

# Catalyse de polymérisation

par **Thierry SENNINGER**

*Ingénieur de l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy*

*Docteur de l'Université Claude Bernard (Lyon I)*

*Ingénieur de Recherches au Groupement de Recherches de Lacq (Groupe Elf)*

<b>1. Catalyse Ziegler</b> .....	J 1 260 - 3
1.1 Définitions.....	— 3
1.2 Évolution de la catalyse Ziegler.....	— 4
1.3 Mécanismes.....	— 5
1.4 Monomères polymérisables.....	— 7
1.4.1 Polyoléfines.....	— 7
1.4.2 Polydiènes.....	— 8
1.4.3 Copolymère éthylène-propylène et éthylène-propylène-diène.....	— 8
1.5 Mécanismes de la polymérisation.....	— 9
1.5.1 Réactions de propagation.....	— 9
1.5.2 Réactions de transfert et de terminaison.....	— 10
1.6 Cinétique de polymérisation.....	— 10
<b>2. Catalyses au chrome</b> .....	— 11
2.1 Catalyse Phillips.....	— 11
2.1.1 Préparation des catalyseurs.....	— 11
2.1.2 Rôle du support.....	— 11
2.1.3 Modification des catalyseurs Phillips.....	— 12
2.2 Catalyse Union Carbide.....	— 12
2.3 Catalyse Standard Oil of Indiana.....	— 12
<b>3. Catalyseurs monosites</b> .....	— 12
3.1 Métallocènes.....	— 13
3.1.1 Définition.....	— 13
3.1.2 Nouveaux polymères.....	— 13
3.1.3 Complexes cationiques.....	— 15
3.1.4 Perspectives de la catalyse métallocènes.....	— 15
3.1.5 Vue d'ensemble sur la catalyse de polymérisation des $\alpha$ -oléfines.....	— 15
3.2 Copolymères $\alpha$ -oléfines - CO.....	— 15
3.2.1 Systèmes catalytiques.....	— 15
3.2.2 Mécanismes de polymérisation.....	— 16
3.2.3 Applications des copolymères $\alpha$ -oléfines - CO.....	— 17
3.3 Nouvelle catalyse DuPont.....	— 18
<b>4. Polymérisation par ouverture de cycle (ROMP)</b> .....	— 19
4.1 Catalyseurs de métathèse.....	— 19
4.2 Monomères polymérisables par ROMP.....	— 19
4.2.1 Cyclooléfines simples.....	— 19
4.2.2 Bicyclooléfines.....	— 20
4.2.3 Alcynes.....	— 20
4.3 Mécanisme de polymérisation ROMP.....	— 20
<b>5. Perspectives</b> .....	— 21
<b>Références bibliographiques</b> .....	— 22

**L**a seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle aura connu une avancée considérable de la chimie et de la technologie des matériaux plastiques. Quelques chiffres suffisent pour s'en convaincre. En 1940, la production globale de plastiques s'élevait à environ un million de tonnes, aujourd'hui elle avoisine la centaine de millions de tonnes ! Conçues initialement comme des produits de remplacement des produits naturels, les matières plastiques se sont vite imposées dans de nombreux domaines au détriment d'autres matériaux, métalliques par exemple. Une raison importante de cette percée est le coût relativement bas des matières premières et de l'énergie nécessaire à la fabrication et à la mise en forme des plastiques, associé à des propriétés nouvelles dont la première est le rapport favorable poids/performances.

Parmi toutes les méthodes de synthèse, la catalyse de polymérisation promue par les complexes de métaux de transition occupe une place très importante, que les polymères soient de grande diffusion (polyoléfines) ou de spécialité (copolymères monoxyde de carbone-éthylène ou polycyclooléfines). Connue depuis les années 1950 avec la découverte des systèmes catalytiques à base de chrome (Phillips) ou de titane (Ziegler), cette catalyse n'a jamais cessé d'évoluer pour conduire à des procédés plus productifs, plus sélectifs et venant enrichir de nouveaux produits la gamme des matières plastiques. La raison de cet engouement tient sans doute largement à l'abondance et au faible coût des matières premières utilisées (oléfines, monoxyde de carbone).

Les polyoléfines représentent une part importante des polymères produits à l'aide des catalyses de polymérisation. À la fin des années 1950, parmi les matériaux thermoplastiques, la place occupée par les polyoléfines obtenues par catalyse était minime. En 1960, cette part représentait déjà 20 % à l'échelle mondiale ! Ainsi, en peu de temps, la découverte de la catalyse Ziegler a eu un impact énorme dans l'industrie chimique, les polyoléfines devenant très rapidement des produits de grande diffusion.

Depuis quelques années, un pas supplémentaire a été franchi avec l'arrivée sur le marché de polymères obtenus à l'aide de catalyseurs nouveaux (catalyse métallocène, catalyse au palladium de Shell). D'aucuns prédisent que ces nouveaux produits pourraient à terme concurrencer des matières plastiques courantes comme par exemple les copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA), les polyamides ou les polycarbonates. Soulignons à cet égard que l'apport de la chimie organométallique a été considérable pour expliquer et élucider les mécanismes mis en jeu et surtout pour synthétiser de nouvelles espèces organométalliques bien définies.

Cet article a pour objectif de présenter les principales catalyses de polymérisation impliquant des métaux de transition ainsi que les matériaux polymères qui en sont issus.

**Nota :** pour plus de détails sur les autres techniques générales de polymérisation, le lecteur pourra se reporter au chapitre spécialisé du *Traité Plastiques et Composites* [1].

Notations et Symboles			
Symbole	Désignation	Symbole	Désignation
<b>Principaux polymères</b>		$Bu^t$	groupement <i>tertio</i> -butyle
$ABS$	copolymère acrylonitrile/butadiène/styrène	$C_p$	ligand cyclopentadiényle
$EPDM$	copolymère éthylène/propylène/diène	$L$	ligand
$EPR$	copolymère éthylène/propylène	$Et$	groupement éthyle
$NBR$	caoutchouc acrylonitrile/butadiène	$ind$	ligand indényle
$PE$	polyéthylène	$Me$	groupement méthyle
$PEBD$	polyéthylène de basse densité	$Ph$	groupement phényle
$PEHD$	polyéthylène de haute densité	$Pr^i$	groupement <i>iso</i> -propyle
$PEBDL$	polyéthylène de basse densité linéaire	$R$	groupement alkyle
$PET$	polyéthylène téréphtalate	<b>Notations diverses</b>	
$PP$	polypropylène	$BL_e$	base de Lewis externe
$PVC$	polychlorure de vinyle	$BL_i$	base de Lewis interne
$SBR$	caoutchouc styrène/butadiène	$iso$	stéréospécificité
<b>Notations chimiques</b>		$M_n$	masse moléculaire en nombre
$acac$	ligand acétylacétonate	$M_w$	masse moléculaire en poids
$Bu^i$	groupement <i>iso</i> -butyle	$T_f$	température de fusion
$Bu^n$	groupement <i>n</i> -butyle	$T_v$	température de transition vitreuse

# 1. Catalyse Ziegler

## 1.1 Définitions

Se reporter aux références [3] [4] [5] [6]

Les systèmes Ziegler résultent du mélange dans un solvant inerte (hexane, heptane, toluène, essence, coupe pétrolière *Isopar*,...) :

— d'un **catalyseur** : choisi parmi les dérivés de métaux de transition (halogénure, alcoolate par exemple) appartenant aux groupes 4 à 8 de la classification périodique ;

— d'un **cocatalyseur** : il s'agit d'un hydrure ou d'un dérivé alkylé d'un élément électropositif choisi dans les colonnes 1, 2 ou 13 de la classification périodique.

Aucun de ces deux composés pris isolément n'a une activité catalytique. Le mélange de ces deux composés est appelé **système catalytique**. Il convient de retenir que le cocatalyseur joue deux rôles essentiels :

— il interagit de façon complexe avec le catalyseur pour donner, à la suite de plusieurs réactions (§ 1.3), une ou plusieurs **espèce(s) active(s)** responsable(s) de la polymérisation ;

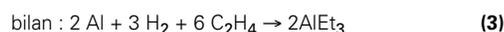
— il sert à **protéger** les espèces actives en piégeant les impuretés (eau, oxygène, CO<sub>2</sub>, mercaptans,...) qui sont présentes notamment dans le monomère et le comonomère et qui se comportent comme de véritables **poisons** de la polymérisation.

Les **métaux de transition les plus couramment utilisés en catalyse Ziegler** sont les éléments **Ti, Zr, V, Co et Ni**. Pour les cocatalyseurs, tous les éléments des **groupes 1, 2 ou 13** (sauf le bore) peuvent être utilisés plus ou moins efficacement. Cependant pour des raisons économiques ou de toxicité, seuls les **alkylaluminiums** (en particulier AlEt<sub>3</sub>, AlBu<sub>3</sub>) sont employés industriellement.

Par ailleurs, à la différence des dérivés lithiés, ils sont solubles dans les solvants hydrocarbonés.

Les dérivés aluminiques sont obtenus à l'échelle industrielle à partir de composés simples.

**Exemple** : le **triéthylaluminium** est préparé à partir d'un mélange d'éthylène, d'aluminium métallique et d'hydrogène [réactions (1) (2) (3)] :



De même, le triisobutylaluminium est obtenu après réaction entre l'aluminium métallique avec un mélange d'isobutène et d'hydrogène.

La définition précédente est extrêmement globale. De fait, comme le montre le tableau 1 un nombre quasi illimité de combinaisons est imaginable mais, en réalité, toute combinaison ne permet pas nécessairement de polymériser efficacement un monomère donné. Parfois même, aucune polymérisation n'a lieu. C'est le cas, par exemple, lorsque de l'éthylène est mis en contact avec un alcoolate de titane Ti(OR)<sub>4</sub> et des dérivés alkylaluminiques. L'éthylène dimérise en 1-butène [réaction (4)] alors qu'il polymérise sans difficulté lorsque l'alcoolate est remplacé par du tétrachlorure de titane [réaction (5)].

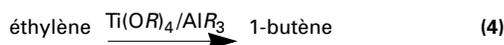


Tableau 1 – Exemples de systèmes Ziegler (d'après [3])

Polymère	Catalyseur	Cocatalyseur	Monomère	
Polyoléfine	TiCl <sub>4</sub>	AlEt <sub>3</sub>	éthylène	polyéthylène
	TiCl <sub>3</sub>	AlEt <sub>2</sub> Cl	propylène	<i>iso</i> -polypropylène
	VCl <sub>4</sub>	AlEt <sub>2</sub> Cl	propylène	<i>syndio</i> -polypropylène
	TiCl <sub>3</sub>	GaEt <sub>3</sub>	propylène	<i>iso</i> -polypropylène
	TiCl <sub>3</sub>	BeEt <sub>2</sub>	propylène	<i>iso</i> -polypropylène
Polydiène	CoCl <sub>2</sub>	AlEtCl	butadiène	<i>cis</i> -1,4-polybutadiène
	VCl <sub>3</sub>	AlEt <sub>3</sub>	1,3-pentadiène	<i>trans</i> -1,4-polypentadiène
	Ti(OBu <sup>n</sup> ) <sub>4</sub>	AlEt <sub>3</sub>	butadiène	1,2- <i>iso</i> -polybutadiène
	Cr(acac) <sub>3</sub>	AlEt <sub>3</sub>	butadiène	1,2- <i>syndio</i> -polybutadiène

Les catalyseurs employés industriellement sont généralement bien plus complexes puisqu'ils comportent souvent un support solide (§ 1.3) sur lequel vient se fixer le catalyseur et/ou cocatalyseur. De plus, des dérivés organiques servent toujours à accroître les performances du catalyseur, en particulier la stéréospécificité (§ 1.2).

La **productivité des systèmes Ziegler** (tableau 1) est souvent exprimée en grammes de polymère par gramme de catalyseur ou par gramme de solide catalytique.

Les **performances des systèmes Ziegler** dépendent grandement des conditions opératoires de la préparation du mélange catalytique et de la polymérisation. À cela s'ajoute une très **grande sensibilité des systèmes Ziegler aux impuretés** contenues dans les monomères et dans les solvants.

