deux types de stéréoisomérisation, la stéréoisomérisation géométrique et la stéréoisomérisation optique. En effet, si l'on considère une unité 1,4 du pentadiène, on voit que sa double liaison peut être cis ou trans et que son atome de carbone asymétrique peut avoir la configuration *d* ou *l*; par suite de la présence de ce carbone asymétrique, chaque unité 1,4 trans ou 1,4 cis peut présenter deux configurations énantiomorphes. On peut alors prévoir pour le 1,3 pentadiène les polymères stériquement réguliers à enchaînement 1,4 suivants :

- 1° Polypentadiène à enchaînement 1,4 trans isotactique ;
- 2° Polypentadiène à enchaînement 1,4 trans syndiotactique ;
- 3° Polypentadiène à enchaînement 1,4 cis isotactique ;
- 4° Polypentadiène à enchaînement 1,4 cis syndiotactique.

De ces quatre stéréoisomères on a pu jusqu'à présent obtenir (tableau II) le premier qui n'est pas, en raison de sa température de fusion de 95° C environ, un élastomère

diène are involved. In the case of isoprene, for example, the following ones may be theoretically considered: two stereoisomers having respectively isotactic and syndiotactic 3,4 structures, two stereoisomers having isotactic and syndiotactic 1,2 structures, and two stereoisomers with cis-1,4 and trans-1,4 structures (fig. 1). The two polymers of 1,4 structure exist in nature and could be synthesized by stereospecific polymerization (4); but the stereoregular polymers of 1,2 or 3,4 structure have not yet been obtained: only an amorphous 3,4 polymer is known (5), which is probably due to the disordered configuration of the tertiary carbon atoms. The properties of the synthetic cis-1,4 polyisoprene are somewhat inferior to those of the natural product as a result, at least in part, of a slightly smaller steric purity; as in the case of cis-1,4 polybutadiene, the steric impurities affect adversely the mechanical properties, in particular the dynamic properties.

In the case of trans-1,4 polyisoprene, the synthetic polymer is not significantly different from the natural product. Because of its relatively high melting point, this polymer on vulcanization yields stiff rubbers having very high tensile moduli.

The elastomeric properties of 3,4 polyisoprene are clearly inferior to those of cis-1,4 polyisoprene from the standpoint of the dynamic properties, as a result of the smaller flexibility of chains of 3,4 units, as well as the tensile strength, due to the fact that the polymer cannot crystallize.

For butadienes substituted in position 1 and bisubstituted butadienes (for example, in positions 1 and 4), the phenomena of stereoisomerism are still more complex. Thus, 1,3 pentadiene (piperylene) can yield, in contrast to isoprene, polymers that show two types of stereoisomerism at the same time: geometric stereoisomerism and optical stereoisomerism. In fact, the 1,4 unit from pentadiene is seen to have a double bond, which can be either cis or trans, and to have also an asymmetric carbon atom, which can have the *d* or *l* configuration; by virtue of the presence of this asymmetric carbon, each trans-1,4 or cis-1,4 unit can display two enantiomorphous configurations. It is therefore possible to consider the following sterically regular 1,4 polymers of 1,3 pentadiene:

- 1) isotactic trans-1,4 polypentadiene
- 2) syndiotactic trans-1,4 polypentadiene
- 3) isotactic cis-1,4 polypentadiene
- 4) syndiotactic cis-1,4 polypentadiene.

Of these four stereoisomers, it has been possible up to the present time to obtain the first (table II), which, on account of its melting point being around 95°C, is not an

TABLEAU II

Quelques propriétés des trois polymères stéréoréguliers connus du pentadiène 1,3

Some known properties of 3 stereoregular polymers of pentadiene 1,3

Polymère	Analyse I.R.	Densité	Période d'identité (Å)	Température de fusion (°C)
1,4 trans isotactique	98 % 1,4 trans	0,98	4,85	96
1,4 cis syndiotactique	90 % 1,4 cis	1,01	8,5	37 - 53 (1)
1,4 cis isotactique.	85 % 1,4 cis	0,97	8,1	~ 44

(1) Selon la pureté stérique.

à la température ambiante (6). On a préparé aussi les deux polypentadiènes à enchaînement 1,4 cis, qui ont une température de fusion un peu supérieure à la température ambiante (7).

