

~~254~~
255

~~288~~

**SUR LE MÉCANISME ET LA CINÉTIQUE DE LA POLYMÉRISATION
DES α -OLÉFINES**

PROF. G. NATTA, PROF. F. DANUSSO et DR I. PASQUON

Reprinted from Collection Czechoslov. Chem. Commun. 22, 191—218 (1957).
Special Issue

SUR LE MÉCANISME ET LA CINÉTIQUE DE LA POLYMÉRISATION DES α -OLÉFINES

G. NATTA, F. DANUSSO et I. PASQUON

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, Italia

Introduction

Les recherches effectuées à l'École Polytechnique de Milan sur la polymérisation stéréospécifique des α -oléfinés et des dioléfinés ont été l'objet de nombreuses publications pendant les trois dernières années.

L'intérêt des procédés de polymérisation stéréospécifiques est dû au fait qu'ils ont permis d'obtenir, par polyaddition, de longues chaînes linéaires constituées par des séquences d'unités monomères ayant toutes la même configuration stérique^{1,2}. Les macromolécules qui les contiennent cristallisent, contrairement à celles dans lesquelles les unités monomères, ayant des configurations stériques différentes, sont disposées de n'importe quelle façon. Dans la figure 1 sont représentées les chaînes, supposées étalées sur un plan, de trois types de polymères vinyliques stéréoisomères que l'on peut obtenir: polymères isotactiques, syndiotactiques et atactiques.

Il est bien connu qu'avant 1954 on ne savait pas obtenir synthétiquement des polymères d'hydrocarbures à structure régulière. Cette possibilité était

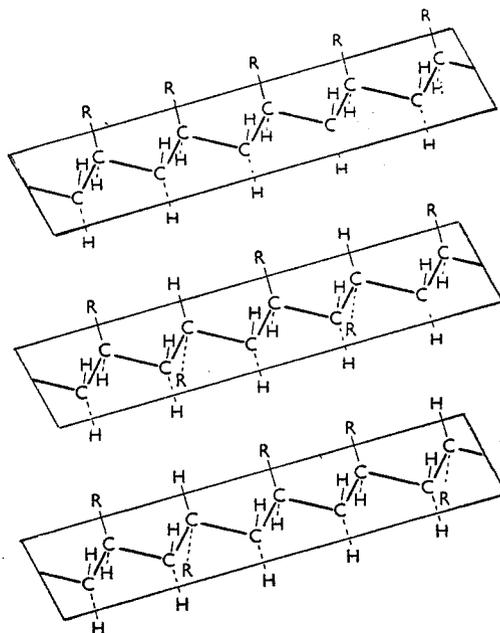


Fig. 1

Chaînes des différents polymères stéréoisomères supposées étalées sur un plan

limitée, pour les polymères vinyliques et vinyliques, seulement au cas de monomères ayant deux plans de symétrie dans la molécule.

Une cristallinité élevée dans un polymère obtenu à partir d'un monomère $\text{CH}_2=\text{CHR}$ demande, d'autre part, une grande régularité de structure et, en premier lieu, une régularité chimique, c'est-à-dire un enchaînement linéaire tête-à-queue, sans ramifications plus longues que R, et par conséquent l'emploi de processus qui ne donnent ni transfert de chaîne avec le polymère, ni copolymères entre le monomère et ses bas polymères non saturés.

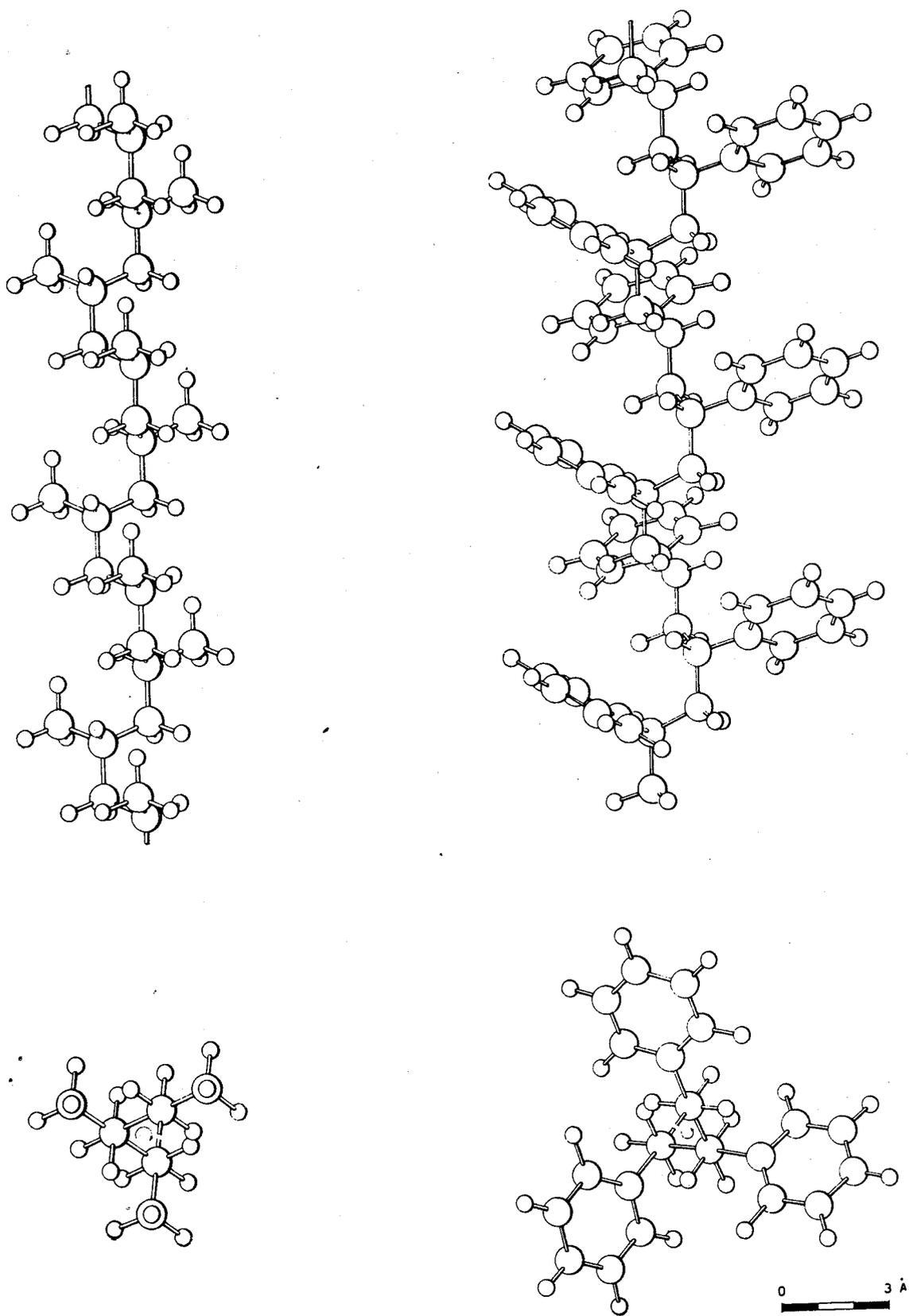


Fig. 2
Conformation des chaînes du polypropylène-et du polystyrène isotactiques à l'état cristallin

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

L'examen des structures cristallines, par la diffraction des rayons X au moyen de l'analyse de Fourier, a conduit pour de nombreux polymères isotactiques, à la détermination non seulement de la forme des chaînes, mais aussi de leur arrangement et de la position de tous les atomes. Dans les figures 2—4* on peut voir quelques exemples de ces structures cristallines.

Les nouveaux procédés de polymérisation stéréospécifiques ont permis aussi, dans le cas des dioléfines, de synthétiser des polymères cristallins qui correspondent aux deux types de stéréoisomérisie géométrique, présents respecti-

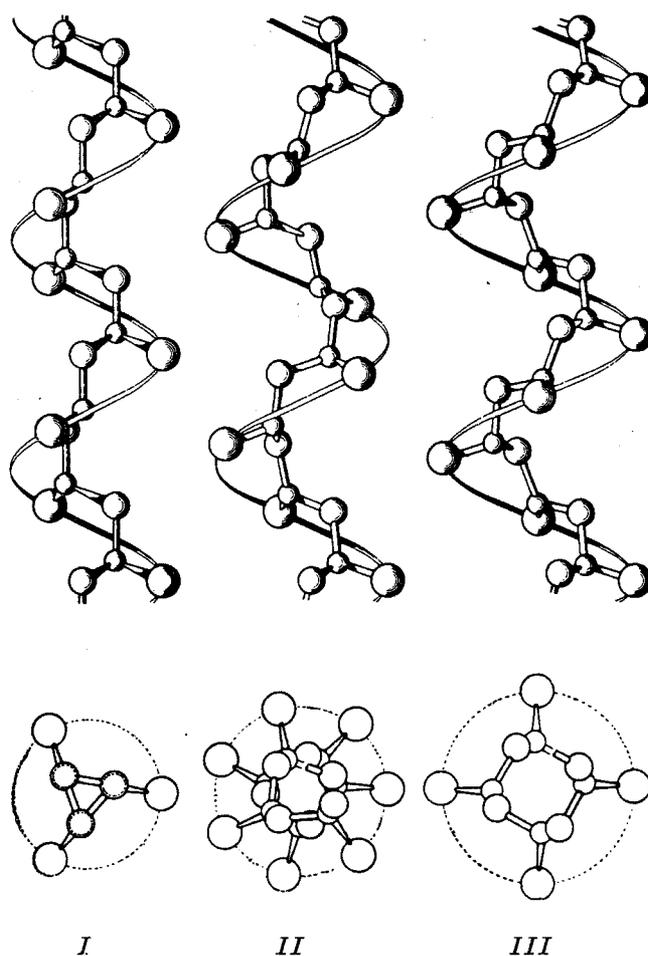


Fig. 4.

Exemples de chaînes hélicoïdales de polymères isotactiques à différente symétrie

| <i>I</i> | | <i>II</i> | |
|-------------------|--|---|--|
| ○ CH | R = CH ₃ , -C ₂ H ₅ , -CH=CH ₂ | R = -CH ₂ .CH.(CH ₃).C ₂ H ₅ | |
| ○ CH ₂ | -CH ₂ .CH ₂ .CH.(CH ₃) ₂ | -CH ₂ .CH.(CH ₃) ₂ | |
| | -OCH ₃ , -OCH ₂ CH(CH ₃) ₂ | | |
| ○ R | -C ₆ H ₅ | <i>III</i> | R = -CH.(CH ₃) ₂ , -C ₂ H ₅ |

* Fig. 3 voir après p. 192.

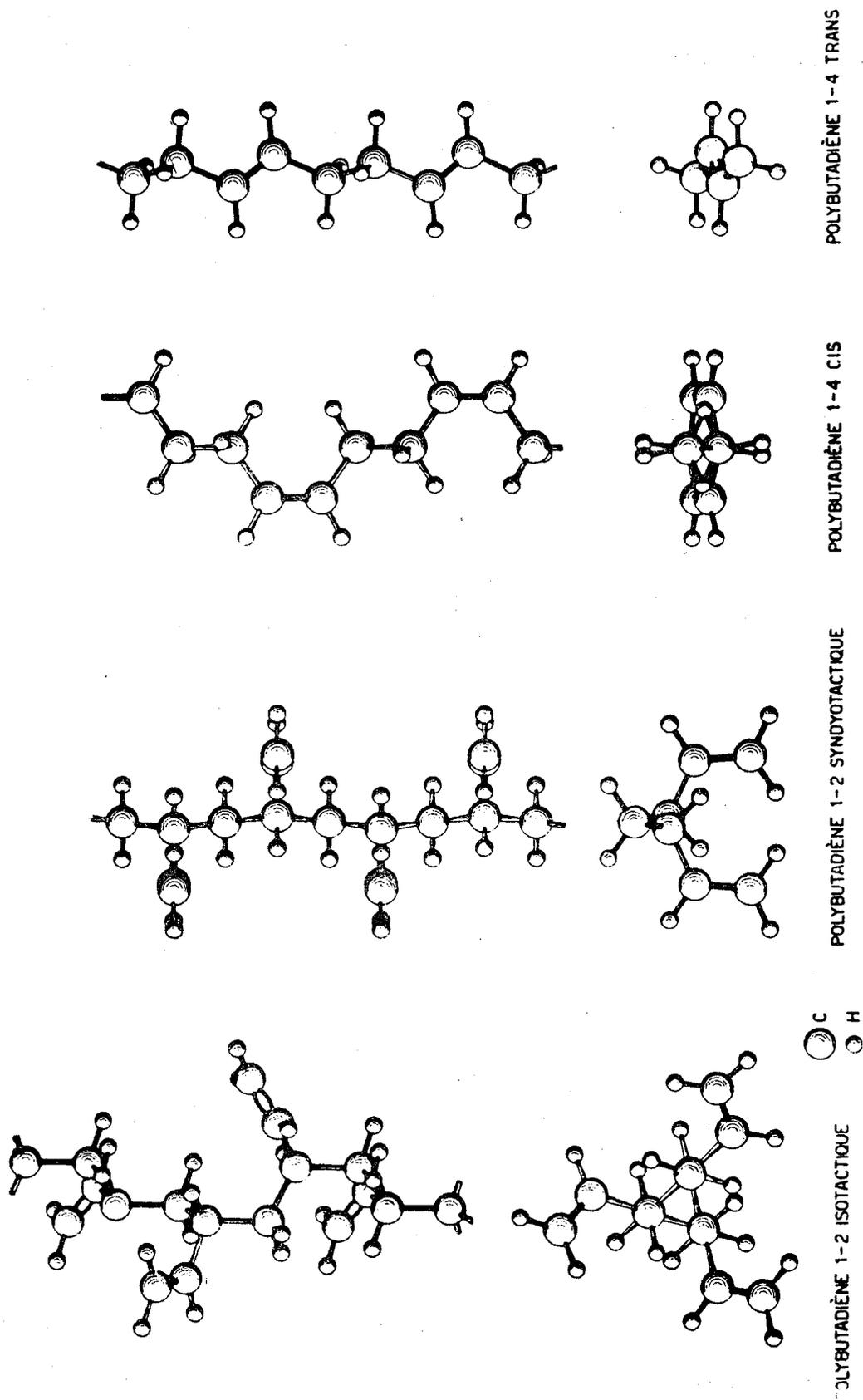


Fig. 5
Structures des chaînes des différents polybutadiènes stéréoisomères à l'état cristallin

vement dans le caoutchouc naturel et dans la guttapercha, et d'obtenir aussi d'autres stéréoisomères, qui n'existent pas dans la nature, tels que les polymères isotactiques et syndiotactiques dérivant de l'enchaînement 1—2 ou 3—4 des unités monomériques de dioléfines conjuguées.

