

NOUVELLES RECHERCHES DANS LE DOMAINE DE LA CHIMIE DES OLEFINES

PAR

G. NATTA (*)

RÉSUMÉ. *La réalisation d'une installation de cracking à Ferrare a mis à la disposition de l'industrie chimique italienne une quantité considérable d'oléfines. Les progrès des recherches sur l'utilisation de ces substances comme matières premières pour l'industrie chimique revêtent de ce fait un intérêt particulier. Dans le cadre des recherches de ce genre que l'Institut de Chimie Industrielle de l'Ecole Polytechnique de Milan poursuit depuis plus de dix ans, le Mémoire passe en revue les progrès réalisés dans la synthèse des composés oxygénés à partir des oléfines et de l'oxyde de carbone, ainsi dans la polymérisation des α -oléfines aux fins de l'obtention de polymères à poids moléculaire très élevé.*

Recherches sur la synthèse des composés oxygénés à partir des oléfines et de l'oxyde de carbone et des composés à hydrogène mobile. Dans le domaine de l'oxo-synthèse, l'étude de la cinétique de réaction a permis à l'Auteur de trouver les conditions optima pour opérer à des températures et à des pressions plus basses que celles qui sont ordinairement utilisées. Le maximum de vitesse de réaction est obtenu, à une pression partielle d'hydrogène préfixée, à une pression partielle de CO déterminée (8-10 atm à 110°C). Grâce à l'emploi de catalyseurs constitués par un mélange de composés carbonyliques préalablement formés de cobalt, on a pu opérer à basse température pour la synthèse des esters à partir des oléfines, de l'oxyde de carbone et des alcools. Dans ces conditions, il a été possible d'éliminer presque complètement les réactions secondaires qui constituaient l'un des principaux inconvénients susceptibles d'entraver la réalisation pratique du processus. On a trouvé que les esters supérieurs au méthylrique peuvent être plus avantageusement obtenus si, après avoir préparé les esters méthyliques à partir des oléfines, de l'oxyde de carbone et du méthanol, on soumet les produits ainsi obtenus à un processus de transestérifications avec des alcools supérieurs, avec récupération et recyclage du méthanol. Des progrès substantiels ont été obtenus dans la synthèse des acides et des esters polycarboxyliques à partir de l'acétylène, de l'oxyde de carbone et de l'eau ou des alcools.

Recherches sur la polymérisation des oléfines. L'emploi de nouveaux processus de catalyse hétérogène a ouvert la voie à des progrès décisifs dans le domaine de la polymérisation des α -oléfines. Sur la base de recherches effectuées à l'Institut de Chimie Industrielle de l'Ecole Polytechnique de Milan, en collaboration avec la Société « Montecatini », on a pu en effet obtenir pour la première fois des polymères solides des α -oléfines $R-CH=CH_2$ (propylène, α -butène, α -pentène, α -hexène, etc.) ayant un poids moléculaire très élevé. Suivant les conditions dans lesquelles on opère, on peut obtenir, avec des rendements différents, deux types nettement dissemblables de hauts polymères. Un premier type (polymère isotaxique) ayant une structure exceptionnellement régulière, s'avère hautement cristallin à la température ordinaire et, dans le cas du propylène et du poly- α -butène, particulièrement approprié à subir le moulage et le flage. Les filaments obtenus dans le cas du polypropylène ont des propriétés mécaniques comparables à celles des meilleures fibres actuelles du commerce. Un deuxième type de polymère présente, tout en étant essentiellement linéaire, une structure moins régulière que le précédent: il n'est pas cristallisable et il s'avère particulièrement approprié à la production des élastomères. Les polymères de α -oléfines sont destinés à notre avis - par la multiplicité de leurs emplois, par leurs caractéristiques mécaniques très intéressantes, par le coût peu élevé des monomères de départ - à déterminer des nouvelles orientations dans le domaine des matières plastiques, et des fibres artificielles. Le Mémoire discute enfin certaines propriétés des produits obtenus par ces réactions.

(*) Istituto di Chimica Industriale, Politecnico di Milano.

SYNOPSIS. *The opening of a cracking plant at Ferrara has made considerable quantities of olefins available for the Italian Chemical Industry. Particular interest therefore attaches to the progress made in research on the use of these products as raw material for the chemical industry. The Institute of Industrial Chemistry at the Milan Polytechnic School has for over ten years been carrying out research in this field, and a review is given of the progress achieved with the synthesis of oxygenated compounds starting from olefin and carbon monoxide, and with polymerisation of olefins to high molecular weight polymers.*

Research on the synthesis of oxygenated compounds starting from olefins and carbon monoxide and mobile hydrogen compounds. *In the field of oxo-synthesis the study of the reactions' kinetics enables the authors to find the optimum conditions for operating at lower temperatures and pressures than those commonly used. At 110°C and at a prefixed hydrogen partial pressure, the highest reaction rate has been found for a carbon monoxide partial pressure of 8-10 atm. By the use of pre-formed cobalt carbonilic compounds as catalysts lower temperatures could be used for the synthesis of esters from olefins, carbon monoxide and alcohols. In these conditions secondary reactions, which were among the main troubles encountered in the practical operation of the process, could be almost completely suppressed. It has been found that esters above the methyl are most conveniently obtained by preparing methyl esters from olefins, carbon monoxide and methanol at first, and then by submitting these products to a transesterification process with higher alcohols, while methanol is recovered and recycled. Substantial progresses have been obtained in the syntheses of polycarboxylic esters, ketones and ketesters from carbon monoxide and acetylene.*

Research on the polymerisation of olefins. *The use of new heterogeneous catalysts has opened the way to decisive progress in α -olefins polymerisation. Research carried out by the Institute of Industrial Chemistry in collaboration with the Montecatini Company has succeeded in obtaining for the first time very high molecular weight solid polymers from olefins of the type $R-CH=CH_2$, such as propylene, α -butene, α -pentene, α -hexene, etc. According to operating conditions two distinctly different types of high polymers, with different yields, are obtainable. The first type (isotactical polymer) with an exceptionally regular structure, appears highly crystalline at room temperature. In the case of the polypropylene and poly- α -butene the polymers are particularly suited for moulding and spinning. Isotactical polypropylene fibres possess mechanical properties comparable with those of the best fibres currently on the market. The second type of polymer, while substantially linear, has nevertheless a less regular structure than the first, cannot be crystallised and appears eminently suitable for producing elastomers. Multipurpose uses of α -olefin polymers, interesting mechanical properties and low cost of the original monomers, will undoubtedly introduce new trends in plastics, and in artificial fibres. Physical properties of the products obtained in these reactions are also discussed.*

RIASSUNTO. *Con l'installazione di un impianto di cracking a Ferrara notevoli quantità di olefine risultano disponibili sul mercato italiano. Acquistano quindi un particolare interesse i progressi nel campo delle ricerche sulla utilizzazione di tali sostanze come materie prime per l'industria chimica. Nel quadro delle ricerche in tale campo iniziate da oltre un decennio presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano vengono passati in rassegna i progressi realizzati nella sintesi di composti ossigenati a partire da olefine e ossido di carbonio e nella polimerizzazione delle α -olefine a polimeri ad altissimo peso molecolare.*

Ricerche sulla sintesi di composti ossigenati a partire da olefine e ossido di carbonio e composti a idrogeno mobile. *Nel campo della osso-sintesi lo studio della cinetica di reazione ha permesso di trovare le condizioni ottimali per operare a temperature e pressioni più basse di quelle usate comunemente. La velocità di reazione, se si mantiene costante la pressione di idrogeno, presenta come massimo per una determinata pressione di CO (8-10 atm a 110°C). Mediante catalizzatori di composti cobalto-carbonilici preformati, si poterono usare basse temperature per la sintesi di esteri a partire da olefine, ossido di carbonio e alcoli. In queste condizioni si poterono eliminare quasi completamente le reazioni secondarie che erano uno degli inconvenienti principali incontrati nell'attuazione pratica del procedimento. Si è trovato che gli esteri superiori al metilico possono essere ottenuti nel modo più conveniente, preparando esteri metilici a partire dalle olefine, dall'ossido di carbonio e dal metanolo, e sottoponendo poi questi prodotti a un processo di transesterificazione con alcoli superiori, mentre si ricupera e si rimette in ciclo il metanolo. Notevoli progressi sono stati realizzati nella sintesi di acidi bicarbossilici o dei loro esteri da acetilene, ossido di carbonio, ed acqua o alcoli.*

Ricerche sulla polimerizzazione delle olefine. *L'impiego di nuovi processi di catalisi eterogenea ha aperto la via a progressi decisivi nel campo della polimerizzazione delle α -olefine. In base a ricerche compiute presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano in collaborazione con la Soc. Montecatini, è stato infatti possibile ottenere per la prima volta altissimi polimeri di α -olefine non ramificate quali il propilene, l' α -butene, l' α -pentene, l' α -l'esene, ecc. A seconda delle condizioni in cui si opera, possono essere ottenuti, con rese diverse, due tipi nettamente diversi di alti polimeri. Un primo tipo, (polimero isotattico), avente un'eccezionale regolarità di struttura, risulta altamente cristallino a temperatura ambiente e nel caso del polipropilene e poli-butene, particolarmente adatto ad essere stampato e filato. I filamenti ottenuti nel caso del polipropilene isotattico hanno proprietà meccaniche paragonabili a quelle delle migliori fibre attualmente in commercio. Un secondo tipo di polimero, pur risultando sostanzialmente lineare, presenta una minore regolarità di struttura del precedente, non risulta cristallizzabile ed appare particolarmente adatto per la produzione di elastomeri. I polimeri delle α -olefine per la molteplicità dei loro impieghi, per le loro interessanti caratteristiche meccaniche e per il basso costo dei monomeri di partenza sono destinati a nostro avviso a portare sostanziali nuovi orientamenti nel campo delle materie plastiche e delle fibre artificiali. Vengono poi comunicate alcune proprietà fisiche di prodotti ottenuti in queste reazioni.*

Introduction

On expose dans cette communication les résultats les plus importants des recherches effectuées au cours des dernières années à l'Institut de Chimie Industrielle de l'École Polytechnique de Milan sur quelques synthèses organiques, qui emploient comme matière première les oléfines, et en particulier les résultats pouvant présenter le plus d'intérêt pour leurs applications industrielles.

Le rapport se divise en deux parties. Dans la première on expose les résultats de recherches, entreprises depuis longtemps, concernant les réactions auxquelles prennent part les oléfines et l'oxyde de carbone: oxosynthèse, synthèse d'acides, d'esters, etc.

A cause de l'espace limité dont on dispose, on résume brièvement les conclusions les plus importantes de nos travaux, en considérant en particulier certains aspects ayant plus d'intérêt pratique, que l'on n'avait pas mis en évidence dans les communications antérieures.