La conformation des chaînes des polypentadiènes 1,4 cis, respectivement isotactique et syndiotactique, est représentée dans la figure 2 ; les chaînes des deux polymères diffèrent par l'ordre dans la configuration des atomes de carbone asymétrique.

Les deux polymères du pentadiène à enchaînement 1,4 cis présentent un intérêt particulier : en effet, parmi les polymères synthétiques à enchaînement 1,4 cis, ce sont eux qui se rapprochent le plus du caoutchouc naturel en ce qui concerne la température de fusion et d'autres propriétés physiques. Les produits vulcanisés obtenus à partir de ces deux polymères présentent, sous certains aspects, des propriétés technologiques supérieures à celles du polybutadiène 1,4 cis.

Copolymères 1,3 butadiène-1,3 pentadiène à enchaînement 1,4 trans.

En vue de souligner l'importance des phénomènes de stéréorégularité dans le domaine des élastomères, on a porté un intérêt particulier à l'étude des copolymères butadiène-pentadiène à structure presque complètement 1,4 trans, récemment préparés à l'École Polytechnique de Milan (8).

elastomer at ordinary temperatures (6). The two cis-1,4 polypentadienes, which have also been prepared, have a melting point a little above room temperature (7).

The chain conformation of the respectively isotactic and syndiotactic cis-1,4 polypentadienes is shown in Figure 2; the chains of the two polymers differ in the order of the configuration of the asymmetric carbon atoms.

The two cis-1,4 pentadiene polymers are particularly interesting: in fact, among the synthetic cis-1,4 polymers, these are the ones that most closely approach natural rubber as far as the melting point and other physical properties are concerned. The vulcanized products obtained from these two polymers, from certain points of view, show technological properties superior to those of cis-1,4 polybutadiene.

Trans-1,4 copolymers of 1,3 butadiene and 1,3 pentadiene.

With the aim of emphasizing the importance of the stereoregularity phenomena in the field of elastomers, particular interest was shown in the study of butadiene-pentadiene copolymers having a nearly completely trans-1,4 structure, prepared recently at the Polytechnic Institute of Milan (8).

Before examining the properties of these copolymers, it is necessary to mention briefly the phenomenon of poly-

