

391

628

ACTES DU DEUXIÈME  
CONGRÈS INTERNATIONAL DE

# catalyse

PARIS 1960

TIRÉ A PART

1961

ÉDITIONS TECHNIP  
29, rue Chevert - Paris VII<sup>e</sup>

**ASPECTS CINÉTIQUES DES PROCESSUS D'INVERSION  
DE CONFIGURATION STÉRIQUE DANS LA POLYMÉRISATION  
ANIONIQUE COORDINÉE DU PROPYLÈNE**

G. NATTA et I. PASQUON

*Istituto de Chimica Industriale del Politecnico, Milan, Italie*

Un aspect nouveau et intéressant de certains processus catalytiques de polymérisation est constitué par le fait que la structure stérique des polymères obtenus dépend soit du type de catalyseur employé, soit des conditions sous lesquelles on conduit la polymérisation.

Dans le cas de la polymérisation du propylène, avec des catalyseurs stéréospécifiques, lorsque la pression du propylène diminue à des valeurs suffisamment basses (dans le cas examiné, au-dessous de la pression atmosphérique) on observe une diminution de la régularité stérique du polymère. Le même phénomène a lieu, bien qu'étant moins prononcé, lorsqu'on augmente la concentration de l'aluminium alcoyle dans le système catalytique.

Les résultats obtenus ont été interprétés en admettant qu'un processus d'inversion de configuration stérique des unités monomériques, qui ont lieu pendant la polymérisation, soit en relation avec un phénomène de dissociation et successive réassociation des complexes organométalliques des centres actifs, pendant la croissance des chaînes polymériques. Ces processus sont influencés par le processus de transfert de chaîne avec les molécules d'aluminium alcoyle en solution.

Un problème très important concernant les polymérisations stéréospécifiques est celui du contrôle de la pureté stérique des macromolécules obtenues. Ce problème est strictement lié à la connaissance des phénomènes qui donnent lieu aux processus d'inversion de configuration stérique des unités monomériques pendant la croissance des chaînes.

Même avec l'emploi de catalyseurs très stéréospécifiques, chaque unité monomérique, au moment de son addition à une chaîne en croissance, peut avoir une certaine probabilité de prendre une configuration stérique énantiomorphe par rapport à celle de l'unité qui l'a précédée. Ces inversions de configuration causent des irrégularités de structure qui provoquent

une diminution de la cristallinité et de la température de fusion des polymères isotactiques à l'état solide. La fréquence de ces irrégularités, le long de la chaîne polymérique, dépend non seulement de la nature du système catalytique et de sa stéréospécificité, mais aussi de la nature du monomère employé et des conditions sous lesquelles on conduit la polymérisation.

Nous nous sommes proposés d'étudier quelques aspects cinétiques de ces phénomènes dans le cas de la polymérisation du propylène. Nous reportons ici quelques résultats préliminaires obtenus pendant cette étude avec le système catalytique :  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub>/Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl/n-heptane. L'échantillon d' $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub> que nous avons employé dans cette étude présente une stéréospécificité moyenne, parmi les nombreux que nous connaissons et il n'était pas l'un des plus stéréospécifiques.

Nous avons conduit des essais de polymérisation à température constante (70° C), à diverses pressions de monomère et à diverses concentrations d'aluminium alcoyle.

Dans le but de caractériser les polymères obtenus, nous avons effectué des fractionnements avec la suivante série de solvants employés à l'ébullition : éther éthylique, n-heptane, n-octane. Comme il a déjà été observé dans d'autres travaux (1), leur solubilité des polypropylènes à poids moléculaire élevé, dans ces divers solvants, dépend surtout de leur composition stérique. Seulement dans les cas où une partie des macromolécules possède un poids moléculaire très bas, la solubilité dépend sensiblement du poids moléculaire. En outre, sur les fractions obtenues par extraction avec n-heptane et n-octane nous avons effectué des mesures de cristallinité aux rayons X et des mesures de température de fusion. Nous avons en outre déterminé la viscosité intrinsèque de certaines fractions séparées.

## I. RÉSULTATS OBTENUS

Dans le tableau nous indiquons les caractéristiques de quelques polymères obtenus dans des essais de polymérisation effectués à la même température mais à des pressions différentes.