Dans la deuxième partie, on expose les résultats de recherches plus récentes dans le domaine de la polymérisation des α -oléfinés. Il s'agit d'études qui sont seulement à leur début, mais qui ont cependant déjà permis d'obtenir des résultats originaux, d'intérêt scientifique aussi bien que pratique, avec l'obtention d'une nouvelle classe de polymères de structure exceptionnellement régulière, qui présentent des propriétés imprévues, et en particulier des températures de fusion, élevées une haute cristallinité, une structure à forme de spirale des molécules à

l'état cristallin et surtout des intéressantes caractéristiques mécaniques.

Les deux sections de ce rapport, bien qu'elles puissent être considérées très différentes au point de vue des produits obtenus, sont réunies dans une seule communication parce qu'elles traitent dans tous les cas des synthèses catalytiques avec l'emploi d'oléfinés comme matière première.

Recherches sur la carbonylation des oléfines, Hydroformylation

(en collaboration avec R. ERCOLI)

Dans le domaine de l'hydroformylation, les recherches auprès de cet Institut avaient déjà commencé en 1941, mais les résultats les plus intéressants ont été obtenus au cours des dernières années, après avoir entrepris une étude systématique de la cinétique de la réaction.

Déjà dans beaucoup d'autres cas de réactions de grand intérêt industriel on avait constaté la grande importance que présente une étude cinétique approfondie. Une telle étude avait été commencée par nous dans le domaine de l'hydroformylation dans le but de déterminer le type des équations cinétiques et les valeurs de leurs constantes qui devraient servir de base pour l'étude des dimensions des réacteurs industriels, des temps de réaction plus convenables et des surfaces d'échange thermique nécessaires à réaliser une marche déterminée de la réaction. Une telle étude cinétique a présenté en outre d'autres aspects intéressants, car elle nous a permis de mieux comprendre le mécanisme des réactions et de prévoir la manière de les réaliser dans des

conditions plus favorables et avec des plus hauts rendements.

Dans les réactions stœchiométriquement trimoléculaires ou supérieures, comme le sont certaines réactions que l'on observe dans le domaine de l'oxosynthèse, il arrive encore souvent dans la chimie organique que des mécanismes cinétiques particuliers se présentent, qui sont difficiles à prévoir et qui peuvent causer des marches de la réaction bien différentes de celles qu'il faudrait s'attendre pour les réactions homogènes de type normal. Dans le cas de l'oxosynthèse les premiers travaux avaient été entrepris en supposant que la réaction, tout en étant catalysée, avait lieu comme une réaction directe d'addition de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène à l'oléfine.

En 1945, dans nos premiers travaux sur la cinétique de l'oxosynthèse (1) avec du Co métallique comme catalyseur, nous avons déjà observé que la réaction est de premier ordre par rapport à l'oléfine et que pour des hautes pressions et avec des mélanges équimoléculaires de CO et H₂ la vitesse de réaction est indépendante de la pression totale. On avait alors attribué ce phénomène à une saturation du catalyseur suspendu par l'oxyde de carbone et au fait que la phase d'addition du CO à l'oléfine était la phase déterminante au point de vue cinétique.

Des recherches plus approfondies (2), effectuées en 1952 sur l'hydroformylation en phase liquide homogène avec l'emploi de catalyseurs dissous, avaient démontré que même dans de telles conditions la réaction a lieu avec une vitesse indépendante de la pression dans la région entre 100 et 400 atm. avec des mélanges équimoléculaires de CO et H₂.

Il résultait en outre que la réaction apparaissait à peu près de premier ordre par rapport à la concentration du cobalt employé et que la vitesse de réaction, étant donné la haute chaleur d'activation, redouble dans un intervalle de 7-8°C. On avait attribué un tel comportement à une réaction en plusieurs marches, dont la première, plus lente, consistait en la réaction entre l'oléfine et le catalyseur et dépendait cinétiquement de leurs concentrations, tandis que les marches suivantes, que l'on supposait très rapides, n'influaient pas la cinétique du processus d'ensemble, qui dépendait, au point de vue cinétique, de la marche la plus lente. Les résultats expérimentaux obtenus à ce moment

ont été confirmés par la suite par des auteurs américains (3).

D'autres recherches que nous avons faites par la suite, effectuées avec des mélanges de CO et H₂ en rapport stœchiométrique, nous ont permis de confirmer l'indépendance de la vitesse de réaction de la pression totale jusqu'à des pressions d'environ 30 atm. (Fig. 1). Certaines anomalies observées aux pressions plus basses, ainsi que le désir de mieux comprendre le mécanisme de la réaction, nous ont induits à étendre l'étude cinétique aux basses pressions (4) avec des rapports entre CO et H₂ différents du stœchiométrique, c'est-à-dire dans des conditions bien différentes de celles qui étaient appliquées pratiquement dans les réalisations industrielles.

Les essais effectués entre 110 et 140°C, en présence de cobalt dissous sous forme de composés carbonyliques, ont mis en évidence les faits que nous allons résumer ci-après:

a. L'addition catalytique du CO et du H₂ à la double liaison oléfinique peut se produire même sous des pressions de CO exceptionnellement basses (4-10 atm.);

b. à une pression constante de CO la vitesse d'hydroformylation augmente au fur et à mesure que la pression d'hydrogène augmente;

c. à pression constante d'hydrogène la vitesse de réaction augmente avec la pression partielle du CO en atteignant un maximum, dépendant de la température, compris entre 8 et 12 atm. à 110-120°C. Pour chaque augmentation ultérieure de CO la vitesse de réaction diminue progressivement;

d. la zone de pression de CO dans laquelle, à égalité des autres conditions, la réaction a lieu plus rapidement est celle dans laquelle, en l'absence d'hydrogène le dicobaltoctacarbonyle et le tri carbonyle de cobalt coexistent dans des concentrations appréciables;

e. la réaction est de 1^{er} ordre par rapport à la concentration de l'oléfine;

f. la vitesse de réaction dépend de la concentration du cobalt dissous en mesure différente suivant la pression de CO adoptée et, pour de hautes pressions de CO, elle tend à être proportionnelle à la concentration du cobalt dissous.

g. en opérant avec un rapport H₂/CO = 1 à une pression comprise entre 30 et 400 atm. les effets opposés d'une égale augmentation des pressions partielles des deux gaz se compensent mu-

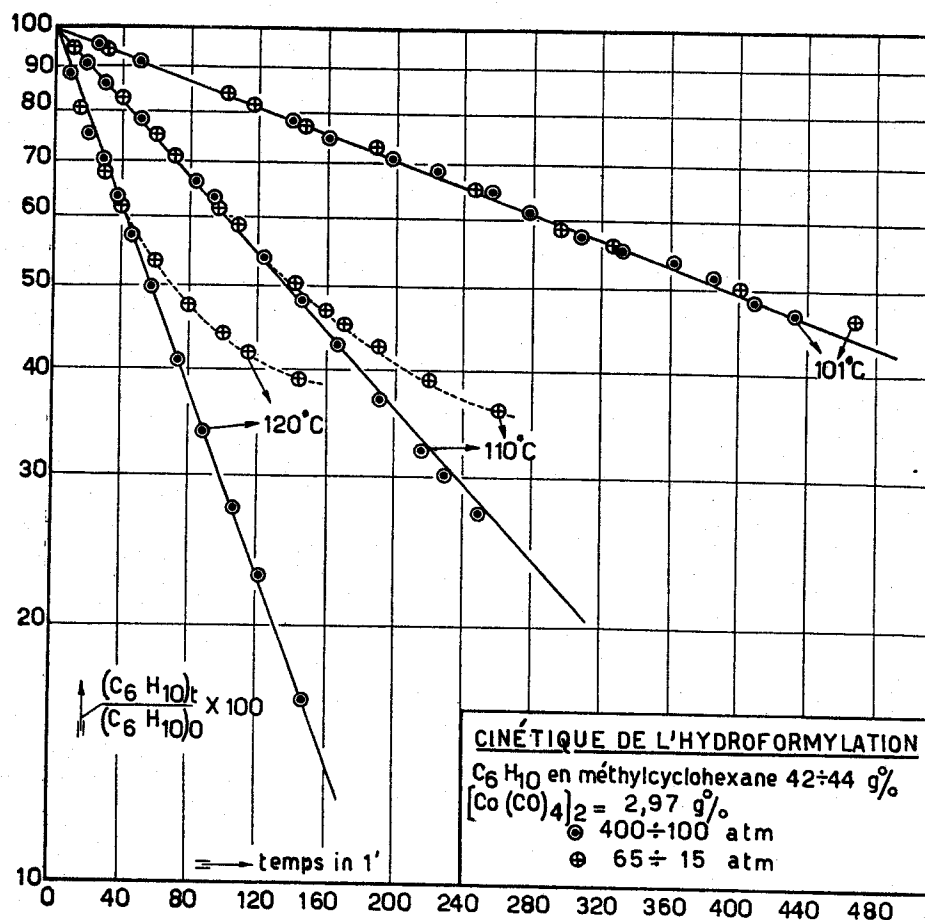


Fig. 1. Expériences cinétiques à volume constant (pression variable avec CO + H₂ en rapport équimoléculaire. Au dessus de 30 atm la vitesse de réaction résulte indépendante par rapport à la pression totale

tuellement et pourtant la vitesse de réaction apparaît indépendante de la pression totale.

Les faits susmentionnés confirment définitivement que dans l'hydroformylation des oléfines le transfert de l'oxyde de carbone à la double liaison n'a pas lieu par réaction directe du CO avec le composé oléfinique, car dans un tel cas l'hydroformylation serait favorisée cinétiquement par les hautes pressions de CO.

Nos recherches cinétiques les plus significatives ont été effectuées avec un catalyseur constitué par du cobalt carbonyle préformé, et on doit probablement à ce fait si on a pu relever clairement les phénomènes susdits, qui avaient échappés aux précédents chercheurs.

Au cas où l'on emploie comme catalyseur un sel de cobalt, il faut, avant que la réaction commence, que le sel de cobalt se transforme en

de composés carbonyliques de cobalt. Cette transformation est lente aux basses températures et aux basses pressions de CO, comme on l'observe par la plus grande longueur du temps d'induction. Dans les essais effectués dans de telles conditions une appréciation de la vitesse de réaction peut être influencée par le plus long temps d'induction.

Récemment Martin (5), en opérant à la température de 150°C et avec du naphénate de cobalt, a confirmé nos résultats relatifs à un effet de ralentissement de la pression du CO au dessus de 25 atm.

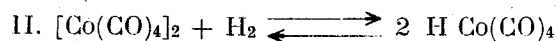
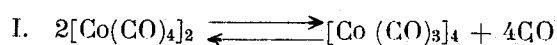
Au point de vue pratique l'emploi de cobalt-carbonyle préformé et de basses pressions de CO (10 atm. de pression partielle) peut permettre d'opérer à des températures plus basses (100-120°C), auxquelles les réactions secondaires sont

réduites et d'obtenir, à des pressions totales relativement basses (30-40 atm.) des vitesses de réaction supérieures à celles que l'on a avec des mélanges équimoléculaires de CO et H₂ à des pressions de quelques centaines de atm.