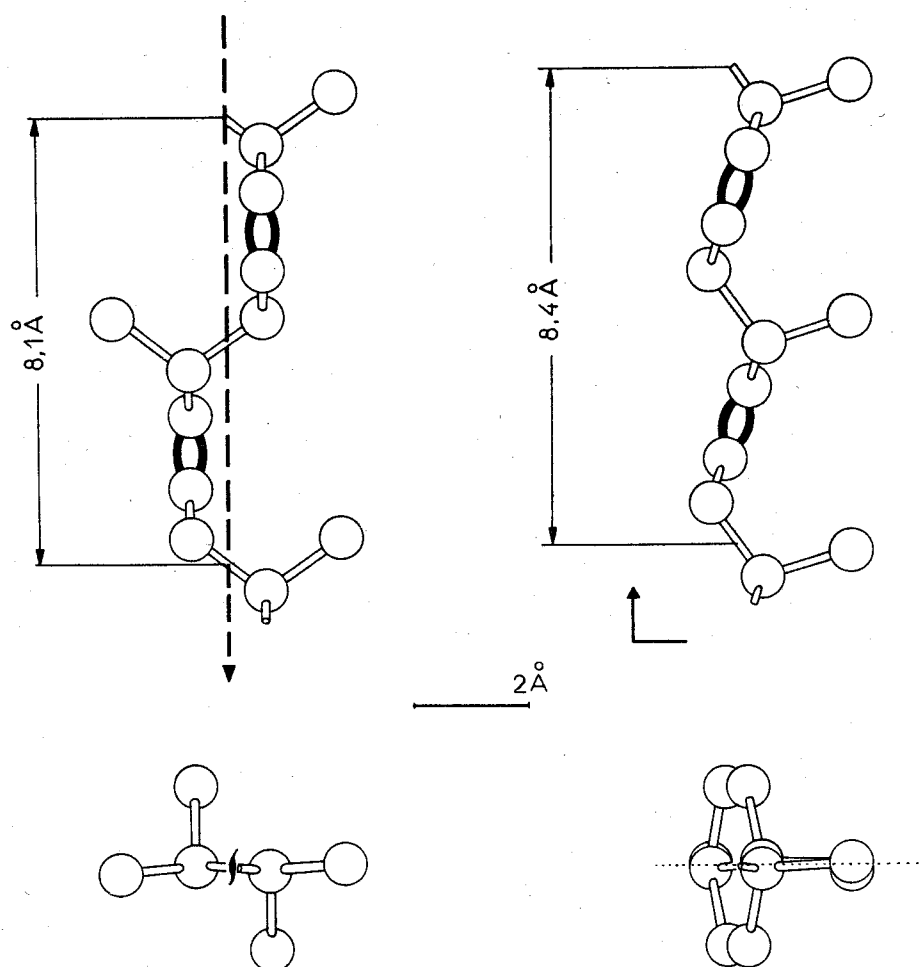


FIG. 2. — Conformation des chaînes dans les cristaux des polypentadiènes 1,4 cis : isotactique à gauche, syndiotactique à droite.

Chain conformation in the crystals of cis-1,4 polypentadienes: isotactic on the left, syndiotactic on the right.

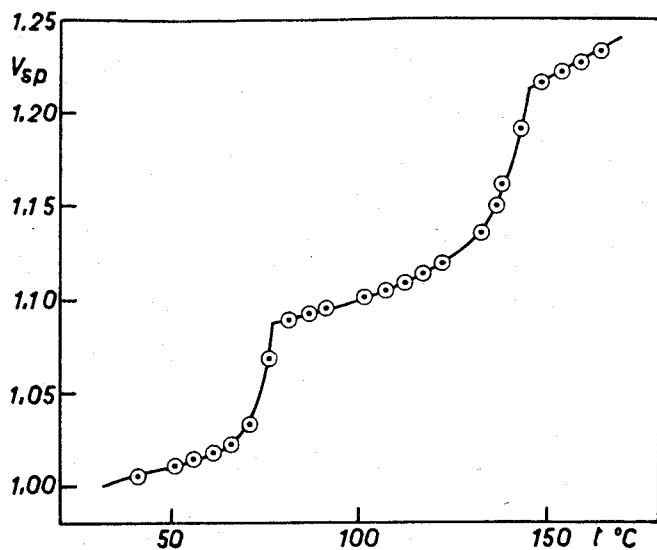


Fig. 3. — Courbe dilatométrique d'un échantillon de polybutadiène 1,4 trans.

Dilatometric curve of a 1,4 trans polybutadiene specimen.

Avant d'examiner les propriétés de ces copolymères, il faut brièvement mentionner le phénomène de polymorphisme du polybutadiène 1,4 trans (9). Ce polymère existe sous deux formes cristallines, l'une (I) stable au-dessous de 75° C environ, l'autre (II) stable entre 75° C et la température de fusion du polymère (145° C). La transformation du premier ordre de la forme I à la forme II et la fusion du polymère sont mises en évidence par la courbe dilatométrique de la figure 3. Les deux formes cristallines sont caractérisées par des différences du spectre aux rayons X, de la période d'identité (4,85 Å environ pour I, 4,65 Å environ pour II) et de densité (plus faible pour la forme II). L'enthalpie de fusion de la forme II est d'environ 1 100 cal/u.m., tandis que la valeur la plus probable de l'enthalpie de fusion de la forme I est d'environ 2 400 cal/u.m. (10).

En copolymérisant le butadiène avec le 1,3 pentadiène en présence de catalyseurs hétérogènes préparés à partir de Al (C₂H₅)₃ et de VCl₃, on obtient des copolymères dont les unités butadiéniques et pentadiéniques ont un enchaînement 1,4 trans. Si l'on emploie des catalyseurs homogènes obtenus à partir de Al (C₂H₅)₂ Cl et de triacétylacétonate de vanadium, les copolymères ont alors leurs unités butadiéniques en enchaînement 1,4 trans et leurs unités pentadiéniques en enchaînement 1,4 trans ou 1,2. Les deux types de copolymères ont des propriétés nettement différentes (11).