#### Teneurs maximales en impuretés :

- eau, alcool < 0,5 p.p.m,
- soufre < 1 p.p.m,
- CO, CO<sub>2</sub> < 1 p.p.m,
- alcynes < 2 p.p.m.

La recherche en catalyse Ziegler a été jalonnée par de fréquents désaccords entre équipes, liés à des problèmes de reproductibilité des résultats.

Généralement, le **catalyseur et le cocatalyseur sont très réactifs au contact de l'air ou de l'eau**. Ils doivent donc être manipulés avec d'extrêmes précautions. La manipulation des dérivés alkylés de l'aluminium (surtout AlMe<sub>3</sub>, AlEt<sub>3</sub>, AlEt<sub>2</sub>Cl) est ainsi particulièrement délicate car ceux-ci sont très pyrophoriques à l'état pur. Une dilution (environ 25 %) dans un solvant inerte et anhydre est souvent nécessaire pour pouvoir les manipuler sans trop de danger. Des techniques désormais classiques (boîte à gants ou ligne à vide) ont été mises au point pour manipuler sans risque ces composés.

## 1.2 Évolution de la catalyse Ziegler

Depuis la découverte initiale (1953) des tous premiers systèmes catalytiques, la catalyse Ziegler n'a jamais cessé d'évoluer pour donner des systèmes toujours plus performants. La recherche dans

ce domaine a été essentiellement menée dans les laboratoires industriels, souvent empiriquement en raison de la complexité inhérente à cette catalyse. Initialement, les améliorations ont porté sur la productivité et la stéréosélectivité (voir § 1.4.1.2), alors qu'aujourd'hui, on cherche de plus en plus à contrôler d'autres caractéristiques du polymère : transparence, morphologie, rhéologie, etc.

Il existe quatre grandes générations de systèmes Ziegler, auxquelles on pourrait ajouter la dernière génération des systèmes monosites (§ 3) dont le développement industriel n'est encore qu'à ses débuts. La figure 1 rappelle quelles ont été les générations de catalyseurs Ziegler dans le cas du polypropylène.

Industriellement, la quatrième génération de catalyseurs est la plus évoluée puisqu'elle permet de polymériser le propylène avec une très haute productivité (600 000 g PPg/ Ti) et une très grande stéréosélectivité (taux *iso* > 98 %). De plus, grâce au phénomène dit de **réplication** (figure 2), la distribution granulométrique des grains de polymère est isomorphe à celle des grains de MgCl<sub>2</sub>. Il devient alors possible de contrôler la morphologie (forme, taille) des grains de polymère, ce qui permet un meilleur contrôle du procédé et éventuellement de faire l'économie d'une étape de granulation (mais il faut en général granuler pour ajouter des stabilisants, au moins pour le PP).

La cinquième génération comprend les nouvelles catalyses à base de zirconium (métallocènes) ou de nickel dont le développement industriel n'est encore qu'à ses prémices.

La catalyse Ziegler se distingue ainsi des autres catalyses car les systèmes catalytiques doivent intégrer toutes les caractéristiques physico-chimiques du produit final. Le mode de préparation du système a ainsi une très grande influence sur les caractéristiques finales du polymère. De même, le procédé se trouve conditionné par le choix du système catalytique (figure 4). Ainsi, à partir d'une certaine productivité (> 100 000 g polymère/g Ti), les résidus laissés par le système catalytique se retrouvent à l'état de traces (Ti < 10 p.p.m., Cl < 100 p.p.m.) dans le polymère, de sorte qu'une étape de lavage, toujours coûteuse, peut être évitée.

Le système catalytique se trouve ainsi au cœur du procédé de polymérisation. Malgré cela, c'est le coût donc le cours des matières premières (monomères) plus que celui du système catalytique qui impose le prix du polymère. Pour plus de détails sur les procédés de polymérisation des oléfines, le lecteur pourra se reporter aux références [8] [9] [10].

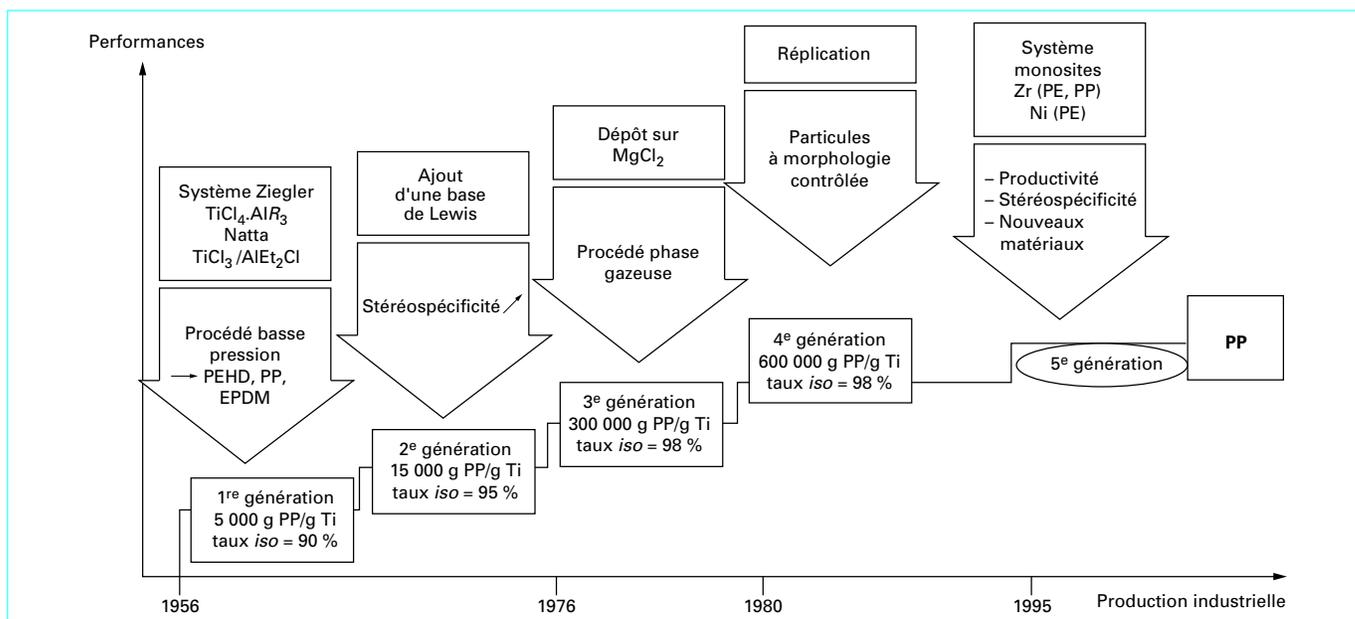


Figure 1 – Évolution de la catalyse Ziegler pour la polymérisation du propylène (d'après Hoechst)

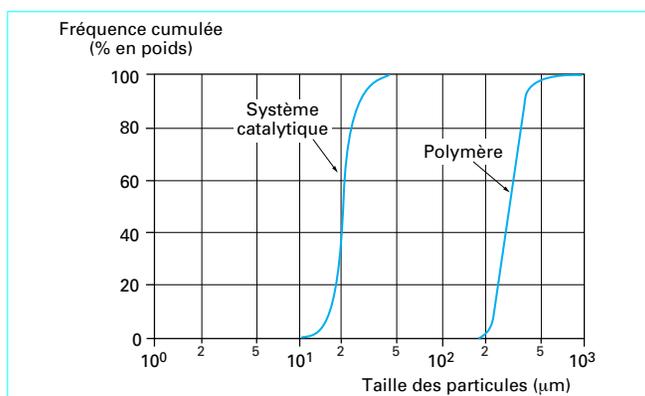
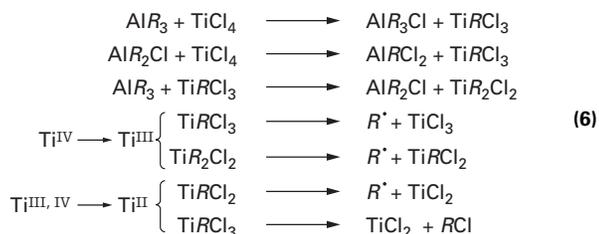


Figure 2 – Phénomène de répllication observé en polymérisation des oléfines (d'après [7])

### 1.3 Mécanismes

La mise en contact de  $TiCl_4$  et de  $AlEt_3$  conduit à une série de réactions d'alkylation et de réduction [réactions (6)]. Le titane passe alors du degré d'oxydation IV aux degrés III, voire II.



Natta a par la suite eu l'idée d'utiliser directement du chlorure de titane (III), ce qui eut pour effet d'améliorer la stéréosélectivité du système catalytique. Il existe en réalité quatre variétés allotropiques de  $TiCl_3$  que sont les formes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  et  $\gamma$ . La réduction en  $Ti(III)$  peut avoir lieu sous l'effet de l'hydrogène ou d'un alkylaluminium. Comme l'indique la figure 3, la transformation d'une phase à l'autre est réalisée sous l'effet d'un broyage prolongé ou d'un chauffage.

La variété la plus efficace est la forme  $\delta$ , obtenue après broyage ou  $\alpha$ . Les particules obtenues après le broyage ont un diamètre de l'ordre de 0,03 à 0,7  $\mu m$ , mais elles ont tendance à se réagglomérer pour donner des grains poreux plus gros (20 à 40  $\mu m$ ).

La réduction des coûts de production a vite imposé de pouvoir disposer de systèmes solides de grande performance utilisables en suspension ou en phase gazeuse. Les supports classiques de la catalyse hétérogène ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) ont été expérimentés sans grand succès, mais les supports à base de magnésium [ $MgO$ ,  $Mg(OEt)_2$ ,  $CIMg(OEt)$ ,  $MgCl_2$ ] se sont rapidement imposés. Le chlorure de magnésium sous sa forme cristallographique  $\delta$  s'est très vite distingué car il active efficacement le sel de titane greffé à sa surface. Cette spécificité est liée au fait que les structures cristallines de  $\delta-TiCl_3$  et de  $\delta-MgCl_2$  sont remarquablement voisines, ainsi que les rayons ioniques de  $Mg^{2+}$  et de  $Ti^{4+}$  (tableau 2). Les atomes de titane peuvent se loger dans les défauts cristallins du support (phénomène appelé **épitaxie**).

$\delta-MgCl_2$	$\delta-TiCl_3$
$a = b = 0,363 \text{ nm}$	$a = b = 0,354 \text{ nm}$
$c = 0,593 \text{ nm}$	$c = 0,586 \text{ nm}$
$Mg-Cl = 0,257 \text{ nm}$	$Ti-Cl = 0,251 \text{ nm}$
Rayon ionique $Mg^{2+} = 0,68$	Rayon ionique $Ti^{4+} = 0,65$

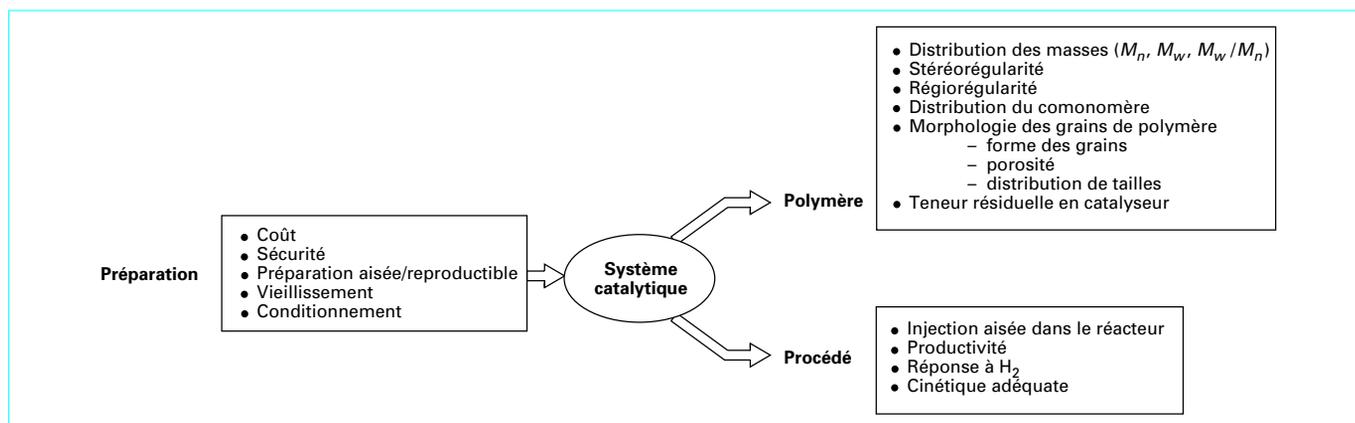


Figure 3 – Importance du système catalytique sur le polymère et sur le procédé

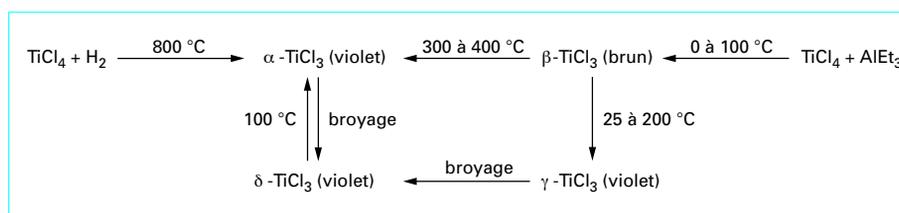


Figure 4 – Obtention des diverses formes cristallines de Ti(III)

Les systèmes de quatrième génération sont des systèmes Ziegler déposés sur du chlorure de magnésium qui ont été activés par un broyage prolongé et modifiés par une **base de Lewis dite interne** (BL<sub>i</sub>). Le cocatalyseur est lui-même modifié par l'ajout d'une deuxième **base de Lewis dite externe** (BL<sub>e</sub>). Sans ces deux additifs, les systèmes de quatrième génération seraient encore très actifs, mais peu stéréospécifiques (taux d'iso ≤ 80 %). Les rôles respectifs des deux additifs est très difficile à déterminer en raison de la complexité propre à cette chimie.

