

POLYDIOLEFINES EQUIBINAIRES—IV

CATALYSE HOMOGENE DE POLYMERISATION STEREOSPECIFIQUE EN PRESENCE DE MONOETHOXYDIETHYLALUMINIUM ET DE SELS DE COBALT*

F. DAWANS et P. TEYSSIE

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Institut Français du Pétrole,
92 Rueil-Malmaison, France

(Reçu le 31 octobre 1968)

Résumé—La polymérisation stéréospécifique en phase homogène de différentes dioléfines conjuguées a été étudiée, en présence d'un système catalytique obtenu par réaction de monoéthoxydiéthylaluminium avec des sels de cobalt; dans le cas de l'isoprène, elle a conduit à l'obtention de la microstructure 1,4 *cis*—3,4 équibinaire.

L'addition de divers agents polaires à ce type de promoteur, a permis non seulement d'augmenter considérablement la solubilité du cobalt dans la phase hydrocarbonée, mais également d'exalter l'activité du système catalytique sans toutefois modifier la structure 1,4 *cis*—3,4 équibinaire.

Enfin des copolymères de l'isoprène avec le butadiène, le 2-phénylbutadiène et le méthacrylate de méthyle ont été préparés à l'aide du système catalytique $\text{Et}_2\text{AlOEt} + \text{CoI}_2$ et il s'est avéré que la microstructure 1,4 *cis*—3,4 équibinaire n'est pas modifiée par l'incorporation d'un autre monomère, même polaire, dans la chaîne de polyisoprène.

INTRODUCTION

Parmi les nombreux systèmes catalytiques du type Ziegler-Natta, les catalyseurs à base de cobalt occupent actuellement une place privilégiée pour la polymérisation stéréospécifique du butadiène; en effet, des conversions élevées en polybutadiène à haute teneur en unités *cis* 1,4 sont obtenues en présence de divers composés organo-aluminiques et sels de cobalt. Toutefois, il y a lieu de remarquer que l'application de tels systèmes catalytiques à la polymérisation d'autres monomères dioléfiniques, tels que l'isoprène par exemple, n'a soulevé que peu d'intérêt, étant donné leur faible activité et la mauvaise stéréorégularité des polymères obtenus dans ces cas.

Nous avons précédemment décrit la préparation de polyisoprène de microstructure 1,4 *cis*—3,4 équibinaire, c'est-à-dire composée de quantités sensiblement égales d'isomères 1,4 *cis* et 3,4, en présence de composés organomagnésiens et de dérivés du cobalt;⁽¹⁾ au cours de cette étude, nous avons pu mettre en évidence un gain important d'activité du système catalytique, par l'addition de quantités stoechiométriques d'alcools dans le milieu de réaction.⁽²⁾

Ces observations nous ont conduit à envisager la préparation de systèmes catalytiques pour la polymérisation de dioléfines conjuguées, par réaction de dérivés de métaux de transition avec des composés organométalliques, contenant un groupe alcoyloxyde; l'obtention de polybutadiène 1,2 amorphe, en présence de monoéthoxydiéthylaluminium et de sels de molybdène en est un premier exemple.⁽³⁾

Au cours de la présente étude, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la préparation de catalyseurs au cobalt, solubles en phase hydrocarbonée, par réaction de divers sels de cobalt avec le monoéthoxydiéthylaluminium et nous avons

* Pour la partie III, cf. *Polym. Lett.* **6**, 299 (1968).

appliqué ces systèmes catalytiques à la polymérisation et copolymérisation en phase homogène de l'isoprène.

TABLEAU 1. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES CONCERNANT LA POLYMERISATION DE L'ISOPRENE EN PRESENCE DE COMPOSES ORGANOALUMINIQUES ET DE DERIVES DU COBALT

Nature du système catalytique	Microstructure du polyisoprène	Références
(i) $(C_4H_9)_3 Al-CoCl_2$	1,4 <i>cis</i> + 10 à 15% 3,4	(4)
(i) $(C_4H_9)_2 AlCl-CoCl_2-C_2H_5OH$	1,4 <i>cis</i> + 10 à 30% 3,4	(5)
$(C_2H_5)_2 AlCl-CoI_2-CH_3OH$	1,4 <i>cis</i> + 5 à 10% 1,4 <i>trans</i> + 20 à 30% 3,4	(11)
$(C_2H_5) AlCl_2-(C_2H_5)_2 AlCl$ -naphtéate Co	1,4 <i>cis</i> + 20 à 35% 3,4	(6)
$(C_2H_5)_3 Al$ -diméthylglyoximate Co	1,4 <i>cis</i> + 25% 3,4	(7)
$(C_2H_5)_2 AlCl-CoO$ ou Co_3O_4	1,4 <i>cis</i> + 20 à 30% 1,4 <i>trans</i> + 15 à 25% 3,4	(8)
$(C_2H_5)_2 AlCl-CoCl_2$. Pyridine	1,4 <i>cis</i> + 25 à 30% 3,4	(9)(10)
$(C_2H_5)_2 AlCl-CoCl_2$. Pyridine- CH_3OH	1,4 <i>cis</i> + 5 à 10% 1,4 <i>trans</i> + 25 à 35% 3,4	(11)
$AlCl_3$ ou $RAICl_2$ -acétylacétonate Co-base de Lewis	1,4 <i>cis</i> + 25 à 35% 3,4	(12)
$AlCl_3-Al-CoCl_2$ -thiophène	1,4 <i>cis</i> + 15 à 30% 3,4	(13)
$(C_2H_5)_2 AlCl-CoCl_2$. RCN	1,4 <i>cis</i> + 60 à 70% 3,4	(14)