Les copolymères du premier type, où les unités butadiéniques et pentadiéniques ont un enchaînement 1,4 trans, sont cristallins quelle que soit leur composition et leur température de fusion est intermédiaire entre celles des homopolymères 1,4 trans du pentadiène (95° C environ) et du butadiène (145° C environ) (tableau III). Ces copolymères, cristallins et à point de fusion relativement élevé, ne sont pas des élastomères à la température ordinaire. Leurs propriétés peuvent être interprétées en admettant que les unités pentadiéniques 1,4 trans sont isomorphes avec les unités butadiéniques 1,4 trans de la forme II. Nous considérons comme isomorphes des unités monomériques qui diffèrent chimiquement entre elles lorsque la substitution de l'une par l'autre dans une chaîne polymérique ne donne pas lieu

morphism of trans-1,4 polybutadiene (9). This polymer exists in two crystalline forms, one (I) stable below about 75° C, the other (II) stable between 75° C and the melting point of the polymer (145° C). The first order transformation of form I to form II and the melting of the polymer are indicated by the dilatometric curve of Fig. 3. The two crystalline forms are characterized by differences in the X-ray spectra, identity period (about 4.85 Å for I, about 4.65 Å for II) and density (smaller for form II). The enthalpy of fusion of form II is about 1,100 cal./m.u., whereas the most probable value for the enthalpy of fusion of form I is about 2,400 cal./m.u. (10).

By copolymerizing butadiene with 1,3 pentadiene in the presence of heterogeneous catalysts prepared from Al (C₂H₅)₃ and VCl₃, copolymers are obtained in which the butadiene and pentadiene units have a trans-1,4 configuration. By using homogeneous catalysts obtained from Al (C₂H₅)₂Cl and vanadium triacetylacetonate, the copolymers will then have their butadiene units in the trans-1,4 configuration and their pentadiene units in the trans-1,4 or 1,2 configuration. The two types of copolymers have clearly different properties (11).

The copolymers of the first type, in which the butadiene and pentadiene units have a trans-1,4 configuration, are crystalline regardless of composition, and their melting point is intermediate between those of the trans-1,4 homopolymers of pentadiene (about 95° C) and of butadiene (about 145° C) (table III). These polymers, which are crystalline with relatively high melting points, are not elastomers at ordinary temperature. Their properties can be explained by assuming that the trans-1,4 pentadiene units are isomorphous with the trans-1,4 butadiene units of form II. We consider as isomorphous the monomer units that are chemically different when the substitution of one by the other in a polymer chain does not give rise to a destruction of the crystallinity, but on the contrary leads to the formation of crystalline polymers having physical properties (melting point, lattice constants, etc.) intermediate between those of the pure homopolymers (12).

TABLEAU III

Température de fusion de copolymères butadiène-pentadiène préparés à l'aide du système hétérogène Al (C₂H₅)₃—VCl₃

Melting point of butadiene-pentadiene copolymers prepared with heterogeneous Al (C₂H₅)₃—VCl₃ system

Composition du copolymère (C ₄ moles %)	Température de fusion (° C)
100	145
86	130
63	128
46	107
33	99
23	97
0	95

In the copolymers of the second type, obtained in the presence of homogeneous catalysts (which are less stereospecific), the pentadiene units are partly of the 1,2 configuration; the melting point as well as the transformation temperature rapidly drops in proportion to the increase in

à une destruction de la cristallinité, mais au contraire donne lieu à la formation de polymères cristallins ayant des propriétés physiques (température de fusion, constantes réticulaires, etc.) intermédiaires entre celles des homopolymères purs (12).

Dans les copolymères du second type, obtenus en présence de catalyseurs homogènes (qui sont moins stéréospécifiques), les unités pentadiéniques sont en partie à enchaînement 1,2; la température de fusion, ainsi que la température de transformation, s'abaisse rapidement au fur et à mesure que la concentration en unités pentadiéniques augmente (tableau IV). L'abaissement rapide de la température de fusion est dû au fait que, contrairement aux unités pentadiéniques 1,4 trans, les unités pentadiéniques 1,2 ne sont pas isomorphes avec les unités butadiéniques 1,4 trans de la forme II, par suite de leur encombrement latéral.