■ **Rôle de la BL<sub>i</sub>**

Au cours du broyage, les particules de MgCl<sub>2</sub> voient leur taille diminuer (de 60 × 30 nm à 3 × 2 nm), surtout en présence de TiCl<sub>4</sub>. La BL<sub>i</sub> joue le rôle de colloïde protecteur des cristallites fraîchement formés. Elle active leur formation mais évite aussi leur réagglomération. Cela permet au support de conserver une surface spécifique élevée (50 à 300 m<sup>2</sup>/g).

La BL<sub>i</sub> se fixe plus ou moins fortement sur les sites les plus acides de MgCl<sub>2</sub>. Le sel de titane déplace ensuite la BL<sub>i</sub> la moins fortement fixée.

La BL<sub>i</sub> aurait donc surtout une **forte influence dans l'étape de préparation** (broyage) du système catalytique.

**Exemple :**

les BL<sub>i</sub> sont souvent des esters aromatiques (benzoates, phtalates) tel que le benzoate d'éthyle.

Plusieurs méthodes de fixation du sel de titane sur MgCl<sub>2</sub> anhydre existent (figure 5).

■ **Rôles de la BL<sub>e</sub>**

La BL<sub>e</sub> interagit avec le cocatalyseur et les sites actifs.

La BL<sub>e</sub> forme un complexe Al:BL<sub>e</sub> avec le cocatalyseur. Ce complexe joue alors plusieurs rôles :

- il désactive sélectivement les sites les moins stéréospécifiques ;
- il transforme des sites atactiques en sites isotactiques ;

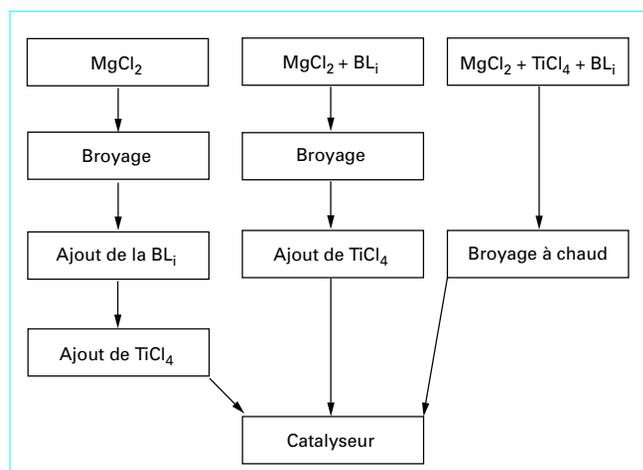


Figure 5 – Différentes méthodes de fixation du catalyseur (d'après [5])

- il accroît l'efficacité d'insertion des sites isotactiques ;
- il évite d'avoir un cocatalyseur trop réactif qui déplacerait complètement la BL<sub>i</sub> de la surface de MgCl<sub>2</sub>.

**Exemple :**

les BL<sub>e</sub> peuvent être des esters aromatiques, des amines encombrées ou des alcoxyasilanes :

- benzoate d'éthyle (PhCOOEt) ;
- para-anisate d'éthyle (p-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOEt) ;
- 2,2-6,6-tétraméthylpipéridine.

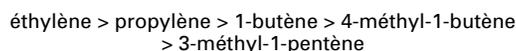
Plus récemment, on rencontre des éthers silylés R<sub>n</sub>Si(OR')<sub>4-n</sub> tels que Ph<sub>3</sub>SiOMe, Ph<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>, PhSi(OMe)<sub>3</sub>, EtSi(OMe)<sub>3</sub>.

Il semble qu'il y ait une véritable synergie entre les deux bases de Lewis ainsi qu'un véritable équilibre dynamique entre les composants du système catalytique. Il est difficile de comprendre en détail les mécanismes mis en jeu, d'autant que la nature des deux bases de Lewis a évolué au fil du temps. Les premiers systèmes associaient deux bases identiques (un ester aromatique). Aujourd'hui, les systèmes comprennent plutôt un phtalate comme base interne et un silane comme base externe.

Récemment, des diéthers encombrés ont été brevetés pour être utilisés comme bases internes. Le lecteur intéressé pourra se reporter à [12]. Ils ne nécessitent pas l'ajout de base externe et permettent d'atteindre des activités et des stéréospécificités excellentes.

## 1.4 Monomères polymérisables

Les catalyseurs Ziegler permettent de (co)polymériser deux grandes familles de monomères (tableau 1) : les  $\alpha$ -oléfinés et les 1,3-diènes (diènes conjugués). La réactivité des  $\alpha$ -oléfinés diminue avec l'encombrement stérique :



Seuls le PE et le PP sont produits à grande échelle. Le polybutène-1 est un petit produit dont le principal désavantage est de subir une transformation cristalline spontanée près de la température ambiante. De même, les 2-oléfinés ne polymérisent pas avec ces catalyseurs mais peuvent copolymériser avec l'éthylène. Les monomères comportant des groupements polaires ne polymérisent pas non plus avec cette catalyse. En effet, les hétéroatomes (O, S, N, P) sont des bases de Lewis qui ont tendance à complexer donc à bloquer les sites actifs. Notons enfin que le styrène, pourtant très réactif vis-à-vis d'amorceurs anioniques ou cationiques, ne polymérise pas facilement avec les systèmes Ziegler usuels (§ 3.1.2.3).

L'importance économique de cette catalyse n'est plus à démontrer puisqu'elle permet d'accéder à des produits de grande diffusion que d'autres techniques de polymérisation ne permettent pas d'atteindre. Le tableau 3 présente quelques exemples de tels produits.

**Tableau 3 – Matériaux plastiques et élastomères : usages et méthode d'obtention**

Matériaux	Autre voie de synthèse que la catalyse Ziegler
<b>Plastiques :</b>	
PE	radicalaire haute pression
PP	non
1,4-trans-polyisoprène	caoutchouc naturel (balata, gutta-percha)
<b>Élastomères :</b>	
1,4-cis-polybutène	non
1,4-cis-polyisoprène	caoutchouc naturel (hévée) ou dérivés lithiés
copolymères éthylène / propylène (EPR)	non
copolymères éthylène / propylène / 1,3-diène (EPDM)	non

### 1.4.1 Polyoléfinés

Les polyoléfinés sont les matériaux plastiques les plus courants (tableau 4) caractérisés par une grande inertie chimique, un faible coût, une mise en forme relativement aisée ainsi que par des propriétés mécaniques remarquables. Ces matériaux trouvent des applications dans de très nombreux domaines de la vie courante :

— **emballage** : films (emballage alimentaire, sacs poubelle, sacs de « sortie de caisse »), récipients divers (bouteilles de lait, flacons de shampoing, de détergent, etc.) ;

— **objets moulés** : chaises de jardin, pare-chocs d'automobiles, pièces automobile, jouets, objets médicaux, pièces techniques pour l'électroménager (aspirateur, sèche-cheveux, machines à laver), etc. ;

— **tuyaux et câbles** : tubes d'adduction d'eau ou de gaz, câbles isolants.

**Tableau 4 – Production de polyoléfinés (d'après [13])**

Polyoléfinés	Capacité de production mondiale (en Mt)		Croissance % / an
	1990	1996	
PEBD .....	16,41	17,7	1,3
PEHD .....	11,96	15,77	5,3
PEBDL .....	9,30	15,21	10,6
PP .....	15,41	22,68	7,9
EPR .....	.....	0,95	-

Les polyoléfinés entrent donc dans un marché très dynamique de produits de spécialité et de grande diffusion. De plus, à la différence du PVC, elles ne libèrent lors de leur combustion que des sous-produits inoffensifs (dioxyde de carbone et eau). Elles peuvent enfin être recyclées. Ce sont donc des **matériaux d'avenir, écologiquement propres**.

Les polyoléfinés sont des **matériaux thermoplastiques semi-cristallins**. Le taux de cristallinité varie généralement entre 40 % pour le PEBDL et 60 % pour le PP ou le PEHD. Ce sont les cristallites qui assurent à ces matériaux une cohésion élevée, donc un bon comportement mécanique.

#### 1.4.1.1 Polyéthylène

Il existe trois grandes variétés de polyéthylènes actuellement sur le marché (figure 6) :

— le **polyéthylène basse densité** (PEBD) : obtenu par polymérisation radicalaire sous de hautes pressions (1 000 à 3 500 bar) et à haute température (200 à 300 °C). En raison des nombreuses réactions de transfert, les chaînes de polyéthylène sont très ramifiées ;

— le **polyéthylène haute densité** (PEHD) : il est obtenu par catalyse Ziegler ou Phillips. Il possède une structure plus linéaire et plus régulière que le PEBD ;

— le **polyéthylène basse densité linéaire** (PEBDL) : la copolymérisation Ziegler de l'éthylène et d'une autre  $\alpha$ -oléfine (1-butène, 1-hexène, 1-octène ou 4-méthyl-1-pentène) permet d'abaisser la densité du polyéthylène. Les propriétés physiques du matériau vont dépendre de la teneur en comonomère et de sa distribution statistique.

Par ailleurs, d'autres variétés de polyéthylènes issues des nouvelles catalyses commencent à apparaître. Citons parmi ceux-ci les produits originaux développés par Dow sous le nom d'Engage® et d'Affinity® (§ 3.1.2.4).

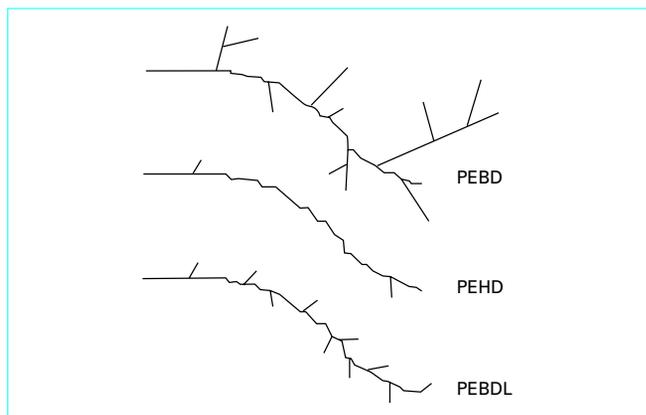


Figure 6 – Variétés de PE

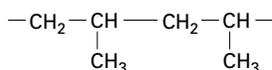
1.4.1.2 Polypropylène

Sous haute pression, le propylène ne polymérise guère que pour donner des huiles ou des cires n’ayant que peu d’attrait économique (additifs d’huile par exemple). Seule la catalyse Ziegler est suffisamment stéréospécifique pour donner des produits à la structure régio- et stéréorégulière (pas atactique) conférant au matériau des propriétés mécaniques remarquables.

