

ACTIVITE DE COMPLEXES MACROMOLECULAIRES A BASE DE TITANE ET DE LITHIUM, EN POLYMERISATION ZIEGLER-NATTA DE L'ETHYLENE

A. SIOVE et M. FONTANILLE

Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules associé au C.N.R.S.,
Université Paris-Nord, Avenue J. B. Clément, 93430 Villetteuse, France

(Reçu le 26 février 1981)

Résumé—Le comportement réactionnel, en polymérisation Ziegler-Natta de l'éthylène, de systèmes solubles à base de polydiényllithium ou de polystyryllithium/TiCl₄/solvants apolaires, a été étudié. L'activité et l'efficacité de ces systèmes sont étroitement liées à la nature de l'organolithien et à celle du solvant ainsi qu'à la valeur du rapport $r = [Li]/[Ti]$. L'activité et l'efficacité optimales sont obtenues avec le système polybutadiényllithium/TiCl₄/toluène pour le rapport $r = 2.0$. Le copolymère séquencé polybutadiène-polyéthylène obtenu est légèrement réticulé. L'utilisation du système soluble polystyrène_{DP_n=100}-butadiène_{DP_n=2}-butadiényllithium/TiCl₄/toluène, en limitant la longueur de la séquence polydiénique, permet d'éviter cette réticulation parasite. Un tel système permet en outre d'accéder à la valeur de l'efficacité réelle du complexe amorceur. Celle-ci est égale à 0.44 par rapport à la concentration en titane; cette valeur, très élevée par rapport à celle des systèmes conventionnels, est responsable de la grande activité des systèmes que nous avons étudiés.

INTRODUCTION

De très nombreuses études ont été conduites au cours des dix dernières années, concernant la recherche de systèmes Ziegler-Natta à très haute activité. Des résultats positifs ont été obtenus dans ce sens.

Cependant, les mécanismes conduisant à cet accroissement de l'activité, ont fait l'objet d'hypothèses souvent controversées. A notre avis, l'optimisation de l'activité des complexes Ziegler-Natta doit passer par une étude systématique de l'effet des différents paramètres sur la réactivité intrinsèque des centres actifs qui propagent la polymérisation. La connaissance de cette réactivité doit obligatoirement faire intervenir d'une part, la mesure de l'activité globale du système, d'autre part la mesure de son efficacité. Cette dernière ne peut être connue avec précision, que si elle est suffisamment importante et, en outre, que si la polymérisation se déroule sans prépondérance des réactions de transfert et de terminaison.

Dans une précédente publication [1], nous avons montré que, en utilisant un complexe amorceur dont le radical organique est macromoléculaire, il devient possible de mesurer l'efficacité du système. Par ailleurs, et en raison de la nature macromoléculaire du complexe actif, la solubilisation du système induit un accroissement important de cette efficacité.

Nous avons donc utilisé de tels systèmes pour étudier l'influence des paramètres suivants:

nature du solvant

nature de l'organolithien

valeur du rapport $r = [Li]/[Ti]$

sur l'activité globale en polymérisation de l'éthylène, des complexes résultant de l'addition d'un organolithien macromoléculaire sur le tétrachlorure de titane.

En outre, nous avons recherché les conditions dans lesquelles il est possible d'obtenir un complexe de ce type qui permettrait d'accéder à une mesure précise de la réactivité intrinsèque des sites actifs.

RESULTATS ET DISCUSSION

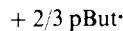
Comportement réactionnel des systèmes solubles, à base de polydiényllithium ou polystyryllithium/TiCl₄/solvants apolaires

Définition de l'activité et de l'efficacité des complexes

Les études que nous avons effectuées sur le système polybutadiényllithium/TiCl₄/hexane, nous ont permis d'établir la formule brute [pBut-TiCl₂, TiCl₃, 3LiCl] pour le complexe formé, le bilan réactionnel étant le suivant:



terminaison



Lorsque la masse molaire de la séquence polybutadiénique est suffisamment élevée, le complexe est soluble dans l'hexane à température ambiante [1].

L'addition d'éthylène à ce système provoque sa polymérisation en phase homogène tant que le DP_n de la séquence polyéthylénique reste insuffisant pour entraîner la précipitation du copolymère formé dans le milieu de réaction.

La mesure de la consommation d'éthylène en fonction du temps, permet de déterminer l'activité initiale

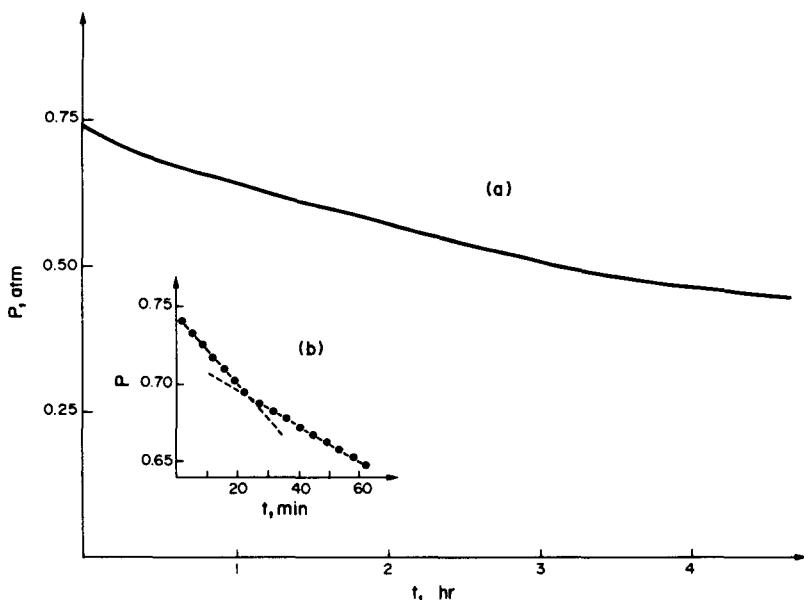


Fig. 1. Cinétique de polymérisation de l'éthylène amorcée par le système polybutadienyllithium/TiCl₄/hexane. ([pBut,Li] = 1,3 · 10⁻³ mol l⁻¹; r = [Li]/[Ti] = 2; T = 20°). (a) Allure générale de la courbe cinétique; (b) phase initiale de la polymérisation.

du système homogène considéré (Fig. 1). La polymérisation de l'éthylène dans sa "phase homogène", correspondant à de faibles taux de conversion ($\approx 5\%$ dans les conditions expérimentales utilisées), nous avons admis que la pression en oléfine reste sensiblement constante et donc que sa concentration dans la phase liquide le demeure aussi.