Cette possibilité d'agir sur la température de fusion permet d'obtenir des élastomères possédant la température de fusion que l'on désire. Les copolymères à température de fusion comprise entre 20 et 30° C environ sont très intéressants: ils peuvent être vulcanisés par les méthodes classiques et ces vulcanisats ont de bonnes propriétés mécaniques, en particulier dynamiques (tableau V). Ces dernières sont liées à la faible enthalpie de fusion du polybutadiène 1,4 trans de forme II, ce qui permet d'obtenir des copolymères ayant une basse température de fusion avec de faibles concentrations d'unités pentadiéniques 1,2; les chaînes constituées pour la plus grande partie par des unités 1,4 trans possèdent donc, à cause de la facilité de rotation autour des liaisons =CH—CH₂—, une flexibilité remarquable.

Les copolymères à température de fusion comprise entre 20 et 30° C présentent une caractéristique remarquable: sous l'effet de la vulcanisation, ils peuvent cristalliser par étirement. Cela permet d'obtenir des élastomères ayant des résistances à la rupture élevées même en absence de charges

TABLEAU IV

Températures de transition et de fusion de copolymère butadiène-pentadiène préparés à l'aide du système homogène Al(C₂H₅)₂Cl-V(ac)₃ (1)

Transition and melting temperatures of butadiene-pentadiene copolymers prepared with homogeneous Al(C₂H₅)₂Cl-V(ac)₃ (1)

Composition du copolymère (C ₅ moles %)	t _t (2) (° C)	t _f (3) (° C)
0	75	145
13	47	81
14	42	74
16	37	54
19	27	46
23		21

(1) V(ac)₃ = triacétylacétonate de vanadium.

(2) t_t = température de transition polyphasique forme I - forme II.

(3) t_f = température de fusion de la forme II.

the concentration of pentadiene units (table IV). The rapid lowering of the melting point is due to the fact that, in contrast to the trans-1,4 pentadiene units, the 1,2 pentadiene units are not isomorphous with the trans-1,4 butadiene units of form II, as a result of their lateral hindrance.

This possibility of influencing the melting point enables to obtain elastomers having the desired melting point. The copolymers with melting point in the range of about 20 to 30° C are very interesting: they can be vulcanized by conventional methods and these vulcanizates have good mechanical and in particular dynamic properties (table V). These latter are related to the low enthalpy of fusion of trans-1,4 polybutadiene of form II, which enables to obtain copolymers having a low melting point with small concentrations of 1,2 pentadiene units; the chains made up

TABLEAU V

Propriétés de vulcanisats de copolymères 78 % de butadiène - 22 % de pentadiène (en moles) préparés à l'aide du système homogène Al(C₂H₅)₂Cl-V(ac)₃ *

Properties of 78 % butadiene-22% pentadiene copolymers vulcanizates prepared with homogeneous Al(C₂H₅)₂Cl-V(ac)₃ system *

(A)	Charge de rupture à la traction (kg/cm ²)	Allongement à la rupture (%)	Module (kg/cm ²) à		Dureté ISO	Elasticité de rebondissement à 20° C	
			300 %	700 %			
Sans charges renforçantes	1) 165	1 250	3,6	7,2	46	67	
	2) 90	1 140	4,9	8,5	47	70	
	3) 87	960	5,8	12,5	47	67	
(B)	Avec charges renforçantes	4) 215	740	36	198	66	60
		5) 258	700	50	258	71	61

* Formule : Polymère 100 (parties en poids)

Phényl-β-naphtylamine 1

Acide laurique 2

Oxyde de zinc 5

Vulcafor HBS 1

1 (essai 1)

Sulfasan R 1,4 (» 2)

1,8 (» 3)

1,8 (» 4)

Noir HAF 2,2 (» 5)

50 (seulement dans les essais 4 et 5)

Conditions de vulcanisation : 150° C pour 40'.

renforçantes, comme il en est pour le caoutchouc naturel. La cristallinité qui apparaît à l'état étiré à température ambiante est typique de la forme II du polybutadiène 1,4 trans, forme qui, on l'a vu, est stable au-dessus de 75° C dans le cas du polybutadiène 1,4 trans pur.