D'après l'examen de ces résultats on observe que :

- 1) Le pourcentage de polymère extractible avec chaque solvant augmente lorsque la pression partielle du monomère pendant la synthèse diminue. Cette variation est observée d'une façon bien marquée seulement aux plus basses pressions examinées, inférieures à la pression atmosphérique ;
- 2) Le poids moléculaire de chaque fraction diminue avec la pression du monomère. On peut observer que l'inverse du poids moléculaire de chaque fraction est fonction linéaire de l'inverse de la pression. Ce dernier résultat concorde avec les résultats obtenus pendant

TABLEAU

CARACTÉRISTIQUES DE QUELQUES FRACTIONS DE POLYPROPYLENE OBTENU DANS DES ESSAIS DE POLYMERISATION EFFECTUÉS A 70°C ET A DIVERSES PRESSIONS D'OLÉFINE  
 SYSTÈME CATALYTIQUE :  $\alpha\text{-TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{n.HEPTANE}$  ( $\text{Al}/\text{Ti} = 3,1$ )

P <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> mm Hg	EXTR. ÉTHER		EXTR. n.HEPTANE			EXTR. n.OCTANE			RÉSIDU		
	%	T.F °C	%	CRISTALLINITÉ %	P.M (1) VISCOS.	%	T.F °C	CRISTALLINITÉ %	P.M (1) VISCOS.	%	CRISTALLINITÉ
1586	13,0	155	3,3	52	62.000	40,0	169	72	715.000	43,7	80,5
1000	14,3	157	4,6	58	54.000	46,0	169	n.d	400.000	35,1	n.d
500	16,4	158	4,3	62	37.000	52,0	170	74	318.000	27,3	80,0
250	21,6	159	5,3	65	23.000	60,4	170	74	212.000	12,7	80,5

(1) Les poids moléculaires ont été calculés en appliquant la relation :  $[\eta] = 1,93 \cdot 10^{-4} \overline{P.M.}^{0,74}$  (en tétraline à 135°C) (10).

l'étude des processus de transfert de chaîne qui intéressent la polymérisation stéréospécifique du propylène (2) ;

- 3) La température de fusion de chaque fraction séparée, déterminée au microscope polarisateur, varie très peu avec la pression de synthèse. Dans le cas des fractions solubles dans le n-heptane, pour lesquelles la température finale de fusion est moins marquée, à cause du large intervalle de fusion des polymères à stéréoblocs, on observe un léger abaissement de la température de fusion lorsque, pendant la polymérisation, la pression a été augmentée.

On observe en outre que la cristallinité de la fraction soluble dans le n-heptane augmente lorsque la pression diminue. Cela pourrait être dû soit au fait que la vitesse de cristallisation des polymères à stéréoblocs augmente lorsque leur poids moléculaire diminue, soit au fait que la solubilité de ces polymères dans un solvant donné, augmente sensiblement lorsque leur poids moléculaire devient très bas et seulement les polymères stériquement plus purs restent insolubles.

Enfin, d'après les données reportées dans la figure 1 on observe que lorsque la concentration de l'aluminium alcoyle introduit dans le système catalytique augmente, le pourcentage de polymère soluble dans le n-octane à sa température d'ébullition augmente, tandis que celui des fractions solubles dans l'éther ou dans le n-heptane reste pratiquement constant.

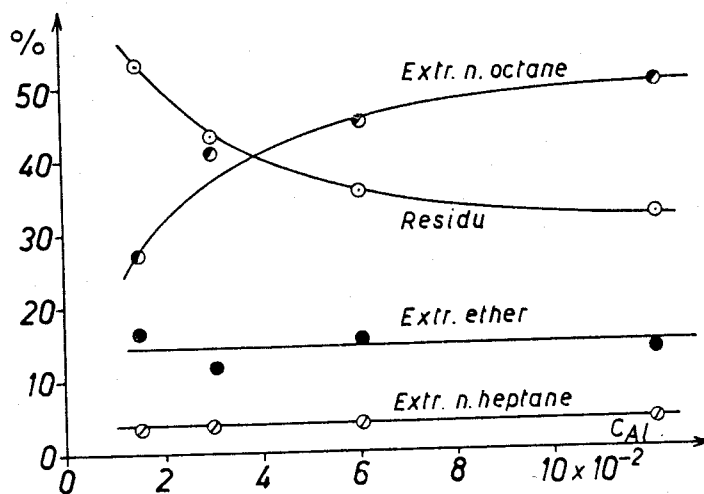


FIG. 1. — Influence de la concentration de l'aluminium alcoyle sur la composition stérique du polypropylène. Essais de polymérisation effectués à  $t = 70^\circ$ ,  $P_{C_3H_6} = 450$  mm Hg, avec  $\alpha$   $TiCl_3$  et  $Al(C_2H_5)_3$ .