Par exemple, les quatre stéréoisomères cristallins du butadiène, théoriquement prévisibles, ont été synthétisés par nous et nous avons déterminé pour chacun d'eux les propriétés et la structure réticulaire³⁻⁵. Dans la figure 5, on peut voir les configurations, dans les cristaux, des chaînes de ces quatre stéréoisomères.

Un exposé à caractère général sur les phénomènes de stéréoisomérisation des polymères, sur la structure réticulaire des nouveaux polymères cristallins et sur la nature chimique des nouveaux processus stéréospécifiques de polymérisation, a été fait dans la conférence inaugurale du XVIème Congrès International de Chimie Pure et Appliquée en Juillet dernier à Paris⁶.

Puisque la conférence de Paris n'a pas encore été publiée, nous résumons ici certaines de ses conclusions comme introduction à la partie originale de cette conférence, qui traitera plus spécialement du mécanisme et de la cinétique de la polymérisation anionique coordonnée d' α -oléfines.

Polymérisation anionique coordonnée

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

Les premiers catalyseurs très stéréospécifiques dans la polymérisation des α -oléfines ont été ceux que nous avons obtenus en utilisant des halogénures cristallins, à basse valence, de métaux de transition très électropositifs⁷.

Par nos recherches, nous sommes en même temps parvenus à la préparation de certains systèmes catalytiques qui donnent soit uniquement des polymères bruts à haute cristallinité (polymères pour la plupart isotactiques), soit uniquement des polymères amorphes (pour la plupart atactiques) ou encore qui donnent des polymères partiellement cristallins ayant une structure intermédiaire à stéréoblocs. Il nous a été ainsi possible d'éclaircir certains aspects des causes de la stéréospécificité.

Dès nos premiers travaux, nous avons attribué aux nouveaux processus de polymérisation un mécanisme de type anionique^{8,9}. Friedlander, au contraire, leur avait attribué un mécanisme par radicaux¹⁰, semblable sous certains aspects à celui qu'avait proposé Morton pour la polymérisation alfinique du butadiène¹¹. Overberger et Price avaient mis en évidence l'existence de complexes intermédiaires de coordination contenant le catalyseur et le monomère¹². Nous pensons que la différence entre les mécanismes anioniques plus classiques et celui que nous attribuons à nos procédés, ainsi que généralement aux types de catalyseurs proposés par Ziegler, est due aux liaisons particulières de coordination contenues dans les catalyseurs employés.

Avant tout, il convient de remarquer que, indépendamment de leur stéréospécificité, les catalyseurs que nous avons employés représentent un type spécial de catalyseurs puisqu'ils permettent d'obtenir des polymères ayant une constitution chimique différente de ceux auparavant connus et cela même dans le cas des polymères atactiques des α -oléfines. L'examen à l'infrarouge a permis en effet de constater que ces nouveaux polymères d' α -oléfines présentent une régularité de structure supérieure à celle des polymères obtenus avec d'autres procédés, due en particulier à un enchaînement tête-à-queue plus régulier. Ils sont caractérisés par la présence,

à une extrémité, de groupes terminaux alcoyliques, correspondant à l'alcoyle saturé contenant le même nombre d'atomes de carbone que l'oléfine polymérisée.

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

Nos recherches sur des catalyseurs solubles et sur des catalyseurs cristallisables (obtenus par exemple à partir de composés biscyclopentadiéniliques du titane et d'alcoyle ou phényle-aluminium) ont montré que certains d'entre eux sont constitués par des complexes contenant deux métaux différents^{13,14}. La constitution chimique de ces complexes fait penser que des liaisons en pont subsistent entre les atomes des métaux différents. Cela se vérifie, par exemple, entre les atomes du même métal dans la molécule dimère de l'aluminium triméthyle.

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

L'addition d'une molécule de monomère au composé organométallique peut être ainsi considérée comme étant une réaction ionique avec rupture hétérolytique de la liaison métal-carbone, comparable à l'addition des halogènes à une oléfine.

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

- a) La nature des groupes terminaux contenus dans les macromolécules¹⁵.
- b) Les catalyseurs les plus actifs contiennent au moins deux métaux, tous très électropositifs, soit le métal de transition, soit celui contenu dans le composé alcoyle-métallique. Parmi les composés alcoyle-métalliques, les plus actifs sont ceux aptes à former des complexes.
- c) Les complexes les plus actifs, comme nous le verrons sous peu, sont ceux qui contiennent des ions métalliques qui engendrent localement des champs électriques plus intenses et qui ont un très petit rayon ionique.
- d) Les solutions de composés alcoyle-métalliques (tel que l'aluminiumtriéthyle) et certains de leurs complexes solubles avec des métaux de transition, catalytiquement actifs, présentent une conductibilité électrique de type ionique, avec migration des groupements plus riches en alcoyles vers l'anode.
- e) La réactivité des monomères dans cette catalyse suit d'une certaine façon un ordre inverse à celui de la réactivité dans la catalyse cationique.
- f) La réaction de terminaison de la chaîne donne lieu en général à une liaison vinyldénique que l'on peut attribuer au transfert d'hydrogène à partir du groupe -CHR-. Ce transfert est d'autant plus facile que le groupe R tend à donner des électrons et on doit donc admettre qu'il s'agit du transfert d'un ion hydruure.
- g) L'emploi de certaines substances, connues pour leur capacité de capter des radicaux libres (par exemple l'emploi de cumène, d'isooctane, etc. comme solvants) n'abaisse pas le poids moléculaire du polymère, contrairement à ce qui se vérifie dans le cas des polymérisations initiées par des radicaux libres.

Activité et stéréospécificité de la catalyse anionique coordonnée

Nous allons maintenant discuter quelques aspects généraux du mécanisme de la réaction, surtout du point de vue de l'activité et de la stéréospécificité.

Un des caractères les plus remarquables de la catalyse anionique est la grande instabilité de l'anion carbone, qui s'observe même lorsque ce dernier est coordonné en des complexes contenant des éléments coordonnant très électropositifs.

Tandis que la catalyse cationique est favorisée par la présence de solvants polaires, cela ne peut être vérifié aussi facilement pour la catalyse anionique coordonnée. La cause est due au fait que dans une catalyse de ce type il est impossible d'opérer avec les solvants polaires les plus connus, puisqu'ils détruisent le composé organométallique et l'activité du catalyseur.

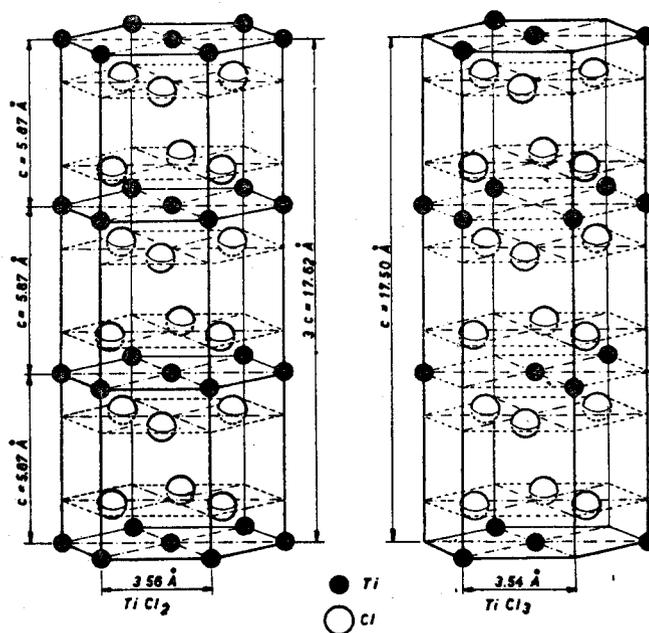


Fig. 6

Réseaux cristallins du $TiCl_3$ et du $TiCl_2$

D'autre part, le fait que dans la catalyse anionique coordonnée les catalyseurs solubles soient beaucoup moins actifs que ceux hétérogènes et que ceux-ci soient parfois plus actifs s'ils proviennent d'un agent cristallin subdivisé par broyage, nous fait retenir que dans le cas de la catalyse hétérogène l'environnement polaire nécessaire aux réactions du type hétérolytique, telle que l'addition du monomère dans la catalyse anionique, se trouve être donné par des „surfaces polaires“. L'action du solvant est alors remplacée par l'action d'une surface.

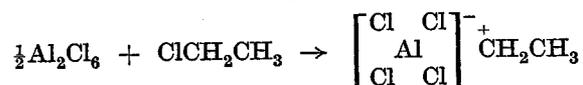
Cet effet est particulièrement marqué si l'on emploie un agent catalytique cristallin ayant un réseau à couches de polarité différente, telle que l'on observe dans le cas de composés du type AB_2 et AB_3 (ayant une structure semblable à celle représentée dans la fig. 6), lorsque le diamètre du cation A est relativement petit. Dans ces cas, les fortes interactions électrostatiques, dues à la forte charge et au petit diamètre du cation, causent une étroite coordination des ions négatifs au cation coordonnant (ce qui explique aussi le facile clivage des cristaux ayant un réseau à couches).

Les catalyseurs les plus actifs dans la catalyse anionique, comme dans celle cationique, sont donc caractérisés par le fait que l'ion carbone, positif ou négatif, est stabilisé par la formation de complexes de coordination.

Dans le cas de la catalyse cationique coordonnée ce n'est pas l'ion carbone mais l'ion avec lequel ce dernier est couplé qui se coordonne en un complexe; dans le cas

de la catalyse anionique coordonnée, au contraire, c'est vraiment l'anion carbone qui doit être coordonné. Cette différence permet d'interpréter, comme nous le verrons, le comportement différent du point de vue de la stéréospécificité de certains catalyseurs anioniques.

En ce qui concerne le caractère de cette coordination, dans un catalyseur cationique, comme celui qui se forme par exemple à partir de Al_2Cl_6 en présence d'un chlorure d'alcyle, on pense normalement à la formation de complexes du type $(\text{AlCl}_4)^-\text{R}^+$ dont un exemple est le suivant:



Le chlore de l'halogénure d'aluminium, qui participe à la formation du complexe entre dans un anion $(\text{AlCl}_4)^-$ et par conséquent le caractère cationique du carbocation augmente.

Le chlore qui était lié au chlorure d'alcyle perd ainsi son identité et l'on peut admettre qu'un ion symétrique à grand diamètre $(\text{AlCl}_4)^-$ s'oppose au carbocation. C'est là la cause de l'absence de stéréospécificité dans la catalyse cationique avec des catalyseurs à base de chlorure d'aluminium et de chlorures alcoylliques.

Au contraire, dans le cas de la catalyse anionique coordonnée, par exemple avec des complexes Ti-Al, le carbone anionique qui faisait partie d'un composé alcoyllique métallique, se coordonne en un complexe dans lequel le caractère électropositif et coordonnant du métal de transition stabilise l'anion carbone.

Il est raisonnable de prévoir que la formation de liaisons en ponts entre deux métaux, la coordination préférentielle des ions d'un type déterminé dans la liaison en pont et les asymétries du complexe bimétallique (même s'il est à l'état de transition lorsque les deux métaux sont différents (ou bien lorsqu'ils sont des atomes d'un même métal mais ayant une valence différente), peuvent déterminer une position définie de l'anion carbone dans certains complexes. On peut voir là une des raisons de la stéréospécificité de la catalyse anionique coordonnée et du fait que dans la polymérisation des α -oléfines les catalyseurs les plus efficaces sont donnés seulement par des complexes asymétriques bimétalliques, contenant deux métaux différents et non par des complexes contenant des atomes d'un même métal.

Il convient de remarquer, que les catalyseurs les plus stéréospécifiques sont ceux dans lesquels l'anion carbone est coordonné à un cation métallique ayant un très petit diamètre (par ex. Al, Be, Zn).