La possibilité de cristalliser sous étirement est une propriété qui, en général, ne se manifeste pas pour d'autres copolymères connus ayant des propriétés élastomériques, tels les copolymères éthylène-propylène, par exemple. Elle semble être une propriété propre aux copolymères butadiène-pentadiène que l'on vient d'examiner et est due essentiellement à l'existence de la forme II du polybutadiène 1,4 trans; cette forme II est due à une altération de la régularité de conformation des chaînes de la forme I et est caractérisée, par rapport à cette dernière, par un encombrement équatorial plus élevé qui favorise la cristallisation, même s'il s'agit de copolymères ayant un certain pourcentage d'unités pentadiéniques 1,2.

Les copolymères butadiène-pentadiène que nous avons examinés présentent dans certains cas des aspects opposés à ceux du polybutadiène 1,4 cis. En effet, pour ce dernier, le problème a été d'obtenir des polymères aussi stéréoréguliers que possible, en vue d'élever leur point de fusion relativement bas; au contraire, pour les copolymères butadiène-pentadiène, il s'est agi d'introduire un certain désordre dans les chaînes (grâce à des unités pentadiéniques 1,2) afin d'abaisser la température de fusion du polybutadiène 1,4 trans.

Dans un cas comme dans l'autre, on obtient finalement des élastomères qui possèdent de bonnes résistances à la rupture, du fait qu'ils peuvent cristalliser par étirement, ainsi que des propriétés dynamiques élevées dues au fort pourcentage d'unités 1,4 dans les chaînes.

Elastomères à partir de monomères vinyliques.

Dans le cas des élastomères obtenus à partir de polymères et de copolymères vinyliques, les phénomènes provoqués par la stéréorégularité sont différents et se trouvent même dans certains cas, à l'opposé de ceux observés dans le cas des polymères dioléfiniques. En effet, dans les polymères vinyliques, la température de fusion élevée due à la régularité stérique provoque très souvent la disparition des propriétés élastomériques à température ambiante. L'exemple le plus intéressant d'élastomères à base de monomères oléfiniques est constitué par les copolymères éthylène-propylène amorphes (13). Ces copolymères sont obtenus, de préférence, en présence de catalyseurs non stéréospécifiques qui donnent lieu à une distribution désordonnée des unités monomériques pour un large intervalle de compositions 0-75 % en unités éthyléniques; au contraire, si l'on emploie des catalyseurs stéréospécifiques, ce domaine est limité entre 25 et 75 % (14).

La découverte des copolymères alternés éthylène-oléfines à double liaison interne (15) (comme le butène-2, le cyclopentène, etc.) ouvre de nouvelles possibilités dans le domaine des copolymères à propriétés élastomériques. Toutefois, la stéréospécificité des catalyseurs, qui permet d'obtenir des copolymères alternés cristallins, agit de façon limitative sur l'intervalle de compositions convenables pour les emplois comme élastomères. En effet, ces catalyseurs stéréospécifiques ne conduisent à des produits cristallins que lorsque la teneur de comonomère est comprise entre 0 et 20 %, ou bien lorsqu'elle est supérieure à 35 %. Ces valeurs sont seulement indicatives puisqu'elles dépendent essentiellement des facteurs suivants :

- Type de catalyseur stéréospécifique utilisé (hétérogène, homogène);
- Nature de l'oléfine à insaturation interne;
- Aptitude à cristalliser du copolymère alterné;
- Poids moléculaire.

for the most part by trans-1,4 units thus possess a noteworthy flexibility by virtue of the ease of rotation around the =CH—CH= groups.

The copolymers having melting points in the range of 20 to 30° C display a notable characteristic: as a result of vulcanization they can crystallize on stretching. That makes it possible to obtain elastomers having high tensile strengths even in the absence of reinforcing materials, as is the case for natural rubber. The crystallinity which appears in the stretched state at room temperature is typical of form II of trans-1,4 polybutadiene, a form which, it was found, is stable above 75° C in the case of pure trans-1,4 polybutadiene.

The possibility of crystallizing on stretching is a property that, in general, is not manifested by other known copolymers having elastomeric properties, such as the ethylene-propylene copolymers. It seems to be a property of the butadiene-pentadiene copolymers, which have been just examined, and is due essentially to the existence of form II of trans-1,4 polybutadiene; this form is attributed to an alteration of the regularity in chain conformation of form I and is characterized, with respect to the latter, by a higher equatorial hindrance, which favours crystallization, even for copolymers having a certain percentage of 1,2 pentadiene units.