Nous avons rassemblé dans le Tableau 1, les couples catalytiques au cobalt, généralement utilisés pour la polymérisation stéréospécifique de l'isoprène. Il ressort de l'examen de ce tableau bibliographique, que les systèmes catalytiques au cobalt, décrits comme étant actifs pour la polymérisation de l'isoprène, comportent en général un composé organoaluminique possédant une acidité du type Lewis, souvent associée à un pouvoir alcoylant et réducteur vis-à-vis du composé de cobalt; la microstructure du polyisoprène obtenu est essentiellement constituée d'unités *cis* 1,4 avec le plus souvent 20 à 30 pour cent d'unités 3,4.

On admet généralement que l'activité cocatalytique des composés de l'aluminium est directement liée au caractère acide de Lewis de ces composés; c'est ainsi que dans le cas de la polymérisation du butadiène, on a distingué trois classes de composés organoaluminiques: les composés fortement acides, donnant naissance à du polybutadiène 1,4 *cis*, les composés faiblement acides, orientant la microstructure vers la forme vinylique, et enfin, les composés basiques du type R_2AlOR et $RCIAIOR$ qui seraient inactifs parce que trop fortement associés.⁽¹⁵⁾

Néanmoins, nous avons pu observer que, dans certaines conditions, les dérivés alcoyloxy organoaluminiques étaient capables de réagir avec des composés de métaux de transition, pour donner des espèces catalytiques non seulement très actives mais également très stéréosélectives pour la polymérisation de dioléfines conjuguées.

RESULTATS

(a) Préparation de polyisoprène (1,4 *cis*-3,4) équilibré

(i) *Influence de la nature du composé de cobalt.* Divers sels de cobalt ont été utilisés pour initier la polymérisation de l'isoprène, en présence de monoéthoxydiéthylaluminium; les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2. Il apparaît que la nature du sel de cobalt influence fortement l'activité du système catalytique tandis que la microstructure du polyisoprène obtenu reste à peu près constante et est composée essentiellement d'isomères 1,4 *cis* et 3,4 en quantités sensiblement égales.

TABLEAU 2. POLYMERISATION DE L'ISOPRENE EN PRESENCE DE DERIVES DU COBALT ET DE MONOETHOXYDIETHYLALUMINIUM

Système catalytique (C_2H_5) ₂ Al OC ₂ H ₅ + CoX ₂	Conversion en polymère (%)	Microstructure du polyisoprène*		[η] β 0° toluène
		% 1,4 <i>cis</i>	% 3,4	
X = I	90	44	56	1,20
Br	38	50	50	2,90
Cl	7	45	55	0,36
F	3	44	56	0,22
Cl . Pyr	0	—	—	—
AcAc	0	—	—	—

[isoprène] = 2,3 mole/l; solvant = toluène; [Co] = $6 \cdot 10^{-2}$ mole/l; rapport molaire Al/Co = 3,4 55°; 7 hr.

* Les méthodes spectrales utilisées pour la détermination de la microstructure indiquent un contenu en unités *trans* 1,4 et 1,2 représentant moins de 5 pour cent de l'insaturation totale.

(ii) *Influence du rapport molaire* (C_2H_5)₂ AlOC₂H₅/CoI₂. La Fig. 1 montre l'influence du rapport molaire Al/Co sur le degré de conversion et la masse moléculaire du polyisoprène obtenu, la microstructure de ce dernier restant 1,4 *cis*-3,4 équilibré, quelle que soit la valeur de ce rapport molaire. Il y apparaît que l'activité maximale est observée pour des valeurs du rapport Al/Co voisines de 5, alors que la viscosité

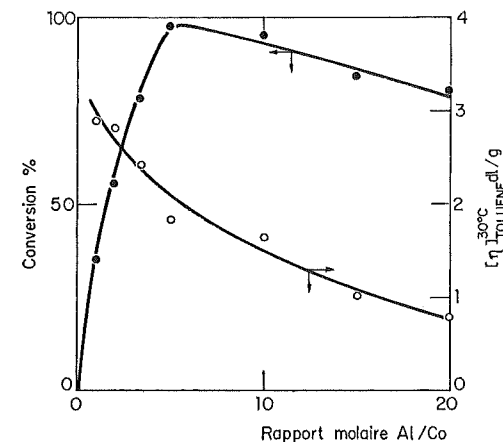


FIG. 1. Influence du rapport molaire Et_2AlOEt/CoI_2 sur la conversion et la masse moléculaire du polyisoprène équilibré 1,4 *cis*-3,4. [isoprène] = 2,3 moles/l; [Co] = $4 \cdot 10^{-2}$ mole/l; solvant = toluène; 55°; 3 hr.

intrinsèque du polymère décroît régulièrement pour les valeurs croissantes de ce rapport molaire.