Il est intéressant ici de faire le parallèle avec la catalyse cationique qui, comme on l'a déjà remarqué, n'est pas en général stéréospécifique. Le seul cas connu de catalyse cationique qui présente une certaine stéréospécificité, et seulement à basse température, est celui de la polymérisation des éthers vinyliques qui a été décrit par Schildknecht^{16,17}. Il est important d'observer que dans ce cas le catalyseur, qui contient probablement le complexe $\text{BF}_3\text{O}-\text{R}$, possède non seulement un atome de bore coordinateur ayant un petit rayon ionique

(0,3 Å), mais aussi des atomes de fluor et d'oxygène qui, parmi les ions négatifs sont ceux qui présentent le rayon le plus petit, comme il résulte du tableau I.

Dans l'éthérate et dans l'hydrate du fluorure de bore, faisant partie d'une phase solide à basse température, on peut penser que l'ion oxygène, auquel la chaîne croissante est reliée, ait une position géométriquement définie et cela peut expliquer

Tableau I

| Ion | Rayon ionique |
|-----------------|---------------|
| B^{3+} | 0,30 |
| O^{2-} | 1,31 |
| F^- | 1,36 |
| Cl^- | 1,81 |

Tableau II

| Métal du métal-alcoyle | Rayon ionique du métal-alcoyle Å | Stéréospécificité ^a % |
|---------------------------|--|-------------------------------------|
| Be | 0,21 | 92 + 96 |
| Al | 0,57 | 80 + 92 |
| Zn | 0,72 | 30 + 40 |

^a Stéréospécificité en % de polypropylène non extractible par l'heptane bouillant.

Tableau III

| Elément de transition | Energie d'extraction d'électron, eV | Potentiel d'extraction du 1 ^{er} électron |
|--------------------------|--|---|
| Ti | 3,9 | 6,8 |
| V | 3,8 | 6,7 |
| Cr | 3,7 | 6,7 |
| Mn | 3,8 | 7,4 |
| Fe | 4,7 | 7,8 |
| Co | 4,3 | 7,8 |
| Ni | 5,0 | 7,6 |
| Zr | 3,7 | 6,9 |
| Mo | 4,1 | 7,1 |
| W | 4,5 | 8,0 |

Tableau IV

Système Propylène-heptane- AlR_3 - $TiCl_3$

| R | Stéréospécificité ^a |
|---------|--------------------------------|
| Ethyle | 74 |
| Butyle | 53 |
| Pentyle | 49 |
| Hexyle | 42 |

^a Stéréospécificité en % de polypropylène non extractible par l'heptane bouillant.

sa stéréospécificité. Cela ne peut se vérifier, au contraire, en présence d'anions complexes symétriques, tels que l' $(AlCl_4)^-$.

Etant donné que les catalyseurs les plus actifs dans la polymérisation anionique coordonnée exigent des complexes bimétalliques provenant de la réaction entre un composé organo-métallique et un composé d'un métal coordonnant, les indications que l'on peut tirer jusqu'ici des résultats expérimentaux, afin d'atteindre la meilleure efficacité de cette catalyse, peuvent être résumées par les observations suivantes, relatives aux facteurs qui peuvent influencer la structure du catalyseur et, par conséquent, les effets de la polymérisation.

1. Le métal du composé organo-métallique doit être choisi parmi ceux des premiers groupes du système périodique. La stéréospécificité sera d'autant plus élevée que les rayons ioniques de ces métaux sont plus petits (tableau II).

2. Le métal coordonnant peut être choisi parmi les métaux de transition, e préférant ceux qui ont la plus forte électropositivité et des rayons ioniques relative ment petits (tableau III).

3. La stéréospécificité peut être influencée par la nature du groupement organique du composé organo-métallique. Ce groupement doit être relativement petit ou tel que l'adsorption sur la surface de l'halogénure cristallin soit favorisée et que la solubilité des complexes actifs superficiels formés soit la plus faible possible (tableau IV)

4. Le métal de transition doit être introduit à une valence réduite, dans des com posés solides cristallins ayant une structure à réseau hautement polaire (par ex à couches).

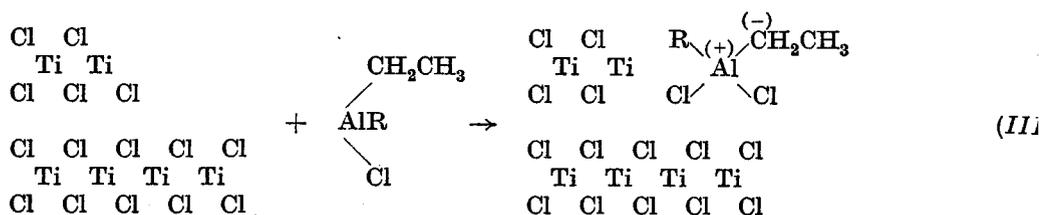
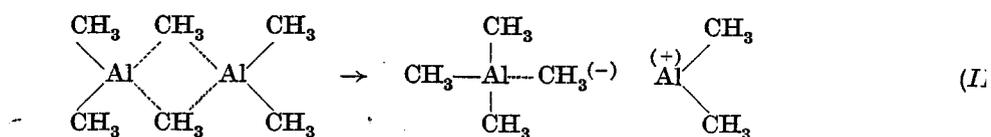
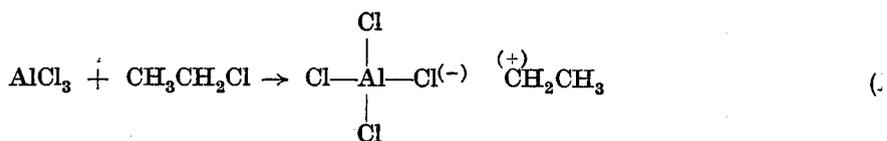


Schéma 1

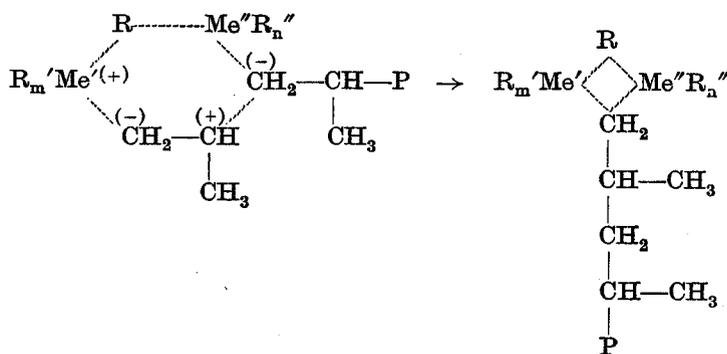
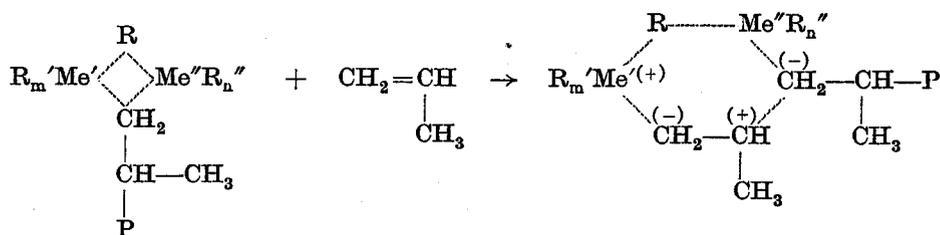


Schéma 2

Ceci étant posé, les principes de la catalyse stéréospécifique pourraient être représentés par les hypothèses de mécanisme suivantes: dans le schéma 1 sont comparés trois types de complexes catalytiques, dont (I) est cationique non stéréospécifique, (II) anionique non stéréospécifique et (III) anionique stéréospécifique, à deux métaux différents; dans le schéma 2 on voit un mécanisme possible d'addition hétérolytique d'une molécule de monomère au complexe catalytique, qui donnerait lieu à un complexe intermédiaire cyclique orientant, par ses asymétries, la configuration stérique de l'atome de carbone tertiaire du monomère au moment de l'ouverture de la double liaison vinylique.

Aspects cinétiques de la polymérisation des α -oléfines

Au moyen d'études effectuées à l'École Polytechnique de Milan de centaines de systèmes catalytiques qui se différencient l'un de l'autre, soit par le composé de métal de transition, soit par le composé métalalcoyle, employés, ou bien par leur état physique ou par la présence de promoteurs ou de supports différents, on a trouvé des catalyseurs qui présentent des propriétés catalytiques et qui ont des stéréospécificités très différentes. Ces catalyseurs peuvent cependant être tous ramenés à un même type de mécanisme cinétique qui est typique des polymérisations que nous venons de définir anioniques coordonnées.

Nous nous limiterons ici à donner les résultats obtenus pour deux types de catalyseurs, particulièrement étudiés par nous, qui diffèrent considérablement du point de vue stabilité et stéréospécificité, tout en étant tous les deux constitués par les mêmes éléments, comme par ex. ceux obtenus par traitement avec un aluminium-alcoyle, respectivement du tétrachlorure de titane liquide et du TiCl_3 solide et cristallin (modification violette). Le tableau V résume les caractéristiques principales de ces deux classes de catalyseurs.

Tableau V

| Systèmes catalytiques | | |
|-------------------------|--|--|
| | du 1er type | du 2ème type |
| Composition | Systèmes à partir d'un composé à haute valence d'un métal de transition très électropositif | Système à partir d'un composé cristallin d'un métal de transition à basse valence |
| Exemples | TiCl_4 , VCl_4 , VOCl_3 (liquides), TiJ_4 (solide) et un métal alcoyle | TiCl_3 , TiCl_2 , VCl_3 (cristallins) et un métal alcoyle |
| Action du métal alcoyle | Alcoylation suivie de réduction et formation d'une phase hétérogène dispersée | Aucune réduction apparente et adsorption superficielle. |
| Stéréospécificité | Partielle, dépendante aussi de la nature et de la dispersité du précipité. | Élevée |
| Activité catalytique | Dépendante du rapport molaire des deux réactifs catalytiques et du temps | Indépendante de ces deux facteurs: catalyseurs stables |

Nous considérons ces deux catalyseurs comme deux cas typiques qui méritent d'être comparés. Le premier correspond à un cas particulier des catalyseurs employés au début par Ziegler pour la polymérisation de l'éthylène; par certains rapports Al/Ti, il peut polymériser même les α -oléfinés de façon partiellement stéréospécifique. Le second correspond à un des catalyseurs plus stéréospécifiques que nous avons employés dans la polymérisation des α -oléfinés. La plupart des catalyseurs du 1er type présente une activité qui peut être élevée, mais variable dans le temps. Cet effet, dû à la présence de substances instables dans le catalyseur, se présente souvent dans la catalyse hétérogène.

Les résultats cinétiques, que nous allons communiquer, seront de ce fait divisés en deux groupes qui correspondent à ces deux types de systèmes catalytiques.

Dans les expériences typiques nous avons employé comme monomère du propylène ou du styrène, qui ont donné, pour les buts cinétiques que nous proposons ici, essentiellement des résultats comparables¹⁸⁻²².

Avec le propylène (monomère gazeux) les mesures cinétiques ont été effectuées essentiellement avec l'appareillage schématisé dans la figure 7, qui montre l'autoclave de réaction basculant à une fréquence constante, le réservoir de monomère et d'autres appareils nécessaires à la régulation ou à la mesure de la température et de la pression. Avec le styrène (monomère liquide) nous a été possible d'appliquer souvent la technique dilatométrique, à l'aide d'un appareil particulier dont le schéma est illustré dans la figure 8: le mélange de réaction, préparé dans un ballon sous agitation, peut être introduit à un

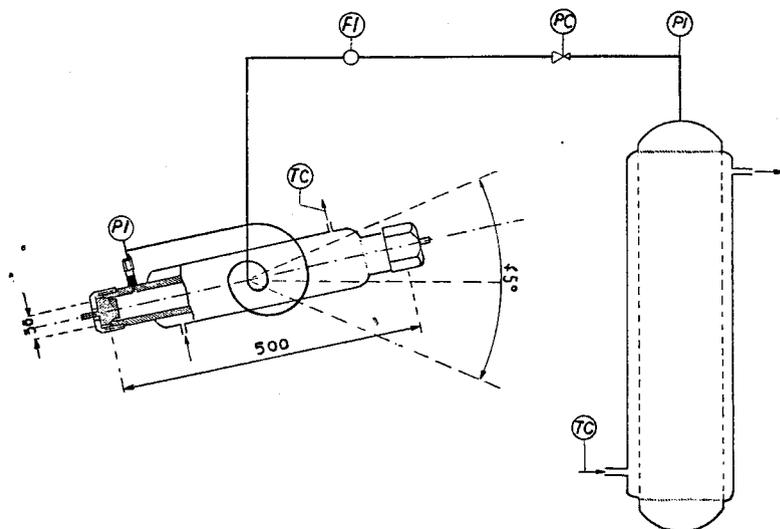


Fig. 7

Schéma de l'appareillage employé pour effectuer les mesures cinétiques de la polymérisation du propylène à pression et température constantes

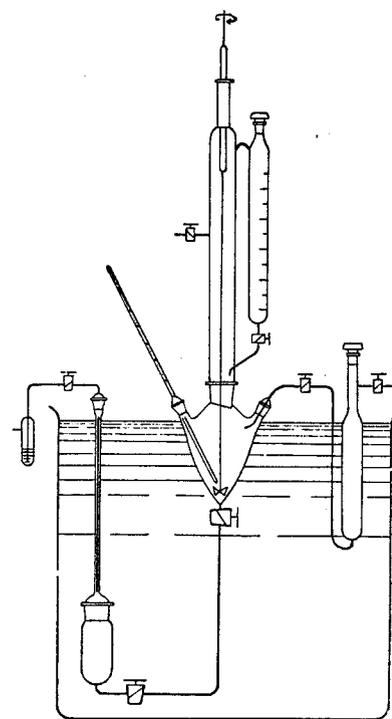


Fig. 8

Schéma de l'appareil dilatométrique employé pour la polymérisation du styrène

température constante dans un dilatomètre à capillaire, au moyen duquel il est possible de suivre l'allure de la polymérisation.