Par exemple, à une pression globale de 35 atm., dont 8 atm. de CO et 27 atm. de H₂, on a à 110°C une vitesse de réaction environ double de celle que l'on a à 110 atm. de pression totale, mais avec des mélanges équimoléculaires de CO et H₂.

En opérant par contre à une pression totale constante, on observe qu'à 120 atm. on a une vitesse plus que triple avec un rapport H₂ : CO = 10 : 1 qu'avec des rapports 1 : 1. L'allure des courbes de la Fig. 2 illustre clairement l'effet exceptionnellement favorable de l'emploi de basses pressions de CO sur la vitesse de réaction. L'influence de la concentration du catalyseur sur la vitesse de réaction, comme il résulte de la Fig. 3, est différente suivant les pressions de l'oxyde de carbone. Comme nous l'avons déjà dit, aux hautes pressions (supérieures à 60 atm.) la vitesse de réaction est environ proportionnelle à la concentration du cobalt, tandis qu'aux basses pressions elle est environ proportionnelle à sa racine carrée.

Le mécanisme de l'addition de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène à la double liaison oléfinique n'a pas encore été suffisamment éclairci. La réaction est catalysée par le cobalt dissous, sous forme de ses composés d'addition avec l'oxyde de carbone et éventuellement avec l'hydrogène. On connaît jusqu'à présent: le tétracobalt-dodecacarbonyle [Co(CO)₃]₄ (appelé tricarbonyle de cobalt), l'hydrocarbonyle de cobalt HCo(CO)₄ et le dicobalt octacarbonyle [Co(CO)₄]₂, mais on n'a que peu de renseignements (6) sur l'effet de la pression partielle du CO sur l'équilibre I et on ne dispose d'aucun renseignement sur l'équilibre II.



La réaction d'oxosynthèse a lieu avec la plus grande vitesse aux basses pressions d'oxyde de carbone, c'est-à-dire lorsque, en l'absence d'hydrogène, il y a la coexistence en quantités appréciables, soit de tricarbonyle, soit d'octacarbonyle de cobalt. Elle est par contre fortement ralentie par les concentrations de CO trop élevées (hautes pressions). Ces faits peuvent être

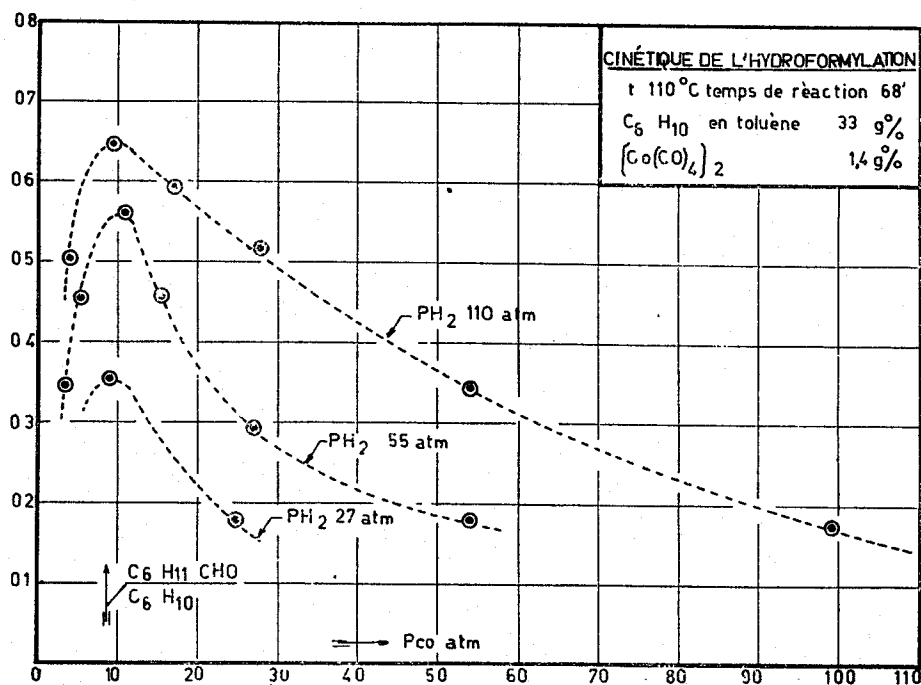


Fig. 2. Expériences cinétiques à pression constante: conversion du cyclohexène en aldéhyde hexahydrobenzoïque en fonction de la pression de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène

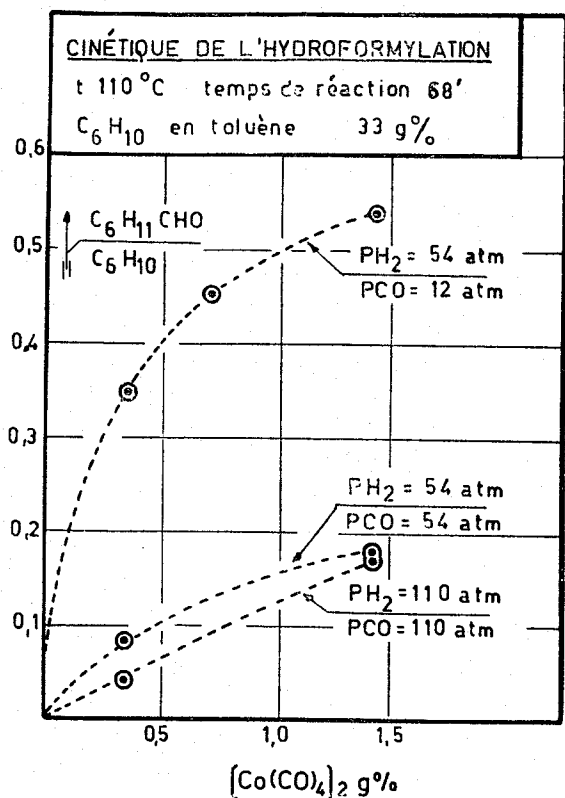
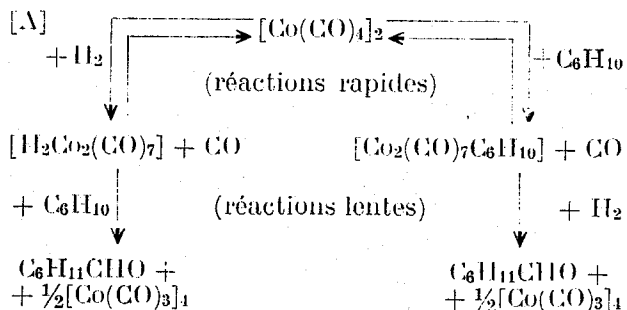
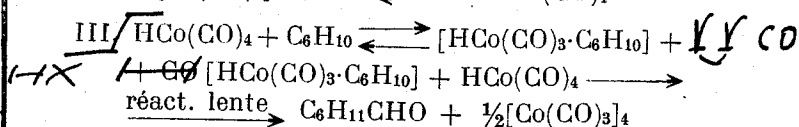
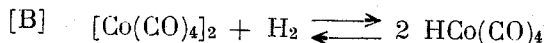


Fig. 3. Effect de la concentration du cobalt dissous sur la vitesse de réaction à différentes pressions d'oxyde de carbone et d'hydrogène

expliqués en admettant qu'il existe un phénomène de compétition entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène ou l'oléfine. L'oxosynthèse sur le cyclohexène pourrait par exemple être représentée d'après le schéma [A].



ou alors, à partir de l'hydrocarbonyle de cobalt, selon le schéma [B], en admettant que l'oléfine soit capable de remplacer une molécule de CO de l'hydrocarbonyle.



Bien que chacun des deux schémas puisse interpréter certains aspects cinétiques de la réaction, nous avons néanmoins préféré étudier, d'abord au point de vue quantitatif, le schéma indiqué en [B] en collaboration avec S. Castellano. (*)

Dans l'étude du schéma [B] on a considéré les équilibres I et II et on a appliqué la méthode des carrés minimums pour le calcul des constantes. Si l'on exprime avec α la concentration du dicobalt octacarbonyle présent en équilibre dans les conditions de réaction, l'expression cinétique correspondant au schéma [B] prend la forme

$$I. \quad \ln \frac{a}{a-x} = N.t. \alpha \cdot \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

où $N (= K \cdot K_{\text{I}} \cdot K_{\text{II}})$ est le produit de la constante cinétique K pour les constantes des équilibres II et III.

L'accord entre les points expérimentaux et les courbes calculées sur la base des valeurs des constantes déduites par le calcul (Fig. 4) est satisfaisant pour les essais effectués à 120°C, tandis qu'il est moins sûr pour les essais effectués à 110°C. Cela est dû probablement au fait que pour éviter un traitement mathématique excessivement complexe, on a supposé qu'une seule marche de la réaction était déterminante au point de vue cinétique (marche lente), en attribuant aux autres réactions du cycle catalytique le caractère de réactions très rapides. Cette simplification conduit à des prévisions théoriques moins représentatives pour les essais à des températures plus basses.

Bien que dans l'interprétation du mécanisme intime de réaction nous nous trouvions encore dans une phase d'orientation, nos interprétations cinétiques nous ont permis cependant de réaliser des conditions de réaction plus favorables pour l'hydroformylation, aussi bien que pour d'autres réactions, auxquelles prend part l'oxyde de carbone en présence de carbonyles de cobalt comme catalyseurs.

(*) Montecatini, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica.

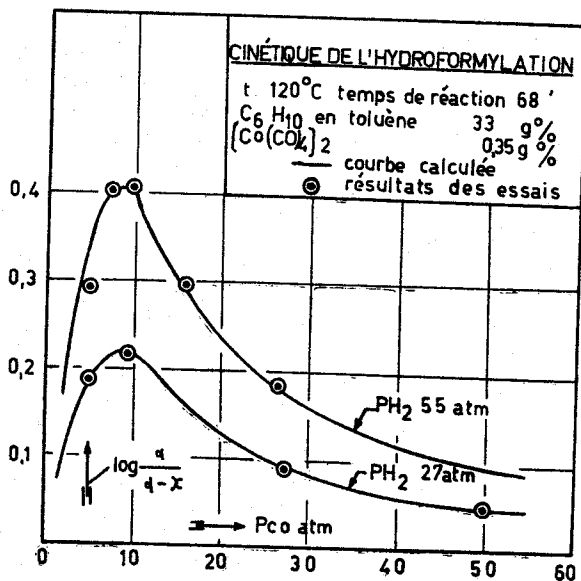


Fig. 4. Comparaison des résultats cinétiques obtenus à 120°C, avec les courbes calculées d'après le mécanisme de réaction (B)

Synthèses des acides et des esters d'acides
 (en collaboration avec P. PINO et R. ERCOLI)

Les travaux cinétiques sur l'oxosynthèse ont été étendus à la synthèse directe d'acides et d'esters par réaction des oléfines avec le CO et respectivement avec l'eau et avec les alcools.