(iii) *Influence de la concentration en cobalt.* Il s'est avéré possible de préformer l'espèce catalytique, en faisant réagir à température ordinaire, les constituants du système catalytique avec des quantités stœchiométriques de monomère (par exemple, un rapport molaire C_5H_8/CoI_2 égal à 4); dans ce cas, après centrifugation du mélange réactionnel, on peut obtenir des solutions catalytiques parfaitement homogènes (dans

le toluène) qui conservent leur activité après un séjour de plusieurs semaines à température ordinaire. En utilisant ces conditions expérimentales, nous avons fait varier les concentrations en cobalt depuis 2 jusqu'à 15.10^{-2} mole/l; les résultats sont rassemblés sur la Fig. 2: on peut voir que la conversion en polyisoprène 1,4 *cis*-3,4 équilibré augmente quasi linéairement jusqu'à environ 75 pour cent, tandis que la viscosité intrinsèque décroît rapidement pour ces concentrations croissantes en cobalt.

(iv) *Effet d'additifs polaires sur le catalyseur.* Etant donné l'action bénéfique de certains additifs polaires sur la vitesse des polymérisations amorcées par les complexes de cobalt, action observée aussi bien en présence de monochlorodiéthylaluminium⁽¹⁶⁾

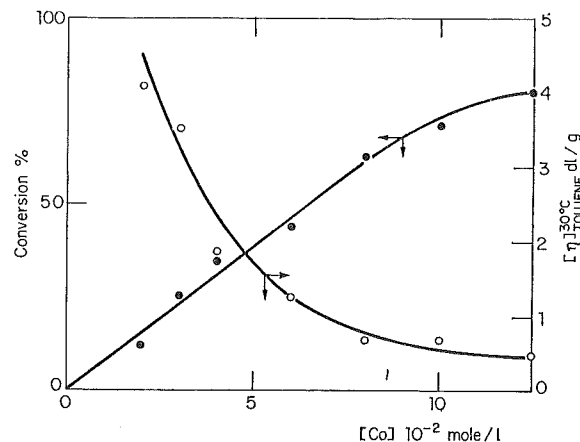


FIG. 2. Influence de la concentration en cobalt sur la conversion et la masse moléculaire du polyisoprène équilibré 1,4 *cis*-3,4. [isoprène] = 2,3 moles/l; solvant = toluène; 55° 3 hr. Les solutions catalytiques sont préformées dans le toluène par réaction de $\text{CoI}_2/\text{Et}_2\text{AlOEt}/\text{C}_5\text{H}_8 = 1/5/4$.

que de bromure de phénylmagnésium,⁽²⁾ il nous a paru intéressant de voir quelle serait leur effet sur des composés alcoyloxyorganoaluminiques.

Confirmant nos observations antérieures, nous avons vérifié l'exaltation de l'activité du système catalytique par l'addition de molécules d'eau ou d'alcools dans le milieu de polymérisation; comme l'indique la Fig. 3, l'activité catalytique maximale est observée pour une valeur du rapport molaire $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CoI}_2$ voisine de 0,3; il faut remarquer que la microstructure 1,4 *cis*-3,4 équilibré du polyisoprène préparé dans ces conditions, reste inchangée quelle que soit la quantité d'alcool ajoutée.

Sur la base de ces résultats, nous avons envisagé la formation de l'espèce catalytique par réaction de monoéthoxydiéthylaluminium avec une suspension d'iodure de cobalt anhydre dans le benzène, en présence de quantités stoechiométriques d'alcool éthylique absolu (rapport molaire $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CoI}_2$ égal à 0,3); dans ces conditions, on obtient après centrifugation du mélange réactionnel, décantation et lyophilisation de la phase benzénique une huile visqueuse, intensément colorée en bleu, stable sous argon à température ordinaire, et présentant une activité catalytique comparable à celle qui est observée lors de l'addition de l'alcool dans le milieu de polymérisation.

La présence d'un groupement chélatant dans le complexe responsable de la polymérisation n'entraîne aucune modification de microstructure du polyisoprène obtenu; en effet, la structure 1,4 *cis*-3,4 équilibré est également observée en présence d'une

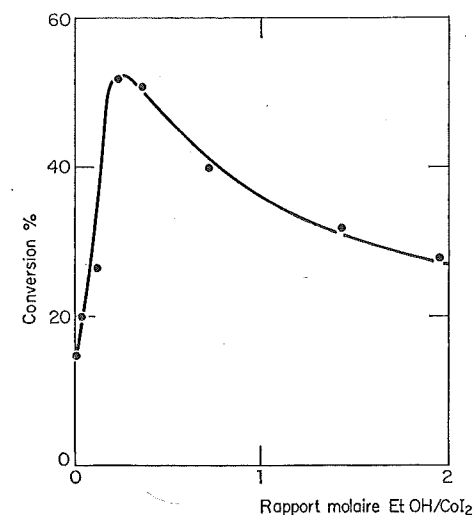


FIG. 3. Influence de la concentration en alcool sur l'activité du système catalytique $\text{Et}_2\text{AlOEt}-\text{CoI}_2$, pour la polymérisation équilibrée 1,4 *cis*-3,4 de l'isoprène. [isoprène] = 5 moles/l; $[\text{Co}] = 2,5.10^{-3}$ mole/l; $[\text{Al}] = 5.10^{-2}$ mole/l solvant: benzène, 55° 2 hr.

espèce catalytique préparée en remplaçant l'alcool éthylique par un alcool bidenté, le 2-aminoéthanol. Le catalyseur a été aussi préparé par mise en réaction d'iodure de cobalt avec le 2-aminoéthoxydiéthylaluminium et l'emploi de ce dérivé organoaluminique nous a permis d'isoler, à température ambiante, une espèce catalytique se présentant sous la forme d'un solide amorphe, de couleur vert-foncé et soluble en phase hydrocarbonée; cependant la réactivité de cette espèce s'est avérée être beaucoup plus faible que celle de l'espèce huileuse, précédemment obtenue en présence de monoéthoxydiéthylaluminium, mais la microstructure du polyisoprène obtenu reste inchangée (44 pour cent 1,4 *cis*, 2 pour cent 1,4 *trans* et 54 pour cent 3,4).