D'autres détails sur la technique de ces expériences peuvent être répertoriés dans les travaux originaux¹⁸⁻²².

a) Systèmes catalytiques du 1er type

En ce qui concerne les systèmes catalytiques du 1er type, de nombreuses recherches ont été faites en Europe et en Amérique sur la polymérisation de l'éthylène, mais on a communiqué seulement peu de données de nature cinétique.

Fig. 9

Polystyrène (g) produit avec différents rapports molaires $AlEt_3/TiCl_4$ en benzène à 40°C
3,5 mmol $TiCl_4$; 20 ml styrène; 50 ml benzène; 7 heures.

----- Polymère amorphe;
———— Polymère isotactique.

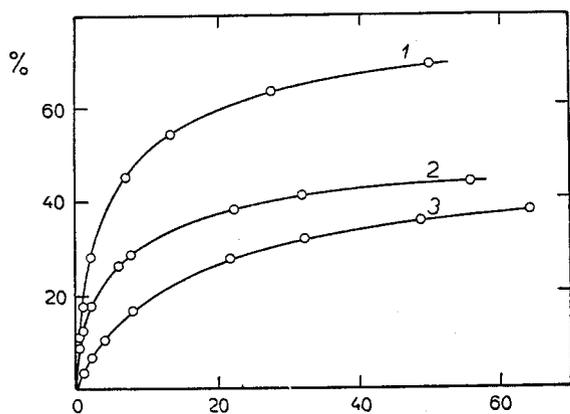
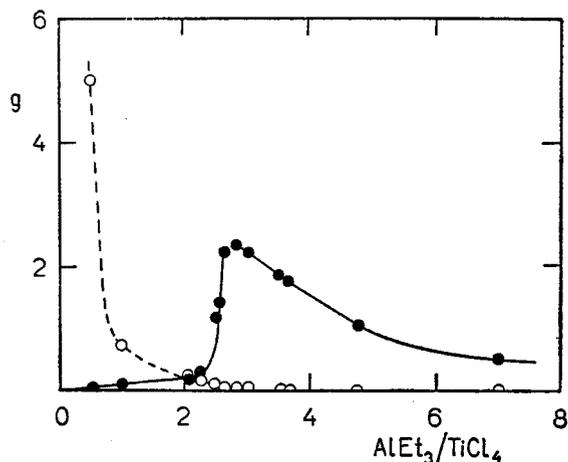


Fig. 10

Exemples de courbes de conversion (%) gravimétriques avec le système styrène-benzène- $AlEt_3-TiCl_4$

1 $Al/Ti = 2,7$, 70°C; 2 $Al/Ti = 4$, 70°C;
3 $Al/Ti = 4,4$ °C; temps t en heures.

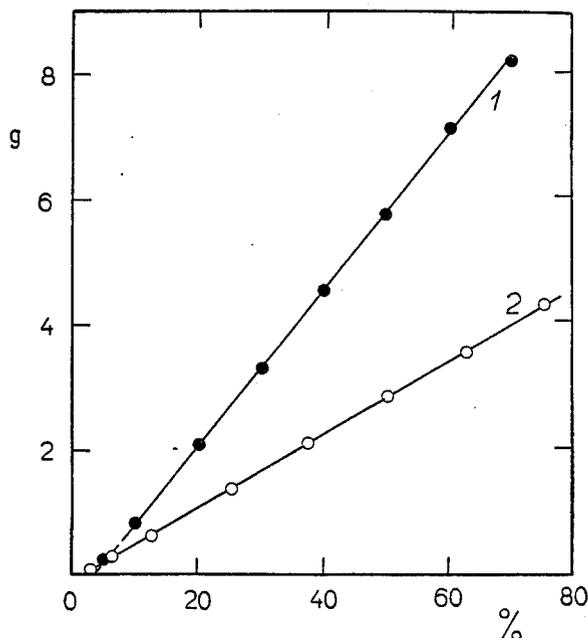


Fig. 11

Quantité de polystyrène (g) produit à différentes concentrations initiales de monomère (% vol.) en benzène

1 70°C, 4 h, 18 mmol/l $TiCl_4$, $AlEt_3/TiCl_4 = 2,7$; 2 40°C, 6 h, 25 mmol/l $TiCl_4$, $AlEt_3/TiCl_4 = 4$.

Dans la figure 9 on peut observer, par exemple, l'allure typique de la quantité du styrène polymérisé en benzène, au moyen de catalyseurs $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$, en fonction du rapport molaire entre les deux réactifs catalytiques (quantité de TiCl_4 constante). L'activité globale du catalyseur augmente d'une façon presque critique pour des valeurs du rapport comprises entre 2 et 2,5 et elle diminue en augmentant ce rapport.

Les courbes de conversion (fig. 10) obtenues avec le même système catalytique, choisi à des activités parmi les plus hautes, ne sont interprétables que par une expression d'ordre élevé. La quantité de polymère produit au même temps de réaction est toutefois une fonction simplement linéaire de la concen-

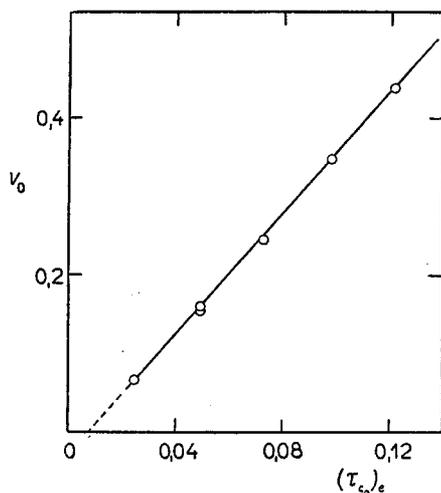


Fig. 12

Rélation entre vitesse initiale ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) de polymérisation du styrène et concentration du TiCl_4 en mol/l

$\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4 = 3$; 40°C ; concentration du monomère: $2,12 \text{ mol/l}$; en benzène.

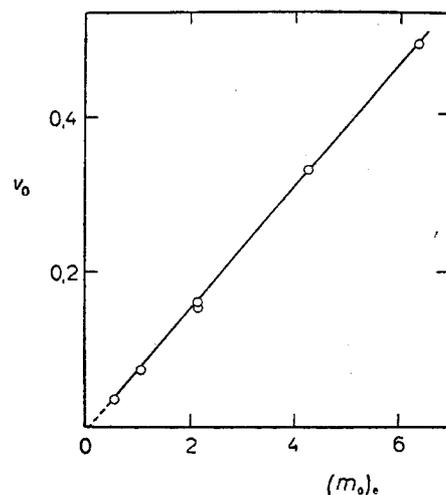


Fig. 13

Rélation entre vitesse initiale de polymérisation du styrène ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) et concentration de monomère en mol/l

$\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4 = 3$; 48 mmol/l TiCl_4 ; 40°C ; en benzène.

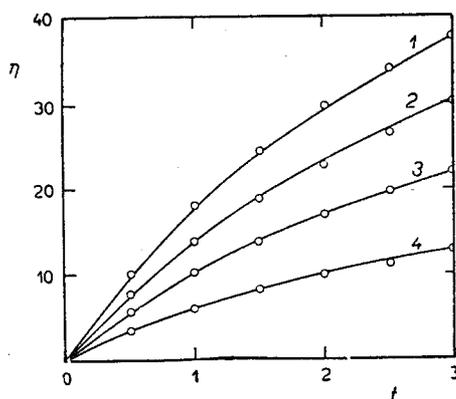


Fig. 14

Comparaison entre courbes de conversion calculées et données expérimentales pour des polymérisations du styrène avec différentes quantités de catalyseur à base TiCl_4
En benzène; 40°C ; temps en heures.

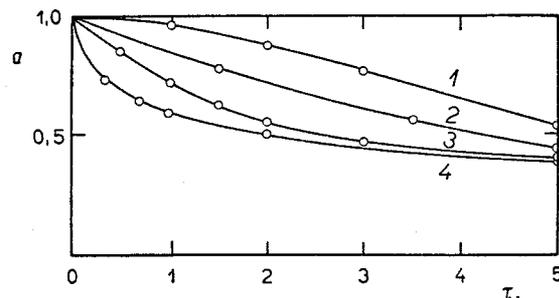


Fig. 15

Activité cinétique de systèmes catalytiques à base TiCl_4 (α) en fonction du temps (h) écoulé de la préparation du catalyseur, avant l'introduction du styrène.

tration du monomère (fig. 11), même si l'on n'observe pas une relation de simple proportionnalité, comme il devrait se vérifier pour une réaction régulière de 1er ordre par rapport au monomère.

L'étude des vitesses initiales par la méthode dilatométrique nous a démontré, en ce même cas, l'existence d'un processus principal de polymérisation de 1er ordre, soit par rapport à la concentration de réactif catalytique (fig. 12), soit par rapport à la concentration de monomère (fig. 13). Ce processus principal est accompagné d'un processus de vieillissement du catalyseur pendant la polymérisation. Ce vieillissement peut être, en des cas particuliers, simplement du 1er ordre par rapport à la concentration de réactif catalytique et d'ordre zéro par rapport au monomère, mais en général il est aussi compliqué par d'autres processus secondaires qui modifient en tout cas l'activité cinétique.

Seulement en tenant compte de toutes ces irrégularités on arrive à calculer d'une manière satisfaisante les courbes de conversion que l'on obtient par l'expérience (fig. 14).

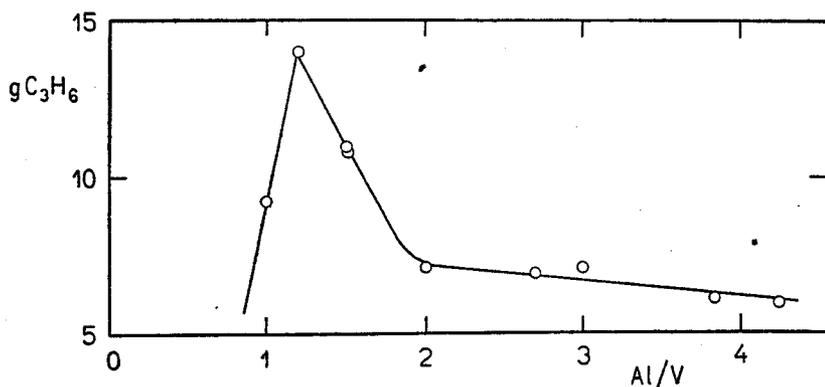


Fig. 16

Quantité de propylène polymérisé en présence de VOCl_3 et $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ en n -heptane, en fonction du rapport Al/V (mol)
 15°C ; $p_{\text{C}_3\text{H}_6}$ 1460 mm Hg; $2\frac{3}{4}$ h; VOCl_3 0,92 g; n -heptane 150 cm^3 .

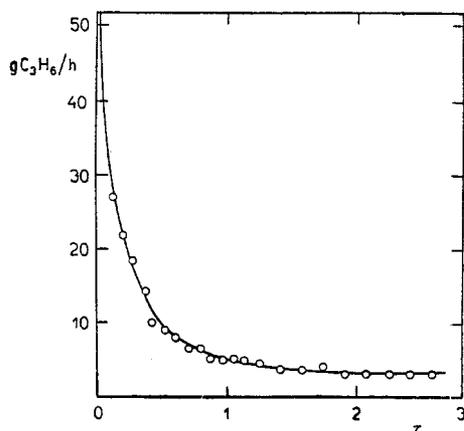


Fig. 17

Vitesse de réaction en fonction du temps (h) obtenue dans la polymérisation du propylène en présence de VOCl_3 et $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ en n -heptane
 70°C ; $p_{\text{C}_3\text{H}_6}$ 747 mm Hg; $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ 0,184 mol/l; VOCl_3 3,66 g; n -heptane 180 cm^3 .

Un vieillissement spontané du catalyseur peut être mis en évidence en comparant les mêmes types de catalyseur en de différentes conditions et en introduisant le styrène après des temps différents (fig. 15): on voit alors que l'activité cinétique diminue rapidement en fonction du temps écoulé à partir de la préparation du catalyseur.

Des irrégularités du même type peuvent être remarquées aussi en polymérisant du propylène avec d'autres systèmes catalytiques de la même classe, par exemple par le système $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3\text{-VOCl}_3$: dans la figure 16 on voit que la quantité de polymère produit dépend du rapport molaire entre les deux réactifs catalytiques. Dans la figure 17 on observe que la vitesse de polymérisation diminue pendant la réaction.

