

Polymérisation du Propylène à Polymère Syndiotactique

A. ZAMBELLI, G. NATTA, et I. PASQUON, *Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milan, Italie*

I. INTRODUCTION

Les premiers résultats concernant la polymérisation du propylène à polymère syndiotactique¹ avaient montré que ce type de polymérisation se différencie nettement de la polymérisation à polymère isotactique. En effet, tandis que dans ce dernier cas la présence d'un substrat cristallin dans le système catalytique semble nécessaire (ou du moins très utile) pour l'obtention d'un polymère cristallin, cela n'est pas le cas de la polymérisation à polymère syndiotactique, étant donné qu'ici le système catalytique peut être homogène (du moins apparemment).

Avec des systèmes catalytiques particuliers (hétérogènes et à base de composés de titane),^{2,3} le polypropylène syndiotactique peut être obtenu à des températures assez élevées (même $>70^{\circ}\text{C}$), mais avec les systèmes catalytiques homogènes que nous avons davantage étudiés (à base de composés de vanadium), le polypropylène syndiotactique s'obtient seulement si l'on opère à des températures suffisamment basses (par ex. -70°C).

Il est bien connu que même dans le cas de plusieurs monomères vinyliques non hydrocarbures,⁴⁻⁸ le polymère syndiotactique peut être obtenu par mécanisme de polymérisation radicalaire surtout si la température de polymérisation est très basse. La régularité stérique que l'on a dans ces cas serait due au fait que l'enchaînement syndiotactique, lors de la croissance d'une chaîne polymérique dont l'extrémité est libre (par exemple constituée par un radical), est favorisé par rapport à celui isotactique.⁹⁻¹¹ (Huggins¹² avait déjà prévu en 1944 que la régularité stérique des polymères obtenus par polymérisation radicalaire doit augmenter lorsque la température de polymérisation diminue.)

D'autres auteurs¹³ ont calculé que même dans le cas du propylène, pour des mécanismes soit radicalaires, soit purement cationiques, la polymérisation à polymère syndiotactique devrait être favorisée, pourvu que l'approche du monomère au groupe terminal de la chaîne en croissance ait lieu d'une façon déterminée.

Dans ce travail nous reportons les résultats plus récents que nous avons obtenus dans l'étude de la polymérisation du propylène à polymère syndiotactique, avec des systèmes catalytiques qui sont apparemment homogènes;

ces résultats ne sont pas encore suffisants pour déduire d'une façon univoque un mécanisme complet, mais leur interprétation nous a conduit à la conclusion que dans notre cas la polymérisation doit être stéréospécifique et que le mécanisme peut être retenu du type anionique coordiné.

II. RÉSULTATS OBTENUS

A. Essais de Polymérisation

Les systèmes catalytiques dont nous parlons en détail dans cette communication sont préparés à partir de VCl_4 et d'un composé du type AlR_2X (R = alcoyle; X = halogène) en présence d'une base de Lewis; nous

TABLEAU I
Influence de la Température de Polymérisation^a

Température de polymérisation, °C	Durée de la polymérisation, h	Polymère obtenu		
		g	$[\eta]$, 100 cm ³ /g	Index de cristallinité du polymère syndiotactique ^b
-78	24	1,0	1,06	1,65
-57	24	8,45	1,15	0,55
-50	24	13,6	1,08	0,4
-40	24	21,2	1,05	—
+20	24	Traces	—	—
-55	1/2	0,2	0,44	1,1
-40	1/4	0,35	0,38	1,25

^a Conditions de polymérisation: toluène: 100 cm³; VCl_4 : 1×10^{-3} moles; anisole: 1×10^{-3} moles; $Al(i-C_4H_9)_2Cl$: 5×10^{-3} moles; propylène: 80 g; introduits dans l'ordre; température de préparation du catalyseur: $-78^\circ C$.

^b L'index de cristallinité est défini dans le paragraphe G.

TABLEAU II
Influence de la Durée de la Polymérisation^a

Durée de la polymérisation, h	AlR_2Cl	Polymère obtenu		
		g	$[\eta]$, 100 cm ³ /g	Index de cristallinité du polymère syndiotactique ^b
1/2	$Al(CH_3)_2Cl$	2,45	0,28	0,85
24	$Al(CH_3)_2Cl$	11,8	0,89	0,6
3/4	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,2	—	1,55
6	$Al(C_2H_5)_2Cl$	4,6	0,56	1,3
24	$Al(C_2H_5)_2Cl$	8,2	0,89	1,0
12	$Al(i-C_4H_9)_2Cl$	0,45	0,74	1,85
24	$Al(i-C_4H_9)_2Cl$	1,0	1,06	1,65

^a Conditions de polymérisation: toluène: 100 cm³; anisole: 1×10^{-3} moles; VCl_4 : 1×10^{-3} moles; AlR_2Cl : 5×10^{-3} moles; propylène: 80 g; introduits dans l'ordre; $t = -78^\circ C$.

^b Voir Tableau I.

TABLEAU III
Influence de Différents Types de Bases de Lewis^a

Base de Lewis	Polymère obtenu		
	g	$[\eta]$, 100 cm ³ /g	Index de cristallinité du polymère syndiotactique ^b
Thiofène	1,1	0,76	0,5
Anisole	1,0	1,06	1,65
Acétate d'éthyle	1,35	0,91	0,65
Furane	1,25	0,71	1,25
Ether éthylique	1,1	1,10	0,95
Cyclohexanone	1,0	1,00	0,9
Pyridine	0	—	—

^a Conditions de polymérisation: toluène: 100 cm³; base de Lewis: 1×10^{-3} moles; VCl₄: 1×10^{-3} moles; Al(*i*-C₄H₉)₂Cl: 5×10^{-3} moles; propylène: 80 g; introduits dans l'ordre; *t* = -78°C; durée des polymérisations: 24 h.