D'autre part, l'étude de l'influence d'additifs polaires sur le cours de la réaction de formation de l'espèce catalytique, nous a permis de mettre en évidence un effet inattendu et intéressant dû à la présence d'oxygène. En effet, nous avons observé que la teneur en cobalt de la phase hydrocarbonée augmente considérablement par addition de quantités stoechiométriques d'oxygène durant la préparation de la composition catalytique, tout en n'altérant en rien son activité en polymérisation; c'est ainsi qu'en l'absence d'oxygène, on obtient une solution catalytique saturée dans le benzène contenant 5 mg de cobalt par litre; par contre, si l'on injecte de l'oxygène, de manière à avoir un rapport molaire O_2/CoI_2 de départ égal à 0,8, on obtient, dans les mêmes conditions, une solution benzénique contenant 22 mg de cobalt par litre; pour un rapport molaire O_2/CoI_2 égal à 1,6, le contenu en cobalt dans la solution atteint 39 mg par litre.

Un effet similaire n'est pas observé en présence d'azote; en effet, l'addition de quantités stoechiométriques de ce gaz dans le milieu de réaction ne modifie pas la solubilité de l'espèce catalytique; par contre, elle entraîne une diminution sensible de l'activité lors de la polymérisation de l'isoprène; une hypothèse d'interprétation de cette diminution d'activité sera formulée lors de la discussion des résultats.

(b) Application du couple catalytique $(C_2H_5)_2 AlOC_2H_5-CoI_2$ à la polymérisation et copolymérisation de divers monomères

Le couple catalytique $Et_2AlOEt + CoI_2$ s'est révélé capable d'initier la polymérisation stéréospécifique de plusieurs dioléfinés conjugués; les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3. On peut y remarquer que la microstructure des polymères obtenus avec ce catalyseur au cobalt, est toujours composée essentiellement d'isomères linéaires 1,4 *cis* et vinyliques, dans des proportions variables selon la nature de la dioléfine.

En outre, la microstructure du poly 1,3 pentadiène est très voisine de celle du polymère récemment préparé en présence d'acétylacétonate de cobalt et de dérivés alcoyl-aluminos. (17) D'autre part, parmi les quelques monomères de type vinylique que nous avons testés, seul le méthacrylate de méthyle peut être polymérisé à l'aide de ce genre de promoteur, pour conduire à la formation d'un polymère atactique.

TABLEAU 3. POLYMERISATIONS INITIEES PAR LE COUPLE CATALYTIQUE $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5 + CoI_2$

Monomère	Durée de réaction heures	Conversion en polymère %	$[\eta]$ 30° toluène	Structure du polymère
Butadiène	7	45	0,62	30% 1,4 <i>cis</i> /6% 1,4 <i>trans</i> /64% 1,2
Isoprène	2	90	2,54	48% 1,4 <i>cis</i> /52% 3,4
1,3 pentadiène	7	7	0,56	80% 1,4 <i>cis</i> /20% 1,2
2-phénylbutadiène	23	62	0,63	72% 1,4 <i>cis</i> /28% 3,4
Styrène	24	0	—	—
Méthacrylate de méthyle	24	25	0,70	atactique
Acétate de vinyle	24	0	—	—
Acrylonitrile	24	0	—	—

Solvant : toluène; [monomère] = 4 moles/l; [Co] = $5 \cdot 10^{-2}$ mole/l; [Al] = $17 \cdot 10^{-2}$ mole/l; 55°.

Nous avons également envisagé la copolymérisation de l'isoprène avec différents monomères, en présence du système catalytique $Et_2AlOEt + CoI_2$; le styrène et l'acrylonitrile ne copolymérisent pas dans ces conditions avec l'isoprène mais tandis que des quantités stœchiométriques d'acrylonitrile vis-à-vis du cobalt sont suffisantes pour inhiber complètement l'homopolymérisation de l'isoprène, la présence de styrène dans le milieu de réaction ne perturbe pas la formation du polyisoprène équilibré *cis* 1,4—3,4; le comportement du styrène est donc assez voisin de celui qui est observé en présence des sels de cobalt et de composés organomagnésiens; (1) par contre, il est différent de celui décrit en présence d'acétylacétonate de cobalt et de mono ou sesquichlorure d'éthylaluminium. (18)

Le butadiène, le 2-phénylbutadiène et le méthacrylate de méthyle copolymérisent avec l'isoprène et les valeurs des réactivités calculées pour des conversions inférieures à 20 pour cent sont rassemblées dans le Tableau 4.

Il est en outre intéressant de remarquer que le contenu en unités isopréniques 1,4 *cis* dans ces copolymères n'est pas sensiblement modifié par la présence d'un comonomère même polaire dans la chaîne du polymère, bien que la viscosité intrinsèque de copolymère décroisse rapidement pour des teneurs croissantes en comonomère.