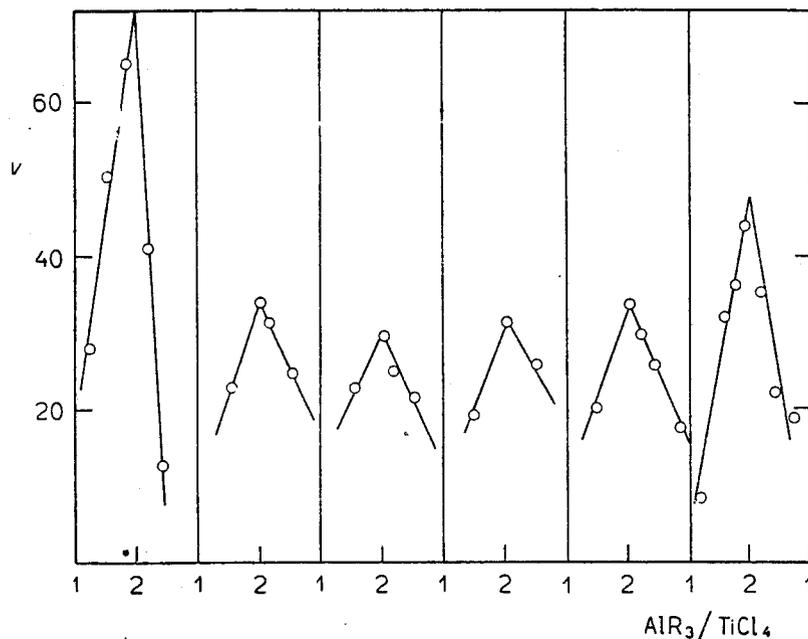


Fig. 18

Quantité de propylène polymérisé en 30 minutes de réaction, en présence de divers catalyseurs obtenus à partir d'aluminium-trialcoyle

Nous rapportons aussi quelques données obtenues en polymérisant le propylène, avec des composés alcoyloxy différents (fig. 18): il résulte que l'on a une activité maxima à la même valeur 2 du rapport Al/Ti avec tous les divers aluminium-alcoyles examinés (Al méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle, octyle)²³. Le rapport optimum est pratiquement invariable dans un domaine assez large de température, comme on peut le voir dans le cas du système styrène- $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4\text{-tétraline}$ (fig. 19).

On doit conclure, pour ce type de catalyseurs, que la préparation de catalyseurs actifs, à travers la réduction de composés de métaux de transition à une valence élevée, donne lieu avant tout à la formation de plusieurs produits ayant des activités catalytiques et des stéréospécificités différentes. En outre, les agents catalytiques, préparés en un temps raisonnable, ont évidemment une structure physique ou une composition chimique qui n'est pas stable, mais qui au contraire se modifie d'une façon remarquable dans le temps, après la préparation du système catalytique.

b) Systèmes catalytiques du 2ème type

En employant des systèmes catalytiques du 2ème type, on peut au contraire atteindre de considérables stabilités catalytiques et, par conséquent, une allure très régulière de la polymérisation.

Il faut dire qu'il a été pour nous — surtout au début — surprenant de pouvoir effectuer des expériences régulières et reproductibles dans ce domaine de polymérisation ionique, qui est, en d'autres cas, bien connu pour les difficultés que l'on rencontre dans des études systématiques. Cela est probablement dû d'une part à la nature hétérogène de cette catalyse et d'autre part à une stabilité relativement grande des complexes organo-métalliques qui agissent comme centres actifs dans certains systèmes hétérogènes.

Il faut cependant remarquer que les conditions de préparation du catalyseur ont toujours une certaine influence sur son activité et sa stabilité.

Dans la figure 20 on peut observer, par exemple, le comportement différent de l'activité catalytique du système $AlEt_3-TiCl_3$ avec le styrène, en fonction du rapport molaire des deux réactifs catalytiques et pour des catalyseurs préparés à partir de $TiCl_3$ non broyé ou bien à de divers degrés de broyage.

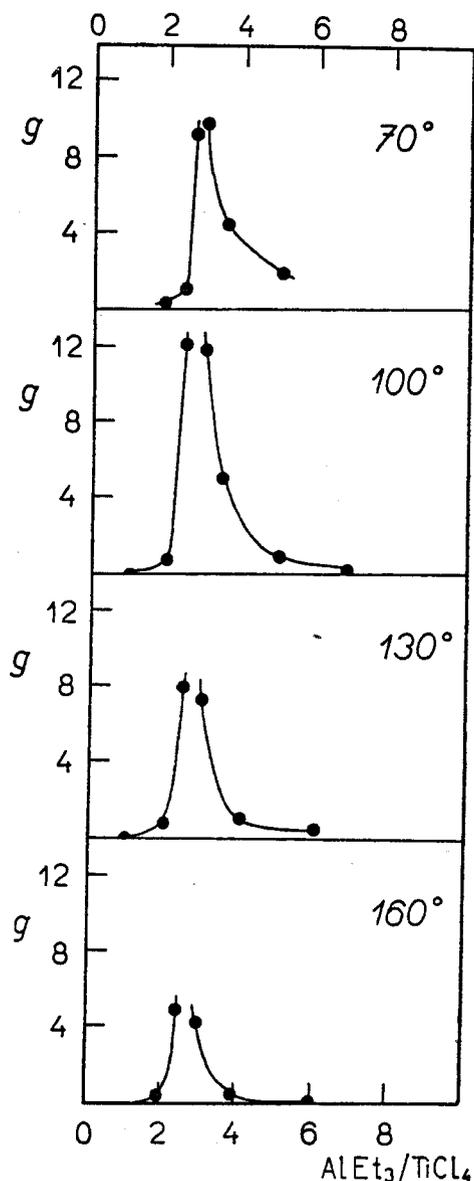
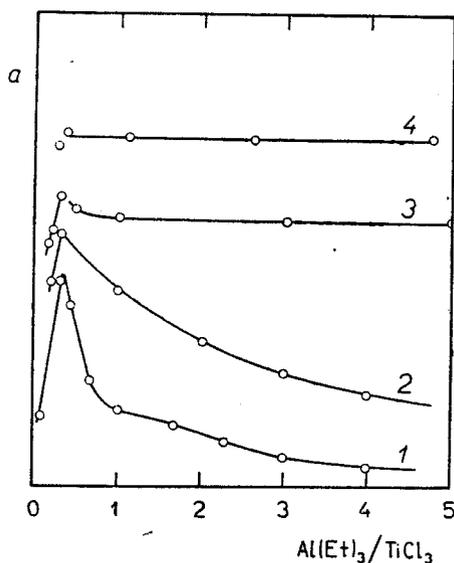


Fig. 19

Quantité de polystyrène isotactique (g), en fonction du rapport $AlEt_3/TiCl_4$, en tetraline, à des températures différentes de polymérisation
3,5 mmol $TiCl_3$; 18 g styrène; 50 ml tetraline; 7 h.



L'activité, variable dans le cas de $TiCl_3$ non broyé, peut devenir constante à des degrés et conditions de broyage convenables.

Cette même constance d'activité est atteinte (fig. 21) en préparant le même catalyseur et en initiant la polymérisation du styrène à des temps très différents de la préparation même.

Fig. 20

Activité de catalyseurs $AlEt_3-TiCl_3$ (a) en fonction du rapport Al/Ti (quantité de $TiCl_3$ constante; monomère: styrène)

Comparaison entre la forme des courbes obtenues avec $TiCl_3$ non broyé (1) et à de degrés de broyage croissant (2—4) (les ordonnées de chaque courbe ont des origines différentes).

Par des polymérisations du propylène dans le *n*-heptane, il a été possible de démontrer, d'une façon très évidente, la constance de l'activité catalytique du système $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_3$ pendant la réaction (fig. 22). En effet il est facile en ce cas de mesurer la vitesse d'absorption de l'oléfine, à une pression constante, par un système en cours de polymérisation qui se trouve être pratiquement à une concentration constante de monomère durant toute l'expérience. On voit que la vitesse se maintient en effet pratiquement constante au cours de la réaction, sauf pour une période initiale, durant laquelle elle augmente.

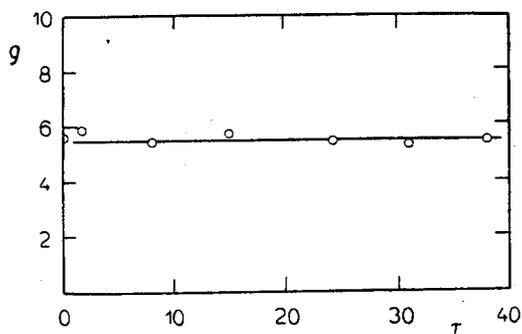


Fig. 21
Activité d'un catalyseur à base TiCl_3 convenablement broyé en fonction du temps (h) écoulé de la préparation du catalyseur, avant l'introduction du styrène

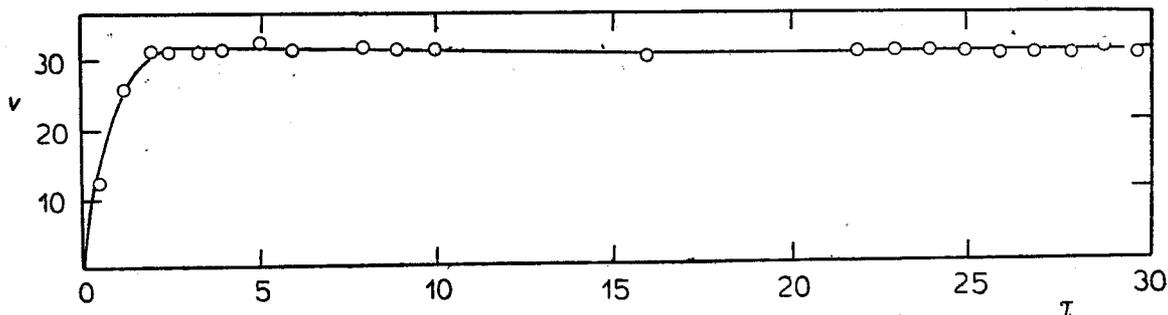


Fig. 22
Vitesse de réaction ($\text{g C}_3\text{H}_6/\text{h}$)/ g_TiCl_3 en fonction du temps (h) obtenue dans la polymérisation du propylène en présence de TiCl_3 et $\text{Al}(\text{Et})_3$ en *n*-heptane 70°C ; $p_{\text{C}_3\text{H}_6}$: 1450 mm Hg; TiCl_3 : 0,80 g/l; AlEt_3 : $4,45 \cdot 10^{-2}$ mol/l; *n*-heptane 250 cm^3 .

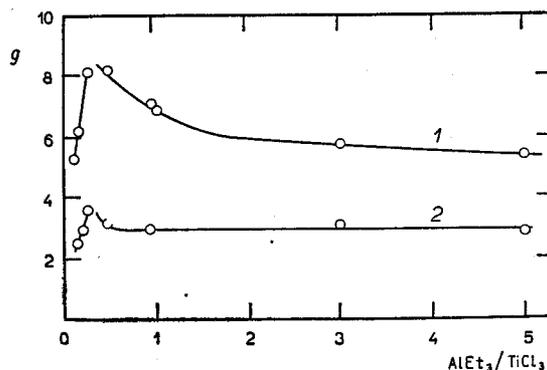


Fig. 23
Activité d'un catalyseur à base de TiCl_3 moyennement broyé en fonction du rapport $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_3$, à deux températures / 70°C , 2 40°C (monomère styrène).

Nous avons étudié en détail cette anomalie initiale et on a pu constater que, en l'absence d'impuretés, elle est due à une augmentation progressive, jusqu'à une valeur limite, du nombre des centres actifs du catalyseur solide qui entrent en la réaction. Nous avons attribué cette augmentation à une désagrégation

des agrégats cristallins et à un clivage des cristaux de TiCl_3 , probablement suivant les plans 001 de son réseau à couches. Cette hypothèse est confirmée par le fait que le broyage influence considérablement cette période d'augmentation initiale d'activité qui peut devenir pratiquement négligeable lorsque l'extension des surfaces fraîches de clivage des cristaux est suffisamment élevée. Un broyage excessif peut cependant produire des cristaux très petits ou très déformés, susceptibles de recristalliser à la température d'emploi. Dans ce cas une stabilité catalytique moins bonne peut correspondre à une activité catalytique initiale très élevée, qui peut être conservée plus longtemps en diminuant la température à laquelle la polymérisation a lieu. On peut observer dans la figure 23 que l'activité d'un même système $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_3$ (monomère: styrène) avec du TiCl_3 moyennement broyé, étudié à deux températures, atteint une meilleure indépendance du rapport Ti/Al plus facilement à la température plus basse.

Fig. 24

Rélation entre vitesse initiale ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) de polymérisation du styrène et quantité de TiCl_3 en mol/l ($\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_3 = 1$; 40°C ; concentration du monomère 2 mol/l; en benzène).

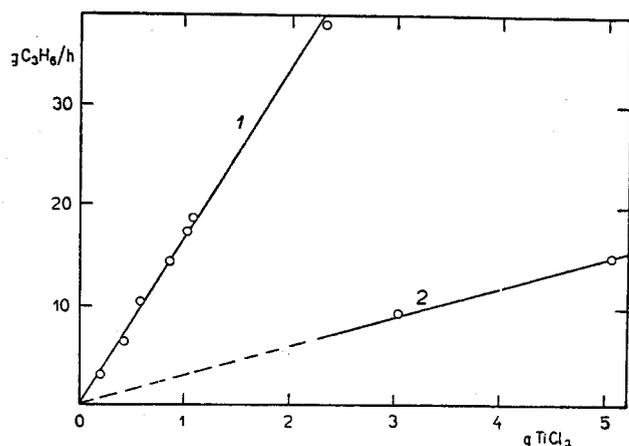
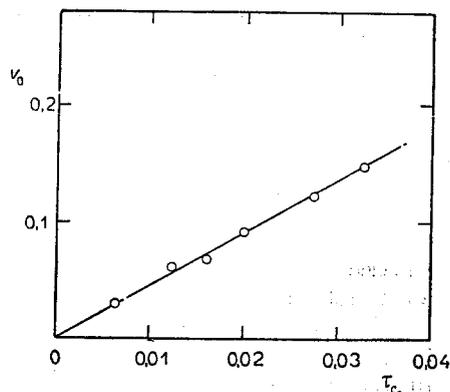


Fig. 25

Vitesse de réaction en fonction de la quantité de TiCl_3 , obtenue à régime dans la polymérisation du propylène en présence de TiCl_3 et AlEt_3 en *n*-heptane

1 $t = 10^\circ\text{C}$, $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 1450 \text{ mm Hg}$;
2 $t = 32^\circ\text{C}$, $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 1680 \text{ mm Hg}$.