^b Voir Tableau I.

TABLEAU IV
Influence des Rapports Anisole/VCl₄ et Al/Anisole^a

Anisole VCl ₄ (mol)	Al(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂ Cl anisole (mol)	Al/V (mol)	Polymère obtenu		
			g	$[\eta]$, 100 cm ³ /g	Index de cristallinité du polymère syndiotactique ^b
0	∞	5	1,05	0,66	0,4
0,5	10,0	5	1,15	1,15	0,7
1	5,0	5	1,0	1,06	1,67
2	2,5	5	1,6	1,02	1,5
3	0,6	5	1,2	0,94	1,25
4	0,8	5	0,55	0,86	1,0
5	1,0	5	0	—	—
11	2,27	25	0,6	0,98	0,3

^a Conditions de polymérisation: toluène: 100 cm³; anisole: variable; Al(*i*-C₄H₉)₂Cl: variable; propylène: 80 g, introduits dans l'ordre; *t* = -78°C; durée de la polymérisation: 24 h.

^b Voir Tableau I.

TABLEAU V
Influence du Rapport Al(*i*-C₄H₉)₂Cl/VCl₄

Al/V (mol)	Polymère obtenu		
	g	$[\eta]$, 100 cm ³ /g	Index de cristallinité du polymère syndiotactique ^b
4	0,9	0,90	1,7
5	1,0	1,06	1,65
10	3,0	1,50	1,1

^a Conditions de polymérisation: toluène: 100 cm³; anisole: 1×10^{-3} moles; VCl₄: 1×10^{-3} moles; Al(*i*-C₄H₉)₂Cl: variable; introduits dans l'ordre; *t* = -78°C; durée de la polymérisation: 24 h.

^b Voir Tableau I.

TABLEAU VI
Influence de l'Ordre d'Introduction des Réactifs pendant la Préparation du Catalyseur^a

Ordre d'introduction des réactifs	Pyridine, moles	Al/V (mol)	Polymère obtenu		
			g	$[\eta]$, 100 cm ³ /g	Index de cristallinité du polymère syndiotactique ^b
Anisole-VCl ₄ - Al(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂ Cl	0	5	1,1	1,06	1,65
Anisole-Al(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂ Cl- VCl ₄	0	5	0,9	1,80	0,85
Pyridine-VCl ₄ -anisole- Al(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂ Cl	1 × 10 ⁻³	6	0	—	—
Anisole-VCl ₄ - Al(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂ Cl- pyridine	1 × 10 ⁻³	6	0,9	0,89	0,8

^a Conditions de polymérisation: toluène: 100 cm³; VCl₄: 1 × 10⁻³ moles; anisole: 1 × 10⁻³ moles; *t* = -78°C; durée de la polymérisation: 24 h.

^b Voir Tableau I.

TABLEAU VII
Influence du type de Composé AlR₂X^a

AlR ₂ X	Température de polymérisation, °C	Polymère obtenu		
		g	$[\eta]$, 100 cm ³ /g	Index de cristallinité du polymère syndiotactique ^b
Al(CH ₃) ₂ Cl	-78	11,8	0,89	0,6
Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	-78	8,2	0,89	1,0
Al(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂ Cl	-78	1,0	1,06	1,65
Al(neo-C ₅ H ₁₁) ₂ Cl	-78	2,1	0,67	1,85
Al(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂ Cl	-60	8,4	1,15	0,55
Al(méthylstyril) ₂ Cl	-60	4,5	1,20	0,8
Al(C ₂ H ₅) ₂ F	-78	0,4	4,80	0 ^c
Al(C ₂ H ₅) ₂ Br	-78	0,4	—	0 ^c
Al(C ₂ H ₅) ₂ I ^d	-78	0,2	1,26	0 ^c

^a Conditions de polymérisation: toluène: 100 cm³; anisole: 1 × 10⁻³ moles; VCl₄: 1 × 10⁻³ moles; AlR₂X: 5 × 10⁻³ moles; propylène: 80 g; introduits dans l'ordre; durée des polymérisations 24 h; température de préparation du catalyseur: -78°C.

^b Voir Tableau I.

^c Le polymère présente une faible cristallinité due à polypropylène isotactique.

^d Durée de l'essai: 12 h.

avons étudié en particulier l'influence, sur les résultats de la polymérisation, des facteurs suivants: température de polymérisation (Tableau I), durée de la polymérisation (Tableaux I et II), type de base de Lewis (Tableaux III et VI), rapport base de Lewis/VCl₄ (Tableau IV), rapport Al/V (Tableau V), ordre d'introduction des réactifs pendant la préparation du

TABLEAU VIII
Influence de l'addition de AlR_3 aux systèmes VCl_4 -anisole- AlR_2Cl^a

VCl_4 , moles $\times 10^3$	Anisole, moles $\times 10^3$	AlR_2Cl , moles $\times 10^3$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, moles $\times 10^3$	Durée de la polymer- isation, h	Polymère obtenu		
					g	$[\eta]$, 100 cm^3/g	Index de cristallinité du polymère syndiotactique ^b
1	3	5 ^c	—	24	1,2	0,94	1,5
0,5	1,5	1,5 ^d	1	3,5	3,7	5,10	Amorphe
1	3	3 ^d	2	24	67	9,00	Amorphe

^a Conditions de polymérisation: toluène: 100 cm^3 ; propylène: 80 g; $t = -78^\circ\text{C}$.

^b Voir Tableau I.

^c $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$.

^d $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$; les réactifs ont été introduits dans l'ordre suivant: toluène, anisole, VCl_4 , AlR_2Cl et AlR_3 complexé au préalable (selon le rapport 1:1) avec de l'anisole.

catalyseur (Tableau VI), type de composé AlR_2X employé (Tableau VII), et addition de AlR_3 au catalyseur (Tableau VIII).