C'est ainsi, par exemple, que lors de la copolymérisation de l'isoprène avec le méthacrylate de méthyle, l'incorporation d'unités acryliques dans la chaîne de polyisoprène

TABLEAU 4. COPOLYMERISATION DE L'ISOPRENE, EN PRESENCE DU SYSTEME CATALYTIQUE $Et_2AlOEt-CoI_2$

Comonomères	Valeurs des réactivités en copolymérisation
Isoprène-butadiène	$r_{isop.} = 1,2 \pm 0,08 - r_{but.} = 0,4 \pm 0,05$
Isoprène-2-phénylbutadiène	$r_{isop.} = 1,4 \pm 0,1 - r_{ph.but.} = 0,2 \pm 0,03$
Isoprène-méthacrylate de méthyle	$r_{isop.} = 12 \pm 0,4 - r_{MeMe} = 0,04 \pm 0,01$

équilibré 1,4 *cis*—3,4 entraîne une diminution correspondante du pourcentage en unités isopréniques 3,4, sans modifier appréciablement la teneur en unités isopréniques 1,4 *cis* (Tableau 5).

TABLEAU 5. VARIATION DE LA MICROSTRUCTURE ET DE LA VISCOSITE INTRINSEQUE DES COPOLYMERES ISOPRENE-METHACRYLATE DE METHYLE EN FONCTION DE LEUR COMPOSITION

$M_{Isoprène}$	Pourcentage d'unités monomériques dans les copolymères				$[\eta]$ 30° toluène
	Isoprène 1,4 <i>cis</i>	Isoprène 1,4 <i>trans</i>	Isoprène 3,4	Méthacrylate de méthyle	
0,10	45	7	19	29	0,3
0,18	42	5	35	18	0,4
0,28	49	3	38	10	0,6
0,46	45	3	46	6	1,1
0,82	43	2	53	2	1,9
0,91	44	2	54	0	2,3

$M_{Isoprène}$ représente la fraction molaire en isoprène dans le mélange de départ.

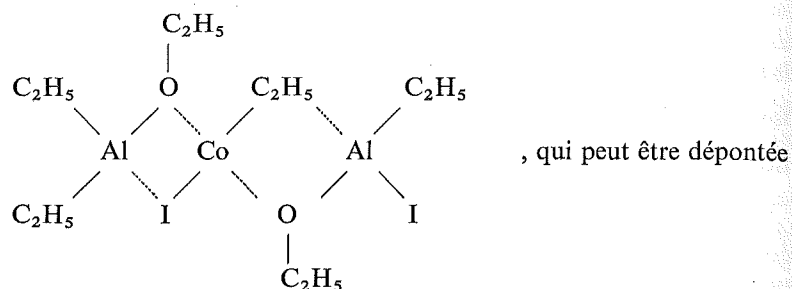
DISCUSSION ET CONCLUSION

La réaction du monoéthoxydiéthylaluminium avec le pentachlorure de molybdène⁽³⁾ ou l'iodure de cobalt (présente étude) conduit à la formation de systèmes catalytiques solubles en milieu hydrocarboné, et qui présentent d'intéressantes caractéristiques tant au point de vue de leur activité que de leur spécificité.

Activité des systèmes catalytiques

Dans certaines conditions, et malgré le caractère associé et relativement basique du monoalcoyloxydialcoylaluminium, cette activité est tout à fait comparable à celle généralement observée en présence de composés organoaluminiques à caractère beaucoup plus acide (par exemple le monochlorodiéthylaluminium); ces observations confirment que l'activité d'un catalyseur Ziegler-Natta ne dépend pas principalement de la nature du composé organométallique de départ, (15) mais bien plus de celle du complexe formé avec le métal de transition. Il ressort par ailleurs de l'examen du Tableau 2 que l'ordre d'activité des systèmes à base de cobalt dans la polymérisation de l'isoprène varie en sens inverse de celui de l'électronégativité de l'halogène du sel de cobalt utilisé; sur la base des connaissances actuelles concernant le mécanisme de la

réaction de Kharasch,⁽²²⁾ on peut supposer que le complexe intermédiaire a la structure suivante:



par le monomère.

Il y a lieu de remarquer également la grande similitude de comportement des systèmes catalytiques obtenus au départ d'alcoyloxyaluminique et de cobalt pour la formation de polyisoprène 1,4 *cis*-3,4 ou de molybdène pour la formation de polybutadiène 1,2;⁽³⁾ l'allure des courbes exprimant la conversion et la masse moléculaire, en fonction du rapport aluminium/métal de transition ou de la concentration en métal de transition est très voisine dans les deux cas, et suggère l'absence de phénomènes de transfert importants (les rapports M_p/M_n sont inférieurs à 2).

D'autre part, le système au cobalt s'est avéré capable d'amorcer en phase homogène la polymérisation d'autres monomères: c'est ainsi qu'il nous a permis de préparer d'une part différents polydiènes constitués essentiellement d'unités 1,4 *cis* et vinyliques, ainsi que du polyméthacrylate de méthyle atactique (Tableau 3), et d'autre part, des copolymères de l'isoprène avec d'autres diènes ou le méthacrylate de méthyle (Tableau 4). Les résultats obtenus permettent de mettre en évidence de nettes différences de comportement entre ce système catalytique et d'autres complexes à base de cobalt; par exemple, lors de la copolymérisation de l'isoprène avec le butadiène, la différence de réactivité est supérieure à celle qui est observée avec les systèmes $(C_2H_5)_2 Al Cl + CoCl_2 \cdot 2 Py$ ou $CoCl_2 \cdot C_2H_5OH$;⁽¹⁰⁾ et la réactivité de l'isoprène étant supérieure à celle du butadiène, ce système catalytique ne conduit ni aux copolymères azéotropiques obtenus en présence de $(C_2H_5)_2 Al Cl + Co (AcAc)_2$,⁽²³⁾ ni à ceux préparés au moyen de $(i.C_4H_9)_2 Al Cl + CoCl_2 \cdot C_2H_5OH$;⁽⁵⁾ on constate d'autre part des différences de stéréospécificité qui seront discutées plus loin.