La Fig. 1(b) montre que, avant que la précipitation du polymère dans le milieu intervienne, l'expression $P = f(t)$ peut être représentée par une droite, révélant ainsi une concentration sensiblement constante en centres actifs.

La masse de polyéthylène formé (déduite des mesures gravimétriques effectuées sur le copolymère et l'homopolybutadiène désactivé) est en accord avec la quantité d'éthylène consommé, obtenue par mesure de la variation de pression.

L'activité du système est définie par :

$$\alpha = \frac{\text{quantité d'éthylène polymérisé}}{(\text{Ti}) \cdot \text{temps} \cdot \text{Pression en éthylène}} \\ (\text{en g mol}^{-1} \text{hr}^{-1} \text{atm}^{-1})$$

Par ailleurs, la mesure de la quantité d'homopolybutadiène résultant de la désactivation de pBut⁺ et isolé après filtration du copolymère, permet d'accéder à la valeur (éventuellement surestimée) de l'efficacité du système :

$$f = \frac{\text{masse pBut, Li initial} - \text{masse pBut extrait}}{\text{masse pBut, Li}}$$

expression qui correspond au taux de polybutadiène ayant donné lieu à "copolymérisation".

L'analyse de cet homopolybutadiène par chromatographie d'exclusion (voir un exemple typique de chromatogramme Fig. 2), révèle que la désactivation inter-

vient essentiellement par dismutation, 80% des chaînes n'ayant pas subi de variation de masse molaire (le reste de l'homopolydiène est issu d'une désactivation par combinaison).

Une légère réticulation des copolymères pBut-pEt pouvant faire intervenir des chaînes de polybutadiène désactivées par la réduction du Ti(IV) en Ti(III), la valeur de f n'est pas obtenue avec une précision suffisante pour être directement reliée à la concentration en centres actifs. Cette réticulation parasite peut donc empêcher de connaître exactement la concentration en espèces qui amorcent effectivement la polymérisation de l'éthylène, mais ne devrait cependant pas modifier cette concentration; nous avons donc considéré que l'activité globale des systèmes étudiés n'est pas affectée par la réaction de réticulation parasite. Nous verrons ultérieurement que cette réaction ne devrait affecter que les unités 1,2 des chaînes de polybutadiène, qui seraient ainsi le siège d'une "copolymérisation" à l'origine de la réticulation partielle des copolymères obtenus.

Ceux-ci ne sont pas, en effet, totalement solubles dans le 1,2,4 trichlorobenzène à 140° (la partie insoluble est cependant fortement gonflée par ce solvant). Leur ozonisation provoque la dégradation des séquences polybutadiéniques et les rend à nouveau solubles. Il devient alors possible de mesurer les masses molaires de l'homopolyéthylène résiduel. Les résultats que nous avons obtenus sur ces systèmes, ont montré [1] que les masses molaires des séquences de polyéthylène formées sont environ moitié de celles calculées à partir de la concentration en polybutadienyllithium actif. On peut en déduire que l'efficacité apparente mesurée est, au maximum, égale au double de l'efficacité réelle. Compte-tenu de la probabilité supérieure des réactions intramoléculaires comparées aux réactions intermoléculaires, l'efficacité

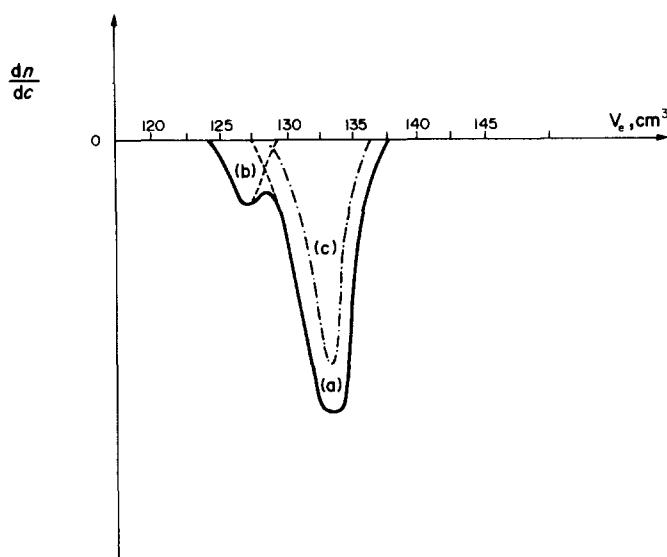


Fig. 2. Chromatogramme d'exclusion d'un homopolybutadiène désactivé extrait du filtrat de polymérisation. — pBut extrait (a: Mn = 11.200, Mp = 11.600; b: Mn = 23.400, Mp = 23.700); - - - c: pBut initial (Mn = 11.000, Mp = 11.400).

mesurée ne doit cependant pas être éloignée de l'efficacité réelle.