Dans ce domaine on a réussi, en opérant dans des conditions appropriées, à augmenter sélectivement la vitesse de la réaction désirée, en réduisant considérablement la formation de produits dus à des réactions secondaires (7).

Le mécanisme cinétique de la synthèse des esters présente quelques analogies avec celui de l'oxosynthèse (8).

La synthèse des esters a lieu cependant avec des vitesses raisonnables, seulement à des températures plus hautes que celle de l'oxosynthèse. Par conséquent, tout en employant le même type

de catalyseur, on observe un déplacement de la valeur de la pression de CO à laquelle correspond la vitesse maxima de réaction.

Cela est dû au fait que les complexes carbonyliques du cobalt sont stables aux températures élevées seulement en présence de pressions plus hautes d'oxyde de carbone.

A ces températures plus hautes la dépendance de la vitesse de réaction de la pression de l'oxyde de carbone, tout en étant nettement sensible, apparaît moins accentuée que pour l'oxosynthèse. En effet, avec l'augmentation de la pression du CO de 80 atm. à 400 atm., on observe une diminution progressive de la vitesse de synthèse des esters, qui est plus marquée aux pressions plus hautes. La formation d'acétaldéhyde, qui accompagne celle des esters, est encore plus ralentie par l'augmentation de la pression de l'oxyde de carbone.

La synthèse des esters présente d'autres analogies avec celle des aldéhydes. Comme pour cette dernière la vitesse de réaction est proportionnelle à la pression d'hydrogène; dans la synthèse de l'ester méthylique, la vitesse de réaction augmente d'une façon à peu près proportionnelle avec la concentration du méthanol (Fig. 5).

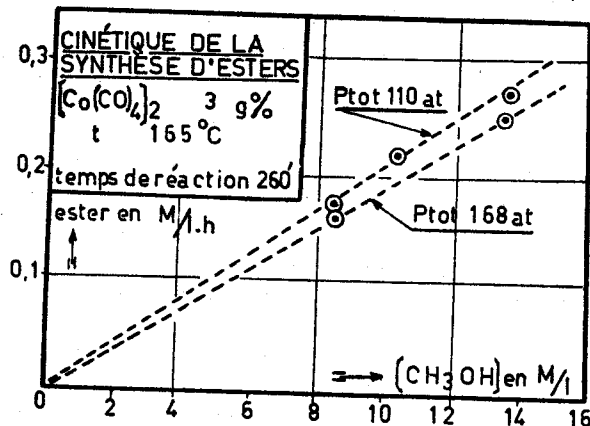


Fig. 5. Vitesse de formation de l'hexahydrobenzoate de méthyle en fonction de la concentration du méthanol

TABLEAU I. CONVERSION DU CYCLOHEXÈNE EN ALDEHYDE ET EN ESTER HEXAHYDROBENZOÏQUE À 165°C EN FONCTION DU RAPPORT MOLÉCULAIRE ALCOHOL/OLÉFINE [Co(CO)₂]₄ 4,5 g/CM³

CH ₃ OH moles	Cyclohexène (moles)		Temps de réact. h	P max. atm	alcohol/oléfine moles	conversion en ester %	conversion en aldéhyde %
	employé	récupéré					
1,084	0,542	0,306	7,30'	240	2	34	4,5
1,50	0,375	0,104	6,15'	246	4	58,5	3,7
1,50	0,375	0,065	6,00'	107	4	82	13,0
1,87	0,234	0,026	5,30'	242	8	74,5	4,2

Dans la synthèse des esters le type des alcools employés présente une influence considérable.

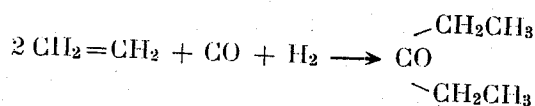
Avec le méthanol la réaction a lieu avec des bons rendements et avec une faible formation de produits secondaires, si on opère avec un fort excès de méthanol par rapport à l'oléfine (voir Tableau I. Synthèse des esters en présence d'un excès de méthanol).

Dans ce cas, suivant la réactivité de l'oléfine employée, on peut adopter des températures de réaction comprises entre 170°C (cyclohexène) et 130°C (propylène) (Tableau II).

TABLEAU II. SYNTHÈSE D'ESTERS BUTYRIQUES À PARTIR DU PROPYLÈNE, OXYDE DE CARBON ET MÉTHANOL À 135°C, À VOLUME CONSTANT ET À PRESSION INITIALE DE 250 ATM À 25°C

CH ₃ OH moles employés	moles CH ₃ OH / moles C ₃ H ₆	g (Co(CO) ₄) ₂ en 100 g de solution de CH ₃ OH + C ₃ H ₆	Temps de réaction h	moles esters butyriques / moles C ₃ H ₆ init.
4,46	6	2,3	12	90
4,48	5	2,3	12	86
2,18	4,6	3,9	10	79

En employant par contre d'autres alcools et particulièrement les alcools secondaires, la présence de complexes carbonyles du cobalt provoque une déhydrogénation partielle des alcools, avec formation des cétones correspondantes et transfert de l'hydrogène, qui est consommé dans l'hydroformylation de l'oléfine et dans la synthèse de cétones à partir de deux molécules d'oléfine, une de CO et une de H₂:



On a ainsi un ensemble de réactions simultanées, dépendant l'une de l'autre, qui concourent à la formation de cétones et aldéhydes, à savoir la déhydrogénation des alcools primaires et secondaires et l'addition simultanée aux oléfines de CO et H₂ dans de proportions stœchiométriques différentes.

Il faut noter que dans ce cas particulier, c'est-à-dire en l'absence de concentrations appréciables d'hydrogène moléculaire, l'addition de CO et H₂ aux oléfines de bas poids moléculaire peut être orientée d'une façon prédominante dans le sens de la formation de cétones.

La synthèse des esters par carboxylation des oléfines est cependant intéressante seulement dans le cas particulier des esters méthyliques (9). Pour la synthèse des esters d'alcools supérieurs au méthylique d'autres procédés apparaissent préférables, comme par exemple la synthèse des acides à partir de l'oléfine, du CO et d'eau suivie d'une estérification ou la synthèse directe des esters méthyliques suivie d'une inter-esterification de ceux-ci avec des alcools supérieurs et régénération de méthanol.

De travaux récents faits à cet Institut, pas encore publiés, ont permis de réaliser même la synthèse directe des acides avec des rendements très hauts, en réduisant considérablement les réactions secondaires.

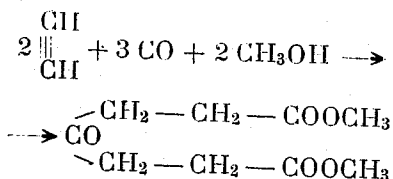
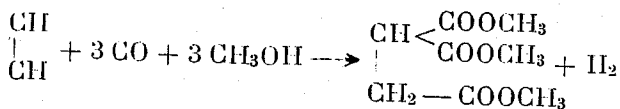
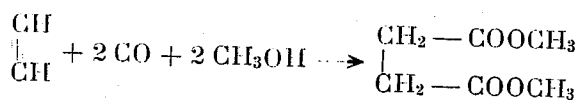
Synthèse de dérivés bicarboxyliques à partir de l'acétylène

(en collaboration avec P. PINO)

Le grand essor que prennent les procédés de production de l'acétylène par oxydation à haute température des gaz naturels permet de comprendre dans la grande famille de la pétrochimie aussi la chimie de l'acétylène.

Nos recherches sur la synthèse à haute pression avec l'oxyde de carbone ont conduit dans le domaine de l'acétylène (10) à des résultats qui peuvent présenter un certain intérêt pratique.

L'emploi de catalyseurs au cobalt, à la place des catalyseurs au nickel généralement utilisés par Reppe et collaborateurs (11), ainsi que des conditions particulières de réaction, nous ont permis d'obtenir avec de bons rendements la synthèse directe en un seul passage d'esters d'acides bicarboxyliques suivant les schémas:



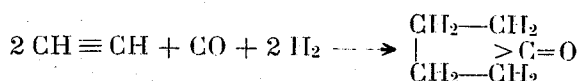
Récemment il a été possible, en partant d'acétylène, oxyde de carbone et H₂O, d'obtenir avec des rendements plus hauts que 80 %, la synthèse en une seule marche de l'acide succinique. Cette synthèse avait déjà été réalisée auparavant avec des catalyseurs au nickel (12), mais avec des rendements qui présentaient beaucoup moins d'intérêt.

Il faut considérer que ces synthèses peuvent être réalisées avec des mélanges d'acétylène et CO contenant de l'hydrogène et du méthane, en évitant une purification poussée de l'acétylène obtenu du méthane.

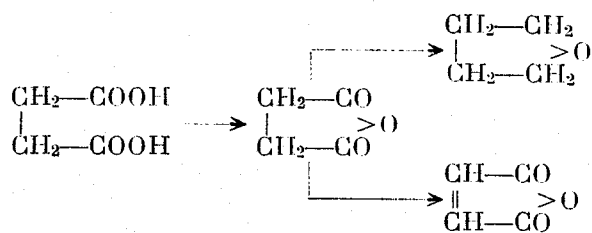
Il a été possible en effet de mettre en évidence que, contrairement à ce qu'il arrive dans la synthèse d'aldéhydes et d'ester à partir d'oléfines, la synthèse d'esters ou d'acides à partir d'acétylène, d'alcools et respectivement de l'eau, a lieu avec une vitesse beaucoup plus grande que celle des composés carbonyles à partir d'acétylène, CO et hydrogène.

La réaction d'oxosynthèse sur l'acétylène est en effet une réaction plutôt lente et très complexe qui conduit à des produits de haut point d'ébullition (13).

Seulement dans des conditions particulières elle peut conduire à la synthèse, bien qu'avec des rendements peu élevés, de cyclopentanone d'après le schéma:



Les procédés de synthèse directe étudiés par nous devraient permettre d'obtenir l'acide succinique à des prix très bas et d'ouvrir d'autres domaines d'application pour ce produit, comme par exemple la production de polyesters, de tétrahydrofuranne et d'anhydride maléique:

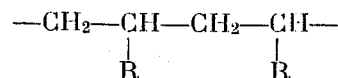


ces derniers respectivement par hydrogénation et par oxydation de l'anhydride succinique.

