

edited by *M. Magat*

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON
Macromolecular Chemistry
Paris 1963

PART 1

Journal of Polymer Science: Part C, Polymer Symposia, No. 4

547.82
I61a
91

No. **4**

Journal of Polymer Science, Part C, POLYMER SYMPOSIA

International Symposium on

Macromolecular Chemistry

Paris 1963

Part 1

edited by M. MAGAT

Laboratoire de Chimie Physique de la Faculte des
Sciences de Paris, Paris, France

Held under the auspices of the
International Union of Pure and Applied Chemistry
Paris, July 1-6, 1963

published by INTERSCIENCE PUBLISHERS,
a division of John Wiley & Sons, Inc.

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART C,

Polymer Symposia

Editorial Board: R. M. FUOSS

J. J. HERMANS

H. MARK

H. W. MELVILLE

C. G. OVERBERGER

G. SMETS

Published at irregular intervals by Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, Inc. Publication Office at 20th and Northampton Streets, Easton, Pennsylvania. Executive, Editorial, and Circulation Offices at 605 Third Avenue, New York, New York 10016. Subscription price, \$225.00 per volume (including Part A: General Papers; and Part B: Polymer Letters). Foreign postage, \$5.00 per volume (including Parts A and B).

Copyright © 1964, by John Wiley & Sons, Inc., Printed in U.S.A.

Introduction

C'est au nom de mon collègue et ami Monsieur le Professeur Champetier, Membre de l'Institut, et en mon nom personnel que, tous les deux Présidents de cette manifestation, nous proclamons ouvert le Symposium International de Chimie Macromoléculaire qui va tenir ses assises à Paris pendant six jours.

Qu'il nous soit permis tout d'abord de remercier M. le Ministre d'Etat Chargé de la Recherche Scientifique d'avoir bien voulu accorder son haut patronage à notre réunion, et de saluer M. le Délégué Général à la Recherche Scientifique et Technique qui a tenu à montrer, par sa présence, tout l'intérêt qu'il porte et qu'il désire porter encore plus au développement de la Chimie Macromoléculaire jusque dans ses implications industrielles. Enfin que M. le Directeur Général du Service des Relations culturelles reçoive ici, dès l'abord, l'expression de notre gratitude pour le soutien si efficace qu'il a bien voulu accorder à notre Comité d'Organisation.

Cela dit, nous voudrions exprimer à tous les participants le plaisir qu'éprouvent les Présidents, le Comité d'Organisation et le Comité Scientifique à souhaiter la bienvenue la plus cordiale à tous les collègues et à tous les éminents savants qui si nombreux, ont répondu à notre appel, venant de tant de lointaines et diverses contrées du Monde. Nous éprouvons, à l'aspect de ces rencontres si favorables au développement pacifique des relations humaines un réconfort chaque fois renouvelé même si, comme aujourd'hui, nous devons regretter amèrement que les représentants de certains pays n'aient pas été, en dépit de nos efforts, autorisés à franchir nos frontières.

Nous éprouvons également une très grande tristesse à ne plus voir parmi nous deux éminents savants pour qui nous avions une très haute estime et une amicale affection.

Le Professeur Antonio Nasini, Directeur de l'Institut de Chimie de Turin, est décédé brusquement le 20 janvier 1963 à l'âge de 62 ans.

Le Professeur Alexander Vasilievich Topchiev, Vice Président de l'Académie des Sciences de l'Union des Républiques Socialistes Soviétiques, Directeur de l'Institut de Synthèse Pétrochimique de Moscou, a été emporté brutalement le 27 décembre 1962, à l'âge de 55 ans.

Qu'il nous soit permis—avant de commencer nos travaux—d'adresser à la mémoire des deux disparus un hommage ému, et à leurs familles, leurs amis, leurs collègues scientifiques, nos condoléances profondément attristées ainsi que l'expression de toute notre sympathie que nous manifesterons, si vous le voulez bien, en nous levant et en observant une minute de silence.

Mesdames, Messieurs, vous avez pu observer que le programme de ce Symposium était assez étroitement limité à deux types de préoccupations

différentes et peut-être me pardonnerez-vous si je tente—très brièvement rassurez-vous—d'en dégager les significations générales telles qu'elles sont apparues aux organisateurs de cette réunion.