Influence de la valeur de $r = [Li]/[Ti]$ sur le comportement des complexes pBut_nLi/TiCl₄/hexane

Une des caractéristiques commune à tous les systèmes catalytiques de type Ziegler-Natta, est la dépendance (souvent étroite) de la vitesse de polymérisation et des concentrations absolues et relatives en organométallique et en métal de transition [2]. Nous avons étudié ce point en analysant l'effet que produit la variation du rapport r (obtenue par variation de la concentration en TiCl₄) sur l'activité du complexe soluble Ti(III)/LiCl/hexane. Nous avons choisi de maintenir constante la concentration en organolithien afin d'éviter qu'une modification, par effet de dilution, de l'état d'aggrégation des espèces lithiées [3], ne perturbe les conditions de leur réaction avec l'halogénure de titane.

La Fig. 3 montre qu'on obtient une activité maximale pour un rapport r voisin de 2,0, comme cela avait été déjà établi pour le système butyllithium/TiCl₄ en polymérisation de l'éthylène [4] et celle du butadiène [5]. Cette valeur n'est pas très éloignée de celle du rapport des coefficients stoechiométriques ($[Li]/[Ti] = 1,5$) du bilan réactionnel proposé pour la formation des espèces pBut-TiCl₂,TiCl₃,3LiCl à l'état précipité. L'écart entre la position du maximum expérimental (= 2,0) et sa position attendue (= 1,5) peut provenir de la différence d'état physique entre les deux systèmes comparés: la précipitation devant déplacer l'équilibre de formation des espèces Ti(III), il n'est pas surprenant qu'en solution, il faille un excès de lithien pour produire un déplacement équivalent.

Pour les rapports $r < 2$:

Une diminution du taux de réducteur provoque une diminution de l'activité, supérieure à celle qu'on devrait obtenir si tout le Ti(IV) était transformé en

Ti(III). Ceci peut être interprété par l'intervention, en solution, d'espèces substituées du Ti(IV) du type (pBut)_nTiCl_(4-n), qui seraient moins actives que celles du Ti(III) [6] et dont la formation serait favorisée aux faibles taux de réducteur, en accord avec les résultats de Jacot-Guillarmod *et al.* [7] sur les systèmes

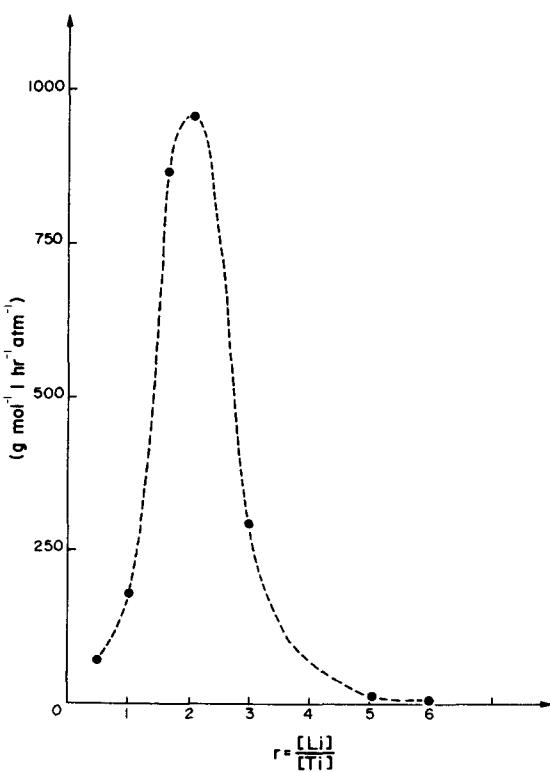


Fig. 3. Influence du rapport $r = [Li]/[Ti]$ sur l'activité du système pBut,Li/TiCl₄/hexane en polymérisation de l'éthylène.

Tableau 1. Influence de la nature du solvant et de celle de l'organolithien sur le comportement réactionnel des systèmes pBut_n.Li ou pSt_n.Li/TiCl₄ en polymérisation de l'éthylène (conditions expérimentales: [C⁻.Li⁺] = 1,3 · 10⁻³ mol l⁻¹; r = [Li]/[Ti] = 2; T = 20°; P = 0,7 atm)

No. essai	Nature et DPn de l'organolithien	Solvant	Activité "a" (g mol ⁻¹ hr ⁻¹ atm ⁻¹)	Efficacité "f" ± 0,03	Solubilité des copolymères dans 1,2,4 TCB à 140°
I	pBut ₁₀₀	Hexane	950	0,40	Partielle
II	pBut ₁₀₀	Hexane + 2% toluène	1100	0,36	Partielle
III	pBut ₁₀₀	Toluène	1400	0,32	Partielle
IV	pIsop ₁₀₀	Toluène	1600	0,28	Partielle
V	pSt ₁₀₀ (colloidal)	Cyclohexane	450	0,03	Totalle
VI	pSt ₁₀₀	Toluène	3500	0,05	Totalle
VII	pSt ₁₀₀ -pBut ₂	Toluène	1700	0,22	Totalle

RMgX/TiCl₄. En effet, ces auteurs ont montré que la réaction entre le chlorure de benzyl magnésium et le tétrachlorure de titane, conduit à un taux de réduction du Ti(IV) (= % Ti(III)/Ti(IV) initial) maximal (97%) pour une valeur de r = [RMgX]/[TiCl₄] = 2. Au rapport r = 1, la proportion d'espèces Ti(IV) est plus importante (dix fois supérieure à celle obtenue pour r = 2), le taux de réduction observé n'étant que de 70%.

Pour les rapports r > 2:

L'augmentation du taux de réducteur s'accompagne d'une chute drastique de l'activité; ceci peut résulter soit d'une réduction supplémentaire, soit d'une nouvelle substitution de la forme réduite pBut-TiCl₂, TiCl₃, 3LiCl. En d'autres termes, il n'est pas impossible qu'il se forme soit des complexes du Ti(II), inactifs comme l'ont établi plusieurs auteurs [8, 9], soit des espèces du type (pBut)₂TiCl ou (pBut)₃Ti, de réactivité moindre et dont un seul groupement serait actif, en accord avec les conclusions de Ballard *et al.* concernant les polymérisations amorcées par le tétrabenzyldizirconium [10].