Enfin nous avons observé le comportement d'un de nos systèmes catalytiques types, dans l'homopolymérisation de l'éthylène et du butène-1 et dans la copolymérisation éthylène-propylène et nous avons effectué aussi des essais de synthèse d'un copolymère à deux blocs éthylène-propylène, en alimentant successivement les deux monomères dans le réacteur.

Nous avons observé que le butène-1 ne homopolymérise pas (par ex. à $t < -50^\circ\text{C}$) tandis que l'éthylène homopolymérise rapidement même à basse température; ce monomère copolymérise aussi avec le propylène, pour fournir, selon les conditions, des copolymères "random" ou à hétéro-blocs.

Un copolymère à deux séquences éthylène-propylène que nous avons préparé, a été soumis à l'extraction avec des solvants (Tableau IX); l'examen infra-rouge a montré que soit la fraction extraite par le *n*-heptane, soit le résidu, contiennent du polyéthylène et du polypropylène syndiotactique; puisque le polyéthylène obtenu par homopolymérisation, sous

TABLEAU IX
Copolymère Séquencé Éthylène-Propylène

Fraction	Éthylène dans le		Index de cristallinité du polymère syndiotactique ^a
	Type	%	
extrait éther		18	— ^b
extrait heptane		51	1,05 ^c
résidu		31	— ^c
polymère	brut		18
			0,8 ^c

^a Voir Tableau I.

^b Amorphe.

^c Le produit montre cristallinité due à polypropylène syndiotactique et à polyéthylène.

les mêmes conditions de polymérisation et avec les mêmes systèmes catalytiques, est insoluble dans le *n*-heptane, tandis que le polypropylène est au contraire complètement soluble dans le *n*-heptane à l'ébullition, on doit conclure que soit l'extrait par le *n*-heptane, soit le résidu du polymère obtenu dans la copolymérisation séquencée, contiennent des chaînes polymériques contenant en même temps une séquence de polyéthylène et une séquence de polypropylène.

B. Examen des Produits de Décomposition des Catalyseurs

Les systèmes catalytiques employés sont apparemment homogènes et stables seulement à basse température (environ $< -40^{\circ}\text{C}$). Lorsqu'on les porte à température ambiante, leur activité catalytique dans la polymérisation du propylène tombe pratiquement à zéro et, après quelque temps, ils donnent lieu à la formation d'un précipité. Dans le cas des catalyseurs que nous avons employés, les précipités contiennent principalement du VCl_2 impur de composés d'aluminium, de bases de Lewis et de groupes alcoyles. Des résultats tout à fait semblables avaient déjà été obtenus dans un travail effectué dans notre Institut concernant l'étude de la réaction du vanadium triacétylacétonate avec l'aluminium diéthyl monochlorure.¹⁴

Il est intéressant de remarquer que dans le cas des mêmes réactions effectuées avec le TiCl_4 ou le titane triacétylacétonate—qui ne fournissent pas avec le AlR_2Cl des catalyseurs pour la polymérisation du propylène à polymère syndiotactique—les précipités contiennent principalement du TiCl_3 .

C. Examen et Nature des Polymères Obtenus

Les polymères obtenus sont cristallins, comme on peut l'observer d'après le spectre Geiger obtenu aux rayons X (Fig. 1): la comparaison avec le spectre du polypropylène isotactique montre que la cristallinité de ces polymères est due seulement à la présence de produit syndiotactique.

On peut en outre observer que la cristallinité—détectable par l'examen aux rayons X—des polypropylènes syndiotactiques que nous avons obtenus n'est pas très élevée.*

Le spectre infra-rouge des échantillons à l'état solide, montre une bande à $11,53 \mu$ qui est caractéristique du polypropylène syndiotactique.²

Les polymères bruts que nous avons préparés ont des viscosités intrinsèques pas très élevées (souvent $\simeq 1$) et ils sont entièrement solubles dans le *n*-heptane à l'ébullition.

A partir de ces polymères bruts il n'a été possible de séparer, ni par extraction avec des solvants, ni par séparation chromatographique,² des fractions sensiblement plus riches en polymère syndiotactique, que le polymère original.

* Pour cette raison il serait plus correct de définir "polypropylène montrant une cristallinité due à la forme syndiotactique" ce que nous avons dénommé "polypropylène syndiotactique."

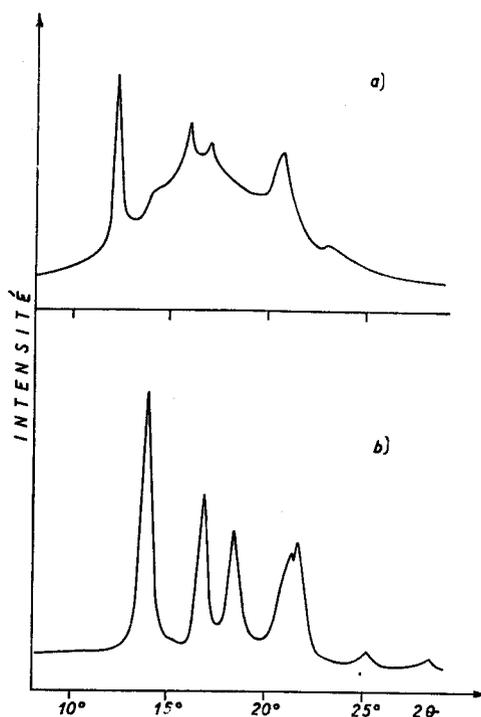


Fig. 1. Spectres Geiger aux rayons X ($\text{CuK}\alpha$) de polypropylènes: (a) syndiotactique (produit partiellement cristallin, index de cristallinité du polymère syndiotactique = 1,7) (b) isotactique (produit très cristallin).