(1) Les exposés formant un premier groupe de communications sont consacrés d'une part à l'étude des cinétiques de polymérisations effectuées dans des conditions spéciales, et d'autre part à l'étude des propriétés des copolymères à longues séquences. Sans doute ces sujets ont-ils retenu notre attention à cause de leur caractère de nouveauté et parce qu'ils sortent des chemins battus ce qui nous permettait d'ailleurs—pourquoi ne pas l'avouer?—de pas être submergés par un nombre excessif de communications sans doute toutes intéressantes mais qu'il aurait été difficile de contenir dans un programme raisonnablement limité. Mais aussi je dois souligner que les deux types de sujets, en dépit de leur diversité apparente, procèdent, tout au moins à mes yeux, de la même préoccupation profonde: celle de contrôler et de maîtriser la matière en établissant progressivement un ordre voulu, de plus en plus rigoureux, là où régnait auparavant le désordre et l'incertitude. Cela apparaît avec évidence avec le choix de l'étude des mécanismes de la polymérisation stéréospécifique; cela apparaît aussi pour la polymérisation en milieu ordonné qu'il s'agisse de la phase solide ou de la phase gel. Enfin cela est clair encore pour les copolymères séquencés ou greffés, dont les molécules—au lieu d'être composées de deux constituants répartis au hasard—sont véritablement conçues selon un plan voulu et possèdent des propriétés qui conduisent à la réalisation de nouvelles espèces de substances régulièrement structurées, qu'il s'agisse des gels mésomorphes ou des polymères organisés que ceux-ci permettent de fabriquer.

(2) Si le premier groupe de sujets correspond nettement au désir d'établir plus d'ordre et plus de régularité, le choix du deuxième groupe—avec les propriétés électroniques des polymères de synthèse et des polymères naturels—repose sur des préoccupations d'origines très différentes. Celles-ci sont en quelque sorte l'écho de l'évolution spectaculaire de la physicochimie dans ce domaine que l'on a appelé, de façon assez critiquable d'ailleurs, la physique du solide.

Et encore faut-il là à nouveau souligner deux orientations de pensée différentes.

En ce qui concerne les hauts polymères de synthèse, il s'agira d'étudier des possibilités de transfert de charge ou d'énergie dans la masse d'un échantillon macroscopique avec toutes les implications que peuvent avoir les résultats trouvés, dans le domaine des applications électroniques par exemple. Cela impose la possibilité de ces transferts non seulement au sein de la macromolécule elle-même, mais aussi et surtout entre les diverses macromolécules.

En ce qui concerne les hauts polymères naturels—c'est-à-dire essentiellement les acides nucléiques et les protéines—le même problème que ci-dessus se pose, mais il s'agit alors du problème du transfert au sein d'une macromolécule unique constituant un échantillon microscopique de

matière délicatement organisé et baignant dans une solution électrolyte. Là c'est la biologie fondamentale qui se trouve directement intéressée.

Cela dit, et pour en revenir au programme général de ce symposium, il pourrait apparaître qu'entre les deux groupes de sujets qui le constituent à savoir l'étude de la régularité et l'étude des propriétés quantiques, il n'existe aucune autre ressemblance que celle qui procède de la nouveauté, d'ailleurs toute relative, des questions posées.

Il est peut-être permis néanmoins de voir un peu plus loin. Je me contenterai seulement de souligner que les propriétés électroniques d'un fragment de haut polymère dépendent entre autres d'une part des régularités de structure de chacune des macromolécules qui le forment, et d'autre part des régularités de structure de leur ensemble. Si cela est bien vrai, alors on voit que s'estompe largement une différence qui pouvait paraître criante aux esprits sensibles et que l'étude du premier groupe de phénomènes semblera utile sinon indispensable, à l'étude du second groupe.

Ainsi donc, de ce point de vue, notre Symposium présente-t-il une certaine unité qui apparaîtra encore plus clairement lorsque, dans un avenir prochain, auront été réalisés les progrès que nous sommes auhourd'hui en droit de prévoir.

Mais ce n'est pas ici l'endroit de se livrer à d'imprudentes vues sur l'avenir et nous nous hâtons de revenir au présent en commençant nos travaux sans plus attendre. Je devrais donc maintenant céder la Présidence de la séance à M. le Professeur Natta. Malheureusement M. Natta, de même que M. Staudinger, n'ont pu à leur grand regret se rendre à notre invitation à cause d'ennuis de santé. Je suis sûr d'exprimer nos sentiments unanimes en leur adressant nos vœux très affectueux de prompt rétablissement. C'est donc le Professeur Melville, Directeur du D.S.I.R., qui voudra bien remplacer M. Natta dans sa charge.

Il nous reste, Mesdames et Messieurs, à vous souhaiter à tous bon courage et mérite succès.