Synthèse et caractérisation de nouveaux polymères des α -oléfines de structure exceptionnellement régulière

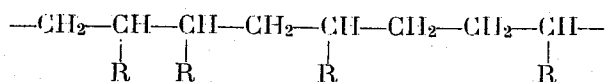
Généralités sur les polymères des α -oléfines

La polymérisation de monomères CH₂=CHR qui devrait porter de préférence à la formation de longues chaînes du type:



fournit en réalité, d'après les procédés de polymérisation ordinaires, des polymères dont la régularité de structure peut être imparfaite pour différentes raisons. Les plus connues sont les suivantes:

1. La présence d'enchaînements locaux tête-tête ou queue-queue entre les unités monomères, au lieu de seulement tête-queue, si bien qu'il y a la formation de chaînes du type

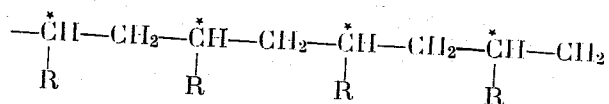


2. La formation de ramifications anormales, dues à des phénomènes de transfert de chaîne (fréquent dans les polymérisations provoquées par des radicaux libres) ou à des phénomènes de dissociation de produits intermédiaires de polymérisation et leurs copolymérisation avec le monomère (fréquent dans les processus de polymérisation avec un mécanisme cationique). Il résulte cependant que beaucoup de macromolécules synthétiques, au lieu d'être constituées par des chaînes linéaires avec une structure unidimensionnelle, comme on le croyait par le passé, sont en réalité formées de molécules fortement ramifiées. Dans certains cas de telles ramifications peuvent donner au produit des propriétés utiles, dans d'autres cas des propriétés indésirables.

Par exemple, le polyéthène I. C. I. est constitué par des polymères de l'éthylène fortement et différemment ramifiés et il a une température de fusion plus basse et une cristallinité moindre par rapport aux polyméthylènes (14), et aux polyéthylènes obtenus par les procédés Ziegler, (15) qui sont complètement linéaires et exempts de ramifications.

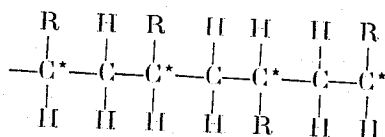
3. Une cause ultérieure d'irrégularité des polymères vinyliques, même s'ils sont constitués

par des macromolécules linéaires avec un enchainement complètement tête-queue, est due à la présence dans la chaîne d'atomes de carbone asymétriques s'alternant à des groupes méthyléniques:

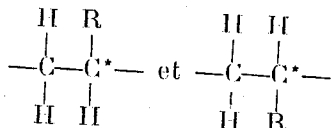


Dans les chaînes principales des polymères ordinaires de ce type, les atomes de carbone asymétriques ayant une configuration stérique particulière s'alternent d'une façon désordonnée avec ceux qui ont une configuration stérique différente, en produisant une irrégularité le long de la chaîne principale des macromolécules et en empêchant la cristallisation de celles-ci (16).

D'après Flory (17) un polymère vinylique contenant des atomes de carbone asymétriques, comme par exemple:



peut être considéré comme un copolymère de deux différentes unités polymères:



dans l'une desquelles l'atome de carbone asymétrique a une configuration *l*, et dans l'autre une configuration *d*.

Si de telles unités monomères contenant un atome de carbone asymétrique ayant une configuration *l* ou *d*, se répètent statistiquement le long de la chaîne de polymère, comme en général dans tous les polymères vinyliques connus, le polymère peut être considéré comme un copolymère des deux types d'unités structurales, et par conséquent, si le remplaçant R est beaucoup plus grand qu'un atome de H, il est essentiellement non cristallin et ne présente pas de point de transition de 1^{er} ordre.

La polymérisation des α -oléfines de la série aliphatique a été l'objet de nombreuses études de la part des principales industries pétrolières, comme il résulte de l'énorme quantité de brevets délivrés à ce sujet.

Les recherches de plus vieille date concernaient en général la production de bas polymères ayant de l'intérêt comme carburants ou comme lubrifiants. Seulement plus tard, après les succès qu'ont rencontré les hauts polymères de l'éthylène comme matières plastiques et les polymères et copolymères de l'isobutylène comme élastomères, l'intérêt des industries pétrochimiques a porté à la polymérisation des α -oléfines pour la production de polymères de haut poids moléculaire.

Les α -oléfines linéaires supérieures à l'éthylène se prêtaient cependant mal à une production de polymères très hauts par les procédés de polymérisation les plus étudiés. Les polymères plus hauts du propène et du 1-butène, obtenus à des basses températures au moyen des catalyseurs les plus connus (chlorure d'aluminium et fluorure de bore), sont en effet des produits liquides plus ou moins visqueux, n'ayant que peu d'intérêt pratique, lesquels, examinés au spectrographe infrarouge, présentent une structure très ramifiée avec des ramifications de différente longueur.

L'emploi de catalyseurs solides, contenant des oxydes de métaux lourds polyvalents avait permis récemment de produire, mais seulement dans le cas de la polymérisation de l'éthylène, des polymères de haut poids moléculaire.

Des brevets à ce sujet ont été pris par la Standard Oil Indiana (18) et par la Phillips Petroleum Co. (19). Nos recherches, en employant les mêmes catalyseurs, nous ont permis de relever que les polymères de l'éthylène obtenus par cette voie sont fortement cristallins à l'examen aux rayons X et par conséquent de structure linéaire, pratiquement exempts de ramifications et différents ainsi des polythènes produits selon les procédés I. C. I. La production de polymères linéaires de l'éthylène de poids moléculaire très haut a été récemment réalisée d'une façon plus simple à des pressions et des températures plus basses par Ziegler et les propriétés des polymères obtenus par lui ont été décrites à la dernière foire de Hanovre.

Dans les brevets de la Phillips et de la Standard Oil Indiana on considère la production de polymères supérieurs à l'éthylène, mais les produits obtenus sont encore de poids moléculaire plutôt bas (inférieur à 20.000).

Nos recherches sur la production de polymères du propylène obtenus avec des catalyseurs

du type de ceux décrits dans ces brevets ont conduit jusqu'à présent à des polymères de structure irrégulière et presque complètement amorphes, avec de bas rendements et seulement lorsque l'on a employé du propylène technique, contenant quelques unités pourcent d'éthylène, le mélange de polymères obtenus contenait des petites quantités d'un produit solide cristallin, dont l'examen aux rayons X a démontré qu'il était constitué par du polyéthylène.

Synthèse et caractérisation des polymères cristallins des α -oléfinés

(en collaboration avec P. PINO, G. MAZZANTI et P. CORRADINI)

Sur la base des données indiquées dans la littérature, il ne résulte par conséquent pas possible de produire des polymères solides de poids moléculaire très haut à partir des α -oléfinés linéaires supérieures à l'éthylène, susceptibles d'être employées convenablement comme matières plastiques, et cela doit être probablement attribué au manque de régularité de structure des polymères obtenus.

lières, se comporte comme un moule qui permet d'imposer aux molécules du monomère adsorbées à sa surface en proximité d'un centre actif une configuration particulière qui se reflète dans la configuration stérique du polymère. Cependant, si on n'emploie pas de méthodes spéciales dans la préparation des catalyseurs, les polymères obtenus ne sont pas homogènes pour la plupart, mais ils sont constitués par des mélanges de produits qui présentent des propriétés physiques très différentes.

En général, deux types de polymères sont présents, l'un cristallin, l'autre amorphe, qui sont facilement séparables à cause de leur différente solubilité, indépendamment de leur poids moléculaire, comme il résulte des propriétés indiquées au Tableau III.

Un intérêt particulier est présenté par les polymères cristallins, car ils sont des produits qui n'étaient pas connus auparavant et qui sont caractérisés par des propriétés intéressantes et importantes.

La structure des nouveaux hauts polymères cristallins des α -oléfinés a été déterminée des données aux rayons X de fibres étirées de ces polymères.

TABLEAU III.

Polymère	P. M.	Structure	Solubilité
Polystyrène	1.000.000	cristallin	insoluble dans le méthyléthylacétone
Polystyrène	1.000.000	amorphe non cristallisable	soluble dans le méthyléthylacétone
Polystyrène	10.000	cristallin	insoluble dans l'acétone
Polystyrène	10.000	amorphe non cristallisable	soluble dans l'acétone
Polypropylène	30.000	cristallin	insoluble dans l'heptane
Polypropylène	30.000	amorphe non cristallisable	soluble dans l'heptane
Polypropylène	10.000	cristallin	insoluble dans l'éther
Polypropylène	10.000	amorphe	soluble dans l'éther

Nos recherches effectuées avec des catalyseurs solides contenant des ions de petit diamètre, formant l'objet de nombreux brevets qui seront publiés prochainement, nous ont permis de conduire la réaction de polymérisation d'une façon plus régulière, avec obtention de polymères de poids moléculaire haut ou très haut, variable à volonté, de quelques milliers à des centaines de milliers, formés de chaînes de structure régulière et avec un enchaînement tête-queue.

La surface du catalyseur solide employé, qui doit être préparé par des méthodes particu-

La période d'identité de la cellule élémentaire le long de l'axe des fibres des différents polymères d' α -oléfinés a été mesurée par nous, comme le Tableau IV l'indique.

TABLEAU IV.

Polymère	Période d'identité le long de l'axe de la chaîne, Å	Point de fusion aux rayons X, °C	Densité aux rayons X	Densité déterminée à 20°C
Polypropylène	6,50 \pm 0,05	160	0,94	0,92
Polyalphabutène	6,70 \pm 0,1	128	0,96	0,91
Polyalphapentène	6,60 \pm 0,1	75	—	0,87
Polystyrène	6,65 \pm 0,05	230	1,22	1,08

(*) Montecatini, Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica.

(*) Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano

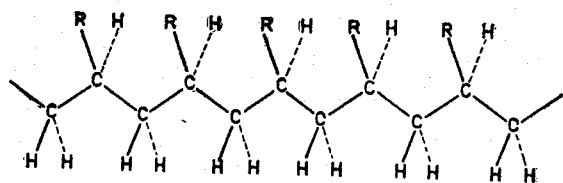


Fig. 6. Modèle de la chaîne principale d'une molécule isotaxique étalé sur le plan de la feuille

Les densités aux rayons X ont été calculées pour le polystyrène et le polybutylène sur la base d'une cellule hexagonale (groupe spatial $R\bar{3}c$ ou $R\bar{3}c$) ayant respectivement $a = 21.9 \text{ \AA}$ pour le polystyrène et 17.3 \AA pour le polybutylène. La cellule contient 6 tronçons de chaîne, contenant chacun 3 unités monomères. Ne disposant pas de données suffisantes pour établir la cellule unitaire exacte du polypropylène, la densité aux rayons X pour ce polymère a été calculée par interprétation des réflexions équatoriales aux rayons X sur la base d'une cellule oblique avec $a = 6.56 \text{ \AA}$, $b = 5.46 \text{ \AA}$, $\gamma = 106^\circ 30'$ et en considérant la période d'identité le long de l'axe de la fibre $c = 6.5 \text{ \AA}$.