Cela démontre que toutes les chaînes polymériques ont une composition stérique pratiquement homogène; ce résultat est en accord avec l'apparente homogénéité du système catalytique. On doit donc admettre que chaque macromolécule—étant donnée la faible cristallinité du polymère—est à stéréoblocs, c'est à dire contenant des séquences syndiotactiques alternées à des séquences ayant une configuration stérique différente.

III. DISCUSSION DES RÉSULTATS

A. Type de Mécanisme

Il est intéressant de discuter le mécanisme de la polymérisation du propylène à polymère syndiotactique, en tenant compte du fait que les polymères syndiotactiques de plusieurs monomères vinyliques non hydrocarbures peuvent être obtenus à basse températures par mécanisme radicalaire;⁴⁻⁶ en outre il est connu que certains catalyseurs du type Ziegler fournissent des radicaux qui, dans certains cas, peuvent initier des polymérisations (par ex. du chlorure de vinyle⁷) en donnant lieu à des polymères syndiotactiques.

Dans le cas de la synthèse du polypropylène syndiotactique que nous avons étudié, nous pensons toutefois de pouvoir exclure le mécanisme radicalaire, pour les raisons suivantes:

1. La régularité stérique des polymères que nous avons obtenus dépend: (a) des rapports anisole/ VCl_4 ou $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ /anisole, même pour des

polymères qui ont été préparés à la même température et qui ont à peu près la même masse moléculaire (Tableau IV); (b) du rapport Al/V (Tableau V); dans le cas des systèmes à base de VAc_3 (ou $Ac =$ résidue acétyl acétonique),¹ seulement les systèmes catalytiques préparés avec certains rapports Al/V, fournissent des polymères syndiotactiques; pour d'autres rapports Al/V le polymère que l'on obtient est complètement amorphe aux rayons X;¹ (c) des dimensions des groupes alcoyles liés au composé d'aluminium utilisé pour préparer le système catalytique (si l'on compare les essais ayant la même durée de polymérisation) (Tableau VII); (d) des différentes bases de Lewis (Tableaux III et IV).

2. Le polypropylène syndiotactique peut être obtenu à des températures allant au moins jusqu'à $80^\circ C$ pourvu que l'on emploie des systèmes catalytiques à base de composés de titane et d'aluminiums alcoyles² ou de sodium alcoyle.³

3. Malgré que le VCl_4 puisse être réduit par des composés autres que AlR_2Cl , comme par exemple AlR_2F , AlR_2Br , AlR_2I , LiR , ZnR_2 seulement les systèmes à base de AlR_2Cl fournissent du polymère syndiotactique (Tableau VII).

Si la formation du polypropylène syndiotactique à basse température était due seulement à des facteurs énergétiques concernant la stabilité relative des différents types de configuration stérique des motifs monomères à l'extrémité libre de la chaîne en croissance, et si dans notre cas le mécanisme de la polymérisation était radicalaire, les polymères ayant la même masse moléculaire, obtenus à la même température de polymérisation, devraient avoir tous la même régularité stérique; c'est ce que l'on observe dans le cas des monomères vinyliques non hydrocarbures (par ex. chlorure de vinyle), lorsqu'ils polymérisent par mécanisme radicalaire, en fournissant des polymères syndiotactiques.⁷

En ce qui concerne les calculs de Fordham⁹ (qui ont été effectués pour le chlorure de vinyle), nous pensons que leur application au cas du propylène ne montrerait pas que dans ce dernier cas l'enchaînement syndiotactique à l'extrémité libre d'une chaîne de polypropylène en croissance est sensiblement plus favorisé que l'enchaînement isotactique.

En effet la différence entre les énergies d'activation des processus de propagation qui devraient fournir respectivement l'enchaînement isotactique et l'enchaînement syndiotactique, dépend soit des facteurs stériques soit des facteurs électroniques concernant la nature du substituant dans le monomère vinylique; les calculs et les données expérimentales relatifs au chlorure de vinyle⁹ et aux vinyl esters⁶ montrent que les facteurs électroniques sont beaucoup plus importants que les facteurs stériques; à ce sujet, dans le cas du propylène, la composante électronique est pratiquement nulle et la composante stérique ne semble pas suffisamment importante pour favoriser, d'une façon marquée, l'enchaînement syndiotactique. Ces observations semblent confirmées par le fait que dans le cas du chlorure de vinyle la différence entre les énergies d'activation des deux types d'enchaînement est égale à environ seulement 500 cal/mol ;⁵ il est vraisem-

blable que dans le cas du propylène cette différence soit beaucoup plus petite.*

Nous pensons aussi de pouvoir exclure un mécanisme purement cationique. En effet, dans ce cas, il serait assez difficile d'expliquer le fait que les systèmes catalytiques que nous avons employés homopolymérisent rapidement l'éthylène en fournissant des hauts polymères linéaires et qu'ils ne homopolymérisent pas le butène-1. En outre la formation de copolymères à blocs éthylène-propylène (Tableau IX) montre que l'éthylène peut effectivement polymériser sur les mêmes centres de polymérisation qui fournissent le polypropylène syndiotactique.

D'autres essais effectués avec de l'aluminium alcoyle contenant du ^{14}C ,¹⁷ ont montré que les chaînes polymériques de polypropylène, contiennent les groupes alcoyliques provenant de l'aluminium alcoyle utilisé pour préparer le catalyseur. Même ce résultat peut être difficilement interprété sur la base d'un mécanisme cationique.

Ces observations nous ont conduit à la conclusion que dans notre cas le mécanisme de polymérisation est encore du type anionique coordiné, comme dans le cas de la polymérisation du propylène à polymère isotactique. (Il convient de rappeler que nous entendons par polymérisations anioniques coordonnées des monomères vinyliques hydrocarbures, les polymérisations dans lesquelles le stade de propagation des chaînes polymériques est précédé par une complexation du monomère sur un métal faisant partie du complexe catalytique, l'addition du motif monomère ayant ensuite lieu par insertion sur une liaison métal-carbone, l'atome de carbone de cette liaison ayant une charge partielle négative.)