## II. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Nous pouvons écrire que le nombre moyen d'inversion de configuration stérique des unités monomériques, par rapport aux unités monomériques

polymérisées, le long d'une chaîne de polymère en croissance sur un centre actif « j » quelconque, est égale à :

$$n_j = (v_i/v_p)_j \quad [1]$$

où pour le centre actif considéré :

$v_i$  : vitesse globale des phénomènes d'inversion (que nous supposons constante pendant la polymérisation) qui ont lieu pendant la croissance de la chaîne (cette vitesse est exprimée en nombre d'inversion par unité de temps) ;

$v_p$  : vitesse globale de polymérisation (exprimée en unités monomériques polymérisées par unité de temps).

Supposons en première approximation que la vitesse globale des processus d'inversion puisse être représentée comme somme de termes indépendants l'un de l'autre.

$$v_i = v_o + v_{Al} + v_M$$

où :

$v_o$  = vitesse d'un processus d'inversion, pour un système catalytique donné, fonction seulement de la température ;

$v_{Al}$  = vitesse d'un processus d'inversion fonction de la concentration du catalyseur et en particulier de la concentration de l'aluminium alcoyle ;

$v_M$  = vitesse d'un processus d'inversion fonction de la pression de l'oléfine.

Etant donné que pour les pressions considérées la vitesse de polymérisation peut être retenue du premier ordre par rapport à la pression du monomère (2) ( $v_p = k_p P_M$ ), la (1) peut s'écrire :

$$n_j = (v_o + v_{Al} + v_M)_j / (k_p)_j P_M \quad [2]$$

où :

$(k_p)_j$  : constante de vitesse du processus de polymérisation pour le centre actif « j » ;

$P_M$  = pression du monomère.

Si nous supposons, en accord, comme nous le verrons, avec les résultats obtenus, que  $v_M$  soit fonction linéaire de la pression ( $v_M = k_M P_M$ ) on obtient pour chaque centre actif :

$$n_j = \frac{1}{P_M} \left( \frac{v_o + v_{Al}}{k_p} \right)_j + \left( \frac{k_M}{k_p} \right)_j \quad [3]$$

Le nombre d'inversions, rapporté à la quantité de monomère polymérisée par tous les centres actifs, devrait donc être fonction linéaire de l'inverse de la pression.

La valeur moyenne de  $n$  pour le polymère brut peut être retenue égale à la moyenne pondérale des diverses valeurs de  $n$ , calculées pour

chaque fraction de polymère. Le calcul de  $n$  pour chaque fraction peut être effectué, comme cela a été proposé par l'un des auteurs dans un travail précédent (5), en appliquant une relation due à FLORY (6), qui permet de calculer le nombre d'irrégularités qui sont présentes dans la chaîne d'un polymère, si l'on connaît la température de fusion du polymère isotactique stériquement pur, l'abaissement de la température de fusion dû aux irrégularités (considérées ici comme étant dues seulement aux inversions) et le  $\Delta H$  de fusion du polymère cristallin. Pour les polymères à poids moléculaire très bas on devrait tenir compte aussi des irrégularités terminales. Cela n'est pas le cas pour les polymères à poids moléculaire  $> 10\,000$ . Ce calcul est suffisamment précis dans le cas des polymères qui présentent seulement de faibles abaissements de la température de fusion (fractions solubles dans le n-heptane et dans le n-octane), mais il n'est pas applicable au cas des fractions de polymères amorphes (solubles dans l'éther). Pour cette raison, nous avons préféré nous limiter à la démonstration qualitative de la validité de la relation (3).

D'après les résultats reportés dans le tableau, nous pouvons admettre que pour chaque fraction séparée, la régularité stérique est pratiquement indépendante de la pression de polymérisation. Cela n'est pas très évident dans le cas de la fraction soluble dans le n-heptane, mais dans ce cas l'influence du poids moléculaire sur la variation de la cristallinité et de la température de fusion peut être difficilement évaluée. En outre, cette fraction représente moins du 6 % du polymère total.