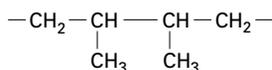
Dans le cas du polypropylène, il faut en effet considérer deux types de sélectivités.

■ La régiosélectivité

Elle est liée au mode d’enchaînement de deux unités monomère. En effet, l’enchaînement peut être régulier, dans le même sens dit « tête - queue » :



ou irrégulier dans le sens « queue - queue » :



On parle alors d’erreur d’enchaînement.

■ La stéréosélectivité (voir aussi § 3.1.2)

Dans une chaîne de polypropylène, l’atome de carbone porteur du substituant méthyle est chiral. En fonction de l’orientation de ce groupement le long de la chaîne, le polypropylène sera considéré comme :

- **atactique** : si l’orientation s’effectue au hasard ;
- **isotactique** : si l’orientation est régulière, les groupements méthyle étant disposés tous du même côté de la chaîne ;
- **syndiotactique** : si l’orientation est régulière, les groupements méthyle s’orientant alternativement de part et d’autre de la chaîne.

Le polypropylène isotactique n’est pas soluble dans l’heptane alors que la fraction atactique l’est. Une extraction dans l’heptane permet donc de remonter à la teneur en fraction *iso* [3] :

$$\text{taux } iso \text{ (en \%)} = \text{fraction de polymère non extrait} \times 100$$

■ Avec l’arrivée de la catalyse métallocène, de nouvelles structures sont maintenant possibles. Le lecteur se reportera au paragraphe 3.1.2 pour plus de détails.

Le compromis poids/rigidité sans cesse amélioré, joint à un aspect de surface plus agréable que les autres plastiques de grande diffusion et associé à une facilité de transformation explique que le poly-

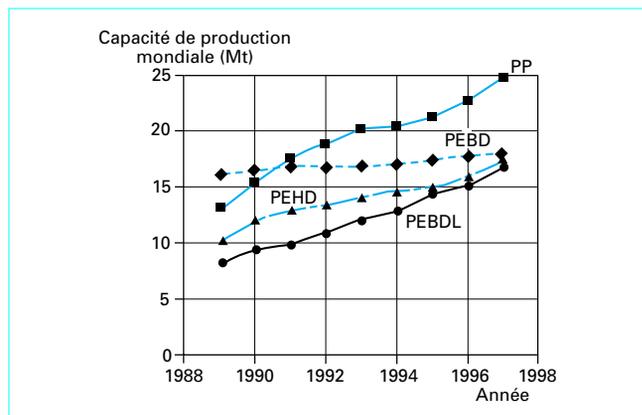


Figure 7 – Production de polyoléfines (d’après [13])

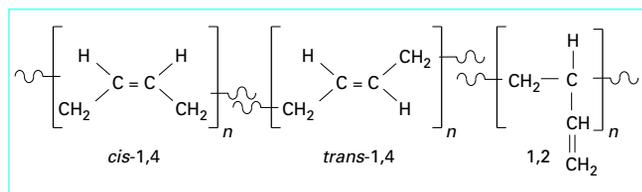


Figure 8 – Régiosélectivité des 1,3-diènes

propylène s’impose depuis quelques années dans de nombreux domaines (figure 7) avec une progression de l’ordre de 7 %/an.

Il est ainsi amené à concurrencer directement d’autres matériaux plastiques plus coûteux (polyamides, PVC, ABS, PET, polycarbonates).

1.4.2 Polydiènes

Les systèmes Ziegler permettent de contrôler de façon remarquable la microstructure des polydiènes. En cela, deux types de sélectivités sont très importantes dans le cas des 1,3-diènes :

- la **régiosélectivité** : le monomère peut s’insérer de plusieurs façons conduisant à des structures 1,2 ; 1,4 ou plus rarement 3,4 (figure 8) ;
- la **stéréosélectivité** : dans le cas d’une insertion 1,4, la double liaison peut adopter une configuration *cis* ou *trans*. Pour une insertion 1,2, les configurations *iso* et *syndiotactiques* existent aussi.

Comme les polydiènes conservent des doubles liaisons dans leur structure, des réactions de réticulation non désirées peuvent avoir lieu. Industriellement, les polymères du 1,3-butadiène sont les plus importants. Le 1,4-*cis*-polybutadiène est le polydiène le plus important économiquement bien plus que le 1,2-polybutadiène. Le polyisoprène (élastomère) peut également être produit par catalyse Ziegler mais sa production n’égale pas celle des polybutadiènes car le monomère est coûteux.

1.4.3 Copolymère éthylène-propylène et éthylène-propylène-diène

■ Copolymères éthylène-propylène (EPR)

Les copolymères éthylène-propylène (30 à 80 % propylène) sont des matériaux amorphes et souples ayant de bonnes propriétés élastiques. N’ayant aucune double liaison résiduelle, ils sont de plus

très résistants à l’ozone ou à l’oxygène, ainsi qu’aux agressions acides et basiques. De plus, les copolymères statistiques éthylène-propylène sont plus transparents que les homopolymères PE et PP, car ils ne possèdent pas de domaines cristallins (appelés aussi **domaines sphérolitiques**).

Les **avantages des copolymères EPR** par rapport aux homopolymères sont :

- la souplesse ;
- la meilleure soudabilité à plus basse température ;
- la transparence ;
- la résistance aux chocs ou à la déchirure.

■ **Copolymères éthylène-propylène-diène (EPDM)**

L’incorporation statistique d’un troisième monomère (diène) permet d’obtenir des produits insaturés, réticulables par le soufre ou par des composés radicalaires. Les diènes les plus couramment utilisés sont :

- le 1,4-hexadiène →
- le dicyclopentadiène →
- le 5-éthylidène-2-norbornène →

Ce choix est dicté par les conditions suivantes :

- n’avoir qu’une double liaison copolymérisable pour éviter la formation de gel ;
- ne pas avoir de doubles liaisons désactivant les sites catalytiques ;
- avoir un diène suffisamment réactif pour être incorporable.

Les **systèmes catalytiques** utilisés sont des systèmes homogènes à base de vanadium (VOCL<sub>3</sub> - AlClBu<sup>1</sup><sub>2</sub>, VOCL<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>Et<sub>3</sub>). Malgré certains désavantages (désactivation des sites actifs, présence de solvant pour certains procédés en solution, activité limitée), ces systèmes ne conduisent qu’à un seul type de centre actif. La composition du copolymère est alors plus homogène qu’avec des catalyseurs classiques au titane. Les EPDM sont généralement classés en fonction de leur degré d’insaturations.

## 1.5 Mécanismes de la polymérisation

### 1.5.1 Réactions de propagation

Le mécanisme de l’étape de propagation a été élucidé par Cossee et Arlman dès 1959 [14]. Il s’agit d’un **mécanisme monométallique** dans lequel le cocatalyseur n’intervient pas, sinon pour expliquer l’alkylation du chlorure de titane. Dans l’étape de propagation, au cours d’une première étape, le monomère se coordonne par liaisons π sur le site vacant de l’atome de métal de transition (figure 9).

Des calculs théoriques montrent que la coordination de l’oléfine sur le site actif est favorisée par le recouvrement des orbitales π de l’oléfine avec les orbitales vides  $d_{x^2-y^2}$  ou  $d_{z^2}$  du métal ainsi que des orbitales vacantes  $\pi^*$  de l’oléfine avec les orbitales  $d-\pi$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ) du métal (figure 10). La coordination de l’oléfine déstabilise la liaison métal-carbone qui s’insère sur la double liaison.

Après l’insertion, la lacune de coordination est déplacée. Elle retourne éventuellement à la position d’origine après migration de la chaîne en croissance. La répétition de ces étapes assure la polymérisation de l’oléfine.

Rodriguez et Van Looy [16] ont par la suite proposé un **mécanisme bimétallique** analogue à celui de Cossee mais faisant intervenir le cocatalyseur dans la structure du site actif (figure 11). La nature du cocatalyseur a en effet un rôle marqué dans les régio- et stéréosé-

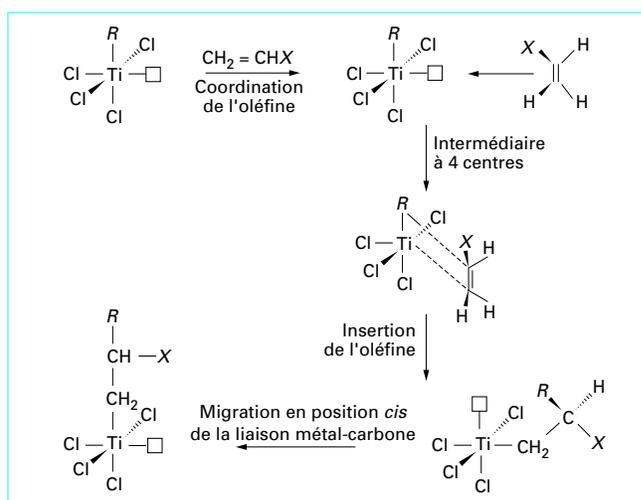


Figure 9 – Mécanisme monométallique de Cossee

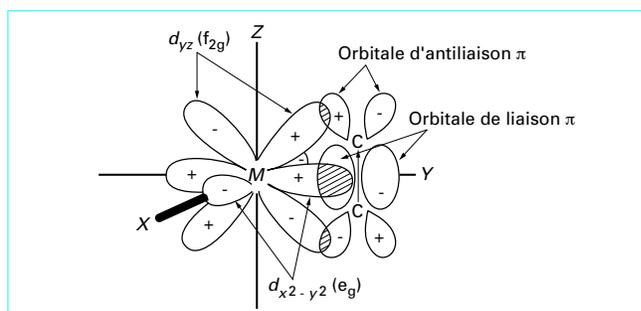


Figure 10 – Recouvrement des orbitales de l’éthylène et du titane (d’après [15])

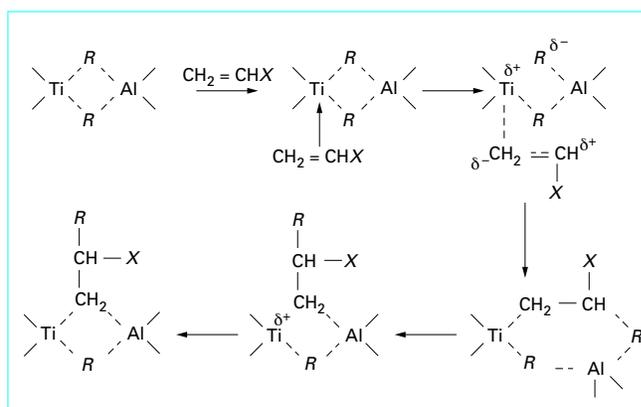


Figure 11 – Mécanisme bimétallique de Van Looy

lectivités ce qui suggère qu’il intervienne de façon intime dans le mécanisme de la propagation.

Le monomère s’insère dans la liaison métal-carbone sans doute via un intermédiaire à quatre centres. Au cours de cette étape, le site vacant change de position et bascule en position *cis*.

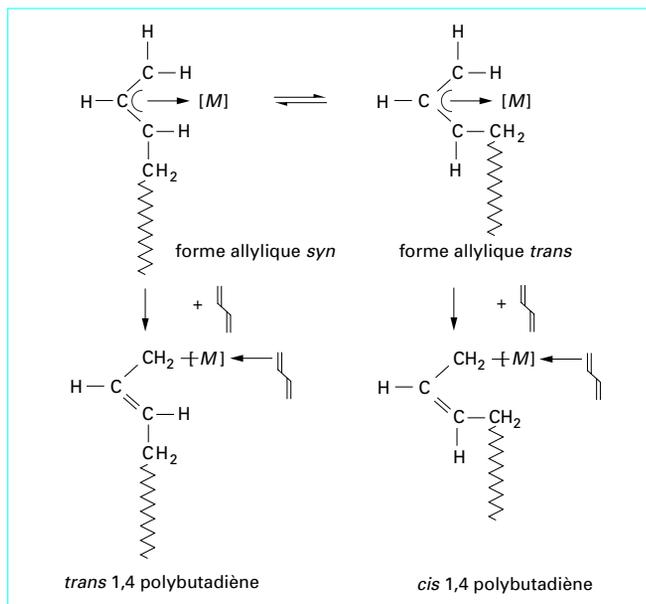


Figure 12 – Mécanisme de contrôle de la microstructure

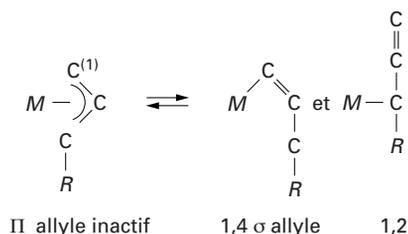
À côté des mécanismes mono- et bimétalliques, d'autres mécanismes ont été proposés pour expliquer l'insertion du monomère [17], [18], [19], [20].