Charles Sadron

Contents

MECHANISM AND KINETICS OF STEREOSPECIFIC POLYMERIZATIONS IN INHOMOGENEOUS MEDIA

B. A. KRENTSEL, L. G. SIDOROVA, and A. V. TOPCHIEV: Principles of Conversional Polymerization of Unsaturated Hydrocarbons.....	3
K. VESELÝ, J. AMBROŽ, et O. HAMŘÍK: Réactions Élémentaires de la Polymérisation du Propylène à la Surface du $TiCl_3$	11
PIERO PINO, FRANCESCO CIARDELLI, and GIAN PAOLO LORENZI: Optically Active Vinyl Polymers. VIII. Some Aspects of the Stereospecific Polymerization of Racemic α -Olefins.....	21
C. G. OVERBERGER and PETER A. JAROVITZKY: Kinetic Study of the Heterogeneous Polymerization of Styrene and/or α -d-Styrene by Ziegler-Natta Catalysis	37
A. D. CAUNT: The Role of Aluminum Alkyl Chlorides in Polymerization of Propylene with Titanium Chloride Catalysts.....	49
H. SCHNECKO, M. REINMÖLLER, K. WEIRAUCH, and W. KERN: Polymerization of Ethylene and Propylene with Ziegler-Natta Catalysts.....	71
A. SCHINDLER: Kinetic Studies in Ethylene Polymerization with Ziegler Type Catalysts.....	81
K. A. KOCHCHKOV, O. A. PALEEY, T. I. SOGOLOVA, N. I. CHEVERDINA, T. V. TALALAEVA, et A. N. RODIONOV: Nouveaux Composants des Catalyseurs de la Polymérisation de l'Éthylène dans des Conditions Habituelles et Inhabituelles	97
GUY BOURAT, JEAN FERRIER, et ALBERT PEREZ: Étude du Rôle de l'Hydrogène dans la Polymérisation du Propylène par l'Emploi d'Hydrogène Marqué au Tritium.....	103
A. S. HOFFMAN, B. A. FRIES, and P. C. CONDIT: The Role of Hydrogen in Ziegler-Natta Polymerizations.....	109
P. E. M. ALLEN, D. GILL, and C. R. PATRICK: Physical Restrictions on the Rate of Polymerizations by Some Stereospecific Catalysts.....	127
M. FARINA, G. NATTA, et G. BRESSAN: Polymères Optiquement Actifs: Phénomènes d'Autocatalyse dans la Synthèse Asymétrique.....	141
HIROSHI SOBUE and HIDEO KUBOTA: Stereospecific Polymerization of Aldehydes by Metalloorganic Compounds.....	147
L. TROSSARELLI, M. GUAITA, G. PEGONE, and A. PRIOLA: A Kinetic Investigation of the Formation of Amorphous and Crystalline Polyethylidene from the Gold-Catalyzed Decomposition of Diazoethane in Ethyl Ether Solutions.....	157
A. G. NASINI and L. TROSSARELLI: Recent Progress in the Mechanism of the Formation of Polyethylidene from Diazoethane.....	167
S. S. MEDVEDEV and A. R. GANTMAKHER: Directed Growth of Chains in Anionic-Coordination Polymerization.....	173
D. BRAUN and W. KERN: Mechanism of Stereospecific Polymerization of Styrene with Alkali Metal Alkyls.....	197
W. COOPER, D. E. EAVES, G. D. T. OWEN, and G. VAUGHAN: Determination of Active Centers in Stereospecific Diene Polymerization.....	211
J. F. HENDERSON: Polymerization of Butadiene by Triisobutylaluminum Diisopropyl Etherate and Titanium Tetraiodide.....	233
F. SCHUÉ, A. HINSCHBERGER, et J. MARCHAL: La Mesure des Vitesses de Polymérisation de l'Isoprène en Présence de Lithium Métallique.....	249
FRANÇOIS SCHUÉ, C. ORTLIEB, M. BRINI, A. MAILLARD, et A. DELUZARCHE: La	

Mesure des Vitesses de Polymérisation du 2,3-Diméthyl-1,3-butadiène en Présence de Lithium Métallique.....	259
TEIJI TSURUTA, SHOHEI INOUE, MICHIMORI ISHIMORI, and NORIMASA YOSHIDA: Synthesis of Optically Active Polymers by Asymmetric Catalysts. I. Mechanism of Propylene Oxide Polymerization Induced by Asymmetric Catalyst.....	267
JUNJI FURUKAWA, TAKEO SAEGUSA, and HIROYASU FUJII: Mechanism of Stereoregular Polymerization of Acetaldehyde.....	281
J. P. KENNEDY, L. S. MINCKLER, JR., G. G. WANLESS, and R. M. THOMAS: Crystalline Hydrocarbon Polymers by Cationic Hydride Shift Mechanism.....	289