Par conséquent (en supposant  $n = 0$  pour le polymère insoluble dans le n-octane) la valeur moyenne de  $n$  pour le polymère brut peut s'exprimer en première approximation de la façon suivante :

$$n = (A_{et}n_{et} + A_{hept}n_{hept} + A_{oct}n_{oct})/100 \quad [4]$$

où :

$A_{et}$ ,  $A_{hept}$ ,  $A_{oct}$  = % de polymère extrait respectivement par l'éther, le n-heptane et le n-octane ;

$n_{et}$ ,  $n_{hept}$ ,  $n_{oct}$  = respectivement nombre d'inversions par rapport au monomère polymérisé, dans les fractions solubles dans l'éther, le n-heptane et le n-octane.

D'après les résultats obtenus, on peut observer que le pourcentage de chaque fraction de polymère séparée est pratiquement fonction linéaire de l'inverse de la pression de l'oléfine (fig. 2).

On peut donc écrire :

$$n = [(a_{et} + b_{et}/P_M)n_{et} + (a_{hept} + b_{hept}/P_M)n_{hept} + (a_{oct} + b_{oct}/P_M)n_{oct}]/100 \quad [5]$$

(où  $a$  et  $b$  sont des constantes pour chaque fraction).

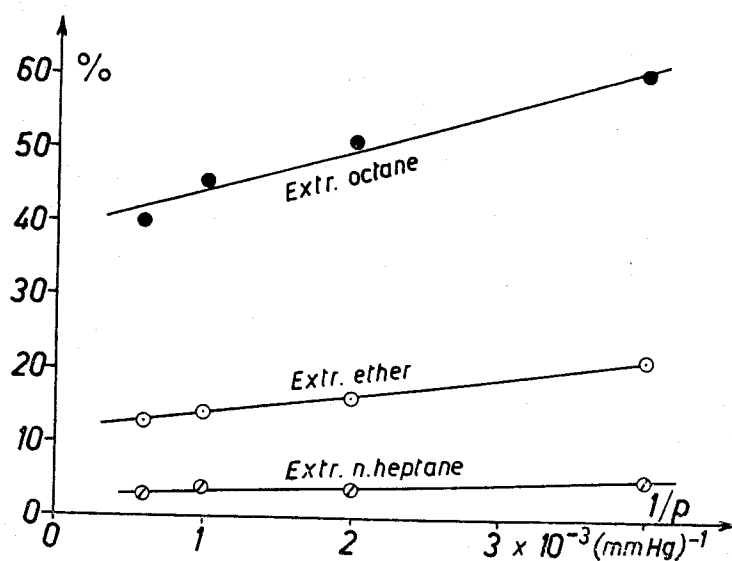


FIG. 2. — Pourcentage de chaque fraction séparée en fonction de l'inverse de la pression de l'oléfine. Essais de polymérisation effectués à  $t = 70^\circ$ , avec  $\alpha\text{-TiCl}_3$  et  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  ( $\text{Al/Ti} = 3,1$ ).

On a donc :

$$n = B + D/p_m \quad [6]$$

(où, dans le cas de polymères obtenus à température et à concentrations constantes de catalyseurs, A et B sont des constantes).

Puisque dans notre cas, B est différent de zéro, nous devons admettre qu'au moins un processus d'inversion ait lieu avec une vitesse du premier ordre par rapport à la pression.

Plusieurs hypothèses peuvent justifier cette relation. D'autre part, puisque D (relation 6) est différent de zéro, certains processus d'inversions ont lieu avec une vitesse indépendante de la pression de l'oléfine ; nous devrions conclure que pour des pressions très basses auxquelles la vitesse de croissance est petite par rapport à la vitesse d'inversion ( $p_M$  tendant vers zéro), la totalité du polymère devrait tendre à devenir complètement amorphe. Cette hypothèse est en accord avec les résultats que nous pouvons obtenir par extrapolation des données du tableau.

En effet, la fraction W de polymère extraite peut être représentée de la façon suivante :

$$W = e / (e + r) \quad [7]$$

ou bien :

$$1/W = 1 + r/e \quad [8]$$



où :

$e$  = quantité de polymère extraite ;

$r$  = » » non extractible ;

$r/e$  est fonction de la pression et nous pouvons écrire :

$r/e = F(p_M)$ , où :  $\lim_{p_M \rightarrow 0} F(p_M) = 0$ . En développant en série :

$$1/W = 1 + \alpha_1 p_M + \alpha_2 p_M^2 + \dots \quad [9]$$

D'après les données reportées dans la figure 3, on observe que  $1/W$  tend effectivement vers 1 lorsque  $p_M$  tend vers zéro.