■ Cas des 1,3-diènes

Le mécanisme de la polymérisation des 1,3-diènes ressemble à celui des  $\alpha$ -oléfinés. Dans les deux cas, la propagation résulte de l'insertion du monomère dans une liaison métal-carbone. Le mécanisme fait intervenir une espèce allylique identifiable par RMN.

Le mécanisme est cependant plus subtil lorsqu'il s'agit de déterminer la microstructure comme le montre la figure 12.

Les isomères du complexe allyle-métal conduisent aux différentes régio- et stéréosélectivités observées : les  $\sigma$ -allyles en 1 et en 3 conduisent respectivement au 1,4 et 1,2 polybutadiène, le  $\sigma^{(1)}$ -allyle existant sous des conformations *syn* et *anti* qui conduisent au 1,4 *trans* et *cis* respectivement. La stéréochimie de l'insertion 1,2 permet l'observation de polymère *iso* et *syndio* :

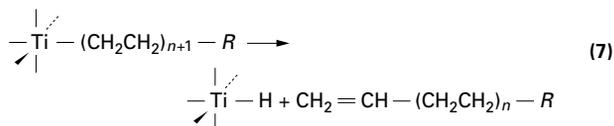


L'équilibre entre les deux conformations allyliques dépend des conditions opératoires et du système catalytique choisi.

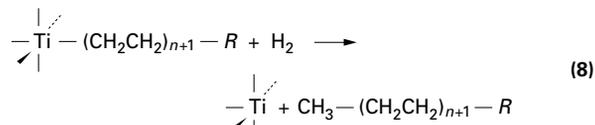
1.5.2 Réactions de transfert et de terminaison

Comme pour d'autres mécanismes de polymérisation (par exemple cationique ou radicalaire), il faut tenir compte de réactions de transfert (7) à (10), dont le rôle peut être de contrôler les masses molaires ou leur distribution. Ces réactions conduisent à des chaînes de polymère insaturées ou saturées :

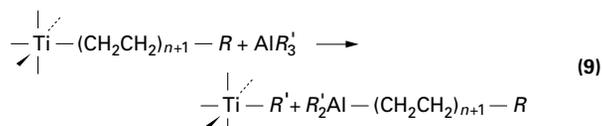
● Élimination  $\beta$ -H



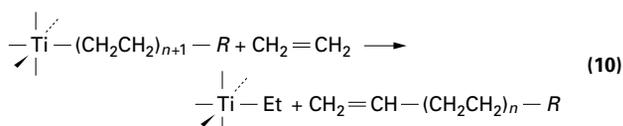
● Transfert avec  $\text{H}_2$



● Transfert avec  $\text{AlR}'_3$



● Transfert avec le monomère



Industriellement, lorsque le système catalytique le permet, l'injection d'hydrogène permet de réguler efficacement et à faible coût les masses molaires.

1.6 Cinétique de polymérisation

Il n'existe pas de modèle cinétique unique car de nombreux phénomènes physiques et chimiques interviennent dans cette catalyse : adsorption à la surface du solide, défauts de surface, interactions catalyseur/cocatalyseur, désactivation des sites actifs, diffusion de monomère jusqu'au site actif, influence de la morphologie du solide catalytique, etc.

Le plus souvent, l'équation cinétique retenue est simplifiée sous la forme :

$$\text{vitesse de polymérisation} = k_p \times [M] \times [C^*]$$

avec  $k_p$  constante de vitesse,  
 $[M]$  concentration en monomère,  
 $[C^*]$  concentration en centres actifs.

On retient généralement que la vitesse de la polymérisation peut être constante au cours du temps ou bien présenter des phases de croissance/décroissance (figure 13). Le suivi de la consommation en monomère est particulièrement instructive sur le système catalytique mis en jeu. Il dépend à la fois du couple catalyseur/cocatalyseur, du mode de préparation du mélange ainsi que du monomère qui est polymérisé.

La désactivation d'un catalyseur Ziegler est assez courante. Elle peut être due à une diminution du nombre des sites actifs (devenus inactifs), ou à une encapsulation progressive du solide catalytique par du polymère fraîchement formé (qui empêche la diffusion du monomère jusqu'aux sites actifs).

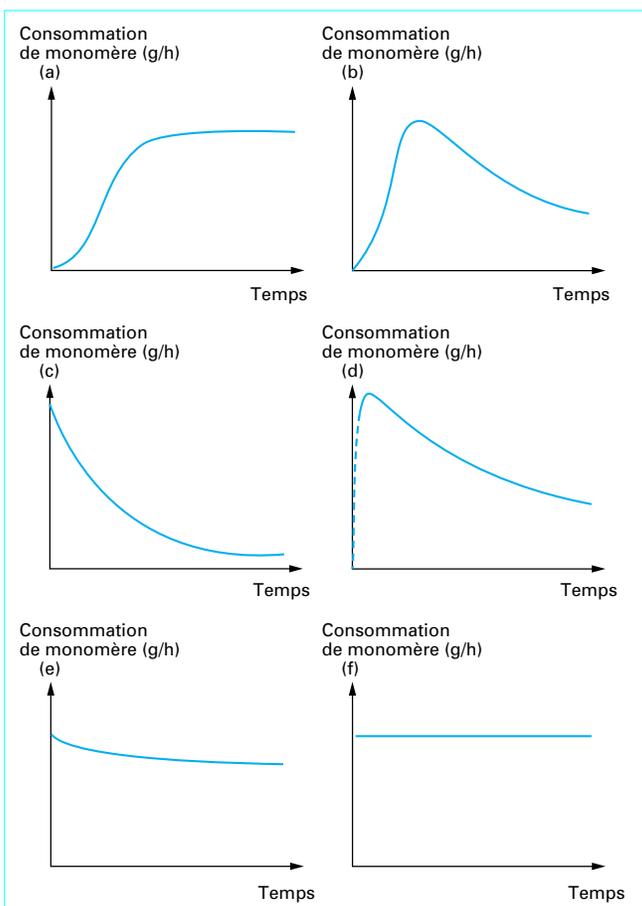


Figure 13 – Comportements cinétiques observés en catalyse Ziegler (d'après [21])

## 2. Catalyses au chrome

### 2.1 Catalyse Phillips

La catalyse Phillips (appelée aussi catalyse au chrome) a été découverte en 1951 par J. Paul Hogan et Robert L. Banks de la société Phillips Petroleum. Elle est encore exploitée à grande échelle aujourd'hui puisqu'elle permet de produire presque 5 Mt de polyéthylène.

Le principal désavantage de ces catalyseurs Phillips est de ne pouvoir polymériser d'autres monomères que l'éthylène. En effet le propylène, le 1-hexène ou le 1-butène peuvent copolymériser avec l'éthylène mais ne conduisent qu'à des homopolymères mal définis de basses masses moléculaires.

#### 2.1.1 Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs Phillips sont obtenus après imprégnation d'une solution aqueuse de trioxyde de chrome sur un support minéral de type silice ou silice-alumine (zéolithe). L'eau est ensuite éliminée par un séchage poussé pour disperser l'oxyde de chrome à la surface du

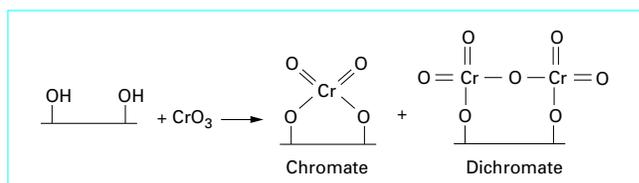


Figure 14 – Espèces du chrome (VI) présentes à la surface de la silice

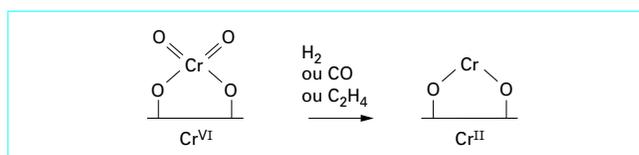


Figure 15 – Exemple de réduction du Cr<sup>VI</sup> en Cr<sup>II</sup> (d'après [22])

support. La teneur en chrome fixé est généralement comprise entre 0,1 à 2 % en masse.

Des controverses subsistent toujours pour savoir si l'oxyde chrome est présent sous forme de chromates ou de dichromates à la surface de la silice (figure 14).

Pour qu'il puisse polymériser l'éthylène, le catalyseur doit être activé à haute température (600-900 °C) dans une atmosphère oxydante, puis réduit à plus basse température par le monoxyde de carbone ou plus fréquemment d'éthylène. En ce sens, les catalyseurs Phillips se distinguent des catalyseurs Ziegler car pour être rendus actifs, ils ne nécessitent pas l'ajout de cocatalyseur. Ils sont par conséquent très sensibles aux impuretés de l'éthylène et réclament des niveaux de pureté très élevés (moins de quelques p.p.m.)

Au cours de la dernière étape du traitement, une réduction du chrome hexavalent a lieu. Mais des controverses subsistent toujours pour savoir à quel degré d'oxydation exact se trouvent les sites actifs responsables de la polymérisation. Ces derniers représenteraient de 0,1 à 4 % du chrome fixé. À la suite de nombreuses recherches, tous les degrés d'oxydation compris entre +II et +VI ont pu être proposés mais des travaux récents ont révélé que le site actif posséderait plutôt un degré d'oxydation de +II voire +III ou serait une combinaison de ces deux états (figure 15).

Le problème fondamental de cette catalyse est de savoir dans quelles conditions se forme la première liaison Cr-C, nécessaire à l'insertion du monomère et à la propagation (voir les mécanismes de Cossee ou de Van Looy, § 1.5.1). Les études les plus récentes font appel à l'activation de deux molécules d'éthylène scindées entre deux atomes de chrome [23].

#### 2.1.2 Rôle du support

La silice est le support le plus fréquemment utilisé pour fixer le chrome. Les performances du catalyseur dépendent étroitement de la texture de la silice utilisée. **Le rôle de la silice est important pour au moins trois raisons.**

■ La température d'activation détermine la densité des groupes silanols Si-OH à la surface de la silice. Elle permet de contrôler à la fois la productivité du catalyseur et les masses molaires moyennes du polyéthylène (figure 16). À l'inverse des catalyseurs au titane, l'hydrogène n'a que peu d'influence pour réguler les masses molaires moyennes du polyéthylène.

Au-delà de 900 °C, se produit un frittage de la silice nuisible à l'obtention de fortes masses. Du monoxyde de carbone peut alors

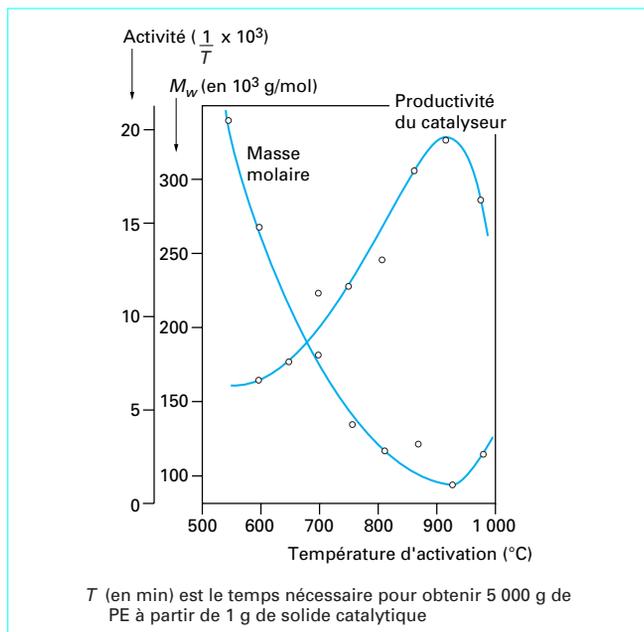
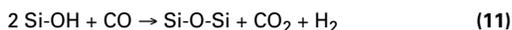


Figure 16 – Influence de la température d’activation sur la productivité et les masses molaires (d’après [24])

servir à déshydroxyler plus efficacement la silice tout en retardant le frittage [réaction (11)] :



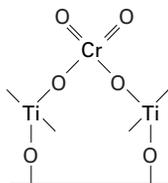
■ La silice doit se fragmenter au cours de la polymérisation afin d’éviter l’arrêt de la polymérisation par bouchage des pores du support (on a en effet : volume des chaînes de PE >> volume des pores).