MECHANISM AND KINETICS OF STEREOSPECIFIC POLYMERIZATIONS IN HOMOGENEOUS MEDIA

ALAIN GUYOT et PHAM QUANG THO: Sur le Mécanisme d'une Polymérisation Anionique du Chlorure de Vinyle.....	299
R. O. COLCLOUGH and K. WILKINSON: Polymerization of Propylene Oxide Catalyzed by Trimethyl Aluminum.....	311
J. TREKOVAL and D. LÍM: Stereospecific Polymerization of Methyl Methacrylate by Means of Tertiary Alcoholates.....	333
BERNARD D. COLEMAN and THOMAS G. FOX: On the Two-State Mechanism for Homogeneous Ionic Polymerization.....	345
T. HIGASHIMURA, T. WATANABE, K. SUZUOKI, and S. OKAMURA: Stereospecific Polymerization of Vinyl Monomers by Ionic Mechanism in Homogeneous Systems.....	361
BERNARD FRANÇOIS, VICTOR SINN, et JACQUES PARROD: Étude de la Polymérisation Stéréospécifique de l'Isoprène par les Composés Organolithiens.....	375
CARLO LONGIAVE et RENATO CASTELLI: Quelques Types Particuliers de Catalyseurs au Cobalt dans la Polymérisation du Butadiène.....	387
ERMANNO SUSA: Cobalt Catalysts for Preparing Syndiotactic 1,2-Polybutadiene.....	399
A. ZAMBELLI, G. NATTA, et I. PASQUON: Polymérisation du Propylène à Polymère Syndiotactique.....	411
C. E. H. BAWN, W. H. JANES, and A. M. NORTH: Nonbonding Interactions in the Free Propagating Methyl Methacrylate Radical.....	427

PROPERTIES OF BLOCK AND GRAFT COPOLYMERS IN SOLUTION

MAURICE L. HUGGINS: Theory of the Thermodynamic Properties of Solutions of Graft and Block Copolymers.....	445
M. LAUTOUT-MAGAT: Contribution à la Thermodynamique des Solutions Très Diluées de Copolymères.....	453
Y. GALLOT, E. FRANTA, P. REMPP, et H. BENOIT: Étude de Copolymères Greffés et Séquencés en Solution.....	473
ADOLPHE CHAPIRO, PIERRE CORDIER, JACQUELINE JOZEFOWICZ, et JEANNE SEBBAN-DANON: Fractionnement d'un Copolymère Greffé Polyisobutylène-Polystyrène Préparé par Voie Radiochimique.....	491
A. E. SKOULIOS, G. TSOUHADZE, et E. FRANTA: Configuration des Chaînes Macromoléculaires des Copolymères Séquencés en Solution Concentrée. Exemple des Copolymères Séquencés Polystyrène-Polyoxyéthylène et Polyoxypropylène-Polyoxyéthylène en Solution dans des Solvants Préférentiels de l'une ou l'autre des Séquencés.....	507
J. J. HERMANS and H. A. ENDE: Analysis of Copolymers by Means of Density Gradient Centrifugation.....	519
A. REMBAUM, J. MOACANIN, and E. CUDDIHY: Graft and Block Copolymers of Some Vinyl Aromatic Hydrocarbons.....	529

V. STANNETT, J. D. WELLONS, and H. YASUDA: Preparation and Characterization of Some Cellulose Graft Copolymers. Part II.....	551
M. BRENDLÉ, G. RIESS, et A. BANDERET: Rupture d'une Covalence par Voie Physique dans un Polymère Séquencé.....	563