Même les résultats obtenus dans des essais de polymérisation conduits en variant seulement la concentration de l'aluminium alcoyle, peuvent être interprétés de la même façon. Pour les polymères obtenus dans ces essais le rapport  $r/e$  est fonction seulement de la concentration de l'aluminium alcoyle, et la fraction de polymère extractible augmente avec la concentration de l'aluminium alcoyle. En extrapolant les résultats obtenus au cas limite d'une polymérisation effectuée en aluminium alcoyle pur on devrait avoir  $r/e \rightarrow 0$ .

En développant en série  $r/e$ , en fonction de  $1/\sqrt{C_{Al}}$  <sup>(1)</sup>, on obtient :

$$1/W = 1 + \beta_1 / \sqrt{C_{Al}} + \beta_2 / (C_{Al})^2 + \dots \quad [10]$$

D'après les données reportées dans la figure 3, on observe que les résultats que nous avons obtenus s'accordent bien avec l'équation [10].

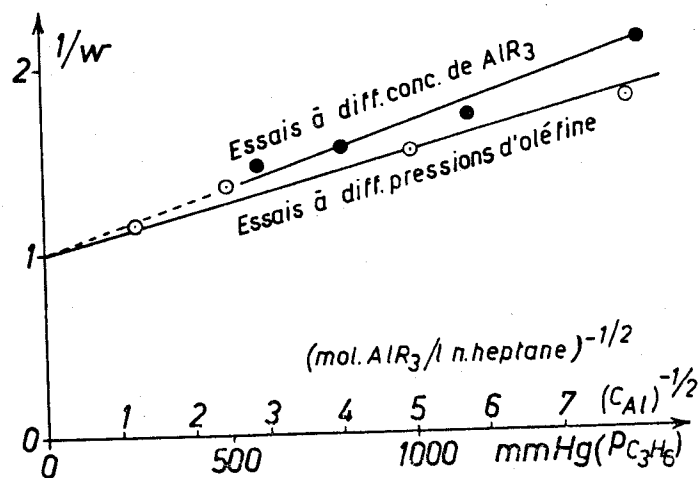


FIG. 3. — Inverse de la fraction ( $W$ ) en poids de polymère extractible par les solvants employés en fonction de  $p_{C_3H_6}$  et de  $C_{Al}^{-1/2}$ . Pour les conditions de polymérisation voir respectivement les figures 1 et 2.

(<sup>1</sup>) On a développé en fonction de  $1/\sqrt{C_{Al}}$ , puisque la vitesse du processus de transfert de chaîne avec l'aluminium alcoyle est du premier ordre par rapport à  $\sqrt{C_{Al}}$ .

## III. CONCLUSIONS

La relation entre la composition stérique du polymère et la pression du monomère pendant la polymérisation, et en particulier l'augmentation du pourcentage de la fraction extraite par le n-octane et de celle extraite par l'éther lorsque la pression diminue, nous fait retenir que la régularité stérique du polymère diminue avec la pression de polymérisation. Puisque la vitesse globale de polymérisation, dans le domaine que nous avons exploité, peut être retenue du premier ordre par rapport à la pression, nous pouvons admettre que la fréquence dans le temps selon laquelle au moins un processus d'inversion a lieu, est indépendante de la pression. Cela est en accord avec l'hypothèse, déjà avancée par l'un des auteurs dans un travail précédent (5), selon laquelle l'une des causes de l'inversion, et probablement la plus importante, est due à un processus de dissociation du complexe catalytique sur lequel croît la chaîne polymérique, suivie par une successive réassociation de la même chaîne, éventuellement avec un centre actif différent. Si l'on admet que la réassociation ait lieu au hasard par rapport à la configuration stérique du complexe catalytique, les unités monomériques qui s'additionnent après le rattachement de chaque chaîne polymérique, ont 50 % de probabilité de prendre une configuration stérique énantiomorphe par rapport à celle de la dernière unité monomérique additionnée avant la dissociation.