Il est enfin intéressant de remarquer qu'un catalyseur très stable peut conserver son activité constante non seulement pendant des journées ou des mois entiers, mais aussi dans le cas où il est utilisé dans des conditions très différentes de marche ou de repos et qu'il est ensuite ramené aux conditions primitives.

Toutes ces expériences sur la stabilité de ces systèmes catalytiques démontrent d'une façon bien évidente le rôle de véritable catalyseur, et non d'initiateur, des systèmes hétérogènes employés dans nos recherches.

En ce qui concerne l'ordre de la réaction globale par rapport aux différents réactifs que l'on introduit, nous venons aussi de démontrer qu'avec des systèmes

catalytiques stables l'ordre est nul par rapport au composé organo-métallique. La vitesse dépend, au contraire, de la quantité du composé de métal de transition, par rapport auquel elle est exactement du 1er ordre. Dans la figure 24 on démontre cela, par ex., pour le styrène catalysé par $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_3$ et dans

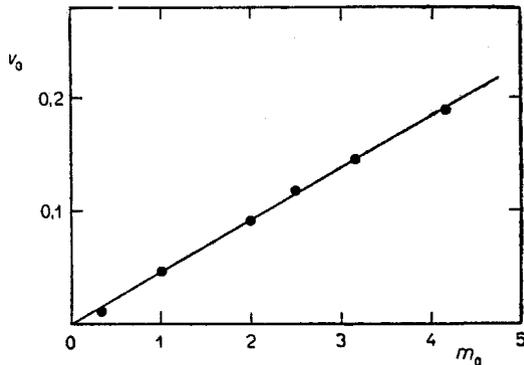


Fig. 26

Rélation entre vitesse initiale, de polymérisation du styrène ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) et concentration de monomère en mol/l
 $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_3 = 1$; 40°C ; $20 \text{ m mol/l TiCl}_3$; en benzène.

Fig. 27
 Vitesse de réaction ($\text{g C}_3\text{H}_6/\text{h}$)/ g TiCl_3 en fonction de la pression partielle de l'oléfine, obtenue à régime dans la polymérisation du propylène en présence de TiCl_3 et AlEt_3 en *n*-heptane, rapportée à 1 g de TiCl_3
 1 70°C , 2 32°C .

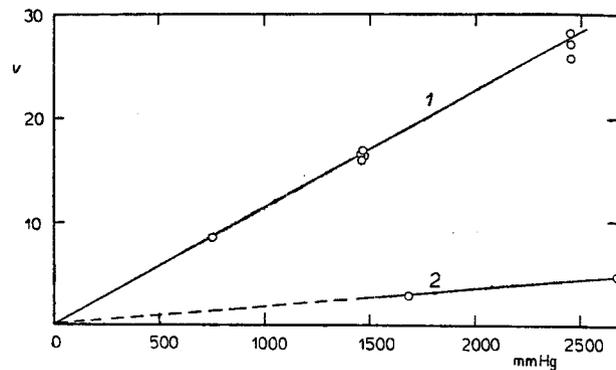
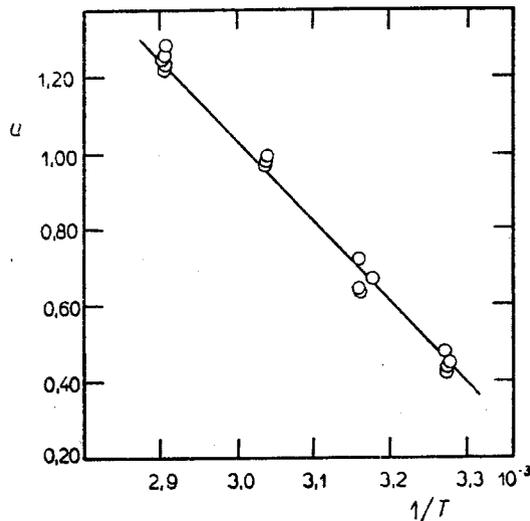


Fig. 28

Logarithme de la vitesse de réaction, en fonction de l'inverse de la température absolue ($^\circ\text{K}$) obtenue à régime dans la polymérisation du propylène en présence de TiCl_3 et AlEt_3 en *n*-heptane
 Les vitesses sont rapportées à 1 g de TiCl_3 et à 1500 mm Hg de pression partielle de propylène; $u = \log \frac{\text{g C}_3\text{H}_6/\text{h}}{\text{g TiCl}_3}$.



la figure 25 pour le propylène. La vitesse de la réaction globale est en outre du 1er ordre, même par rapport à la concentration du monomère. La figure 26 démontre ceci pour le styrène avec $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_3$ et la figure 27 le même résultat pour le propylène et le même catalyseur à deux températures différentes.

On peut donc exprimer la vitesse globale par la relation suivante:

$$v = kr_c m$$

où nous avons indiqué respectivement par r_c la quantité du composé du métal coordonnant et par m la concentration du monomère. La valeur de k est, par ex., de l'ordre de grandeur de quelques unités 1/mol. h pour le système AlEt_3 - TiCl_3 -styrène-benzène, avec une énergie d'activation d'environ 10 000 cal/mol.

Il est très intéressant de remarquer que dans le cas du propylène on a observé que la valeur de k relative à la vitesse de régime est la même, soit que l'on emploie TiCl_3 broyé, soit non broyé. Cela signifie que la surface active (ou le nombre total de centres actifs) est de toute façon, en régime, proportionnelle à la masse de TiCl_3 .

Tableau VI

| Monomère | $\frac{\text{g polymère}}{\text{g catalyseur}}$ | $[\eta]$ 100 cm ³ /g |
|-----------|---|------------------------------------|
| Styrène | 1,2 | 4,6 |
| | 2,1 | 4,6 |
| | 3,3 | 4,2 |
| | 5,5 | 4,8 |
| | 6,3 | 4,9 |
| | 7,2 | 4,6 |
| | 9,2 | 4,9 |
| Styrène | 3,9 | 5,7 |
| | 6,4 | 6,1 |
| | 9,0 | 5,6 |
| | 11,1 | 5,7 |
| | 13,0 | 5,7 |
| Propylène | 7 | 3,7 |
| | 15 | 3,8 |
| | 22 | 3,6 |
| | 27 | 4,0 |
| | 48 | 3,9 |

Par des expériences avec le propylène, dont on peut voir, dans la figure 28, la relation entre les vitesses de polymérisation et la température, on a estimé une valeur de l'énergie d'activation de la réaction globale de l'ordre de 14 000 cal/mol. Cette valeur, de même que celle donnée plus haut, est assez élevée pour une polymérisation ionique, mais elle est en tout cas petite comparée aux valeurs normales correspondant aux polymérisations radicalaires.

Des résultats particulièrement intéressants ont été obtenus par l'étude des viscosités intrinsèques des polypropylènes obtenus dans différentes conditions de polymérisation, pour le système AlEt_3 - TiCl_3 -*n*-heptane.

Avant tout le poids moléculaire se maintient pratiquement constant au cours d'une même polymérisation (tableau VI), ce qui nous démontre relativement brève la durée d'une chaîne cinétique avec ces catalyseurs.

Puisque nous avons vu que la vitesse globale se maintient aussi constante, on peut retenir que tous les processus de terminaison ou de transfert de chaîne doivent se vérifier de la même façon au cours de la polymérisation et que le même nombre de centres actifs est engagé à chaque instant de la réaction.

La viscosité intrinsèque du polypropylène dépend très peu de la température lorsqu'on considère des températures basses ($< 70^\circ\text{C}$) (fig. 29) mais elle diminue rapidement, lorsque la température de polymérisation dépasse les 100°C . Comme l'on verra, cette variation est due à une réaction de terminaison par dissociation thermique qui, à basse température, n'a pas d'importance pratique

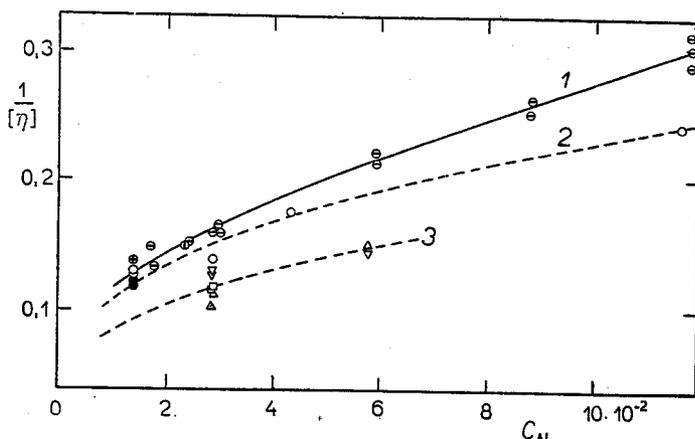


Fig. 29
Inverse de la viscosité intrinsèque $[(100 \text{ cm}^3/\text{g})^{-1}]$ du polypropylène obtenue à diverses températures en présence de TiCl_3 et AlEt_3 en *n*-heptane, en fonction de la concentration de l' AlEt_3
 $1 t = 70^\circ\text{C}$, $2 t = 51^\circ\text{C}$, $3 t = 31^\circ\text{C}$.

| Al/Ti mol | <i>t</i> °C | $p_{\text{C}_3\text{H}_6}$ mm Hg | $[\text{C}_3\text{H}_6]$ mol/l | Al/Ti mol | <i>t</i> °C | $p_{\text{C}_3\text{H}_6}$ mm Hg | $[\text{C}_3\text{H}_6]$ mol/l | | |
|--------------|----------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------|----------------|-------------------------------------|-----------------------------------|------|------|
| ▽ | 3 | 31 | 700 | 0,57 | ⊙ | 3 | 41 | 1110 | 0,63 |
| □ | 1,5 | 31 | 1450 | 1,18 | ⊙ | 6 | 51 | 1110 | 0,63 |
| △ | 3 | 31 | 1450 | 1,18 | ● | 7,5 | 51 | 1110 | 0,63 |
| ⊕ | 2 | 51 | 1110 | 0,63 | ⊖ | 3 | 70 | 1450 | 0,62 |

La viscosité intrinsèque dépend aussi de la concentration (ou quantité) de chaîne des composants introduits dans le système. Nous sommes parvenus à la conclusion que l'inverse du degré de polymérisation du polypropylène obtenu peut être représenté par l'expression suivante:

$$\frac{1}{D P} = \frac{k_1 + k_2 m + k_3 \sqrt{c_{\text{Al}}} + k_4 m \sqrt{G_{\text{Ti}}}}{k_p m}$$

où m est concentration du monomère, c_{Al} concentration de l'alluminium triéthyle, G_{Ti} quantité de TiCl_3 par litre de *n*-heptane, k_i facteurs dépendant seulement de la température.

En effet la viscosité intrinsèque diminue d'une façon suffisamment nette en augmentant la concentration de composé organo-métallique dans le système (fig. 30).

Étant donné que la vitesse de réaction est constante par rapport à la concentration de l' AlEt_3 , il est clair qu'un excès de composé organo-métallique ne modifie pas le nombre et l'activité des centres actifs, mais il peut donner lieu à une substitution des molécules organo-métalliques associées dans les centres actifs ou à un processus de transfert de chaîne, probablement au

moyen d'ions engendrés par le composé organo-métallique, ou bien par des complexes solubles formé par lui-même.