Enfin, certains additifs au système catalytique ont donné des résultats intéressants: c'est ainsi que l'addition d'oxygène au cours de la préparation du complexe permet d'augmenter considérablement la concentration en cobalt dans la phase hydrocarbonée (sans toutefois modifier l'activité), tandis que l'addition de quantités stœchiométriques d'alcool entraîne une nette augmentation de la vitesse de polymérisation de l'isoprène (Fig. 3).

Par contre, la présence d'azote dans le milieu de réaction entraîne une diminution sensible de l'activité du complexe: il n'est pas exclu que cet effet soit dû à une occupation du site par coordination de l'azote moléculaire; en effet, certains complexes de cobalt (obtenus par réduction d'acétylacétonate de cobalt par le monoéthoxydiéthylaluminium en présence de phosphines) se sont révélés capables de fixer l'azote de manière plus ou moins réversible.^(19, 20)

Stéréospécificité des catalyseurs à base de cobalt

Les complexes de cobalt préparés au départ d'alcoyloxydialcoylaluminium s'avèrent être stéréosélectifs pour deux isomères géométriques, les formes 1,4 *cis* et vinyliques: dans le cas de l'isoprène, ils conduisent à la composition équilibrée (1,4 *cis*-3,4).

Comme nous l'avons déjà observé en présence de composés organomagnésiens (1) la composition équilibrée paraît assez insensible à la modification d'un certain nombre de paramètres réactionnels ou même structuraux. C'est ainsi que ni les conditions de réaction, ni le rapport Al/Co, ni la concentration ou la nature du sel de cobalt, ni la présence de certains additifs ne peuvent modifier cette composition, ce qui confirme l'existence d'un complexe stable et spécifique, responsable de la formation d'une telle microstructure. C'est ainsi également que l'addition d'un alcool chélatant tel que l'éthanolamine, ou encore l'utilisation d'une espèce catalytique préparée au départ d'amino-2-éthoxydiéthylaluminium (portant donc un groupement bidenté) ne modifie pas la stéréospécificité de l'espèce catalytique, comme on aurait pu éventuellement s'y attendre;⁽²¹⁾ seule l'activité diminue, ce qui rappelle l'influence de coordinats forts (amines et phosphines) sur le système catalytique $C_6H_5MgBr-CoX_2$.⁽¹⁾

Il est particulièrement intéressant de constater que l'incorporation d'un autre monomère dans la chaîne polymérique ne modifie pas sensiblement le processus de formation de l'espèce binaire. C'est ainsi qu'on n'observe aucune modification de la composition équilibrée 1,4 *cis*-3,4 du polyisoprène, quelle que soit la quantité de butadiène qui y est introduite par copolymérisation, alors que des modifications très nettes de microstructure ont été constatées avec d'autres systèmes catalytiques.⁽²³⁾ Bien mieux, si l'on copolymérise isoprène et méthacrylate de méthyle, le contenu en unités isopréniques 1,4 *cis* des copolymères obtenus reste inchangé quelle que soit la teneur en méthacrylate; par contre, on observe une diminution de la teneur en unités 3,4, et cette diminution correspond approximativement à la quantité de méthacrylate de méthyle dans le copolymère. Il semble par conséquent que l'insertion du méthacrylate de méthyle dans la chaîne de polyisoprène implique la coordination de la double liaison vinylique sur le site catalytique dans une position similaire à celle d'une molécule d'isoprène en structure 3,4; ces conclusions ne modifient pas, et pourraient même confirmer expérimentalement le principe du mécanisme de polymérisation proposé précédemment⁽¹⁾ qui implique l'intervention égale de deux positions de coordination différentes dans le processus de propagation, l'une assurant l'insertion d'unités vinyliques et l'autre d'unités 1,4 *cis*.

Signalons enfin que ce système catalytique $(C_2H_5)_2 Al OC_2H_5 + CoI_2$ produit un homopolymère essentiellement atactique au départ de méthacrylate de méthyle, alors qu'une structure stéréobloc a été obtenue en utilisant le système $C_6H_5MgBr + CoCl_2$; dans la ligne des hypothèses récemment formulées par Smets et Coll⁽²⁴⁾ on peut attribuer cette différence au fait que contrairement aux composés organomagnésiens, le monoéthoxydiéthylaluminium n'initie pas l'homopolymérisation du méthacrylate de méthyle: par conséquent, il n'y a pas dans ce cas formation anionique d'une séquence isotactique avant la propagation non spécifique amorcée lors de la réaction avec le sel de cobalt. Il nous apparaît par ailleurs que cette propagation, bien qu'irrégulière, n'est pas due à la formation de radicaux libres, mais bien à celle d'un complexe entre site catalytique et monomère; en effet, dans la copolymérisation entre méthacrylate de méthyle et isoprène, les valeurs de réactivité ne correspondent

pas à celles qui seraient attendues de mécanismes faisant intervenir soit des anions libres, soit des radicaux libres.⁽²⁵⁾

En conclusion, l'étude de la polymérisation et copolymérisation de l'isoprène en présence du système catalytique $(C_2H_5)_2 Al OC_2H_5 + CoI_2$ a mis en évidence la formation de dérivés du cobalt solubles en phase hydrocarbonée, qui sont des catalyseurs très actifs pour la polymérisation des dioléfines; leur comportement, différent d'autres systèmes à base de cobalt, est néanmoins très voisin de celui des espèces préparées en faisant réagir un sel de cobalt avec un dérivé organomagnésien en présence d'une quantité stoechiométrique d'alcool.