■ Il existe une forte corrélation entre la structure poreuse de la silice et les caractéristiques du polyéthylène : si le volume poreux augmente, les masses molaires moyennes du polymère ont tendance à diminuer.

Les meilleures silices pour la préparation de catalyseurs Phillips sont donc celles alliant une haute surface spécifique (supérieure à 300 m<sup>2</sup>/g) et une grande porosité interne.

### 2.1.3 Modification des catalyseurs Phillips

Les catalyseurs Phillips peuvent être modifiés par l’emploi d’alcoolates de titane Ti(OR)<sub>4</sub> ajoutés avant l’étape de séchage et d’activation thermique du catalyseur. La productivité est alors augmentée et des distributions de masses molaires plus larges sont obtenues. On pense [10] que le titane pourrait se lier directement au chrome selon la structure :



L’environnement électronique du chrome serait ainsi considérablement modifié ce qui pourrait faciliter la réduction Cr<sup>VI</sup> > Cr<sup>II</sup> ou Cr<sup>III</sup>.

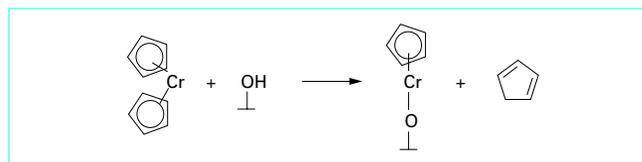


Figure 17 – Réaction entre le chromocène et les groupements silanols

## 2.2 Catalyse Union Carbide

Après la découverte des premiers catalyseurs Phillips, Union Carbide a développé ses propres catalyseurs au chrome. Pour cela, le trioxyde de chrome a été remplacé par des complexes du chrome. Dans ces espèces, le chrome est coordonné à des ligands π cyclopentadiényle. La réaction entre le chromocène et les groupements silanols présents à la surface de la silice libèrent du cyclopentadiène et permet de fixer le chrome (figure 17).

Les catalyseurs au chrome d’Union Carbide sont particulièrement actifs. Aucune étape de réduction du chrome n’est nécessaire. De plus, à l’inverse des catalyseurs Phillips, les masses molaires peuvent être contrôlées par l’injection d’hydrogène.

## 2.3 Catalyse Standard Oil of Indiana

Ces catalyseurs ont été découverts en 1951 par Alex Zletz de la société Standard Oil of Indiana. À l’instar des catalyseurs Phillips, ces catalyseurs sont obtenus par imprégnation d’oxyde de molybdène Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur de l’alumine, puis sont activés dans une étape de réduction par de l’hydrogène (300 °C).

Malgré une recherche intense, ces catalyseurs ne donnent que de faibles productivités inférieures à celles des catalyseurs au chrome. Cela explique qu’ils n’aient été que très peu utilisés industriellement et ne le soient plus aujourd’hui.

## 3. Catalyseurs monosites

Les systèmes catalytiques à base de titane ou de chrome sont caractérisés par la présence de plusieurs sites actifs responsables d’un élargissement des distributions de masses molaires et surtout par le fait que les copolymères sont des mélanges de fractions de compositions différentes, séparable par solvant. La recherche fondamentale a mis de nombreuses années à élucider certains aspects de ces systèmes. Pour ce faire, elle a dû se servir des connaissances accumulées dans des domaines de la chimie très variés : catalyse hétérogène, science des surfaces, chimie organométallique, modélisation moléculaire. Depuis les années 1950, des modèles ont été proposés mais sont toujours débattus ou remis en cause (modèle de Cossee par exemple).

Les catalyseurs monosites au contraire sont des composés organométalliques bien définis et caractérisables par les techniques d’analyse usuelles (RMN, IR, analyse centésimale,...). Ils réagissent avec le cocatalyseur pour donner un seul type d’espèce active. L’intérêt essentiel de ces catalyseurs est de pouvoir moduler leur réactivité et leur comportement en polymérisation en modifiant simplement les ligands attachés au métal. Des modèles de simulation peuvent aussi être utiles pour déterminer les structures de ligands les plus performantes.

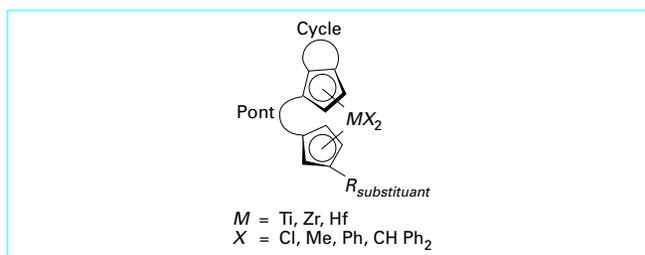


Figure 18 – Formule générale des métallocènes

## 3.1 Métallocènes

### 3.1.1 Définition

La catalyse par les métallocènes s'apparente à la catalyse Ziegler. En effet, les systèmes catalytiques résultent de la combinaison de deux composés : le métallocène et le cocatalyseur.

#### ■ Le métallocène (catalyseur)

C'est un composé organométallique du groupe 4 (Ti, Zr, Hf) possédant au moins un **ligand  $\pi$  de type cyclopentadiényle ou apparenté**. Le ligand (noté Cp) peut être substitué ou encore ponté (figure 18) avec un autre ligand du même type (on parle alors dans ce cas de **complexes ansa**).

L'atome métallique est aussi lié à d'autres ligands qui sont soit des ligands halogéno (Cl, Br), soit des ligands alkyle (-Me, - $\text{CH}_2\text{Ph}$ ) ou phényle (Ph-).

Le **ferrocène** de formule  $\text{FeCp}_2$  a été le premier métallocène découvert par Wilkinson et Fischer en 1950. Le terme métallocène s'applique maintenant plus généralement à toute une famille de composés organométalliques similaires qui possèdent des ligands Cp ou un ligand apparenté (indène, fluorène).

#### ■ Le cocatalyseur

Le choix est limité à un dérivé particulier de l'aluminium appelé **méthylaluminoxane (MAO)** ou à **certaines composés du bore** ( $\text{Ph}_3\text{C}^+ \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ). Les autres dérivés de l'aluminium ( $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{AlEt}_3$ ) ne donnent pas des systèmes très actifs. Comme en catalyse Ziegler traditionnelle, le rôle du MAO est triple :

- il sert d'agent alkylant du catalyseur ;
- il détruit les impuretés présentes dans le(s) monomère(s), et éventuellement dans le solvant ;
- il réagit avec le catalyseur pour donner une espèce active capable d'insérer les molécules de monomère (§ 3.1.3).

Le lecteur intéressé par cette catalyse pourra se reporter à [25]. Le méthylaluminoxane est un composé particulier, obtenu en faisant réagir de façon contrôlée du triméthylaluminium et de l'eau (figure 19).

Au cours de la réaction entre le triméthylaluminium et l'eau, le composé de l'aluminium créé, appelé méthylaluminoxane (MAO), est caractérisé par des enchaînements Al-O-Al caractéristiques des **aluminoxanes**. La structure exacte du MAO n'est pas connue avec précision car le produit est sans doute un mélange de plusieurs oligomères cycliques ou linéaires (environ 10 à 20 Al/molécule) en équilibre. Le MAO étant un composé amorphe, aucune donnée de

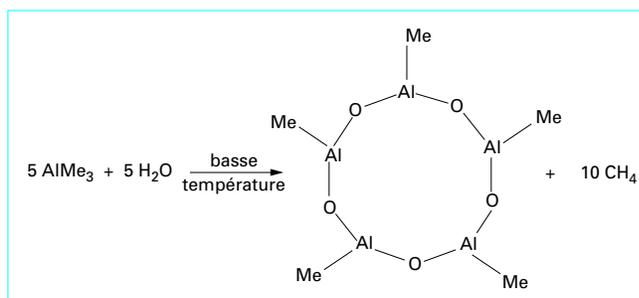


Figure 19 – Préparation du méthylaluminoxane

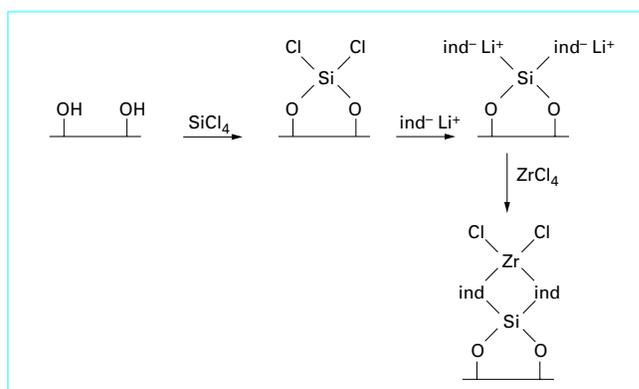


Figure 20 – Obtention d'un métallocène ancré sur de la silice

radiocristallographie des rayons X ne permet d'en déterminer la structure exacte.

La **productivité des catalyseurs métallocènes** est si élevée qu'il suffit de 0,24 s pour voir croître une chaîne de 150 000 g/mol ! La durée moyenne d'une insertion de monomère est ainsi de 0,05 ms. La forte activité de ces catalyseurs est très proche de celles trouvées en catalyse enzymatique.

Comme pour la catalyse Phillips ou la catalyse Ziegler traditionnelle (§ 1.3 et § 2.1.1), l'ancrage du catalyseur sur un support solide offre l'avantage de pouvoir polymériser dans le monomère gazeux et de pouvoir mieux contrôler la granulométrie de particules de polymère. Diverses techniques de fixation du catalyseur ou du MAO ont été mises au point. Une d'entre elles est présentée sur la figure 20).

Pour la technique présentée sur la figure 20, le **ligand indényle** est fixé initialement sur la silice par l'intermédiaire des groupements silanols de surface, puis le complexe de zirconium se greffe après réaction avec le sel de zirconium  $\text{ZrCl}_4$ .

### 3.1.2 Nouveaux polymères

Comme l'illustre la figure 21, chaque métallocène est capable de donner une microstructure particulière au polymère. Il suffit pour cela d'introduire au niveau des ligands une géométrie asymétrique qui force les insertions du monomère dans une configuration particulière. Par exemple, dans le cas du polypropylène, des ligands chiraux modulables à volonté sont capables d'imprimer leur chiralité aux chaînes de polymère.

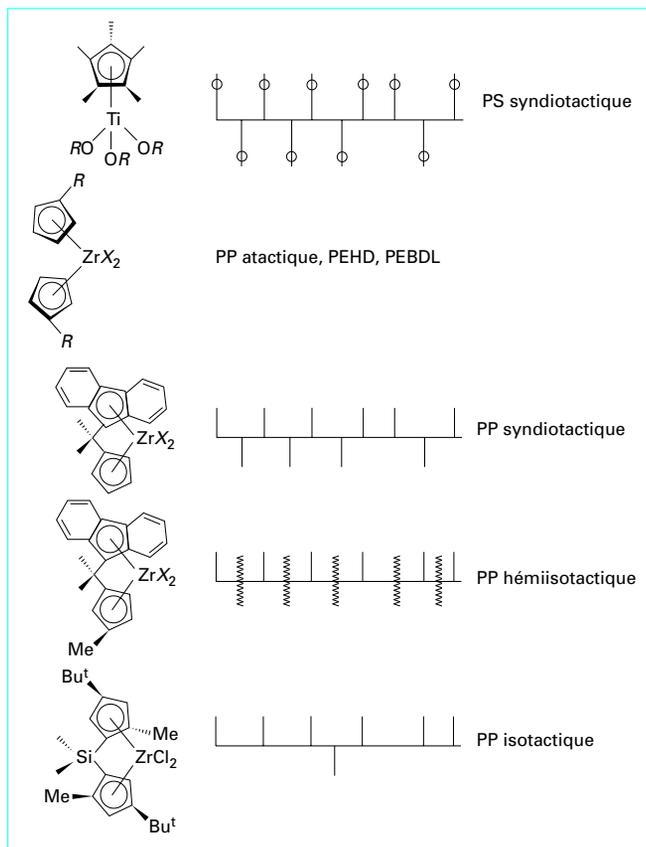


Figure 21 - Relation entre la structure du métallocène et celle du polymère

Des structures syndiotactiques, hétérotactiques, hémiisotactiques sont ainsi obtenues facilement (voir les représentations de Fischer de la figure 21).