B. Complexes Catalytiques

Les systèmes catalytiques stéréospécifiques dans la polymérisation du propylène à polymère syndiotactique, que nous avons étudiés, peuvent être préparés à partir de composés de vanadium soit tétravalents (VCl_4) soit trivalents (VAc_3).¹ Dans les deux cas, les produits de la décomposition thermique des systèmes catalytiques contiennent le vanadium à l'état bivalent, sous forme de VCl_2 . Nous pensons que dans notre cas les complexes catalytiques contiennent le vanadium à l'état trivalent, sous forme de VCl_2R .† Ce composé se forme comme produit intermédiaire soit pendant la réduction de VCl_4 à VCl_2 sous l'action des composés organom-

* Quant aux calculs de Ferstandig et de Goodrich¹³ selon lesquels un mécanisme radicalaire, ou cationique, du propylène devrait fournir à basse température des polymères syndiotactiques, nous observerons qu'ils ne sont confirmés par aucun fait expérimental; au contraire, la polymérisation du propylène effectuée par Fontana¹⁵ à basse température par mécanisme cationique, fournit un polymère amorphe; ce polymère ne présente, ni aux rayons X, ni aux rayons IR, cristallinité du type syndiotactique.¹⁶

† Les systèmes préparés à basse température à partir de VCl_3 cristallin et de AlR_2Cl sont eux aussi inactifs dans la polymérisation du propylène à polymère syndiotactique. Cela peut être du au fait, qu'à basse température, à cause de l'énergie réticulaire du VCl_3 , la réaction d'alcoylation de ce composé n'a pas lieu.

étalliques, soit pendant la chloruration et la successive réduction du VAc_3 sous l'action de $Al(C_2H_5)_2Cl$.

Ces hypothèses concordent avec les résultats obtenus dans notre Institut, et reportés dans une publication précédente,¹⁴ concernant la polymérisation du butadiène, à polymère 1,4-*trans*, avec des catalyseurs obtenus à partir de VAc_3 et de $Al(C_2H_5)_2Cl$.

Le VCl_2R n'est pas toutefois la seule composante déterminante des systèmes catalytiques pour la polymérisation du propylène à polymère syndiotactique. En effet la réduction du VCl_4 peut être effectuée avec des composés autres que AlR_2Cl , comme par exemple AlR_2F , AlR_2Br , AlR_2I , LiR , ZnR_2 ; mais dans aucun de ces cas nous avons obtenu des systèmes catalytiques aptes à polymériser le propylène syndiotactique (Tableau VII).

Ces résultats nous font retenir que, dans le cas des systèmes préparés à partir de VCl_4 , le $AlRCl_2$ est une autre composante nécessaire du système catalytique.

Ce composé se forme lors de la réaction :



Cette hypothèse, concernant la présence de $AlRCl_2$ dans les complexes catalytiques stéréospécifiques, est en accord avec le fait que l'addition de AlR_3 ou de AlR_2Cl (au-dessus du rapport Al/V optimum) aux systèmes catalytiques, fait disparaître (Tableau VIII), ou diminuer (Tableau V) la stéréospécificité des systèmes, tandis que leur activité augmente.

En ce qui concerne la conformation des complexes catalytiques stéréospécifiques, les données que nous avons obtenues ne sont pas suffisantes pour avancer des hypothèses assez satisfaisantes. Nous pensons qu'ils soient des produits d'association entre VCl_2R et $AlCl_2R$ où les atomes de métal sont liés entr'eux par des ponts d'halogène. (Récemment il a été trouvé un système catalytique qui serait constitué par $TiCl_3R$ et $AlCl_2R$,¹⁸ ce système, qui est assez semblable à celui que nous décrivons, polymérise l'éthylène à basse température en fournissant des oligopolymères.) La croissance des chaînes polymériques aurait lieu par insertion des unités monomériques sur une des liaisons métal-carbone du complexe, l'atome de carbone ayant une charge partielle négative. Les complexes du type susmentionné sont suffisamment stables si ces ponts sont symétriques. Notre hypothèse est appuyée par le fait que les systèmes préparés à partir de VCl_4 et de AlR_2X sont actifs dans la polymérisation à polymère syndiotactique seulement si $X = Cl$ (Tableau VII); dans ce cas le système est homogène. Si $X = F$, Br ou I , il se forme un précipité qui polymérise encore le propylène, mais pour fournir un produit qui présente une faible cristallinité seulement de type isotactique.

Plusieurs hypothèses peuvent justifier soit la formation des chaînes polymériques à stéréoblocs, soit la dépendance de la régularité stérique du polymère obtenu de sa masse moléculaire (Tableau II), du rapport Al/V (Tableau V) et de la dimension des groupes alcoyles (Tableau VII). Par

exemple il suffit d'admettre que les systèmes catalytiques contiennent au moins deux espèces de complexes catalytiques, entr'elles à l'équilibre et que seulement une soit stéréospécifique. Cet équilibre pourrait être influencé soit par le rapport Al/V, soit par la dimension des alcoyles provenant du composé d'aluminium utilisé pour préparer le catalyseur, soit par la longueur des chaînes polymériques en croissance, liées aux complexes.

En ce qui concerne l'influence des bases de Lewis, on peut constater que le comportement du système catalytique (en ce qui concerne soit l'activité, soit la stéréospécificité) dépend de leur force (Tableau III). Elles peuvent influencer soit la réaction de formation du catalyseur, soit l'éventuel équilibre dont nous avons parlé ci-dessus. Les bases fortes, comme par exemple la pyridine, empêchent la formation du catalyseur, mais elles n'empêchent pas la polymérisation si le catalyseur a été préparé, au préalable, avec une base faible (Tableau VI); dans ce dernier cas on observe seulement une diminution de la stéréospécificité.