Il est intéressant de remarquer que l'inverse de la viscosité intrinsèque est une fonction que l'on peut estimer proche de la linéarité par rapport à la racine carrée de la concentration d'AlEt₃ (fig. 31). Cela peut être dû à la nature

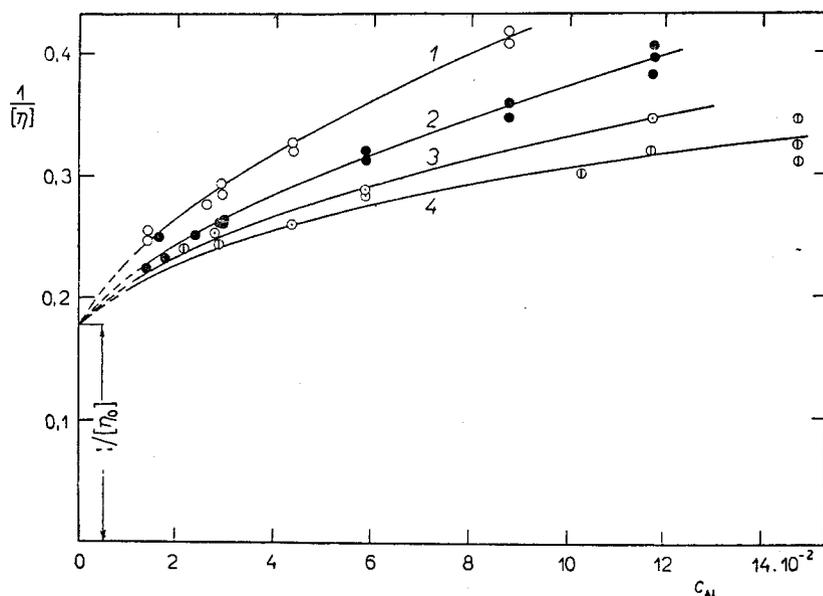


Fig. 30

Inverse de la viscosité intrinsèque [(100 cm³/g)⁻¹] du polypropylène obtenu à 70°C et 950 mm Hg de pression partielle de propylène en présence de TiCl₃ et AlEt₃ dans le *n*-heptane, en fonction de la concentration de AlEt₃ (mol Al(C₂H₅)₃/l *n*-heptane)

| Courbe | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------|-----|---|---|----|
| Al/Ti | 1,5 | 3 | 5 | 10 |

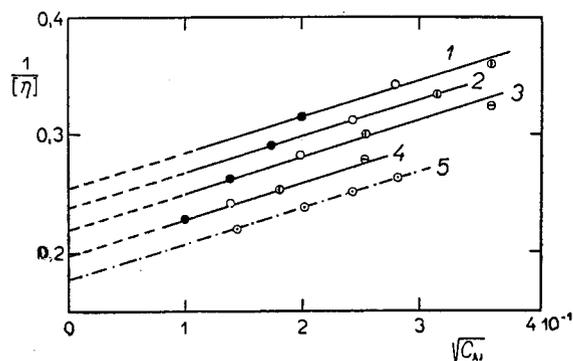


Fig. 31

Inverse de la viscosité intrinsèque [(100 cm³/g)⁻¹] du polypropylène obtenu à 70°C et 950 mm Hg de pression partielle de propylène, en présence de quantités fixes de TiCl₃, en fonction de la racine carrée [mol Al(C₂H₅)₃/l *n*-heptane]^{1/2} de la concentration de l'AlEt₃

| | ⊙ | ● | ⊖ | ⊕ | ⊖ | |
|---|-----|---|---|----|---|---|
| Al/Ti, mol | 1,5 | 3 | 5 | 10 | | |
| G_{Ti} , g TiCl ₃ /l <i>n</i> -heptane | | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| Courbe | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |

dimérique de l'aluminium triéthyle ou à quelques équilibres chimiques relatifs à la formation d'un véritable agent de transfert de chaîne.

La viscosité intrinsèque varie aussi en variant la quantité de TiCl_3 (fig. 30). On a pu démontrer qu'il s'agit d'un processus de transfert et, à l'aide d' AlEt_3 radioactif, que la vitesse de ce processus est donnée par le facteur $k_4 m \sqrt{G_{\text{Ti}}}$.

La concentration du monomère n'a qu'une faible influence sur les poids moléculaires (fig. 32), ce qui démontre que le processus d'interruption des chaînes est surtout un processus de premier ordre par rapport à la concentration du monomère. Probablement, comme nous le verrons sans peu, il est dû à une série de processus consécutifs enchaînés, ayant comme résultat final un transfert de chaîne avec le monomère.

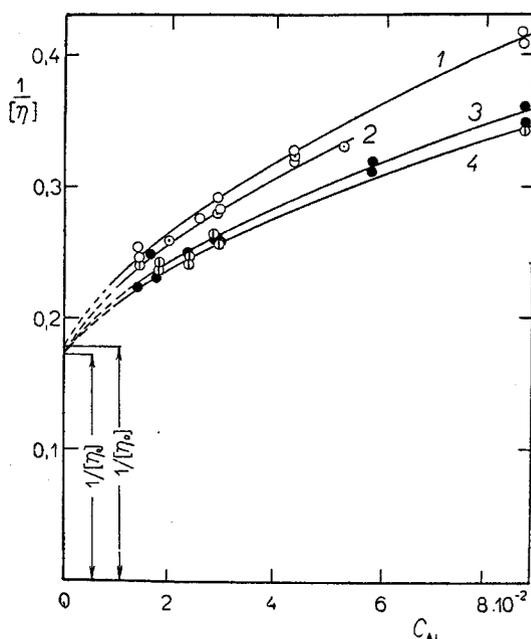


Fig. 33

Pourcent de macromolécules de polypropylène interrompues pendant la réaction (conduite à 70°C et $950\text{ mm Hg } p_{\text{C}_3\text{H}_8}$ en *n*-heptane) par un processus de termination de premier ordre par rapport à la concentration du monomère, en fonction des quantités de TiCl_3 ($\text{gTiCl}_3/\text{l } n\text{-heptane}$) et d' AlEt_3 ($\text{mol Al(Et)}_3/\text{l } n\text{-heptane}$) introduites dans le système
 1 $c_{\text{Al}} = 0$ ($f(G_{\text{Ti}})$), 2 $G_{\text{Ti}} = 0$ ($f(c_{\text{Al}})$).

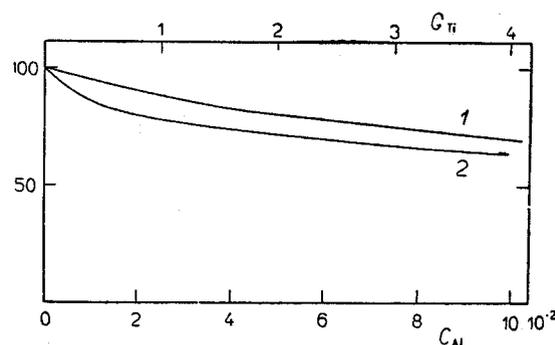
Dans la figure 33 on a par ex. calculé, dans le cas du propylène, le pourcentage de chaînes en accroissement qui se terminent par transfert avec le monomère, en variant les concentrations respectivement de AlEt_3 ou bien de TiCl_3 dans le système et en supposant chaque fois, à la limite, nulle la concentration de l'autre réactif catalytique. L'importance du transfert avec le monomère, dans le sens que l'on vient de préciser, apparait ici immédiatement.

Pour terminer ce rapide aperçu des résultats cinétiques, d'après toutes nos recherches sur la réaction obtenue à l'aide de systèmes catalytiques stables

Fig. 32

Inverse de la viscosité intrinsèque $[(100\text{ cm}^3/\text{g})^{-1}]$ du polypropylène obtenu à 70°C , à deux pressions différentes, en présence de TiCl_3 et d' AlEt_3 en *n*-heptane, en fonction de la concentration de l' AlEt_3

| Courbe | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------------------------|-----|------|-----|------|
| Al/Ti | 1,5 | 1,5 | 3 | 3 |
| $p_{\text{C}_3\text{H}_8}$, mm Hg | 950 | 1450 | 950 | 1450 |



du 2ème type, nous retenons comme justifiée la proposition de l'existence, dans cette polymérisation, de plusieurs processus élémentaires, que nous allons resumer dans le schéma suivant.

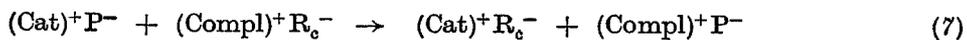
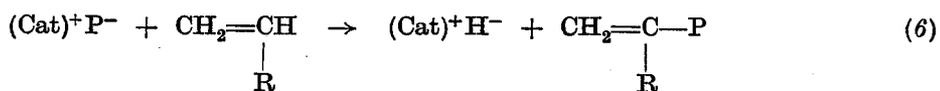
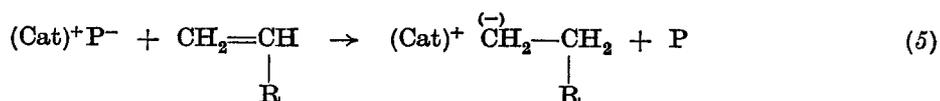
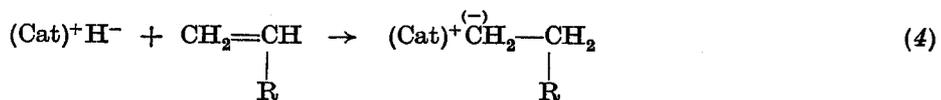
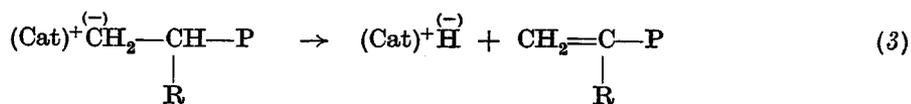
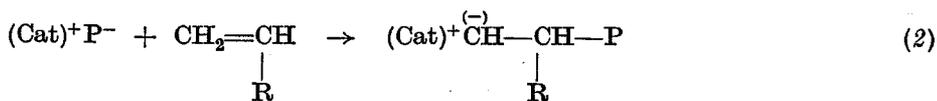
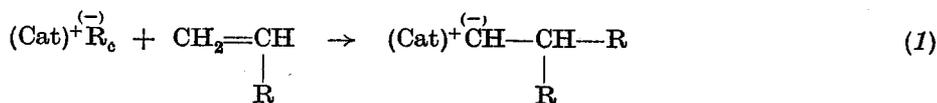


Schéma 3

Nous avons indiqué brièvement par $(\text{Cat})^+\text{R}_c^-$ le complexe catalytique. L'amorçage de la chaîne, dû à l'entrée de la première molécule de monomère dans le complexe a lieu suivant le processus (1). L'accroissement de la chaîne doit suivre un mécanisme semblable [processus (2)]. Il est possible ensuite, et surtout lorsqu'on travaille à haute température, d'avoir la terminaison spontanée d'une chaîne par transfert d'un ion hydrure au complexe [processus (3)], qui est pourtant capable par addition d'une nouvelle molécule de monomère de restaurer le groupe alcoylique lié au centre actif et l'amorçage d'une nouvelle chaîne avec la réactivité primitive [processus (4)].

Le transfert d'un ion hydrure pourrait se vérifier même pendant une réaction d'accroissement, ce qui peut donner lieu à un véritable transfert de chaîne avec monomère [processus (5)], ou bien à une réaction de terminaison [processus (6)] qui suit la formation de l'hydrure au catalyseur et qui peut être conséquence d'une série de réactions consécutives enchaînées. En effet la dissociation en hydrure est caractérisée par la forte variation du poids moléculaire à haute température. Les autres processus de terminaison sont prédominants à basse température. Mais il est possible qu'une activation de cette réaction ait lieu par la chaleur même d'une réaction élémentaire d'addition du monomère dans le temps très bref qui est nécessaire pour transmettre cette chaleur à l'entourage. Une telle augmentation de la constante de vitesse de réaction

a été démontrée expérimentalement par un de nous dans d'autres réactions consécutives²⁴⁻²⁶.

En présence d'autres complexes ioniques, ou bien de composés ioniques plus simples, inactifs pour la réaction de polyaddition, on peut avoir aussi de véritables échanges ioniques [processus (7)] qui donnent lieu à la naissance d'une nouvelle chaîne et à la formation d'un macrocomplexe inactif. La diminution du poids moléculaire en opérant à haute pression d'hydrogène peut être attribué à une réaction de ce type.

Une autre possibilité, qui peut se présenter, est la substitution du composé aluminium-alcoylique, lié dans un complexe catalytiquement actif contenant le métal de transition [processus (8)]. Cette réaction pourrait même suivre un mécanisme ionique, en considérant la dissociation ionique possible des dimères des aluminium-alcoyles et une dissociation analogue des complexes contenant les métaux de transition.

D'après ce que nous avons exposé, on peut remarquer que les procédés de polymérisation stéréospécifiques, auxquels nous attribuons un mécanisme anionique coordonné et qui ont conduit à la synthèse de polymères stéréounitaires, présentent une allure cinétique assez différente de celle des autres procédés de polymérisation précédemment connus et plus largement étudiés.

En effet le processus global peut être aisément interprété comme une réaction de polyaddition simple qui, catalysée, peut atteindre de grandes vitesses de réaction et, à la limite, une allure comparable à celle d'un véritable processus en chaîne.

Nous pensons que l'étude plus approfondie de l'influence de nombreux facteurs sur l'activité catalytique et sur la stéréospécificité des surfaces cristallines activées que nous avons en cours, et la possibilité que l'on a, en ce cas, d'évaluer le nombre absolu des centres actifs, pourra permettre non seulement d'approfondir la connaissance de ce cas particulièrement intéressant de catalyse, mais aussi de contribuer à la solution de nombreux problèmes généraux de la catalyse hétérogène.