On voit clairement de ce que nous venons d'exposer que la période d'identité le long de

l'axe de la fibre est de l'ordre de grandeur de $6.5 - 6.7 \text{ \AA}$ dans tous les cas.

En comparant les données aux rayons X et celles de densité, on peut voir que chaque portion de la chaîne principale contenue dans la cellule élémentaire correspond à 3 unités monomères ($-\text{CH}_2-\text{CHR}-$), et que par conséquent une succession régulière ayant alternativement des atomes d et l asymétriques doit être exclue. Parmi toutes les possibles successions régulières d'atomes de carbone asymétriques d et l , qui peuvent conduire à un polymère cristallin, la succession dans laquelle tous les atomes de C asymétriques ont la même configuration stérique, est la seule qui peut justifier les données aux rayons X.

En Fig. 6 est montré le modèle de la chaîne principale étalé d'une façon arbitraire sur le plan de la feuille. Les substituants R et les atomes d'hydrogène rattachés aux atomes de C tertiaires sont tous respectivement au dessus et au dessous du plan de la feuille.

Dans ce cas, l'existence stable d'une chaîne paraffinique complètement étendue sur un plan paraît être très improbable, à cause de l'empêchement stérique des groupes substituants R.

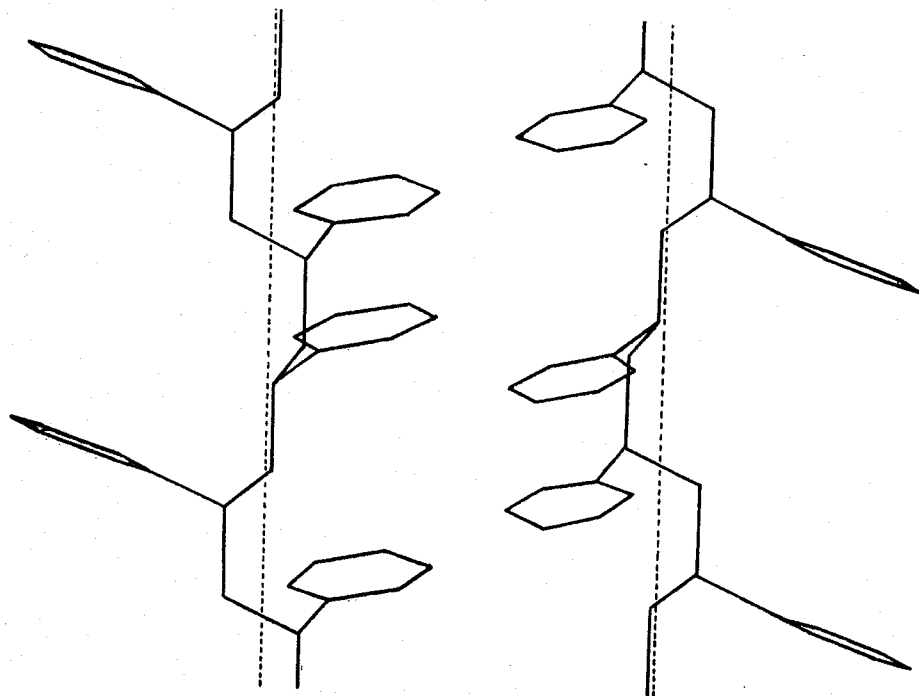


Fig. 7. Projection des chaînes continues dans les cristaux du polystyrène isotaxique sur un plan parallèle à l'axe c

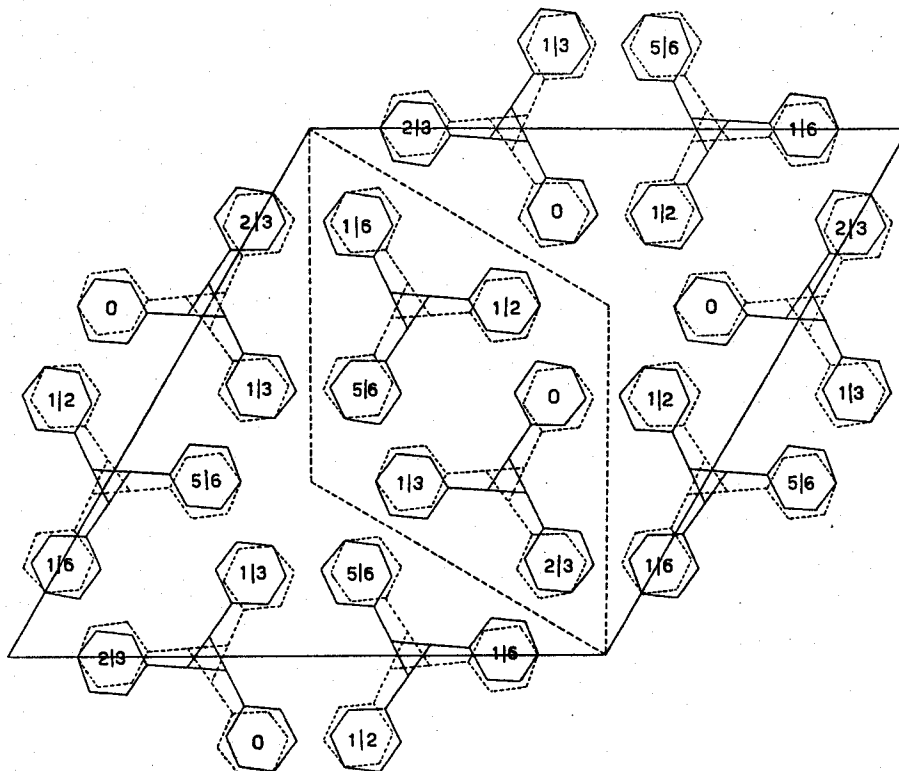


Fig. 8. Projection de la cellule élémentaire du polystyrène sur un plan normal à l'axe c

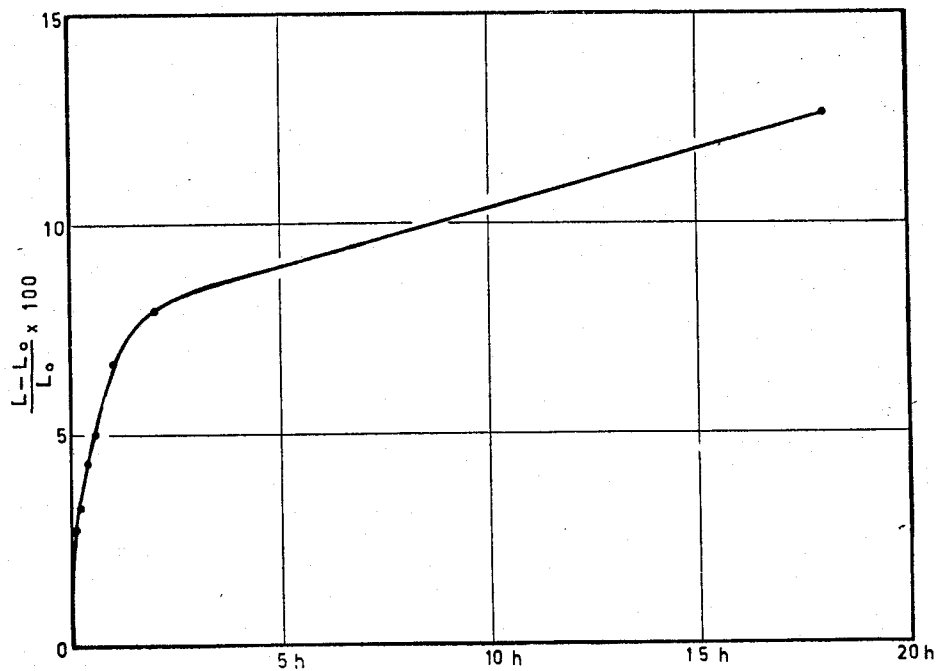


Fig. 9. Courbe de déformation à charge constante (15 g/cm^2) d'un polypropylène linéaire non isotaxique (P.M. environ 20.000)

A l'état cristallin la chaîne principale doit ainsi prendre une configuration non plane.

Nous avons trouvé à l'examen aux rayons X, que cette configuration est celle d'une spirale. L'hypothèse d'une configuration à serpent de la chaîne principale à l'état cristallin concorde avec la valeur de la période d'identité le long de la même chaîne ($6.5 \div 6.7 \text{ \AA}$) qui est plus petite que la longueur de la structure plane complètement étendue (7.62 \AA pour trois unités monomères). La structure de la chaîne que nous avons pu déterminer plus soigneusement pour le polystyrène est représentée dans la Fig. 7. La projection de la cellule élémentaire sur le plan normale à l'axe c (Fig. 8), donne compte des deux possibilités de tournoiement droit ou gauche de la spirale.

Une telle structure donne aux polymères des propriétés inconnues auparavant pour les polyhydrocarbures. En effet, ces produits avec un haut poids moléculaire sont à température ordinaire des solides cristallins durs et très différents par exemple des élastomères obtenus de l'isobutylène par les méthodes connues, qui à température ordinaire sont cristallisables seulement sous tension et présentent une chaîne linéaire à forme de spirale, mais avec une période d'identité très différente.