Influence de la nature du solvant

Dans le but de réaliser des études comparatives de comportement réactionnel de différents complexes Ti(III)/LiCl, il nous a fallu choisir un solvant commun à tous les systèmes étudiés. Nous avons utilisé le toluène en raison de la bonne solubilité de la plupart des composés organolithiens macromoléculaires dans ce solvant aromatique. Sa température de fusion très basse permet, en outre, d'effectuer des réactions dans un large domaine de température.

Comme le montre le Tableau 1 (essai no. III), l'utilisation du toluène a pour effet d'augmenter l'activité du complexe Ti(III). LiCl mais d'en diminuer légère-

ment l'efficacité, par rapport aux essais réalisés dans l'hexane.

Nous avons fait l'hypothèse que cette modification de comportement pouvait être attribuée à une différence de l'éventuel état d'agrégation des espèces organotitaniques dans les deux solvants considérés ou bien à une possibilité de complexation des centres actifs par les noyaux aromatiques du toluène [11]. Des études cinétiques et viscosimétriques sur de tels systèmes seront prochainement réalisées et devraient nous permettre de vérifier ces hypothèses.

On peut observer (Tableau 1, essai no. II) que l'addition de 2% de toluène au système Ti(III)/LiCl/hexane, provoque une modification intermédiaire de comportement, dans le sens attendu.

Influence de la nature de l'organolithien

Nous avons étudié cette influence dans le but d'obtenir des copolymères séquencés, non réticulés, préparés à partir de complexes Ti(III)/LiCl d'activité et d'efficacité optimales.

Dans un premier temps nous avons recherché à préciser l'origine et la nature de la réticulation de façon à la pallier et à en étudier l'effet sur l'efficacité réelle et l'activité des complexes utilisés.

Etude du système polyisoprényllithium/TiCl₄/toluène

Nous avons utilisé ce système de façon à étudier plus précisément l'influence de la structure de la chaîne de polydiène sur le comportement réactionnel du complexe.

Le Tableau 1 (essai no. IV) montre que l'activité obtenue dans ce cas, est voisine de celle observée pour des systèmes à base de polybutadiényllithium dans les mêmes conditions (a ≈ 1 500 g mol⁻¹ hr⁻¹ atm⁻¹). Ceci n'est pas surprenant si l'on admet que la simili-

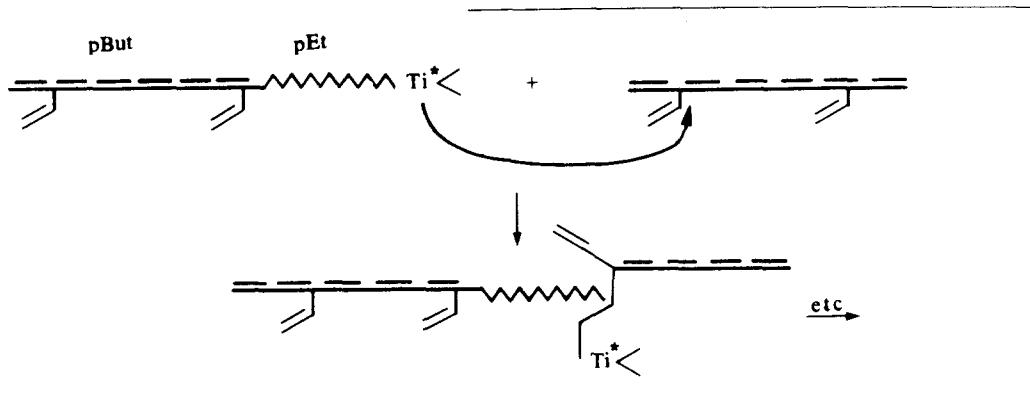
Tableau 2. Masses molaires des séquences de polyéthylène

No. essai	Nature de l'organolithien et du solvant	[C ⁻ .Li ⁺] × f (mmol l ⁻¹)	$\overline{M}_n = \frac{\text{masse polyéthylène}}{(\text{C}^-, \text{Li}^+) \times f}$	Mn calculé de la séquence polyéthylène	Mn expérimental de la séquence polyéthylène (GPC)	\overline{M}_p calculé	$\frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_n} = I$
					(GPC)	\overline{M}_n exp.	(GPC)
I	pBut ₁₀₀ /hexane	0,52	38.500	21.000	1,8	1,85	
III	pBut ₁₀₀ /toluène	0,42	47.000	28.500	1,7	1,75	
IV	pIsop ₁₀₀ /toluène	0,36	51.500	32.500	1,6	1,6	
VII	pSt ₁₀₀ -pBut ₂ /toluène	0,29	63.000	41.000	1,4	1,5	

tude de structure entre les deux carbanions ne peut pas entraîner des différences de réactivité considérables.

On observe, par ailleurs, une légère diminution de l'efficacité apparente. Cela peut être lié à un taux de réticulation moindre des copolymères pIsoprène-pEthylène par rapport à celle des pButadiène-pEthylène, comme semble l'indiquer le meilleur accord entre Mn expérimental et Mn théorique des séquences de polyéthylène, issues de leur ozonisation (Tableau 2, essais No. III et IV).

Le schéma proposé pour la formation de polymères réticulés est le suivant:



La différence de taux de réticulation observée entre les copolymères à base de pButadiène et ceux à base de pIsoprène, peut-être attribuée aux différences de structure des chaînes des deux polydiènes et donc de "polymérisabilité" de leurs unités constitutives. En effet, le polyisoprène préparé par voie anionique est essentiellement formé d'unités peu ou pas polymérisables par mécanisme Ziegler-Natta (7% d'unités 3,4 analogues à l'isobutène, 93% d'unités 1,4 analogues au butène-2). Le polybutadiène préparé dans les mêmes conditions contient 9% d'unités 1,2 [12] (structure analogue au propène) qui peuvent être "copolymérisées" et qui seraient donc responsables d'une réticulation plus importante.