The butadiene-pentadiene copolymers we have examined show, in certain cases, features opposite to those of cis-1,4 polybutadiene. In fact, the problem for the latter material has been to obtain polymers as much stereoregular as possible with the view to raising their relatively low melting point; on the other hand, in the case of the butadiene-pentadiene copolymers, it has been a matter of introducing a certain disorder into the chains (by means of the 1,2 pentadiene units) in order to lower the melting point of trans-1,4 polybutadiene.

In one case as in the other, elastomers are obtained finally possessing good tensile strengths as a result of the fact that they can crystallize on stretching as well as improved dynamic properties due to the high percentage of 1,4 units in the chains.

Elastomers obtained from vinyl monomers.

In the case of elastomers obtained from vinyl polymers and copolymers, the phenomena brought about by stereoregularity are different and in certain cases are even opposite to those observed in the case of diolefin polymers. In fact, in the vinyl polymers the high melting point due to the steric regularity very often causes the disappearance of elastomeric properties at room temperature. The most interesting example of elastomers based on olefinic monomers consists in the amorphous ethylene-propylene copolymers (13). These copolymers are obtained preferably in the presence of non-stereospecific catalysts which give rise to a random distribution of monomer units for a large range of compositions (0-75% of ethylenic units); if, however, stereospecific catalysts are employed, this range is limited to 25-75% (14).

The discovery of alternating copolymers of ethylene and olefins with internal double bond (15) (such as butene-2, cyclopentene, etc.) opens up new possibilities in the field of copolymers having elastomeric properties. However, the stereospecificity of catalysts, which makes it possible to obtain crystalline alternating copolymers, acts in a limiting fashion on the range of suitable compositions for use as elastomers. In fact, these stereospecific catalysts lead to crystalline products only when the comonomer content is in the range 0-20% or when it is above 35%. These values are only indicative since they depend essentially on the following factors:

- type of stereospecific catalyst used (heterogeneous, homogeneous,

Ainsi, en copolymérisant l'éthylène avec le cyclopentène en présence d'un catalyseur hétérogène, l'intervalle pour lequel le copolymère brut est exclusivement amorphe est très étroit, ou même n'existe pas. Au contraire, si on copolymérise l'éthylène avec le cycloheptène à l'aide d'un catalyseur stéréospécifique homogène, on observe que le copolymère alterné cristallise difficilement, de sorte que la zone amorphe est beaucoup plus large.

Naturellement, la situation change considérablement si l'on fractionne le copolymère brut, car presque tous les copolymères cristallins contiennent des fractions amorphes.

D'autre part, de hautes teneurs en oléfines à insaturation interne entraînent fréquemment un abaissement du poids moléculaire du copolymère, qui prend une consistance huileuse ou cireuse.

En tenant compte qu'il n'est pas possible dans de tels cas d'obtenir des copolymères ayant un pourcentage de comonomère supérieur à 50 %, l'intervalle de composition utile pour un emploi comme élastomère se trouve limité entre 20 et 35 %. Cet intervalle augmente et atteint 20 à 50 % lorsqu'on utilise des catalyseurs qui n'agissent pas de façon stéréospécifique ou des comonomères qui ne répondent pas à la polymérisation stéréospécifique, comme le cyclohexène.

Ce bref aperçu des travaux effectués dans notre Institut montre la complexité des phénomènes de stéréoisomérisation dans le domaine des polymères d'hydrocarbures et, en particulier, des dioléfines. Il donne une idée sommaire des grandes possibilités que la découverte de la polymérisation stéréospécifique offre dans le domaine des élastomères synthétiques.

*
**

Je désire adresser mes remerciements au professeur L. Porri pour sa contribution très appréciée à ce travail.

b) nature of the olefin having internal unsaturation,
c) tendency of the alternating copolymer to crystallize,
d) molecular weight.

Hence, by copolymerizing ethylene with cyclopentene the presence of a heterogeneous catalyst, the interval which the crude copolymer is exclusively amorphous very narrow or does not even exist. If, on the contrary ethylene is copolymerized with cycloheptene by means of a homogeneous stereospecific catalyst it is found that the alternating copolymer crystallizes with difficulty so that the amorphous region is much larger.