La cristallinité des polymères cristallins on la retrouve aussi dans les polymères de bas poids moléculaire. Par exemple, on a obtenu des polypropylènes de bas poids moléculaire de 2.500 et des polystyrènes de poids moléculaire 1.200, qui présentent la même structure cristalline des

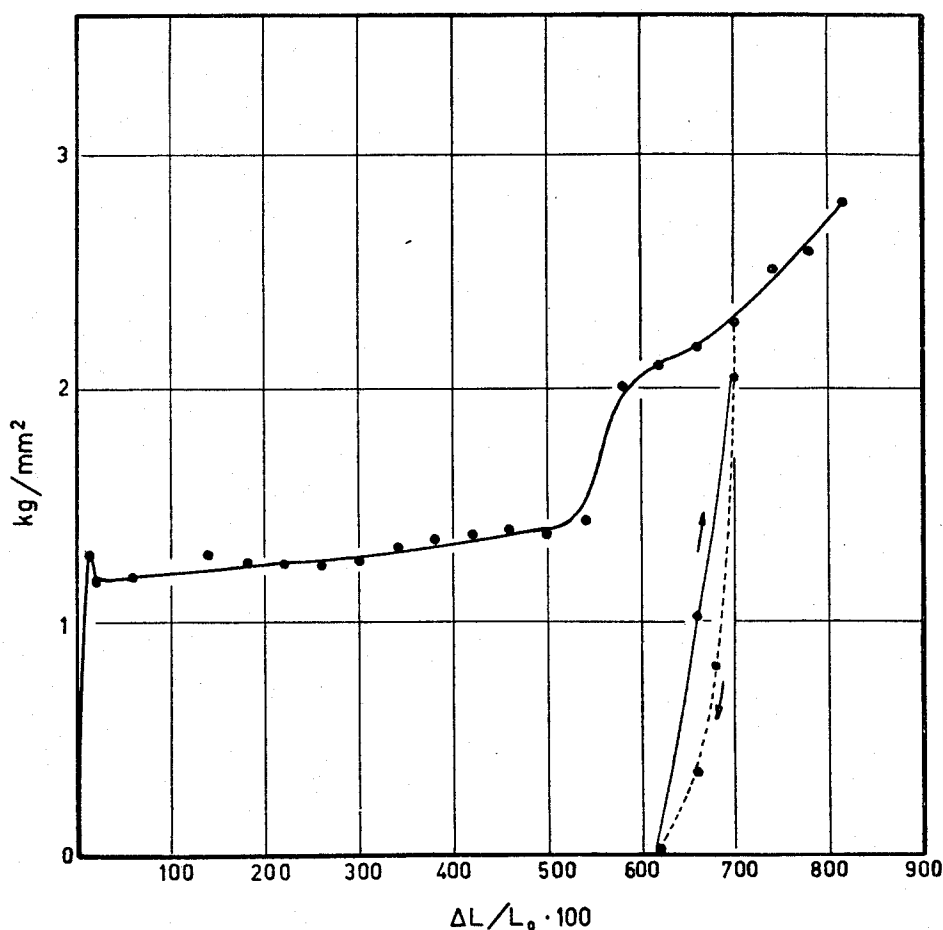


Fig. 10. Diagramme effort-allongement d'un polypropylène isotaxique de poids moléculaire moyen relativement bas (P.M. 30.000)

polymères ayant des poids moléculaires de plusieurs centaines de milliers.

Dans le cas de nouveaux polymères à structure régulière, il n'est pas possible, sans créer des possibilités de malentendus, de recourir à la nomenclature employée pour les composés à bas poids moléculaire contenant des atomes de carbone asymétrique et fondée sur l'activité optique des composés eux-même (2).

Dans un mémoire présenté à l'« Accademia Nazionale dei Lincei » le 11-12-1954 (21), dans lequel cette nouvelle espèce de polyhydrocarbures a été décrite pour la première fois, on a proposé de donner aux polymères ayant des successions d'atomes de carbone avec la même configuration stérique le nome de « isotaxiques », du grec *ισος* (égal), *τάτταν* (disposer en ordre).

Propriétés mécaniques des polymères isotaxiques

(en collaboration avec F. DANUSSO, G. LUTZU et G. MORAGLIO)

Les différences les plus grandes entre les propriétés des polymères isotaxiques et ceux non isotaxiques, on les observe dans leur comportement visqueux-élastique, qui est une propriété qui intéresse spécialement leurs possibilités d'emploi.

Les polymères non isotaxiques linéaires peuvent être considérés comme des liquides de très haute viscosité, qui est d'autant plus élevée que leur poids moléculaire est haut. Pour des poids moléculaires supérieurs à 20.000, ils ont l'aspect de solides élastiques, mais ils se déforment facilement d'une façon permanente par suite de glissements visqueux.

Les polyhydrocarbures paraffiniques linéaires présentent une température de transition de 2^{ème} ordre très basse (environ - 70°C pour le polypropylène non isotaxique linéaire). Le polystyrène non isotaxique linéaire tête-queue présente une température de transition de 2^{ème} ordre d'environ + 85 ÷ 90°C, laquelle coïncide pratiquement avec celle des polystyrènes ordinaires. On l'observe, bien que moins accentuée, aussi à la même température dans les polystyrènes isotaxiques qui ne sont pas bien cristallisés. Tous les polystyrènes isotaxique cristallisés présentent une transition de 2^{ème} ordre d'environ + 230°C.

(†) Montecatini, Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica.

(*) Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano

Nous donnons dans la Fig. 9 les courbes de glissement d'un polypropylène non isotaxique de poids moléculaire d'environ 20.000, d'où l'on voit qu'il présente des glissements visqueux à température ordinaire (+ 23°C) même sous des efforts très bas.

Les polymères isotaxiques présentent par contre des propriétés mécaniques bien différentes comme il résulte de la Fig. 10 se rapportant à un polypropylène brut de poids moléculaire moyen d'environ 30.000. La résistance à la traction augmente avec l'augmentation du poids moléculaire et avec la cristallinité. Les polymères isotaxiques de poids moléculaire très bas, de quelques mille, cristallisent plus facilement,

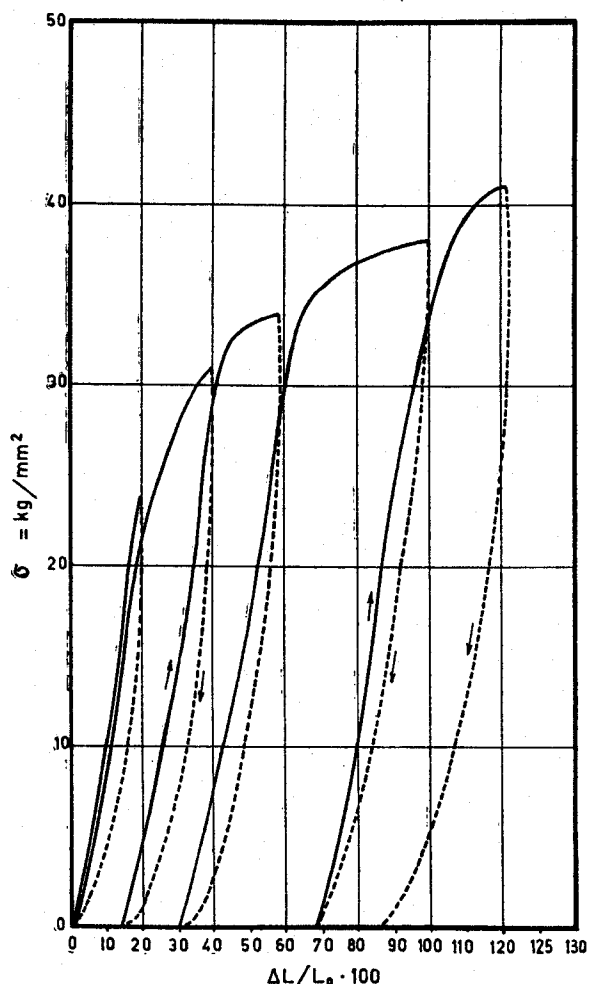


Fig. 11. Diagramme effort-allongement dans des cycles successifs à charge croissante d'une fibre de polypropylène isotaxique de poids moléculaire supérieur à 200.000, orientée par étirage préalable partiel

L et
√(*)
1 X
p**
111 et

FF 45

formant des cristaux plus gros, constitués cependant par des molécules plus courtes et ils sont par conséquent fragiles et présentent de très basses valeurs de résilience.

Les polypropylènes de poids moléculaire de 40-50.000 peuvent être extrudés à des températures supérieures à celles de transition de 1^{er} ordre et étirés à froid, en obtenant des produits orientés ayant de hautes ténacités (Fig. 11).

La haute ténacité des certains échantillons extrudés est conséquence de l'étirage qui a eu lieu pendant et après l'extrusion. A la différence des polymères cristallins, les plus connus (nylon,

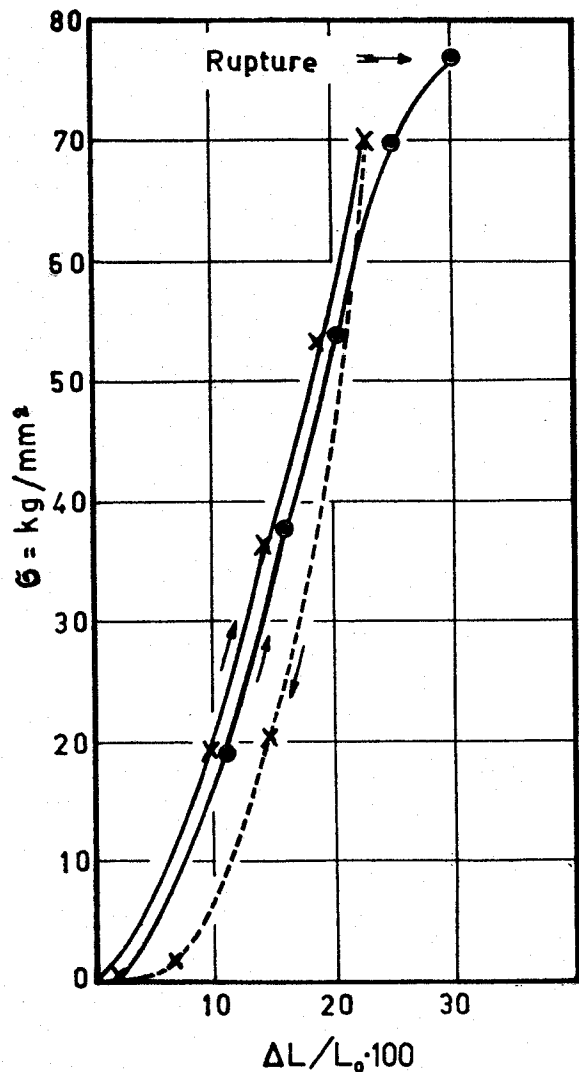


Fig. 12. Diagramme effort-allongement d'une fibre de polypropylène isotaxique de poids moléculaire supérieur à 200.000 étirée au maximum.

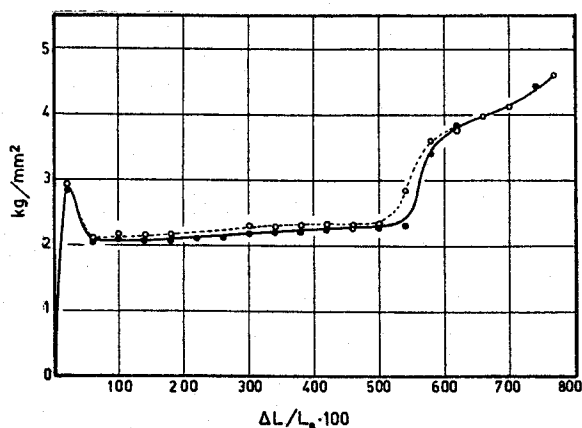


Fig. 13. Diagramme effort-allongement d'une plaque de polypropylènes tout venant en prépondérance isotaxique de poids moléculaire moyen 120.000-140.000 moulée à 200°. Vitesse d'allongement: 50 mm/1', éprouvette ASTM C.

téréphtalate de glycol) obtenus par des procédés de condensation, qui ne présentent en général que des poids moléculaires très hauts, les polypropylènes (et en particulier ceux de poids moléculaire très haut, au dessus de 100.000) présentent au dessus de la température de transition de 1^{er} ordre un large intervalle de température, dans lequel ils se comportent comme un matériau plastique et élastique de viscosité élevée;

Les polymères de poids moléculaire très haut (par exemple ceux qui sont supérieurs à 200.000) sont par conséquent plus difficiles à extruder et seulement à des températures beaucoup plus élevées que celles de fusion cristallographique.