PROPERTIES OF BLOCK AND GRAFT COPOLYMERS IN THE SOLID STATE

KH. U. USMANOV et U. AZIZOV: Propriétés de Copolymères Obtenus par le Greffage de Monomères Vinyliques sur la Cellulose	579
JAMES K. RIEKE, GERALD M. HART, and FRANK L. SAUNDERS: Graft Copolymers of Polyethylene and Acrylic Acid. II.....	589
MARIO BACCAREDDA, ENZO BUTTA, and VITTORIO FROSINI: Dynamic Mechanical Properties of Some Graft Copolymers.....	605
E. E. MAGAT, I. K. MILLER, D. TANNER, and J. ZIMMERMAN: Grafts of Nylon and Unsaturated Acids.....	615
C. JOB et P. LEBEL: Comportement des Fonctions Chimiques Introduites par Greffage à la Surface de Polymères Solides. I. Étude des Modifications de Structure Apportées par de l'Acide Polyacrylique Greffé à la Surface d'un Polyéthylène.....	631
P. LEBEL et C. JOB: Étude Rheologique de Copolymères Greffés à Base de Polychlorure de Vinyle et de Copolymère Styrolène-Anhydride Maleique.....	649
YOSHIO IWAKURA, TOSHIKAZU KUROSAKI, KEIKICHI UNO, and YOJI IMAI: Reactive Fiber. II. Chemical Reactivities of Cellulose Fiber Grafted with Glycidyl Methacrylate.....	673
C. ROSSI, U. BIANCHI, and E. BIANCHI: Internal Pressure of Block Copolymers..	699
EUGENE P. GOLDBERG: Elastomeric Polycarbonate Block Copolymers.....	707
HUGH J. HAGEMEYER, JR. and MARVIN B. EDWARDS: Polyallomers: Synthesis and Properties.....	731
C. M. CUSANO, E. P. DUNIGAN, and P. WEISS: Polyester-Urethane Block Terpolymers.....	743
V. V. KORSHAK, K. K. MOZGOVA, and M. A. SHKOLINA: Grafting as a Method of Surface Modification of Heterochain Polymers.....	753

Sessions on Polymerization in the Solid State, Polymerization under Unusual Conditions and with New Catalysts, and Electronic Properties of Natural and Synthetic Polymers are in Part 2 of this Symposium.

General Lectures and the Author and Subject Indexes are in Part 3 of this Symposium.

**MECHANISM AND KINETICS OF STEREOSPECIFIC
POLYMERIZATIONS IN INHOMOGENEOUS MEDIA**

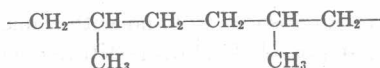
Principles of Conversional Polymerization of Unsaturated Hydrocarbons

B. A. KRENTSEL, L. G. SIDOROVA, and A. V. TOPCHIEV, *Institute of Petroleum Chemistry, Academy of Sciences of the U.S.S.R., Moscow, U.S.S.R.*

Stereospecific polymerization is regarded as a polymerization process resulting in the realization of one or several of the numerous possible configuration sequences of the monomeric links in the polymer chains. Therefore, stereospecific polymerization involves the selection of definite configurations of monomeric links, control of which leads to polymers with definite arrangements.

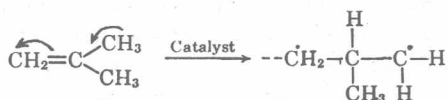
Besides the use of known principles of stereospecific polymerization, according to which complex metalloorganic catalysts (based on aluminum alkyls and titanium chlorides) are employed (these catalysts having become classical), searches have been made for new ways of initiating and controlling the growth of the polymeric chain to form stereoregular polymers. Of these new trends in stereospecific polymerization we should like to draw attention to polymerization involving transfer of the active center, known now as conversional polymerization.

Attention was first drawn to conversional polymerization by Topchiev and his co-workers¹ in a study of the polymerization of isobutylene with metalloorganic catalysts under conditions where the catalytic complex was a weak stereospecific catalyst. The resulting polymer had an anomalous structure



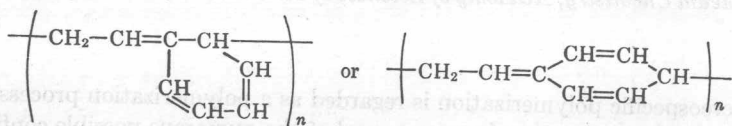
compared with those obtained earlier by polymerizing isobutylene with BF_3 or AlCl_3 .² It may be assumed that during polymerization the active center was transferred owing to migration of a hydrogen atom.

During the formation of the π -complex from the π -electrons of the monomer and the free d -orbitals of the transitional metal the electron density distribution in the monomer molecule is disturbed. If we suppose the double bond in the isobutylene molecule to be conjugated with the CH_3 ,³ formation of the π -complex results in disturbance of the hyperconjugation, and for that reason the monomer molecule reacts in the 1,3-position.



An analogous mechanism can be put forth, for instance, for the conversional polymerization of propylene to polyethylene. With the higher α -olefins, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}$, for which hyperconjugation is less probable,³ conversional polymerization should proceed with difficulty.

During polymerization of the vinylaromatic hydrocarbon styrene, the active center should evidently be easy to transfer to the vinyl at the *ortho* and *para* position. This is analogous to addition (during a growth reaction) at the 1,4 and 1,6 positions, which is very characteristic of the systems with conjugate bonds:



When the reaction takes such a course the benzene or quinoid structures are included in the fundamental chain of the polymer molecule. The possibility of this kind of addition in the polymerization of styrene was indicated also by Grassie and Kerr.⁴

The most suitable stereospecific catalysts for effecting the conversional polymerization of olefins to our opinion, are the comparatively weak ones⁵⁻⁷ containing the components TiBr_4 , TiI_4 , $\text{Ti}(\text{OR})_2\text{Cl}_2$, TiR_2Cl_2 , or vanadium, chromium, or iron compounds in combination with aluminum alkyls, haloaluminum alkyls, complex sodium, lithium, aluminum, or boron alkylhydrides.