On peut observer aussi que si l'anisole est ajouté au produit de réaction du VCl_4 avec le AlR_2Cl , on obtient un système catalytique moins stéréospécifique que celui obtenu en ajoutant AlR_2Cl au VCl_4 complexé au préalable avec l'anisole (Tableau VI).

D'après ces résultats nous ne pouvons toutefois pas exclure que les bases de Lewis puissent faire partie intégrante des complexes catalytiques.

Pour conclure, nous observerons que le polypropylène syndiotactique est le premier exemple de polymère d'une oléfine ayant telle structure qui ait été préparé. Auparavant on connaissait seulement un autre polymère syndiotactique hydrocarburé: le polybutadiène 1,2 syndiotactique;¹⁹ il est intéressant de remarquer que même dans ce cas les systèmes catalytiques utilisés sont homogènes et qu'ils sont préparés à partir d'un composé d'un métal de transition et d'un composé organométallique de l'aluminium; leur température d'emploi est relativement élevée ($>0^\circ C$) par rapport à notre cas, leur stéréospécificité dépend du rapport Al/métal de transition et le mécanisme de polymérisation est encore du type anionique coordonné.¹⁹

IV. PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. Réactifs et Solvants

Monomères. Le propylène que nous avons employé contenait plus que 98% de propylène, le reste étant pratiquement du propane. L'éthylène avait un titre $>99\%$ le reste étant éthane.

Solvant. Le toluène (produit ERBA RP) après avoir été traité avec H_2SO_4 a été maintenu à l'ébullition pendant 24 heures sur un alliage Na-K. Successivement il était distillé et conservé sous azote.

Vanadium Tétrachlorure. Ce produit nous a été fourni par la Società Montecatini; nous l'avons employé après l'avoir distillé sous vide.

Autres Composés. Anisole, furanne, cyclohexanone, acétate d'éthyle, thiofène, éther diéthylique et pyridine ont été utilisés purs que l'on trouve dans le commerce.

Composés Organométalliques. Les composés ayant la formule générale $AlRCl_2$ et $AlRCl$ ont été préparés à partir des aluminiums trialcoyles correspondant par réaction avec le $AlCl_3$ (employé en quantité stoechiométrique), suivie d'une distillation sous vide.

L'aluminium triéthyle et l'aluminium triisobutyle que nous avons utilisés avaient un titre $>80\%$ en AlR_3 .*

L'aluminium triméthyle a été préparé par déhalogénéation (avec du potassium métallique) du sesquiodure d'aluminium triméthyle. Ce dernier était obtenu à son tour par synthèse directe à partir de l'aluminium métallique et du iodure de méthyle.

Les autres composés ont été préparés selon les méthodes décrites dans la littérature: aluminium trinéopentyle,²⁰ aluminium tri- α -méthylstyryle,²¹ aluminium tribenzile,²¹ aluminium diéthylmonofluorure, monobromure et monoiodure.²²

B. Essais de Polymérisation

Reproductibilité. Les résultats obtenus dans les essais de polymérisation en ce qui concerne la quantité de polymère obtenu et sa régularité stérique, dépendent sensiblement du degré de pureté du solvant employé.

TABLEAU X
Influence de la Pureté du Solvant^a

Solvant	Polymère obtenu		
	g	$[\eta]$, 100 cm ³ /g	Index de cristallinité du polymère syndiotactique ^b
Toluène 99,4% ^c	4,6	0,56	1,3
Toluène 99,6% ^d	2,5	0,41	1,8
Toluène 100% ^e	2,5	0,45	1,8

^a Conditions de polymérisation: toluène: 100 cm³; anisole: 1×10^{-3} moles; VCl_4 : 1×10^{-3} moles; $Al(C_2H_5)_2Cl$: 5×10^{-3} moles; propylène: 80 g; introduits dans l'ordre; $t = -78^\circ C$; durée des polymérisation: 6 h.

^b Voir Tableau I.

^c 0,6% d'impuretés constituées par des hydrocarbures C_7 et C_8 et par des traces de thiocomposés.

^d 0,4% d'impuretés constitués seulement par des hydrocarbures C_7 et C_8 .

^e Chromatographiquement pur.

Nous avons récemment observé en particulier, que l'emploi de toluène chromatographiquement pur comme solvant permet d'obtenir des polymères ayant une régularité stérique supérieure à celle des produits obtenus

* Ils nous été fournis par la Soc. Montecatini.

en présence de toluène contenant des traces de thiocomposés comme impureté (Tableau X).

Ces résultats peuvent être facilement expliqués si l'on tient compte de l'influence des bases de Lewis sur le comportement des systèmes catalytiques que nous avons étudiés (Tableaux III et VI).

Etant donné que le toluène que nous avons employé dans les différents essais que nous avons effectués, n'était pas toujours chromatographiquement pur, et étant donné que l'influence sur la polymérisation des impuretés de l'aluminium alcoyle ne peut pas être à priori négligée, la reproductibilité des résultats que nous avons reportés n'est pas parfaite.

Homopolymérisation du Propylène. Nous décrivons à titre d'exemple un essai de homopolymérisation pour l'obtention du polypropylène syndiotactique. Dans un réacteur de 250 cm³ on introduit, sous azote, 100 cm³ de toluène anhydre. Après avoir refroidi le réacteur à -78°C, à l'aide d'un bain de méthanol et de CO₂ solide, on y introduit successivement 1 × 10⁻³ moles de anisole, 1 × 10⁻³ moles de VCl₄ et 5 × 10⁻³ moles de Al(*i*-C₄H₉)₂Cl. On ajoute enfin 80 g de propylène. Le réacteur ainsi chargé est maintenu par la suite pendant 24 h à -78°C, sans agitation. Après ce temps le contenu du réacteur (qui a une consistance sirupeuse et une couleur violacée) est coagulé avec un excès de méthanol, en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique.