Ainsi, devant la difficulté d'obtenir des copolymères séquencés parfaitement linéaires avec les systèmes précédents nous avons été conduits à remplacer la chaîne du polydiène par une chaîne de polystyrène ne présentant pas les mêmes possibilités de réticulation.

Polymérisation de l'éthylène amorcée par les systèmes polystyryllithium/TiCl₄/solvants apolaires

pSt,Li/TiCl₄/cyclohexane (essai No. V). Nous avons utilisé le cyclohexane comme solvant afin de pouvoir comparer le comportement réactionnel des systèmes pBut,Li/TiCl₄ et pSt,Li/TiCl₄. En effet, l'hexane solubilisant le polybutadiène et le cyclohexane solubilisant le polystyrène, il est raisonnable de considérer que ces deux solvants montrent le même effet vis à vis de la structure des centres actifs. Il ne faut cependant pas négliger la possibilité d'interactions entre les sites organométalliques d'une part et la chaîne de polybutadiène ou celle de polystyrène d'autre part.

L'utilisation du système pSt,Li/TiCl₄/cyclohexane en polymérisation de l'éthylène conduit à un

polymère totalement soluble dans le 1,2,4 TCB à 140 °C, indiquant ainsi l'absence de réticulation; mais l'activité et l'efficacité (réelle dans ce cas) obtenues dans ces conditions, sont plus faibles que celles observées avec les complexes polybutadiéniques (voir Tableau 1). En particulier, la quasi-totalité du polystyrène est extraite du filtrat de polymérisation.

Il ne nous a pas été possible de conclure à la copolymérisation effective de l'éthylène, d'une part en raison de la très faible valeur de l'efficacité observée (de l'ordre de l'erreur expérimentale) et d'autre part du fait qu'aucune des techniques de caractérisation des polymères que nous avons pu utiliser, ne nous a

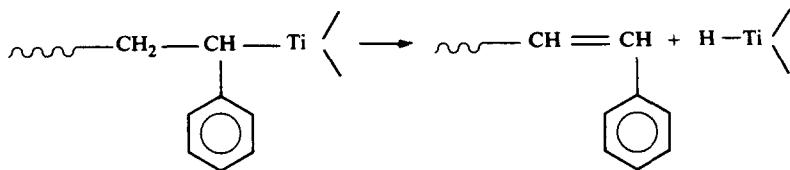
permis d'identifier l'éventuel copolymère formé. En effet, en raison de la quantité faible ou nulle de polystyrène ayant apparemment donné lieu à copolymérisation ainsi que de la masse molaire élevée des polymères obtenus (estimée par GPC), seules des techniques d'investigation très sensibles (telle la spectroscopie d'absorption électronique) peuvent être utilisées pour mettre en évidence la présence de la séquence polystyrène dans le copolymère. Celui-ci n'étant bien soluble que dans des solvants aromatiques à chaud (tel le 1,2,4 TCB), les signaux caractéristiques des noyaux aromatiques de la séquence polystyrène sont masqués par la forte absorption du solvant.

La différence de comportement entre polybutadiényllithium/TiCl₄ et polystyryllithium/TiCl₄ pourrait provenir des effets conjugués de l'état physique, de la nature et de la réactivité des espèces formées dans ces deux cas.

Bien qu'apparemment transparent, le système pSt,Li/TiCl₄/cyclohexane révèle, en spectroscopie u.v.-visible, la présence d'un fond continu important, caractéristique d'une diffusion de la lumière par un système colloidal (Fig. 4b). A un caractère hétérogène de ce complexe, doit correspondre une efficacité inférieure à celle obtenue pour un système parfaitement soluble.

Par ailleurs, la stabilité et la réactivité des complexes issus de la réaction entre l'organolithien et l'halogénure de titane, peuvent être invoquées pour expliquer les résultats obtenus.

En effet, les dérivés organiques du titane susceptibles de donner lieu à β abstraction d'hydrogène, sont généralement très instables [13, 14]. Ce serait le cas pour le dérivé issu du polystyryllithium/TiCl₄.



La décomposition des alkyl-Titanium(IV) conduirait donc à des mélanges de composition mal définie [13, 15], qui contiendraient principalement des hydrures de Titanium(III) et des dérivés organiques du Titanium(II) [15-17]. Certaines de ces espèces, tels les hydrures de Ti(III), bien que peu solubles et fortement agrégés dans les milieux apolaires [18], sont reconnus actifs en polymérisation de l'éthylène [19], comme le sont la plupart de leurs analogues organiques. Une telle formation d'hydrures a été mise en évidence par Dawans sur des systèmes polystyrylnickel trifluorocacétate [20] beaucoup moins stables que les dérivés polybutadiényl correspondants [21].

Il n'est donc pas impossible que les espèces actives intervenant dans l'amorçage de la polymérisation de l'éthylène par les complexes issus du pSt,Li/TiCl₄ aient un comportement différent de celles obtenues à partir des solutions pBut,Li/TiCl₄. Cette hypothèse est en accord avec les résultats de plusieurs auteurs. En particulier, Hirai *et al.* [22] ont montré que les espèces actives intervenant dans la polymérisation du butadiène amorcée par le système Al(Et)₃/Ti(OBu)₄, sont différentes de celles intervenant dans la polymérisation du styrène. Enfin, Frankel *et al.* [4], étudiant la polymérisation de l'éthylène amorcée par différents systèmes alkylolithium/TiCl₄, ont montré que l'activité de tels systèmes dépend de la nature de l'organolithien utilisé.

pSt,Li/TiCl₄/toluène. Le spectre u.v.-visible de ces complexes n'est pas fondamentalement différent de

celui obtenu pour le système précédent (Fig. 4c). Cependant, on ne décèle pas la présence d'un fond continu traduisant le caractère hétérogène du milieu. Ceci est en accord d'une part, avec la bonne solubilité de la chaîne polystyrénique dans le toluène, ce qui aurait pour effet d'entraîner la solubilisation des composés polystyryltitanate éventuellement formés, et d'autre part avec les résultats de Brintzinger *et al.* [23] relatifs à la solubilisation des hydrures de Ti(III) par ce solvant aromatique.