Recently we verified experimentally the occurrence of conversional polymerization in styrene polymerization with the catalytic system $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{VOCl}_3$. A small quantity of a fraction differing in properties from atactic and isotactic polystyrene was isolated from the resulting polystyrene. Insoluble in conventional solvents, the product had a melting point of about $310-315^\circ\text{C}$. Infrared absorption spectra (Fig. 1 curve *a*) established the presence in this fraction of aromatic nuclei substituted in the *para* position, this being evidenced by an absorption band with a maximum at 809 cm^{-1} which is the characteristic band of 1,4-disubstituted benzene rings.⁸

As well as the *para*-substituted benzene nuclei the polymer also contains monosubstituted benzene nuclei, as is indicated by two characteristic absorption bands with maxima at 700 and 750 cm^{-1} .

From the above considerations the formation of such a product can be readily accounted for.

One more interesting feature of the structure of polystyrene obtained with the $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{VOCl}_3$ catalyst should be pointed out.

In the infrared absorption spectra of the benzene-insoluble (at 20°C .) fractions of synthesized polystyrenes (Fig. 1 curve *b*), the intensities of the two characteristic bands of the monosubstituted benzene ring are, as a rule, unequal: the 700 cm^{-1} band is more intense than the other band of out-of-plane deformational vibration of the C—H aromatic ring with its maximum near 750 cm^{-1} . The inequality of intensities as well as the very value of the

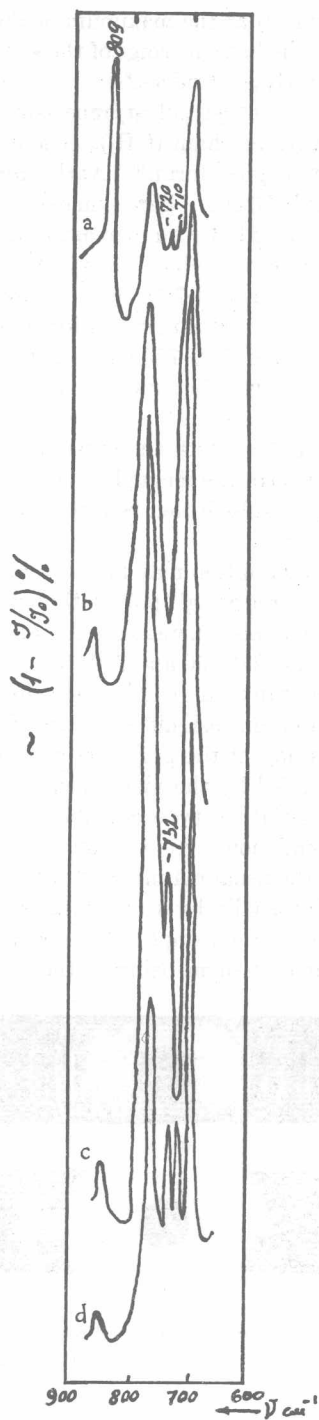


Fig. 1. Infrared absorption spectra in the 600–900 cm^{-1} range of styrene polymerization products (see text for explanation).

wave number ($745\text{--}750\text{ cm.}^{-1}$) at the maximum of the second band are an indication of the fact that the benzene rings of the synthesized polystyrenes are attached through $\text{—(CH}_2\text{)}_n\text{—}$ bridges.^{8,9}

In a number of spectra of other polystyrene samples (Fig. 1 curve c) a band assigned to the methylene chain $\text{(CH}_2\text{)}_n$, where $n \geq 2$, with a peak at 732 cm.^{-1} is observed in the explicit form.¹⁰ At the same time the inequality of intensities of the 700 and 750 cm.^{-1} bands increases.

This can be accounted for only by an increase in the percentage of polymeric cells with intermediate methylene links in the polystyrene samples.

Besides this, a double band at $710\text{--}720\text{ cm.}^{-1}$ is observed between the 700 and 750 cm.^{-1} bands in the infrared absorption spectra of a number of polymers (Fig. 1 curve d). This $710\text{--}720\text{ cm.}^{-1}$ doublet is characteristic of the polymethylene chain and is indicative of a high degree of regularity of the polymethylene chains included in the polystyrene chain, as is observed for crystalline polyethylenes.¹¹ With the appearance of the polyethylene doublet, in a number of spectra the inequality of intensities of the 700 and 750 cm.^{-1} bands of the monosubstituted benzene nucleus is observed to increase still further.