Le polymère ainsi précipité est par la suite filtré et lavé plusieurs fois, avec du méthanol pur, et enfin séché sous vide à 60°C. On obtient 1 g de produit ayant viscosité intrinsèque égale à 1,1 (100 cm³/g), dont le spectre Geiger aux rayons X montre les pics caractéristiques du polypropylène syndiotactique.

Copolymère à Deux Blocs Éthylène-Propylène. Dans un réacteur ayant une capacité de 250 cm³, maintenu sous azote à -78°C, on introduit, dans l'ordre suivant: 100 cm³ de toluène anhydre; 1 × 10⁻³ moles de anisole; 1 × 10⁻³ moles de VCl₄ et 5 × 10⁻³ moles de Al(*i*-C₄H₉)₂Cl. On ajoute ensuite lentement, pendant 20 min, environ 4000 N cm³ d'éthylène marqué avec ¹⁴C. On fait passer ensuite dans la solution, de l'azote pur, pendant 20 min. Après cette opération, on ajoute, dans le réacteur ne contenant plus d'éthylène, 80 g de propylène. Après 24 h on obtient 5,4 g de polymère contenant 18% en poids d'éthylène.

Une partie de ce polymère est fractionnée par extraction avec l'éther éthylique et successivement avec le *n*-heptane employés à l'ébullition. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau IX.

Polymérisation du propylène à température élevée. Nous avons effectué un essai de polymérisation du propylène à 80°C avec un système catalytique préparé à partir de Al(C₂H₅)₂I (1 cm³), de TiCl₃ violet (0,8 g) et de toluène (250 cm³). Le polymère obtenu après 20 h de polymérisation à *p* = 1000 mm Hg (12 g; $[\eta] = 2,31$ 100 cm³/g) a été soumis à l'extraction par l'éther éthylique à l'ébullition. L'extrait (1,7% du polymère total) examiné aux rayons X, a montré une faible cristallinité due à la présence soit de produit syndiotactique que de produit isotactique.

C. Examen des Polymères

L'analyse quantitative du polypropylène, en ce qui concerne sa teneur en produit syndiotactique, n'a pas encore été mise au point.

Les polymères que nous avons préparés ont été examinés à l'infra-rouge.

L'examen infra-rouge est effectué sur des feuilles assez minces de polymère (obtenues par pressage) recuites à 100° pendant 12 h. D'après le spectre infra-rouge on détermine l'indice de syndiotacticité I_s à l'aide de la formule empirique suivante:²³

$$I_s = \frac{11,53 A}{(2,32 A + 2,35 A)/2}$$

A étant l'absorbance que l'on lit sur une ligne de base tracée sur deux fenêtres voisines à environ 11,4 et 11,7 μ et 2,32 A et 2,35 A étant respectivement l'absorbance de deux bandes voisines prises comme référence, puisque leur intensité est pratiquement indépendante de la structure et de l'état physique du polypropylène. Etant donné que la bande à 11,53 μ est absente dans le polymère à l'état fondu, l'indice I_s fournit une mesure de la quantité de produit syndiotactique cristallin et non pas du simple enchaînement syndiotactique des motifs monomères.

Les spectres ont été obtenus avec un spectrographe infra-rouge Perkin-Elmer modèle 221 à optique de NaCl. La détermination de la viscosité intrinsèque des polymères a été effectuée dans la tétraline à 135°C avec un viscosimètre Desreux-Bischoff.²⁴

Références

1. Natta, G., I. Pasquon, et A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1488 (1962).
2. Natta, G., I. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegoraro, A. Zambelli, *Atti Accad. Nazl. Lincei Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.*, [8] **28**, 539 (1960).
3. Longi, P., et A. Roggero, *Ann. Chim.*, **51**, 1013 (1961).
4. Fox, T. G., W. E. Goode, S. Gratch, C. M. Huggett, J. F. Kincaid, A. Spell, et J. D. Stroupe, *J. Polymer Sci.*, **31**, 173 (1958); T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell, et J. D. Stroupe, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1768 (1958); B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, C. L. Levesque, A. Spell, J. D. Stroupe, et W. H. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1007 (1959).
5. Fordham, J. W. L., P. H. Burleigh, et C. L. Sturm, *J. Polymer Sci.*, **41**, 73 (1959).
6. Fordham, J. W. L., G. H. MacCain, et L. E. Alexander, *J. Polymer Sci.*, **39**, 335 (1959).
7. Giannini, U., et S. Cesca, *Chim. Ind.* **44**, 371 (1962).
8. Bawn, C. E. H., et A. Ledwith, *Quart. Rev.*, **16**, 361 (1962).
9. Fordham, J. W. L., *J. Polymer Sci.*, **39**, 321 (1959).
10. Cram, D. J., et K. R. Kopecky, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2748 (1959).
11. Coleman, B. D., *J. Polymer Sci.*, **31**, 155 (1958).
12. Huggins, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1991 (1944).
13. Ferstandig, L. L., et F. G. Goodrich, *J. Polymer Sci.*, **43**, 373 (1960).
14. Natta, G., L. Porri, et A. Carbonaro, *Atti Accad. Nazl. Lincei Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.*, [8] **31**, 189 (1961).
15. Fontana, C. M., R. J. Herlad, E. J. Kinney, et R. C. Miller, *Ind. Eng. Chem.*, **14**, 1955 (1952).
16. Peraldo, M., communication privée.