En tenant compte des résultats obtenus dans nos précédents travaux (7) et en tenant compte de la nature des complexes catalytiques (8), le processus de dissociation et de réassociation (éventuellement sur un centre actif différent), pourrait par exemple être représenté de la façon suivante :



où :

$\text{Ti}_m\text{Cl}_n\text{.CIRAIP}$  = complexe catalytique ;  
 P = chaîne polymérique ;  
 R = alcoyle.

D'après cette hypothèse, les polymères à stéréoblocs et les polymères atactiques devraient être produits par des groupes de centres actifs pour lesquels les rapports moyens  $\frac{k}{k_p}$  et  $\frac{k}{k_m}$  sont plus élevés que les rapports correspondant aux centres actifs qui produisent le polymère isotactique. Cela est en accord avec l'hypothèse déjà avancée par l'un d'entre nous, selon laquelle le polymère isotactique est produit par des complexes catalytiques difficilement dissociables (9).

- (6) FLORY (P. J.). — Principles of Polymer Chemistry, p. 237. *Cornell Univ. Press*, New York, 1953.
- (7) NATTA (G.) et PASQUON (I.). — *Advances in Catalysis* (Academic Press), **XI**, 1 (1959).
- (8) NATTA (G.), PINO (P.), MAZZANTI (G.) et GIANNINI (U.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2975 (1957).
- (9) NATTA (G.). — *Experientia Supplementum* **7**, 21 (1957); *Supplemento a l.a Ricerca Scientifica*, **28**, 1 (1958).
- (10) MORAGLIO (G.). — *Chimica e Industria*, **41**, 879 (1959)

### Discussion

**R. FUHRMANN** (*Allied Chemical Corp., Morristown, États-Unis*)

1. Could the results obtained

with  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Al Et}_3 \text{ at very low pressures} \\ \text{or} \\ \text{Zn Et}_2 \text{ at normal pressures} \end{array} \right.$

by a simple fractionation be based on an  $\text{H}_2\text{O}$  difference instead of a difference in stereospecificity? (properties of heptane vs. octane soluble polymers being so similar as far as crystallinity, M.P., etc., are concerned). If this were true, then we could only say that a different  $\text{H}_2\text{O}$  distribution has been attained.

2. Results reported during this communication seem to be somewhat contradictory to former results of Professor NATTA obtained at low propylene pressures.

**G. NATTA et I. PASQUON** (*Institut de Chimie Industrielle, Milan, Italie*)

1. Nous avons observé dans des travaux précédents que la solubilité, dans divers solvants, du polypropylène brut obtenu avec des systèmes catalytiques stéréospécifiques, dépend beaucoup plus de la configuration stérique du polymère que de son poids moléculaire. Cela est particulièrement le cas pour les polymères ayant un poids moléculaire supérieur à quelques centaines de milliers.

Récemment nous avons observé qu'en conduisant la polymérisation du propylène en présence de zinc diéthyle (ajouté au système  $\alpha \text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ), le poids moléculaire du polymère obtenu peut être sensiblement diminué, sans changer le pourcentage de chaque fraction extractible par les différents solvants employés. Même dans ce cas cela est vérifié si le poids moléculaire du polymère n'est pas réduit à des valeurs inférieures à  $150 \div 200.000$ . En outre on peut observer (voir tableau reporté dans le texte) que les caractéristiques des polymères extraits respectivement par le n-heptane et le n-octane sont bien différentes entre elles, en ce qui concerne leur P.M.,

## DISCUSSION

leur T.F. et leur cristallinité ; au contraire, la cristallinité et la T.F. de la fraction extraite par le n-octane et la cristallinité du résidu sont à peu près indépendantes du poids moléculaire. Cela démontre que les résultats reportés dans la communication, relatifs à des polymères ayant des poids moléculaires supérieurs à 200.000, dépendent beaucoup plus de la composition stérique du polymère que des poids moléculaires.

2. Dans nos travaux précédents, dans lesquels nous avons effectué des polymérisations à basses pressions de propylène (jusqu'à 450 mm Hg), le polymère brut obtenu avait été séparé seulement en deux fractions (soluble dans le n-heptane à froid et résidu). Des fractionnements plus complets avaient été faits seulement sur des polymères préparés à des pressions plus élevées. Dans ce cas la composition stérique du polymère était pratiquement indépendante de la pression, en accord avec les données de la figure 2.