In this connection the assumption may be put forth that simultaneously with the growth of the "connecting" polymethylene bridges the relative amount of "elongated" links also increases. An approximate estimate of the relative intensities of the $700\text{--}750$ and $710\text{--}720\text{ cm.}^{-1}$ bands showed the share of polyethylene structure to amount to a few dozen per cent, but these fractions usually constituted an insignificant part of the total quantity of the product. An x-ray study of the polymers was also carried out. The polymer samples were studied by the method used for investigating powders in 57.29 mm. diameter PKY type chambers, radiation from an iron cathode at 30 kv. and an emission current of 12 ma. being used. The photographs were measured in the usual manner and the relative intensity of the reflection was determined visually by a five-point scale.

This x-ray investigation of the samples revealed that they show a large number of reflections, some of them being in the range of wide reflection

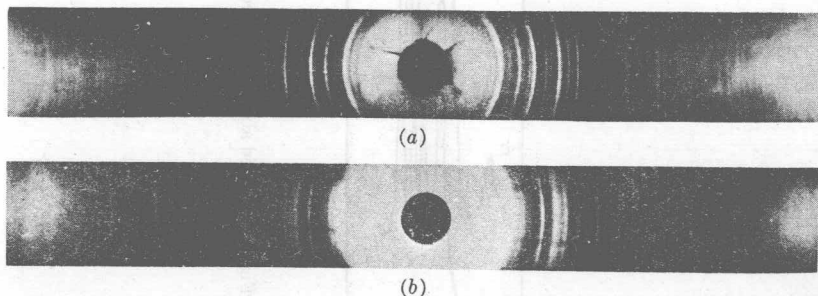


Fig. 2. X-ray photograph of (a) product obtained by polymerization of styrene with the catalytic system $\text{Al(C}_2\text{H}_5\text{)}_3 + \text{VOCl}_3$; (b) artificial 1:1 mixture of polystyrene and polyethylene (by weight).

angles (Fig. 2). The central region of the photograph is darkened insignificantly. The x-ray type resembles that of crystalline form of polyethylene in its reflections with interplanar distances d of 4.63, 3.78, 2.50, and 1.75 Å.

The presence of a crystalline polystyrene structure can also be traced by the presence of reflections with $d = 4.12$ and 3.65 Å. However, in most cases no crystalline polystyrene structure was detected; evidently, the polystyrene is in a roentgenomorphous state.

Polymethylene structure was detected in all cases where $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ was employed as a catalyst component. Apparently, the ethylene evolved during interaction between the catalyst components enters into copolymerization with the styrene. However, the presence of long polymethylene chains with a benzene ring at one end and attached by their other end to the main chain of the polystyrene molecule supports the assumption that their formation occurred quite independently, after which they are "innoculated," as it were, onto the polystyrene molecules, disturbing their crystalline structure.

Conclusions

The possibility of conversional polymerization has been demonstrated by the example of styrene polymerization.

The probable mechanism of conversion polymerization was discussed.

In the polymerization of styrene with catalysts including $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ as one of the components a copolymer of ethylene with styrene has been separated from the reaction products.

The authors express their gratitude to M. M. Kusakov, M. V. Shishkina, V. V. Shchekin, and J. V. Kozenevskay for their aid in studying the polymer spectra.

References

1. Topchiev, A. V., B. A. Krentsel, N. F. Bogomolova, and Yu. Ya. Goldfarb, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **111**, No. 1, 121 (1956).
2. Rudenko, M. G., Thesis, Moscow, 1951.
3. Muller, E., *New Concepts in Organic Chemistry*, Berlin, 1957.
4. Grassie, N., and W. W. Kerr, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1050, 1959.
5. Mark, H., *Khim. Nauka Prom.*, **4**, No. 1, 96 (1959).
6. Kern, R. J., H. G. Hurst, and W. R. Richard, *J. Polymer Sci.*, **45**, No. 145, 195 (1960).
7. Kraus, G., J. N. Short, and V. Thorton, *Rubber Plastic Age*, **38**, 880 (1957).
8. Bellamy, L., *Infrared Spectra of Complex Molecules*, London, 1958.
9. Potts, W. J., *Anal. Chem.*, **27**, 1027 (1955).
10. Yelyashevitch, M. A., *Proc. State Optical Inst.*, **No. 106**, 12 (1938).
11. Krimm, S., C. Liang, and G. Sucherland, *J. Chem. Phys.*, **25**, 549 (1956).