La polymérisation de l'éthylène effectuée dans de telles conditions conduit, comme précédemment avec le cyclohexane, à une valeur très faible de l'efficacité apparente (# 0) mais à une activité supérieure: $a = 3500 \text{ g mol}^{-1} \text{ hr}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ (Tableau 1, essai no. VI).

Le polymère formé est totalement soluble dans le TCB, mais comme dans le cas précédent nous n'avons pu conclure à la copolymérisation effective de l'éthylène.

Ainsi, l'effet de la nature du solvant sur l'activité mesurée du système pStLi/TiCl₄ pourrait être expliquée conjointement:

Par la solubilisation du système dans le toluène, à laquelle devrait correspondre une augmentation d'efficacité. Cette hypothèse est corroborée par le fait que l'analyse GPC du polymère obtenu en milieu aromatique, révèle une diminution de masse molaire par rapport à celle obtenue pour le polymère préparé dans le cyclohexane. Cependant, il ne nous a pas été

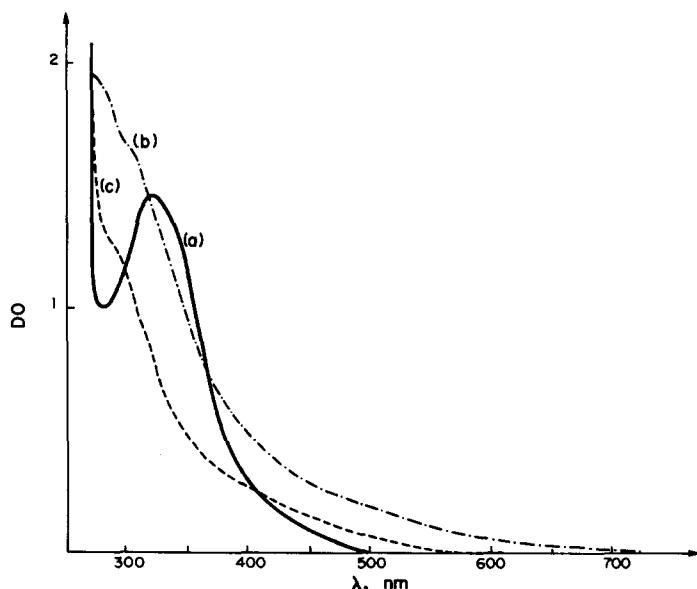


Fig. 4. Spectres u.v./visible des systèmes polystyryllithium/TiCl₄/milieu apolaire, à température ambiante. (a) — pSt,Li/cyclohexane ($[pSt,Li] = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $Mn = 16.000$); (b) --- (a) + TiCl₄ ($r = [Li]/[Ti] = 2$); (c) --- (b) évaporé + toluène.

possible d'effectuer la mesure de masse molaire de la "séquence polyéthylénique" car l'éventuel copolymère pSt-pEt obtenu n'est dégradable que par des méthodes d'oxydation qui altèrent à la fois les deux séquences constitutives.

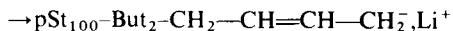
Par une augmentation de la réactivité globale du système résultant du déplacement de l'éventuel équilibre de désagrégation des espèces actives.

L'ensemble des résultats précédents nous a conduits à rechercher un système qui présenterait les avantages complémentaires des complexes issus de pBut_n/TiCl₄ (efficacité et activité élevées) et pSt_n/TiCl₄ (inertie de la chaîne polystyrène vis-à-vis de la réaction de réticulation). Un tel système peut être obtenu à partir d'un organolithien macromoléculaire dont l'essentiel de la chaîne est polystyrénique et les dernières unités constitutives sont de type polybutadiénique.

Comportement réactionnel du complexe polystyrène_{D_Pn=100}, butadiène_{D_Pn=2}, butadiényllithium/TiCl₄/toluène (r = [Li]/[Ti] = 2)

Afin d'obtenir une totale transformation des espèces polystyryllithium en polystyryl-butadiényllithium, nous avons ajouté un excès de butadiène au polymère vivant carbonionique initial. Ceci nous permet, en outre, d'éviter un éventuel effet pénultième de la chaîne de polystyrène sur le comportement réactionnel du complexe Ti(III)/LiCl.

pSt_nLi + 3 butadiène



Le Tableau 1 montre que ce système possède une activité voisine de celle observée pour le complexe issu de l'homopBut_n/TiCl₄/toluène mais conduit à une valeur moitié de l'efficacité (essai no. VII).

Ce dernier résultat peut être interprété soit par une différence du taux de réticulation pour les deux systèmes (n'enraînant donc qu'une différence d'efficacité apparente), soit par des différences de concentration et de réactivité des espèces actives.