Les résistances à la traction les plus hautes ont été observées pour les échantillons de poids moléculaire le plus élevé. Pour un échantillon de poids moléculaire supérieur à 200.000 extrudé et soumis par la suite à un étirage préliminaire jusqu'à un effort correspondant à 60 kg/mm² par rapport à la section actuelle, on a observé (Fig. 12) une élasticité très élevée (déformation réversible d'environ 20 %), une charge de rupture de plus de 75 kg/mm² avec un allongement de rupture de presque 30 %. Ces dernières données se rapportent à la section obtenue après la reprise d'élasticité succédant à l'étirage précédent.

Les allongements de rupture dépendent de l'orientation préalable du matériau dans la phase d'étirage préliminaire.

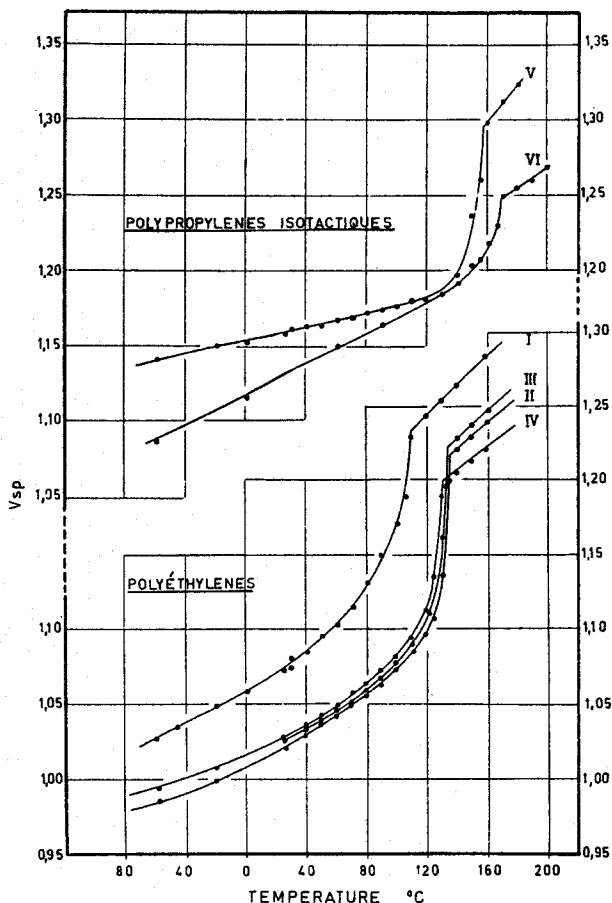


Fig. 14. Courbes dilatométriques de différentes polyoléfines:

- I. Polyéthylène ramifié de cristallinité moyenne (Fertene Montecatini degré 0.1).
- II. Polyméthylène (P. M. environ 1.000.000).
- III-IV. Polyéthylènes linéaires de haute cristallinité
- V. Polypropylène isotaxique (P. M. environ 2.500).
- VI. Polypropylène isotaxique (P. M. environ 16.000)

Des plaques pressées de polypropylène tout venant en prépondérance isotaxique, n'ayant pas subi d'orientation au cours du moulage effectué à la température de 200-220°C présentent des allongements de rupture très élevés jusqu'à 700-900 % et des échantillons de poids moléculaire 120-150.000, des charges de rupture de 4-5 kg par rapport à la section initiale, de 30-50 kg/mm² par rapport à la section finale (Fig. 13). Elles présentent une dureté Shor d'environ 100.

Au point de vue de leur emploi comme matériaux de construction, certains polymères, obtenus par ces procédés nouveaux, partiellement ou totalement isotaxiques, présentent beaucoup

d'intérêt. A l'état orienté, ils sont capables d'adsorber des quantités considérables d'énergie comme travail de déformation élastique et avec une hystérèse relativement basse.

Certains types de polypropylènes présentent à beaucoup de points de vue des propriétés ~~mé-~~ ^{Therm} ~~caniques~~ ^{me} supérieures aux polyéthènes. Dans la Fig. 14 sont indiquées quelques courbes dilatométriques dans lesquelles deux types de polypropylènes de différent poids moléculaire sont comparés avec différents types de polyéthènes.

Le polybutylène présente une plus basse température de transition de 1^{er} ordre (125-130°C), et pour cela des échantillons du même poids moléculaire peuvent être moulés et extrudés à températures plus basses en comparaison aux polypropylènes isotaxiques.

Un intérêt particulier présente le polystyrène isotaxique lequel, à l'état cristallin, présente une température de fusion roentgenographique coïncidant avec la température de transition, mesurée par voie dilatométrique, d'environ 230°C. On a préparé des polystyrènes ayant le poids moléculaire que l'on désire compris entre 1.000 et plusieurs millions. Ces derniers se transforment à des températures au dessus de 230°C en des produits amorphes très visqueux, ~~qui présentent~~ ^X ~~une certaine élasticité~~.

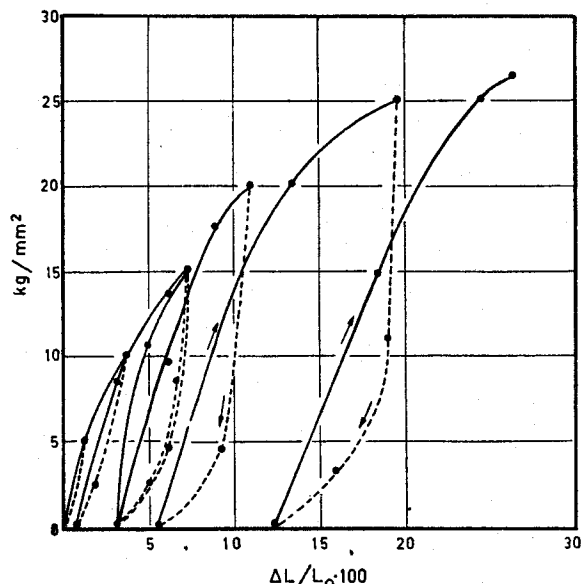


Fig. 15. Diagramme effort-allongement dans des cycles successifs à charge croissante d'un échantillon extrudé de polybutylène de P. M. moyen 33.000

fondent par contre à une température légèrement plus basse, donnant des liquides mobiles.

En ce qui concerne les comportements en solution, nos recherches ont démontré que le comportement des macromolécules isotaxiques en solution n'est pas très différent, dans le cas du polystyrène, qui a été le plus étudié, de celui des polystyrènes non isotaxiques, de manière que l'évaluation des poids moléculaires moyens peut être faite selon les méthodes normales viscosimétriques.

Bibliographie

- (1) G. Natta, E. Beati: *Chimica Industria*, 27, 84 (1945).
- (2) G. Natta, R. Ercoli: *Chimica Industria*, 34, 503 (1952).
- (3) J. Wender, H. Greenfield, H. W. Sternberg: Symposium on mechanisms of hydrocarbons reactions. Div. petroleum chemistry - Kansas City Meeting, 29-3-1954.
- (4) (a) G. Natta, B. Ercoli, S. Castellano, F. H. Barbieri: *J. A. C. S.*, 76, 4049 (1954).
(b) G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano: *Chimica Industria*, 37, 6 (1955).
(c) Demande de brevet italien n. 23.151 (10-4-1954).
- (5) A. R. Martin: *Chemistry and Industry*, 1536 (1954).
- (6) R. Ercoli, F. H. Barbieri: *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 16 249, (1954).
- (7) P. Pino, R. Ercoli: *Chimica Industria*, 36, 536 (1954).
- (8) E. Ercoli, M. Avanzi, G. Moretti: en cours de publication sur *Chimica Industria*.
- (9) G. Natta, P. Pino, R. Ercoli: *Brevet italien* n. ~~110.716 du 0 10 1952~~
- (10) G. Natta et coll.: *Chimica Industria*, 34, 449 (1952).
P. Pino et coll.: *Gazz. Chim. It.*, 84, 443 (1954).
- (11) W. Reppe et coll.: *Ann.*, 582, 1 (1953).
- (12) W. Reppe et coll.: *U. S. Patent* 2,604,490 (1951).
- (13) O. Röhlen: «Preparative Organische Chemie». I Teil, p. 166, Dietrich'sche Verlagsbuchhandlung - Wiesbaden (1948).
- (14) L. Leitch, P. Gagnon, A. Cambron: *Canadian J. Res.*, 28 B, 256-63 (1950).
- (15) K. Ziegler: *Chimica Industria*, 34, 520 (1952).
- (16) Il résulte de la littérature que seulement dans le cas des polymères des alkyl-vinyl-éthers (C. E. Schildknecht et al., *Ind. Eng. Chem.*, 40, 2104 (1948) et de quelques styrènes substitués (A. Nyquist, E. Kropa, *Brit. P.* 574.141 (7-12-1943) on avait obtenu auparavant des polymères qui présentent quelques signes de cristallinité partielle dans lesquels on pourrait supposer que actuellement des atomes de carbone asymétriques ayant une certaine configuration stérique sont disposés avec une certaine régularité le long des chaînes principales des macromolécules. Ces polymères, dont la structure n'a pas encore été démontrée, n'ont pas encore eu d'intéressantes applications pratiques, surtout à cause des difficultés de préparation, et on n'avait pas cependant vu la nécessité d'établir une terminologie pratique pour les distinguer des polymères normaux correspondants, non cristallisables.
- (17) Flory: «Principles of Polymer Chemistry», 1953, pages 55, 56, 237, 238. Cornell University Press, New York (1953).
- (18) *U. S. Patent*, 2,692,258; 2,692,259; 2,692,261; 2,692,295.
- (19) *Australian Patent* 864/54.
- (20) Les polymères à structure régulière obtenus de monomères non actifs optiquement ne présentent pas d'activité optique, même si chaque molécule contient des successions d'atomes de carbone ayant la même configuration stérique.
Chaque macromolécule, constituée par des atomes asymétriques ayant la même orientation, ne peut présenter qu'une faible activité optique, car l'activité optique des atomes de carbone asymétrique contenus dans une moitié de la chaîne tend à annuler par compensation interne celle de l'autre moitié, sauf l'influence des groupes terminaux. On obtient un polymère qui dans son ensemble est optiquement inactif, puisque les faibles activités optiques attribuables à chaque molécule sont complètement annulées par compensation externe entre des couples de molécules énantiomorphes entre elles.
- (21) G. Natta: *Atti Accad. Naz. Lincei*, Mémoire (VIII), 4, II Section - 61/73 (1955).

512.307 du 8.8.1953.

V G. Natta et P. Corradini id
V VIII, 18, 19 gennaio 1955