Synopsis

The possibility of conducting polymerization with the transfer of an active center within the monomer molecule a process which could be termed "conversion polymerization," is discussed. The polymerization of isobutylene on organometallic catalysts under conditions where the catalytic complex behaved like a weak stereospecific catalyst yielded a polymer having an abnormal structure in comparison with the structure obtained when

isobutylene was polymerized in the presence of BF_3 and AlCl_3 . The transfer of an active center caused by the migration of a hydrogen atom appeared to occur during polymerization. A possible mechanism of such a phenomenon is suggested to involve a disturbance in the distribution of the electron density in the monomer during the formation of a π -complex from the π -electrons of the monomer and free d -orbital electron of the transition metal. If in the molecule of isobutylene the double bond is conjugated with $-\text{CH}_3$, the formation of a π -complex disturbs the hyperconjugation and the monomer molecule reacts at position 1,3. A similar mechanism can be suggested for the conversion polymerization of propylene to polyethylene. For the α -olefins of high molecular weight, for which the hyperconjugation is less probable the conversion polymerization will proceed with difficulty. During the polymerization of styrene the transfer of the active center in the positions *ortho* and *para* to the vinyl group would take place easier. This is similar to the addition (at the reaction of growth) to the 1,4 and 1,6 positions which is very characteristic of the systems with conjugated bonds. When the reaction takes this course, benzene or quinoid structures enter into the main chain of a polymeric molecule. This surmise was experimentally confirmed by a studying of the stereospecific polymerization of styrene. The most suitable catalysts for the conversion polymerization of olefins, are weak stereospecific catalysts with the following components: TiBr_4 , TiI_4 , $\text{Ti}(\text{OR})_2\text{Cl}_2$, TiR_2Cl_2 , or compounds of vanadium, chromium, or iron in conjunction with aluminum alkyls, halogen aluminum alkyls, complex sodium, lithium aluminum, boron alkylhydrides. In the presence of strong complex catalysts the addition must proceed at position 1,2 on account of the stronger interaction of π -electrons and catalysts.

Résumé

Une discussion des concepts modernes relatifs au mécanisme de la polymérisation stéréospécifique des α -oléfines, nous permet de suggérer la possibilité d'effectuer des polymérisations par transfert d'un centre actif à l'intérieur de la molécule de monomère. Un procédé de cette sorte peut être appelé 'polymérisation de conversion'. L'étude de la polymérisation de l'isobutène au moyen de catalyseurs organométalliques dans des conditions où le complexe catalytique se comporte comme un catalyseur faiblement stéréospécifique. Le polymère résultant possède une structure anormale comparée à la structure du polymère obtenu quand l'isobutène est polymérisé en présence de BF_3 et d' AlCl_3 . Le transfert d'un centre actif dû à la migration d'un atome d'hydrogène semble se produire au cours de la polymérisation. Examinons le mécanisme possible d'un tel phénomène. Au cours de la formation d'un complexe π d'une molécule de monomère possédant un centre actif résultant de l'interaction des électrons π du monomère et des électrons libres de l'orbitale d du métal de transition, la répartition de la densité électronique dans la molécule de monomère est perturbée. Si dans la molécule d'isobutène la double liaison est conjuguée avec $\text{C}=\text{CH}_3$, la formation d'un complexe π perturbe l'hyperconjugaison et la molécule de monomère réagit en position 1,3. Un mécanisme semblable peut être proposé par exemple pour la polymérisation de conversion du propylène en polyéthylène. Chez les α -oléfines $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}$ à poids moléculaire élevé, pour lesquelles l'hyperconjugaison est moins probable la polymérisation de conversion s'effectuera difficilement. Lors de la polymérisation du styrène, le transfert du centre actif en position *ortho* et *para* par rapport au groupement vinylique s'effectuera sans aucun doute facilement. Ceci est semblable à l'addition (lors de la réaction de croissance) en position 1,4 et 1,6 particulièrement caractéristique des systèmes à liaisons conjuguées. Quand la réaction suit cette voie, des structures benzénique et quinonique se présentent dans la chaîne principale de la molécule polymérique. Cette supposition a été confirmée expérimentalement lors de l'étude de la polymérisation stéréospécifique du styrène. En ce qui concerne la polymérisation de conversion, suivant l'opinion des auteurs, les catalyseurs les plus souhaitables sont ceux qui sont faiblement stéréospécifiques avec les composants suivants: TiBr_4 , TiI_4 , $\text{Ti}(\text{OR})_2\text{Cl}_2$, TiR_2Cl_2 ou