Les configurations iso- et syndiotactiques ont déjà été définies au paragraphe 1.4.1.2. Notons que le polypropylène syndiotactique était connu de l'équipe de Natta avant la découverte de la catalyse métallocène, mais les systèmes utilisés étaient des systèmes solubles au vanadium polymérisant à basse température.

La structure hémiisotactique est, quant à elle, nouvelle et originale. Un groupement méthyle sur deux est du même côté de la chaîne alors que les groupements intermédiaires adoptent une position aléatoire (figure 21).

On retiendra que de pouvoir engendrer des structures nouvelles possédant des propriétés physico-chimiques originales est une des caractéristiques majeures de la catalyse métallocène. Des exemples divers sont donnés dans les paragraphes suivants.

3.1.2.1 Polyéthylène

Les nouvelles gammes de polyéthylène issus de la catalyse métallocène présentent certains avantages par rapport aux produits classiques :

- brillance et meilleure transparence ;
- résistance mécanique (à la perforation ou à la déchirure) ;
- propriétés thermiques excellentes (soudabilité, collant à chaud) ;
- organoleptie améliorée car moins de produits extractibles.

Le polyéthylène métallocène devrait prochainement concurrencer le PEBDL notamment dans le domaine de la sacherie : emballage alimentaire, sacs poubelle, films étirables, etc.

3.1.2.2 Polypropylène syndiotactique

Le polypropylène syndiotactique semble très intéressant car il possède certaines propriétés mécaniques ou optiques plus intéressantes que le polypropylène isotactique préparé par catalyse classique au titane. Il n'est pas certain toutefois que ces meilleures propriétés suffisent à lui assurer un développement commercial.

3.1.2.3 Polystyrène syndiotactique

De par sa structure 100 % syndiotactique, ce nouveau polymère possède une température de fusion très élevée (270 °C), ce qui a pour effet de faciliter sa cristallisation. Le tableau 5 compare trois variétés de polystyrène.

Caractéristiques	PS atactique	PS isotactique	PS syndiotactique
Structure .....	amorphe	cristalline	cristalline
Cristallisation .....		lente	rapide
$T_V$ ..... (°C)	100	99	100
$T_f$ ..... (°C)		240	270

$T_V$ : température de transition vitreuse  
 $T_f$ : température de fusion

Il est obtenu par polymérisation en solution à partir de métallocènes du titane  $CpTiCl_3$  associés au MAO et est en cours de commercialisation.

3.1.2.4 Copolymères Engage® et Affinity®

Les systèmes catalytiques au titane ont plutôt tendance à donner une incorporation irrégulière des comonomères dans les chaînes de polyéthylène (figure 22). Ainsi, les plus courtes chaînes ont une teneur plus importante en comonomère que les plus longues. La catalyse métallocène permet de pallier ce défaut et de donner des copolymères plus réguliers en composition.

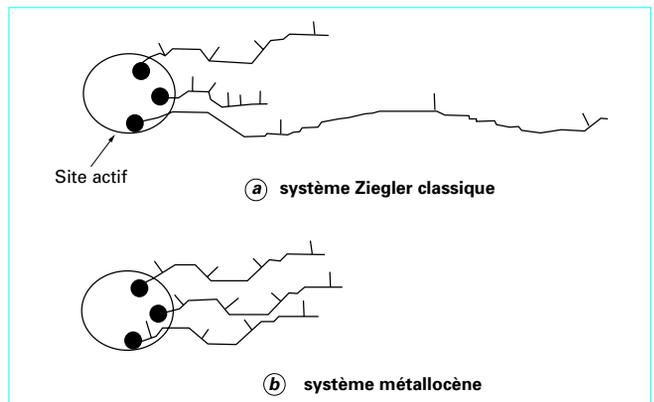
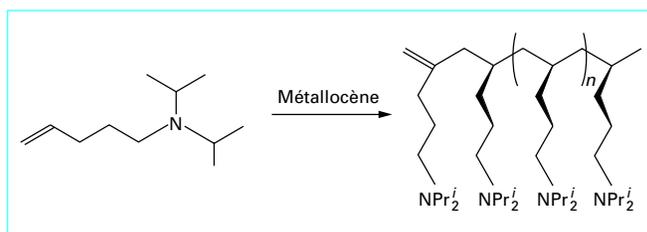


Figure 22 - Mode d'incorporation de comonomères


**Figure 23 – Polymérisation de monomères polaires**

L'incorporation de fortes teneurs en comonomères est alors rendue possible. Dow Chemical développe de nouveaux produits de très faible densité ( $d = 0,88 \text{ g/cm}^3$ ) pouvant contenir plus de 20 % de 1-octène. De tels produits présentent les avantages suivants :

- bonne transparence ;
- faible densité (d'où gains de masse) ;
- pas d'halogène résiduel.

La **classification par Dow** repose sur la teneur en comonomère :

- PE plastomère (appelés **Affinity®**) : < 20 % 1-octène
- PE élastomère (appelés **Engage®**) : > 20 % 1-octène

### 3.1.2.5 Monomères polaires

À la différence de la catalyse classique au titane, la catalyse métallocène supporte la présence de certains groupements polaires dans le monomère (figure 23).

Cette catalyse ouvre donc la voie à des matériaux aux propriétés chimiques et physiques complètement nouvelles que ne permettait pas la catalyse Ziegler traditionnelle.

### 3.1.3 Complexes cationiques

Le cocatalyseur des métallocènes a pour rôle d'arracher un ligand alkyle au métallocène pour donner un complexe cationique du zirconium (figure 24). Si le complexe de départ possède des ligands halogénés, il est nécessaire de les transformer d'abord en ligands alkyle à l'aide d'agents alkylants par exemple de triméthylaluminium [25].

De nombreuses études tendent à montrer que le complexe cationique est l'espèce active de la polymérisation. Cette espèce qui a 14 électrons périphériques est considérablement plus électrophile que le complexe neutre de départ, aussi seuls les contre-anions très peu coordinants (nucléophiles) sont susceptibles de ne pas le dégrader. C'est le cas des contre-anions perfluorés  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  et  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{R}^-$  ou  $\text{MAO}^-$ . En revanche, les contre-anions classiquement employés en chimie inorganique tels que  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  ne conviennent pas car ils désactivent l'espèce cationique, donc empêchent toute polymérisation de se produire.

Le mécanisme de la propagation est semblable à celui décrit au paragraphe 1.5.1, la complexation de l'oléfine étant par ailleurs facilitée par la charge positive portée par l'atome métallique.

### 3.1.4 Perspectives de la catalyse métallocènes

La catalyse métallocène permet, d'une part, de préparer de nouveaux matériaux aux propriétés très intéressantes : optiques, mécaniques, organoleptiques (moins d'extractibles), etc et, d'autre part, d'atteindre l'optimum des propriétés mécaniques. Cependant, le frein actuel au développement de cette catalyse reste le coût du système catalytique encore trop élevé :

- les complexes du zirconium, en particulier ceux ayant une configuration chirale, exigent des étapes de synthèse longues et souvent fort délicates ;
- le MAO ou les activateurs borés restent des cocatalyseurs chers, comparés aux dérivés aluminiques couramment employés en catalyse Ziegler. De plus, pour atteindre de hautes productivités, il est nécessaire de travailler avec un rapport élevé MAO/Zr (de l'ordre de 1 000 à 10 000) ;
- le développement industriel à grande échelle de cette catalyse suppose une adaptation aux procédés actuels qui fonctionnent majoritairement en phase gazeuse. Or, pour l'instant, l'ancrage des métallocènes sur des supports ne semble pas complètement optimisé.

Il est donc difficile de cerner précisément aujourd'hui ce que sera l'avenir des nouveaux polymères issus de la catalyse métallocène, cette dernière étant encore dans une période de transition. Certains experts prédisent que cette catalyse produira essentiellement des produits de spécialité plutôt que de grande diffusion.

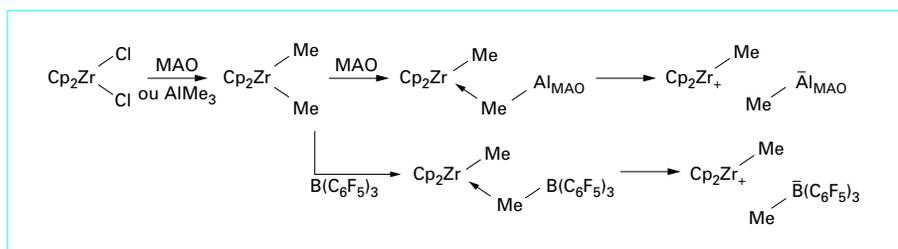
### 3.1.5 Vue d'ensemble sur la catalyse de polymérisation des $\alpha$ -oléfines

Le tableau 6 donne une description des principaux systèmes de polymérisation des  $\alpha$ -oléfines.

## 3.2 Copolymères $\alpha$ -oléfines - CO

### 3.2.1 Systèmes catalytiques

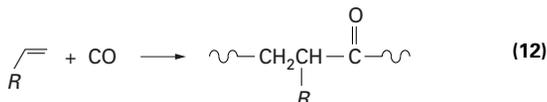
Depuis les années 1950, on sait que l'éthylène (de même que le propylène, le butadiène,...) et le monoxyde de carbone comprimés sous de hautes pressions (500-1 500 bar à 120-165 °C) peuvent copolymériser par voie radicalaire (DuPont). Les copolymères produits sous haute pression ont cependant des masses molaires faibles et l'incorporation du monoxyde de carbone est trop faible pour espérer atteindre une structure parfaitement alternée (polycétone aliphatique) [réaction (12)].


**Figure 24 – Réactions de formation des espèces cationiques**

**Tableau 6 – Comparaison des systèmes permettant de polymériser industriellement les oléfines**

Caractéristiques	Mg/Ti/BL	CrO <sub>3</sub>	Métallocènes
Système catalytique .....	hétérogène	hétérogène	homogène et hétérogène
Monomères polymérisables .....	éthylène, α-oléfines	éthylène	éthylène, α-oléfines, cyclooléfines, certains monomères polaires
Espèce(s) active(s) .....	plusieurs Ti <sup>IV, III</sup>	plusieurs Cr <sup>III, II</sup>	unique Zr <sup>IV</sup>
Productivité .....	élevée (1 000 kg PP.gTi <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	élevée	élevée (200 à 500 kg PP.gZr <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
Activation .....	AlR <sub>3</sub>	thermique	MAO ou B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
Effet de H <sub>2</sub> .....	moyen	faible	moyen à fort
Distribution des masses moyennes .....	large M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> > 5	moyenne à large	très étroite M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> = 2,0
Incorporation d'α-oléfines	moyenne	élevée	faible-élevée
Régiospécificité (insertion 1,2) ....	98 %	-	80 %
Stéréospécificité .....	oui teneur <i>iso</i> > 90 %	non	oui teneur <i>iso</i> > 98 %
Stabilité du catalyseur .....	moyenne	élevée	élevée

Une telle structure n'est accessible qu'à l'aide de systèmes catalytiques employant des métaux du groupe 10 de la classification périodique. De fait, la copolymérisation alternée du monoxyde de carbone et d'une α-oléfine est connue depuis une quarantaine d'années avec les travaux de Reppe et l'utilisation de complexes de nickel K<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> :



C'est suite à l'expérience acquise sur la carbonylation des oléfines que cette copolymérisation originale s'est ensuite tournée vers des systèmes catalytiques performants développés d'abord par ICI en 1967, puis améliorés par Shell en 1982 [27].