Nous avons pu montrer que c'est la première de ces deux hypothèses qui est valable; en effet, le copolymère séquéncé polystyrène-butadiène₃-polyéthylène est totalement soluble dans le TCB à 140°, indiquant ainsi l'absence de réticulation. Par ailleurs, il existe un accord satisfaisant (à 35% près) entre la masse molaire expérimentale de la séquence de polyéthylène (issue de l'ozonisation du copolymère provoquant la dégradation des unités diéniques), déterminée par GPC, et la masse molaire calculée à partir de la concentration en "organolithien efficace" (concentration en chaînes de polystyrène ayant donné lieu à copolymérisation avec l'éthylène) (Tableau 2, essai no. VII).

$$\begin{aligned}\bar{M}_n^{\text{calculé}} &= \frac{\text{masse de polyéthylène}}{(\text{pSt}_n-\text{But}, \text{Li})_{\text{mol}} \cdot f} \\ &= \frac{\text{masse de polyéthylène}}{(\text{pSt}_n-\text{But}, \text{Ti actif})_{\text{mol}}}.\end{aligned}$$

Le chromatogramme d'exclusion du copolymère (Fig. 5) présente un pic unique situé à une valeur du volume d'élution correspondant à des valeurs de masse molaire supérieures à celles qu'on devrait obtenir pour des homopolyéthylenes ou des homopolystyrènes de même masse théorique. Un tel comportement corrobore l'hypothèse de la structure séquencée du copolymère obtenu, en accord avec les résultats de Benoit *et al.* [24] sur la diffusion de la lumière par les copolymères séquencés. En effet, ces auteurs ont montré que, en règle générale, les volumes hydrodynamiques de tels copolymères en solution sont supérieurs à ceux des homopolymères correspondants.

L'effet compensatoire des incrément d'indice de réfraction différentiel des deux séquences constituant le polymère [25] ($\text{dn}/\text{dc} < 0$ pour le polyéthylène dans le 1,2,4 TCB; $\text{dn}/\text{dc} > 0$ pour le polystyrène) peut expliquer la faible intensité du signal chromatographique observé.

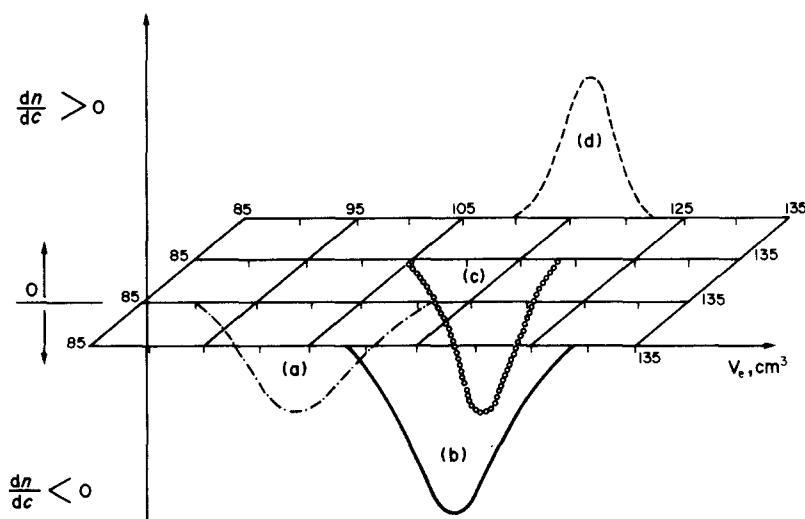


Fig. 5. Chromatogramme d'exclusion (a) --- d'un copolymère pSt₁₀₀-But₃-pEt ($\bar{M}_n^{\text{calculé}} = 73.000$); (b) — du polyéthylène issu de l'ozonisation de (a) ($\bar{M}_n^{\text{calculé}} = 63.000$; $\bar{M}_n^{\text{exp.}} = 41.000$); (c) ... d'un polyéthylène standard de $\bar{M}_n^{\text{exp.}} = 73.000$; (d) ---- d'un polystyrène standard de $\bar{M}_n^{\text{exp.}} = 73.000$.

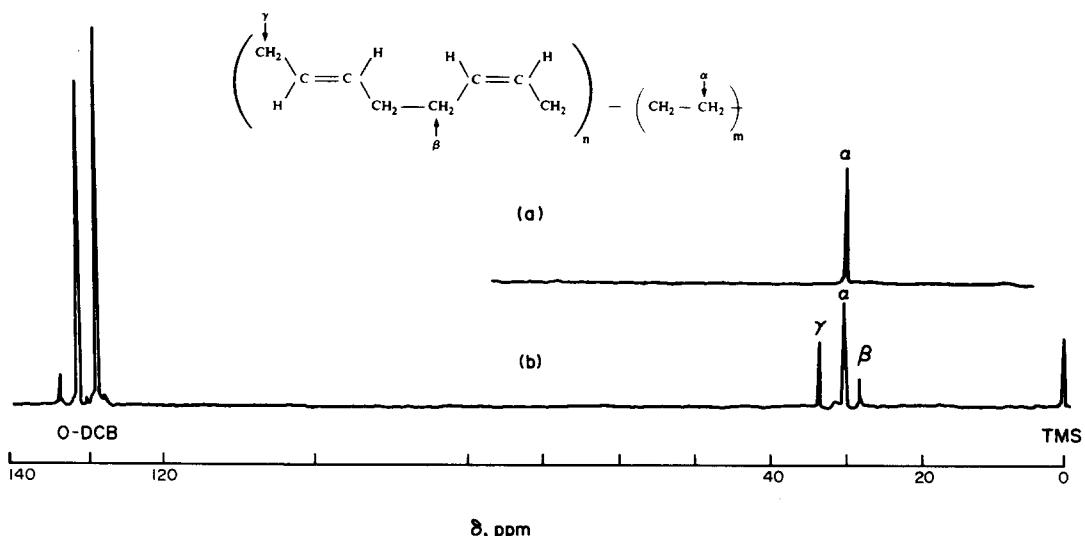


Fig. 6. Spectre RMN^{[13]C}: (a) du polyéthylène issu de l'ozonisation d'un copolymère pBut-pEt (b) (solvant: O-DCB + C₆D₆): (b) du copolymère pBut-pEt correspondant α 29,9 ppm; β 28 ppm; γ 32,8 ppm (les carbones sp² du pBut sont masqués par l'O-DCB).

Enfin, ce système, outre l'avantage qu'il présente de conduire à des copolymères séquencés linéaires, permet d'accéder à la valeur réelle de l'efficacité qui est égale à 0,44 par rapport au titane total. Cette efficacité est très supérieure à celle de la plupart des systèmes Ziegler-Natta décrits dans la littérature.