Bibliographie

1. Natta G.: *Atti Accad. Lincei* [8] 4, 61 (1955); *J. Polymer Sci.* 16, 143 (1955).
2. Natta G. et al.: *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1708 (1955).
3. Natta G., Porri L., Mazzanti G.: *Brev. italien* 536631 (12. 3. 1955).
4. Natta G., Porri L.: *Brev. italien* 538453 (15. 7. 1955).
5. Natta G., Corradini P., Porri L.: *Atti Accad. Lincei* [8] 20, 728 (1956).
6. Natta G.: *Conférence inaugurale du XVI^e Congrès de Chimie Pure et Appliquée, Paris, Juillet 1957*; *Experientia*, Suppl. No. 7, 21 (1957).
7. Natta G., Pino P., Mazzanti G.: *Brev. italien* 526101 (3. 12. 1954); *Brev. italien* 545332 (16. 12. 1954).
8. Natta G.: *Chim. ind.* 38, 751 (1956).
9. Natta G. et al.: *Chim. ind.* 38, 19 (1957).
10. Friedlander H. N.: *Fall Meeting 1956*, American Chemical Society, Atlantic City, New York.
11. Morton A. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 72, 3875 (1950).
12. Price C. C., Osgan M.: *J. Am. Chem. Soc.* 78, 4787 (1956).
13. Natta G. et al.: *Chim. ind.* 39, 19 (1957).
14. Natta G. et al.: *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2975 (1957).
15. Natta G. et al.: *Chim. ind.* 38, 19 (1957).
16. Shildnecht et al.: *Ind. Eng. Chem.* 40, 2104 (1948).
17. Natta G., Bassi I., Corradini P.: *Makromol. Chem.* 18—19, 455 (1955).
18. Natta G., Pasquon I., Giachetti E.: *Angew. Chem.* 69, 213 (1957).
19. Natta G., Pasquon I., Giachetti E.: *Makromol. Chem.*, 24, 258 (1957).
20. Natta G., Pasquon I., Giachetti E.: *Chim. e ind. (Milano)* 39, 993 (1957); 39, 1002 (1957); 40, 97 (1958); 40, 103 (1958); 40, 267 (1958).

21. Natta G., DANUSSO F.: *Chim. e ind. (Milano)* 40, 445 (1958).
22. DANUSSO F., SIANESI D.: *Chim. e ind. (Milano)* 40, 450 (1958) et d'autres travaux en presse.
23. Mazzanti G., Longi P.: *Rend. ist. lombardo sci.*, en presse.
24. Natta G.: *Rend. ist. lombardo sci.* [1] 78, 307 (1945).
25. Natta G., Simonetta M.: *Rend. ist. lombardo sci.* [1] 78, 336 (1945).
26. Natta G., Mantica E.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3152 (1952).

Discussion

L. AMROŽ (*Brno*): La polymérisation de Ziegler-Natta est exécutée dans un milieu qui contient un surplus du composé organométallique, par ex. AlR_3 . Puisque AlR_3 (ainsi que Al_2R_6) contient une relative insuffisance électronique sur l'atome Al, il se manifesterait alors comme un accepteur (d'électrons) et il devrait engendrer au cours du mécanisme anionique de la polymérisation stéréospécifique l'inhibition ou réduction du poids moléculaire (terminaison) de la chaîne.

F. DANUSSO (*Milano*): De la même façon qu'on pense que des complexes catalytique se forment sur le réseau cristallin du $TiCl_3$, on peut penser que d'autres complexes inactifs se forment. Ceux-ci peuvent rester dans la phase solide à côté des complexes catalytiques ou bien passer en solution.

Une partie du composé alcoylique peut, plus simplement, rester en solution et, par. ex., se dissocier suivant la réaction:



qui engendre des ions en solution.

Les ions présents dans le système, ou bien les complexes de nature différente, ou les ions engendrés par ceux-ci sur la „surface polaire“ du support catalytique, peuvent enfin donner les réactions que nous avons cités, dans la conférence, comme processus 7 et processus 8.

Z. A. ROGOVIN (*Moskau*): Haben Sie den Einfluss der Temperatur und der Katalysatormenge auf die Polydispersität des hergestellten Polypropylens bzw. das Verhältnis des amorphen und kristallinen Anteiles untersucht?

F. DANUSSO (*Milano*): Nous avons surtout étudié la dépendance de la viscosité intrinsèque de la température et non particulièrement la distribution des poids moléculaires. Augmentant la température, la viscosité intrinsèque diminue et il diminue aussi la fraction du polymère cristallin.

Z. A. ROGOVIN (*Moskau*): Haben Sie prinzipiell eine Methode, die Verteilungskurve bei den isotaktischen Polymeren allgemein und besonders beim Polypropylen zu beurteilen?

F. DANUSSO (*Milano*): Pour le fractionnement des polymères isotactiques par la précipitation fractionnée, deux cas peuvent se produire.

a) Le polymère a une basse vitesse de cristallisation: en ce cas le fractionnement peut réussir d'une façon parfaite suivant les méthodes conventionnelles, puisqu'on obtient la séparation liquide-liquide. Nous avons démontré cela en fractionnant le polystyrène isotactique (F. Danusso, G. Moraglio: *J. Polymer Sci.* 24, 161 (1957)).

b) Le polymère a une vitesse de cristallisation suffisamment élevée: il faut adopter des méthodes à haute température, analogues, d'une certaine façon, à celles efficaces dans le cas des polyéthylènes. Nous avons en cours des recherches à ce sujet.

Z. A. ROGOVIN (*Moskau*): Glauben Sie, dass es prinzipiell möglich ist, isotaktische Polymere aus polaren Monomeren herzustellen?

F. DANUSSO (*Milano*): Suivant la théorie que nous avons proposé dans cette conférence, il est possible, en principe, de polymériser des monomères ayant des groupement à caractère polaire dans la molécule, pourvu que le monomère ne donne trop facilement de transfert d'ions négatifs au catalyseur, ou bien que le mécanisme de coordination ne soit pas dérangé.

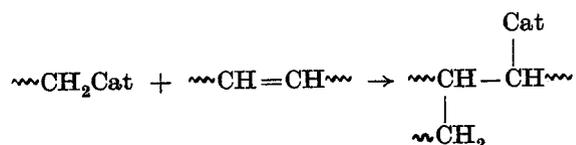
C. E. BRESLER (*Leningrad*): A question on the kinetic measurements. Why does the author think that he is working in the kinetic region and not in the diffusion region where the overall reaction rate is determined by diffusion through polymer particles?

F. DANUSSO (*Milano*): Les conditions de l'agitation du système qui polymérise peuvent assurer que le processus globale n'est pas contrôlé par la diffusion. La constance très évidente de la vitesse pendant nos expériences avec le propylène est aussi un argument en faveur de cela. En d'autres cas nous avons expérimenté à des conditions initiales. Au contraire nous n'avons pas encore déterminé d'une façon définitive si quelqu'un des processus élémentaires est influencé par des phénomènes de diffusion ou d'absorption.

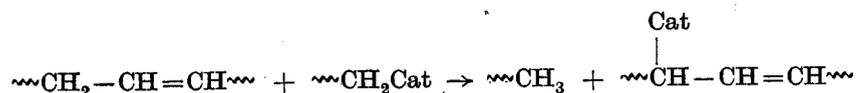
B. A. KRENTSEL (*Moscou*): Est-ce quelqu'un vos plusieurs expériences peuvent confirmer la dépendance de la cristallinité dans le polypropylène de la longueur de chaîne radicale dans le composé d'alcoyle d'aluminium? Les résultats présentés par Prof. Danusso sont-ils valables seulement pour le polypropylène ou bien aussi pour les autres polyoléfinés?

F. DANUSSO (*Milano*): La corrélation entre la stéréospécificité et la nature du groupement alcoylique a été montrée dans le Tableau IV de la conférence, qui se réfère à des conditions catalytiques et de réaction comparables. En ces conditions la corrélation apparaît de validité générale.

A. A. KOROTKOV (*Leningrad*): As a result of a detailed study of Prof. Natta's communication we came to the conclusion that most of the experimental data presented by Prof. Natta can be satisfactorily explained on the basis of our view that the mechanism of polymerization reactions catalysed by catalysts of the Ziegler-Natta type is cationic, analogous to the polymerization mechanism with Friedel-Crafts catalysts. As complementary proof we may present the results of our study on polymerization of diene hydrocarbons, 1,4-butadiene and isoprene. At moderate temperatures, the heat effect of the reaction is always higher than in the butyl-lithium catalysed polymerization; this means that together with the polymerization reaction, the following reaction takes place at the double bonds of the macromolecules:



This reaction leads to the formation of insoluble polymers. Such reactions are very characteristic for the polymerization with Friedel-Crafts catalysts. There are no experimental data proving the presence of a chain transfer reaction, characteristic of anionic polymerization:



Unfortunately lack of time does not allow us to proceed with the detailed analysis of evidence for or against the two mechanisms proposed for the polymerization reaction with Ziegler-Natta catalysts. This point of view is sustained by one group of Soviet scientists. Another group tends to accept the view of Prof. Natta and his collaborators.

F. DANUSSO (*Milano*): Personnellement j'ai l'impression que la polymérisation des α -oléfines a des aspects différents de celle des dioléfines, même si les deux sont, en tout cas, semblables. Je ne sais pas donc, si les résultats qui proviennent d'études sur les dioléfines peuvent être généralisés ou étendus au cas des α -oléfines. En outre, pour la préparation des catalyseurs de ce type on emploie aussi des agents acides et il faut contrôler dans quelles conditions finales (d'acidité ou de basicité) on se trouve pendant la polymérisation. Enfin, si l'on se base sur des réactivités relatives dans les copolymérisations, il faut contrôler avec ces systèmes catalytiques, s'il s'agit d'une véritable copolymérisation.

B. A. KRENTSEL (*Moscou*): Je voudrais demander au Prof. Danusso s'il sort de la supposition que la réduction du rayon atomique de métal dans un composé alcoyle-métallique augmente l'isotacticité? Cela signifierait alors qu'après votre tableau on ne devrait pas obtenir les meilleurs résultats avec les composés alcoyliques de beryllium. Est-ce qu'il y a une expérience expérimentale avec ces composés alcoyliques?

F. DANUSSO (*Milano*): Le Tableau II, que j'ai projeté, montre des résultats expérimentaux et une très claire relation entre stéréospécificité et rayon ionique du métal employé.

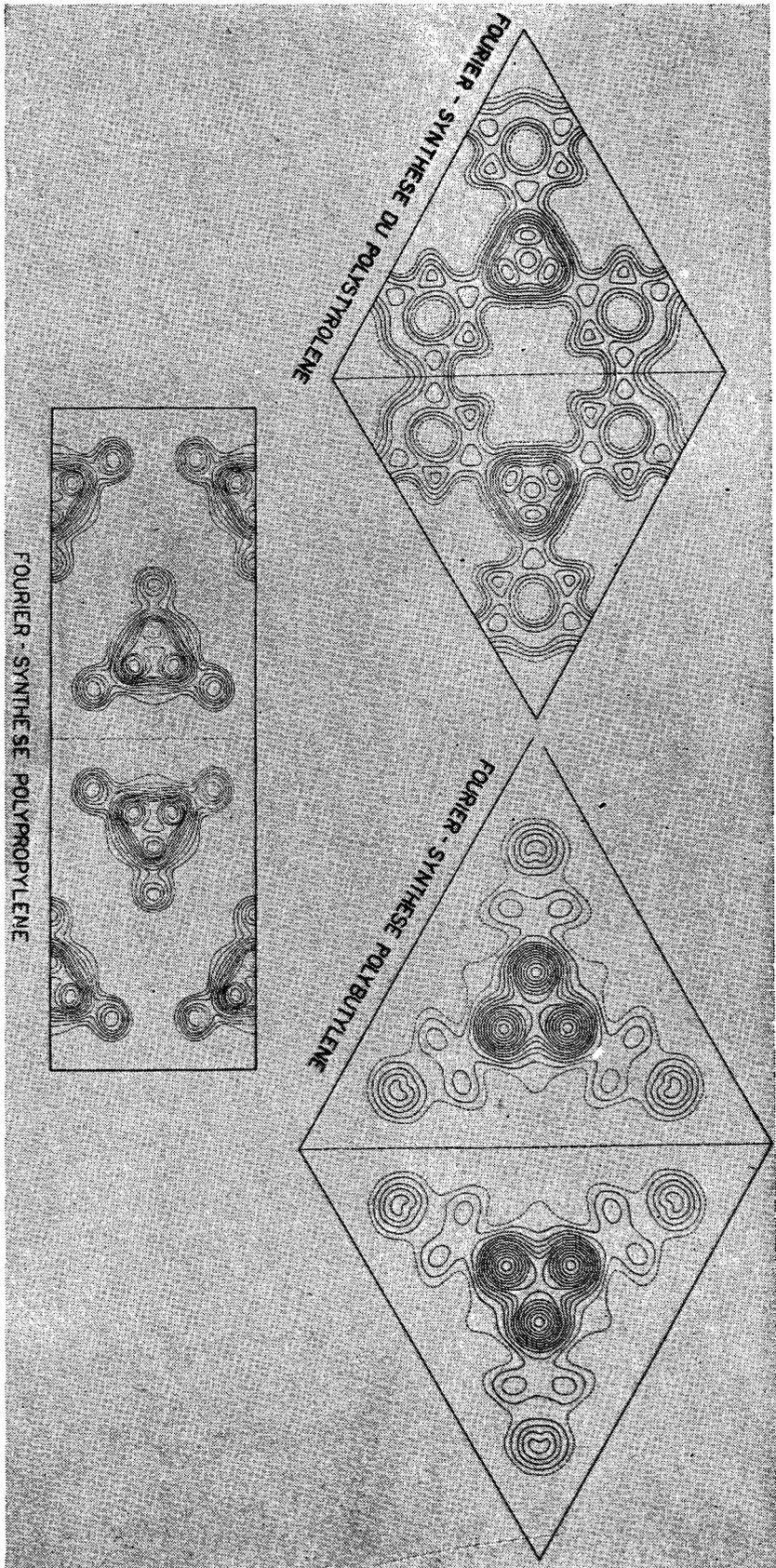


Fig. 3

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