Naturally, the situation is changed considerably if the crude copolymer is fractionated inasmuch as nearly all crystalline copolymers contain amorphous fractions.

On the other hand, high contents of olefins having internal unsaturation frequently result in a lowering of the molecular weight of the copolymer which assumes an oily or waxy quality.

By taking into account the fact that it is not possible in such cases to obtain copolymers having a comonomer percentage greater than 50%, the effective composition range for use as an elastomer is limited to 20-35%. This range is increased and becomes 20-50% when one employs catalysts that do not act in stereospecific manner or comonomers that do not undergo stereospecific polymerization such as cyclohexene.

This brief outline of the studies carried out in our Institute shows the complexity of the phenomena of stereoisomerism in the field of hydrocarbon polymers and, particularly, those of diolefins. It gives a concise view of the great possibilities offered by the discovery of stereospecific polymerization to the field of synthetic elastomers.

*
**

I wish to express my thanks to Professor L. Porri for his valuable contribution to this work.

Références.

- G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 20, 615 (1960).
G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, *Chimica e Industria* 40, 362 (1958).
G. NATTA, L. PORRI, L. FIORE, *Gazz. Chim. It.* 89, 761 (1959).
G. NATTA, L. PORRI, A. MAZZEI, *Chimica e Industria* 41, 116 (1959).
G. NATTA, L. PORRI, A. MAZZEI, D. MORERO, *Chimica e Industria* 41, 398 (1959).
G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, L. FIORE, *Chimica e Industria* 41, 526 (1959).
- G. NATTA, P. CORRADINI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 19, 229 (1955).
G. NATTA, P. CORRADINI, *J. Polymer Sci.* 20, 251 (1956).
G. NATTA, P. CORRADINI, L. PORRI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 20, 728 (1956).
G. NATTA, P. CORRADINI, *Angew. Chemie* 68, 615 (1956).
G. NATTA, P. CORRADINI, I.W. BASSI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 23, 363 (1957).
G. NATTA, P. CORRADINI, *Suppl. Nuovo Cimento* (10) 15, 111 (1960).
- Données de nos laboratoires, non publiées.
- S.E. HORNE et al., *Ind. Eng. Chem.* 48, 784 (1956).
F.W. STAVELY et al., *Ind. Eng. Chem.* 48, 778 (1956).
G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, *Chimica e Industria* 40, 362 (1958).
- G. NATTA, L. PORRI, Brev. belge 549554.
G. WILKE, *Angew. Chemie* 68, 306 (1956).
- G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, G. ZANINI, F. CIAMPELLI, *J. Polymer Sci.* 51, 463 (1961).
- G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, F. CIAMPELLI, G. ALLEGRI, *Makromol. Chemie* 51, 229 (1962).
- G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, I. PASQUON, Demande Brev. it. n° 948/61.
- G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, *Chimica e Industria* 40, 362 (1958).
G.V. NIKITIN et al., *Vysokomol. Soedin.* 1, 1094 (1959).
- G. NATTA, G. MORAGLIO, *Rubb. Plast. Age* 44, 42 (1963).
- G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, G. LUGLI, *Makromol. Chemie* 53, 52 (1962).
- G. NATTA, *Makromol. Chemie* 35, 120 (1960).
G. NATTA, P. CORRADINI, D. SIANESI, D. MORERO, *J. Polym. Sci.* 51, 527 (1961).
- Italian Patent 554803 (23-12-1955).
G. NATTA, *Rubber Plastics Age* 33, 493 (1957).
- G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO, *Chimica e Industria* 39, 733 (1957).
G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI, D. FIUMAI, *J. Polymer Sci.* 51, 411 (1961).
- G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, I. PASQUON, A. VALVASSORI, A. ZAMBELLI, *J.A.C.S.* 83, 3343 (1961).
G. NATTA, *Pure and Applied Chem.* 4, 363 (1962).
G. NATTA, G. DALL'ASTA, F. CIAMPELLI, *Kolloid Zeitschr.* 1: 50 (1962).
G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, I. PASQUON, A. VALVASSORI, A. ZAMBELLI, *Makromol. Chemie* 54, 95 (1962).
G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, I.W. BASSI, G. ALLEGRI, *Chimica e Industria* 44, 532 (1962).