17. Zambelli, A., G. Natta, et I. Pasquon, données non publiées.
18. Bastian, H., K. Claus, H. Jensen, E. Prinz, *Angew. Chem., Internat. Ed.*, **2** (1), 32 (1963).
19. Natta, G., L. Porri, G. Zanini, et A. Palvarini, *Chim. Ind. (Milan)*, **41**, 1163 (1959); G. Natta, L. Porri, G. Zanini, et L. Fiore, *ibid.*, **41**, 526 (1959).
20. Pfohl, W., *Liebigs Ann. Chem.*, **629**, 207 (1960).
21. Koster, R., et G. Bruno, *Liebigs Ann. Chem.*, **629**, 89 (1960).
22. Ziegler, K., et R. Koster, *Liebigs Ann. Chem.*, **608**, 1 (1957).
23. Peraldo, M., données non publiées.
24. Desreux, V., et J. Bischoff, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **59**, 93 (1950).

Résumé

Le polypropylène syndiotactique peut être obtenu par polymérisation du propylène à très basse température (par ex. $t < -70^{\circ}\text{C}$) en présence de systèmes catalytiques apparemment homogènes dans les solvants hydrocarbures, préparés à partir d'un composé de vanadium (par ex. VAc_3 ou VCl_4), du AlR_2Cl et d'une base de Lewis. Les auteurs ont étudié en particulier le système VCl_4 -anisole- AlR_2Cl . Les résultats les plus intéressants qui ont été obtenus peuvent être ainsi résumés: La régularité stérique du polymère que l'on obtient dépend en particulier: pour des temps égaux de polymérisation, de l'encombrement du groupe R, des rapports Al/V et V/anisole, de la température de polymérisation, et de la durée de la polymérisation. A ce sujet, les meilleurs résultats s'obtiennent en opérant à très basse température, avec de groupes R volumineux, avec des rapports $\text{Al/V} \simeq 5$ et $\text{V/anisole} \simeq 1$ et pour des temps de polymérisation assez brefs. La masse moléculaire du polymère augmente pendant la polymérisation. La vitesse de polymérisation est toujours très basse; elle diminue lorsque l'encombrement des groupes R augmente et elle dépend du rapport Al/V. Sur la base des résultats obtenus les auteurs avancent l'hypothèse que le mécanisme de la polymérisation doit être du type anionique coordonné et que les complexes catalytiques doivent contenir du VCl_2R et du AlCl_2R .

Synopsis

Syndiotactic polypropylene can be obtained by polymerization of propylene at very low temperature (for example at $t < -70^{\circ}\text{C}$.) in the presence of apparently homogeneous catalysts in hydrocarbon mediums, prepared from a vanadium compound (as VAc_3 or VCl_4), AlR_2Cl and a Lewis base. Especially the system VCl_4 -anisole- AlR_2Cl has been studied, with the following results. The stereoregularity of the polymer depends particularly from at equal duration of polymerization the steric hindrance of group R, the ratio's Al/V and V/anisole, and the duration of the polymerization. The best results are obtained by working at very low temperatures, with voluminous R-groups, with ratio's $\text{Al/V} \simeq 5$ and $\text{V/anisole} \simeq 1$, and for short times of polymerization. The molecular weight of the polymer increases during the polymerization. The rate of polymerization is always very low; it decreases when the steric hindrance of groups R increases, and it depends from the ratio Al/V. On the basis of these results it is assumed that the polymerization proceeds through a coordinated anionic mechanism, and that the catalytic complexes must contain VCl_2R and AlCl_2R .

Zusammenfassung

Syndiotaktisches Polypropylen kann durch Polymerisation von Propylen bei sehr tiefer Temperatur (z.B. $t < -70^{\circ}$) in Gegenwart scheinbar homogener, ausgehend von einer Vanadinverbindung (z.B. VAc_3 oder VCl_4), von AlR_2Cl und einer Lewisbase dargestellter katalytischer Systeme in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel dargestellt werden. Die Autoren haben besonders das System VCl_4 -Anisol- AlR_2Cl untersucht. Die interessantesten der erhaltenen Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden: Die sterische

Regelmässigkeit des erhaltenen Polymeren hängt im speziellen für gleiche Polymerisationsdauer von der Sperrigkeit der Gruppe R; vom Verhältnis Al/V und V/Anisol; von der Polymerisationstemperatur und von der Polymerisationsdauer ab. Die besten Ergebnisse werden bei sehr tiefer Temperatur, mit grossen Gruppen R, mit einem Verhältnis Al/V $\simeq 5$ und V/Anisol $\simeq 1$ und bei genügend kurzer Polymerisationsdauer erhalten. Das Molekulargewicht des Polymeren nimmt während der Polymerisation zu. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist immer sehr niedrig; sie nimmt mit zunehmender Sperrigkeit der Gruppe R ab und hängt vom Verhältnis Al/V ab. Aus Grund der erhaltenen Ergebnisse sind die Autoren der Ansicht, dass der Polymerisationsmechanismus einem anionisch-koordinativen Typus entspricht und dass die katalytischen Komplexe VCl_2R und $AlCl_2R$ enthalten müssen.

Discussion

N. Plate (*Moscou, U.R.S.S.*): Avez-vous étudié les propriétés des copolymères séquencés d'éthylène et de propylène syndiotactique et est-ce que l'on peut comparer leurs propriétés avec les propriétés des polyallomères?

A. Zambelli: Notre intérêt pour l'instant était seulement celui d'exclure que des complexes catalytiques différents soient responsables de la polymérisation de l'éthylène et respectivement du propylène dans le but de confirmer, en particulier, que le mécanisme n'est pas cationique. Partant, nous nous sommes limités à synthétiser un polymère contenant deux segments et nous n'avons pas étudié les propriétés de ces produits.

L. S. Rayner (*I.C.I. Ltd., Herts, Great Britain*): Have you compared the properties of your most crystalline syndiotactic polypropylene with typical isotactic polypropylenes?

A. Zambelli: La cristallinité des polypropylènes syndiotactiques que nous avons obtenus est trop inférieure à celle du polypropylène isotactique hautement cristallin et leurs poids moléculaires sont trop bas pour qu'on puisse faire des comparaisons significatives.