Ce système devrait donc nous permettre d'accéder aisément à la mesure de la réactivité intrinsèque des sites actifs qui propagent la polymérisation de l'éthylène.

Des études dans ce sens sont en cours.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les techniques générales utilisées, ainsi que les méthodes de purification des réactifs, ont été précédemment décrites [26]. Elles sont analogues à celles de la polymérisation anionique des monomères vinyliques.

Les organolithiens sont préparés selon les méthodes décrites par Bywater *et al.* [27, 28].

Les polymérisations de l'éthylène ont été réalisées sous basse pression (800–900 mbar), à température ambiante dans un réacteur en verre à volume constant. L'avancement de la réaction est suivi par mesure de la pression en éthylène à l'aide d'une jauge de contrainte.

La mesure des masses molaires du polyéthylène, récupéré après ozonisation des polymères avec de l'ozone moléculaire dans le chloroforme à -20°, s'effectue par GPC à 140 dans le 1,2,4 trichlorobenzène avec un appareil WATERS GPC 200.

La composition des copolymères a été obtenue à partir des spectres RMN^{[13]C} effectués sur un appareil BRUCKER W.P. 60D.S.

Un exemple de spectre RMN^{[13]C} typique de copolymères pBut-Et est présenté Fig. 6. Ces spectres sont effectués à 140° dans l'O-DCB.

Remerciement—Les auteurs remercient le Professeur L. Porri de l'Institut Polytechnique de Milan pour les fructueuses discussions qu'ils ont eues avec lui.

BIBLIOGRAPHIE

- A. Siove et M. Fontanille, *Makromolek. Chem.* **181**, 1815 (1980).
- J. Boor Jr., *Ziegler-Natta Catalyst and Polymerizations*, Chapter 4, p. 482. Academic Press, New York (1979).
- S. Bywater, *Non Radical Polymerization* (Edited by C. H. Bamford et C. F. H. Tipper). 1st Edition, Vol. 15, p. 1. Elsevier, Amsterdam (1976).
- M. Frankel, J. Rabani et A. Zilkha, *J. Polym. Sci.* **28**, 387 (1958).
- M. H. Lehr et P. H. Moyer, *J. Polym. Sci., A1* **3**, 231 (1965).
- L. A. M. Rodriguez et H. M. Van Looy, *J. Polym. Sci., A1* **4**, 1905 (1966).
- K. S. Boustany, K. Bernauer et A. Jacot-Guillarmod, *Helv. chim. acta* **50**, 4, 110, 1080 (1967).
- M. Takeda, K. Iimura, Y. Nozawa, M. Hisatome et N. Koide, *J. Polym. Sci., C* **23**, 741 (1968).
- J. Boor et G. A. Short, *J. Polym. Sci., A1* **9**, 235 (1971).
- D. G. H. Ballard, J. V. Dawkins, J. M. Key et P. W. Van Lienden, *Makromolek. Chem.* **165**, 173 (1973).
- M. Tamres et R. L. Strong, *Molecular Association* (Edited by R. Foster), Chapter 5, Vol. 2, p. 332. Academic Press, New York (1979).
- A. V. Tobolsky et C. E. Rogers, *J. Polym. Sci.* **40**, 73 (1959).
- J. H. Teuben, H. J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **46**, 313 (1972).
- P. S. Braterman et R. J. Cross, *J. chem. Soc. Dalton*, 657 (1972).
- P. E. Matkovskii, L. I. Chernaya et F. S. D'Yachkovskii, *Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. U.S.S.R.* **244**, 46, 83 (1979).
- E. Samuel, P. Maillard et C. Giannotti, *J. Organomet. Chem.* **142**, 289 (1977).
- J. D. MacCowan, *Can. J. Chem.* **51**, 1083 (1972).
- H. H. Brantzinger, *J. Am. chem. Soc.* **88**, 18, 4305 (1966).
- G. Henrici-Olivé et S. Olivé, *J. Polym. Sci., B* **12**, 39 (1974).
- F. Dawans, *Tetrahedron Lett.* **22**, 1943 (1971).
- J. C. Marechal, F. Dawans et Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci.* **8**, 1993 (1970).

22. H. Hirai, K. Hiraki, I. Noguchi et S. Makishima, *J. Polym. Sci., A1* **8**, 147 (1970).
23. J. E. Bercaw, R. H. Marvich, L. G. Bell et H. H. Brintzinger, *J. Am. chem. Soc.* **94**, 4, 1219 (1971).
24. M. Leng et H. Benoit, *J. chem. Phys.* **40** (1961).
25. W. Heller, *J. Polym. Sci., A2* **4**, 209 (1966).
26. M. Fontanille et P. Sigwalt, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4083 (1967).
27. J. E. L. Roovers et S. Bywater, *Macromolécules* **8**, 3 (1975).
28. A. F. Johnson et D. J. Worsfold, *Makromolek. Chem.* **85**, 273 (1963).

Abstract—The reaction behaviour of soluble (polydienyllithium or polystyryllithium/TiCl₄/apolar solvents) systems was studied for Ziegler-Natta polymerization of ethylene. The activity and the efficiency of such systems closely depend on the value of the ratio $r = [\text{Li}]/[\text{Ti}]$ and on the natures of both the organolithium compound and the solvent. For the (polybutadienyllithium/TiCl₄/toluene) system, the optimum activity and efficiency were obtained for $r = 2.0$. The block copolymer so synthesized is slightly cross-linked; cross-linking could be avoided by using a soluble (polystyrene_{D_n=100}-butadiene_{D_n=2}-butadienyllithium/TiCl₄/toluene) system. This behaviour is due to the short length of the polybutadiene block. Moreover, such a system allows measurement of the true efficiency of the initiator complex. Efficiency was found to be 0.44 with respect to titanium concentration; the relatively high value, compared to those of conventional systems, is responsible for the high activity of the studied systems.