Les espèces conduisent à la formation de polyisoprène 1,4 *cis*-3,4 équibinaire: elles s'avèrent de plus, être relativement stables puisque leur mode d'action n'est modifié par aucun des facteurs physiques et chimiques étudiés, y compris l'incorporation d'un autre monomère même polaire dans la chaîne de polyisoprène.

PARTIE EXPERIMENTALE*

Le monoéthoxydiéthylaluminium est préparé par alcoolyse stoechiométrique du triéthylaluminium (Schering A. G.) par l'alcool éthylique absolu.⁽¹⁵⁾

Le 2-aminoéthoxydiéthylaluminium est obtenu par réaction de 2-éthanolamine préalablement distillée sous pression réduite sur sulfate de calcium, avec une solution de triéthylaluminium dans le benzène;^(26, 27) le produit de réaction est purifié par recristallisation dans l'heptane.

Toutes les manipulations sont effectuées sous atmosphère inerte (argon sec), les réactifs liquides ou en solution étant introduits à l'aide de seringues hypodermiques; les sels de cobalt sont pesés dans une boîte à gants sous argon. Les réactions de polymérisation sont effectuées en tubes scellés sous faible pression d'argon avec agitation dans un bain thermostatique.

La microstructure du polyisoprène a été déterminée par spectrométrie infrarouge et résonance magnétique nucléaire, selon une méthode déjà décrite par ailleurs.⁽¹⁾

A l'aide des mêmes méthodes spectrales, les microstructures des polybutadiènes, poly 1,3 pentadiène et poly 2 phénylbutadiène ont été déterminées selon les méthodes décrites respectivement par Ciampelli^(28, 29) et par Smets.⁽³⁰⁾

La tacticité du polyméthacrylate de méthyle a été déterminée par résonance magnétique nucléaire, selon la méthode décrite par Kern.⁽³¹⁾

Enfin, la composition des copolymères a également été déterminée par spectrométrie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire; dans le cas des copolymères isoprène-butadiène, la composition a été calculée d'après le dosage quantitatif des groupements méthyles; il en est de même pour les copolymères isoprène-2 phénylbutadiène, avec en outre, un dosage quantitatif des groupements phényles selon la méthode de Marconi;⁽³²⁾ enfin, dans le cas des copolymères isoprène-méthacrylate de méthyle, le dosage se fait sur les protons éthyléniques du polyisoprène (5,1 ppm pour la forme 1,4 et 4,7 ppm pour la forme 3,4) et également d'après l'intensité d'absorption infrarouge du groupement $>C=O$ à 1720 cm^{-1} , après l'élimination éventuelle de l'homopolymère de méthacrylate de méthyle, par fractionnement dans l'acétone.

Remerciements—Ce travail a été effectué sous contrat de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (convention no. 66-00-459). Les auteurs remercient Monsieur K. Rao (Institut Indien du Pétrole, Dehra-Dun), pour avoir entrepris une partie de cette étude durant son stage à l'Institut Français du Pétrole.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. Dawans et P. Teyssie, *Makromolek. Chem.* **109**, 68 (1967); P. Teyssie, F. Dawans et J.P. Durand, *J. Polym. Sci.* **C22**, 221 (1968).
- (2) G. Delhey et F. Dawans, *Makromolek. Chem.* **98**, 164 (1966).
- (3) F. Dawans et P. Teyssie, *Bull. Soc. chim. Fr.* 2930 (1967).
- (4) Goodrich Gulf Chem. Inc., Brev. U.K. 9, 16 383.
- (5) L. S. Bresler et al., *Vysokomolek. Soedin.* **5**, 357 (1963); *J. Polym. Sci. USSR* **4**, 1012 (1963).
- (6) Shell Int'l. Res. Maatsch. N.V., Brev. Fr. 1, 249 170.

* Avec le concours de M. B. Aubin.

- (7) H. Noguchi et S. Kambara, *J. Polym. Sci.* **B2**, 593 (1964).
- (8) E. N. Tinyakova et al., *J. Polym. Sci.* **52**, 159 (1961).
- (9) B. A. Dolgoplosk et al., *J. Polym. Sci.* **58**, 1333 (1962).
- (10) J. Furukawa, T. Saegusa, T. Naruyama et S. Kurahashi, *J. Soc. chem. Ind. Japan* **65**, 2082 (1962).
- (11) F. Dawans, Résultats non publiés.
- (12) Montecatini, Brev. Fr. 1 376 351; Brev. U.K. 936 061.
- (13) Goodrich Gulf Chem. Inc., Brev. U.S. 3 236 826.
- (14) Toyo Rayon Kabushiki Kaisha, Brev. Fr. 1 435 284.
- (15) C. Longiave et R. Castelli, *J. Polym. Sci.* **C4**, 387 (1963).
- (16) M. Gippin, *Ind. Eng. Chem. (Prod. Res. Dev.)* **1**, 32 (1962); **4**, 160 (1965).
- (17) L. Porri, A. di Corato et G. Natta, *Polym. Lett.* **5**, 321 (1967).
- (18) H. Weber, B. Schleimer et H. Winter, *Makromolek. Chem.* **101**, 320 (1967).
- (19) A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu et S. Ikeda, *Chem. Commun.* **79**, (1967); *J. Am. chem. Soc.* **89**, 3071 (1967).
- (20) A. Sacco et M. Rossi, *Chem. Commun.* **316** (1967); *Inorg. Chim. Acta* **22**, 127 (1968).
- (21) H. Higashi et K. Watabe, *J. Soc. chem. Ind. Japan* **70**, 1803 (1967); *Polym. Lett.* **5**, 681 (1967).
- (22) M. H. Abraham et M. J. Hogarth, *J. Organometal. Chem.* **12**, 1 (1968).
- (23) I. Pasquon, L. Porri, A. Zambelli et F. Ciampelli, *Chim. Ind., Milano* **43**, 509 (1961).
- (24) H. Berghmans et G. Smets, *Makromolek. Chem.* **115**, 187 (1968).
- (25) K. F. O'Driscoll et A. V. Tobolsky, *J. Polym. Sci.* **37**, 363 (1959).
- (26) T. J. Hurley, M. A. Robinson, J. A. Scruggs et S. I. Trotz, *Inorg. Chem.* **6**, 310 (1967).
- (27) H. Higashi et K. Watabe, *J. Soc. chem. Ind. Japan* **70**, 1800 (1967).
- (28) D. Morero, A. Santambrogio, L. Porri et F. Ciampelli, *Chim. Ind., Milano* **41**, 8 (1959).
- (29) F. Ciampelli, M. P. Lachi, M. Tacchi Venturi et L. Porri, *Europ. Polym. J.* **3**, 353 (1967).
- (30) P. de Radzitsky, M. C. de Wilde et G. Smets, *J. Polym. Sci.* **13**, 477 (1954).
- (31) D. Braun, M. Herner, U. Johnsen et W. Kern, *Makromolek. Chem.* **51**, 15 (1962).
- (32) W. Marconi, A. Mazzei, G. Lugli et M. Bauzzone, *J. Polym. Sci. C*, 805 (1967).

Abstract—The stereospecific polymerization of several conjugated diolefins has been performed in the presence of a catalytic system obtained by reaction of monoethoxydiethylaluminum with cobalt salts; in particular, the reaction involving isoprene yielded a polymer having the "equibinary" 1,4 *cis*-3,4 microstructure.

The addition of various polar agents to such a catalyst increases not only the solubility of the cobalt species in hydrocarbons but also the activity of the entire catalytic system, without modifying the equibinary 1,4 *cis*-3,4 structure.

Copolymers of isoprene with butadiene, 2-phenylbutadiene or methyl methacrylate have been synthesized by means of the $Et_2AlOEt + CoI_2$ catalyst; no modification of the 1,4 *cis*-3,4 equibinary microstructure was observed by incorporating a comonomer (even polar) in the polyisoprene chain.

Sommario—E' stata condotta la polimerizzazione stereospecifica di parecchie diolefine coniugate in presenza di un sistema catalitico ottenuto da una reazione di monoetossidietilalluminio con sali di cobalto; in particolare, la reazione implicante isoprene ha dato luogo ad un polimero, avente microstruttura "equibinaria" 1,4 *cis*-3,4.

L'aggiunta di vari agenti polari ad un tale tipo di catalizzatore non aumenta soltanto la solubilità delle specie di cobalto in idrocarburi ma anche l'attività dell'intero sistema catalitico, senza modificare la struttura equibinaria 1,4 *cis*-3,4.

Sono stati sintetizzati copolimeri di isoprene con butadiene, con di 2-fenilbutadiene e con metacrilato di metile, con il catalizzatore $Et_2AlOEt + CoI_2$; non è stata osservata alcuna modificazione della microstruttura equibinaria 1,4 *cis*-3,4 incorporando un comonomero (anche polare) nella catena poliisoprenica.

Zusammenfassung—Die stereospezifische Polymerisation einiger konjugierter Diolefine wurde bei Gegenwart eines Katalysatorsystems durchgeführt, das durch Reaktion von Monoäthoxydiäthylaluminium mit Kobaltsalzen erhalten wurde. Insbesondere bei der Reaktion mit Isopren wurde ein Polymeres erhalten mit einer "äquibinären" 1,4 *cis*-3,4 Mikrostruktur.

Die Zugabe verschiedener polarer Agentien zu diesem Katalysator erhöht nicht nur die Löslichkeit der Kobaltverbindung in Kohlenwasserstoffen, sondern erhöht auch die Aktivität des gesamten Katalysatorsystems, ohne die äquibinäre 1,4 *cis*-3,4 Struktur zu verändern.

Copolymere von Isopren mit Butadien, mit 2-Phenylbutadien und mit Methylmethacrylat wurden mit dem $Et_2AlOEt + CoI_2$ Katalysator synthetisiert. Durch den Einbau eines Comonomeren (selbst eines polaren) in die Polyisoprenkette wurde keine Änderung der 1,4 *cis* 3,4 äquibinären Mikrostruktur beobachtet.