Ces derniers systèmes sont composés :

— d'un **catalyseur** : un complexe du palladium porteur d'un ligand bidentate, qui est en général une disphosphine,



— d'un **cocatalyseur** : un acide de Lewis (MAO) ou de Bronsted associé à un contre-anion peu coordinant (par exemple HBF<sub>4</sub>).

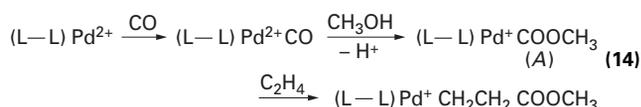
À partir de matières premières peu coûteuses, ces systèmes permettent de produire avec de hautes productivités (> 10<sup>6</sup> g polymère/g Pd) des copolymères parfaitement alternés (100 % de sélectivité). Ces produits sont constitués de hautes masses et ne contiennent plus, après purification, que des traces de palladium résiduel (< 1 p.p.m). De plus, les conditions de polymérisation sont relativement « douces » (30 à 60 bar, 80 à 100 °C). La copolymérisation peut avoir lieu dans des solvants polaires (méthanol par exemple), voire même dans l'eau sauf si le cocatalyseur est un composé de l'aluminium tel que le méthylaluminoxane.

### 3.2.2 Mécanismes de polymérisation

La réaction entre le complexe de palladium (II) et le cocatalyseur conduit d'abord à une espèce active cationique [réaction (13)].

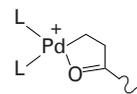


L'amorçage résulte de la réaction entre le CO et le méthanol et l'espèce cationique. Il se forme une espèce carbométhoxy du palladium (A) qui peut insérer ensuite une molécule d'éthylène [réaction (14)].

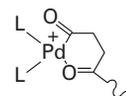


La propagation résulte de l'insertion d'une molécule CO dans une liaison métal-alkyle ou d'une molécule d'éthylène dans une liaison métal-acyle (figure 25).

Selon Drent [26], au cours de la propagation, des espèces actives cycliques pourraient expliquer l'alternance parfaite CO-éthylène. En effet, chaque fois qu'une insertion d'éthylène a lieu, il se formerait un **cycle de 5 atomes** dans lequel l'atome de palladium serait coordonné au groupement carbonyle :



La stabilisation électrostatique de ce cycle facilite l'insertion de l'oléfine dans la liaison métal-acyle. La forte liaison électrostatique CO-Pd<sup>+</sup> ne pourrait pas être déplacée par une autre molécule d'oléfine, mais le serait par une molécule de CO qui a un pouvoir coordonnant plus fort. Un **cycle à 6 atomes** se formerait après complexation de la molécule de CO et insertion dans la liaison métal-alkyle :



Ce cycle à 6 atomes serait moins stable que le cycle à 5 atomes de sorte que cette fois, l'insertion de l'oléfine serait rendue possible.

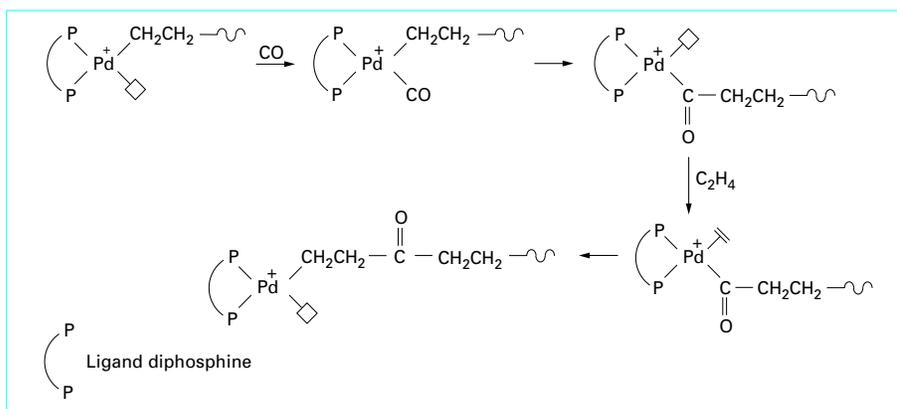


Figure 25 – Mécanisme de propagation pour la formation de copolymères CO-éthylène

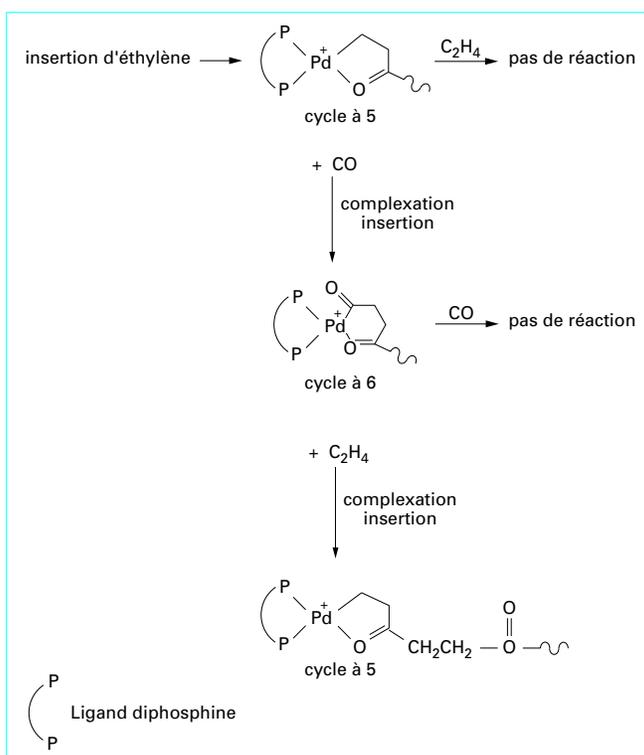


Figure 26 – Mécanisme d'alternance proposée par Drent (d'après [27])

Pour des raisons thermodynamiques, il ne peut y avoir deux insertions consécutives de CO. On observe donc globalement une alternance parfaite CO-éthylène-CO, etc., comme l'illustre la figure 26.

### 3.2.3 Applications des copolymères α-oléfines-CO

La structure parfaitement alternée alliée au caractère semi-cristalin du polymère confère aux copolymères α-oléfines-CO des propriétés physico-chimiques et mécaniques très intéressantes qui sont décrites dans le tableau 7. Depuis peu, ces nouveaux produits sont commercialisés par Shell et par BP sous les marques de Carilon® et de Ketonex®.

Les copolymères α-oléfines-CO possèdent une température de fusion, donc une résistance thermique, plus élevée que les polyoléfines ( $T_f \approx 260\text{ °C}$  pour les copolymères éthylène-CO,  $T_f \approx 220\text{ °C}$  pour les terpolymères éthylène-propylène-CO). Ils ont de surcroît une très grande résistance mécanique bien qu'ils soient aisément transformables par les méthodes conventionnelles (extrusion, moulage par injection ou par soufflage). Une des applications de ces matériaux est le moulage de pièces mécaniques de haute résistance (engrenages, lames de tondeuses à gazon par exemple).

Un autre avantage de ces matériaux est la présence de nombreux groupements polaires qui apportent des caractéristiques d'adhésion intéressante ainsi qu'une très faible perméabilité aux hydrocarbures et à la plupart des gaz. Cet avantage est déjà mis en pratique dans la réalisation de tubes qui sont en contact avec les carburants automobile (tubes d'admission d'essence, tuyaux d'admission d'air). Les groupements CO sont aussi susceptibles d'être modifiés. Enfin, de par leur coût moins élevé, ces nouveaux produits seront sans doute amenés à concurrencer d'autres thermoplastiques de hautes performances (par exemple : les polyamides, polyesters, polyacétals, polycétones aromatiques).

Tableau 7 – Caractéristiques physico-chimiques des Carilon® (d'après [28])

Caractéristiques	Éthylène-CO	Éthylène-propylène-CO
Force de traction ..... (MPa)	82,7	62,0
Module de flexion ..... (MPa)	2 413	1 655
Allongement à la rupture ..... (%)	90	> 300
Travail de rupture au choc Izod (norme ASTM D256) .....	160 à 260	160 à 260
Température de fusion ..... (°C)	255	220
Solubilité dans l'hexafluoroisopropanol .....	complète	complète

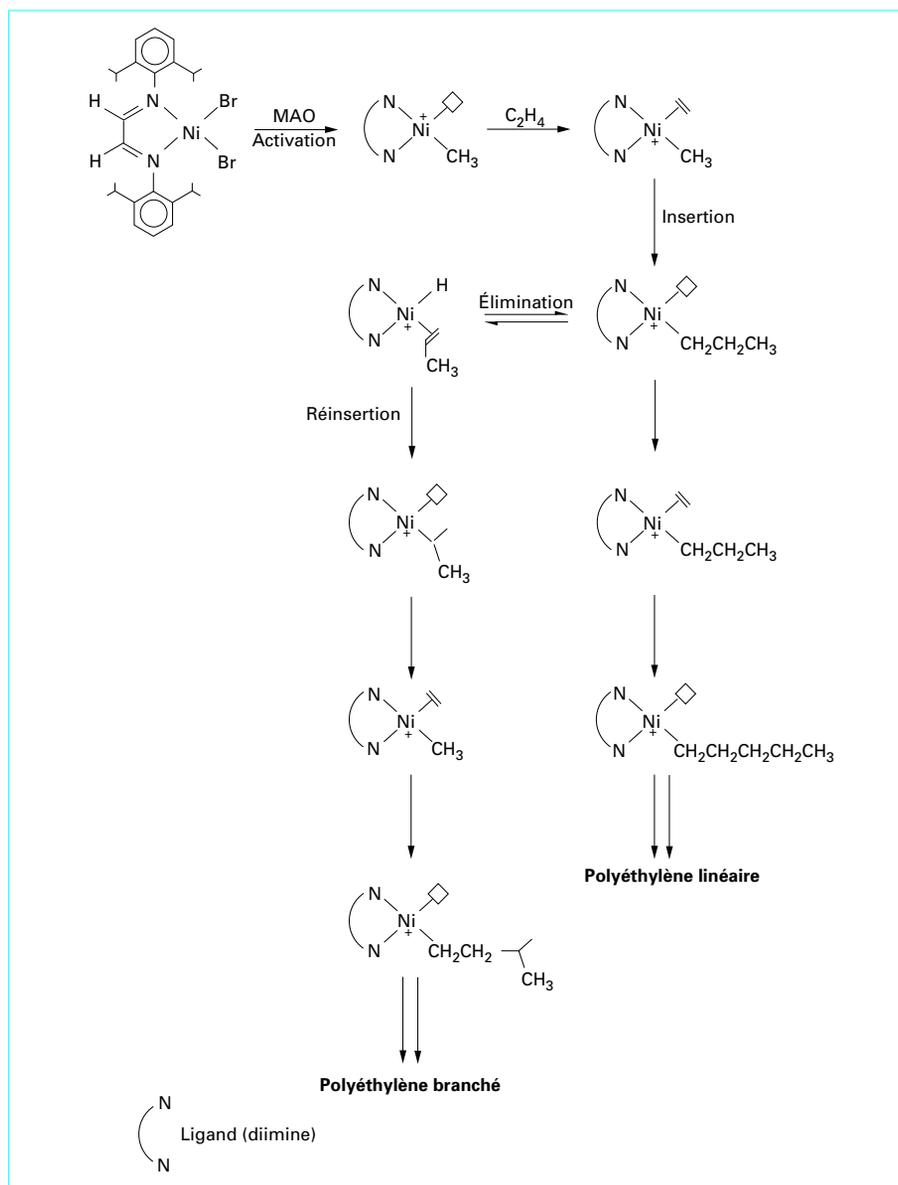


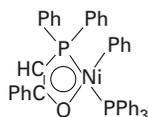
Figure 27 - Mécanisme de polymérisation avec les complexes de nickel de DuPont

### 3.3 Nouvelle catalyse DuPont

Les systèmes catalytiques associant un complexe de nickel et un cocatalyseur sont surtout connus pour donner des dimères ou des oligomères des oléfines :

- dimérisation : procédés Alphabutol ou Dimersol ;
- oligomérisation : procédé SHOP (Shell).

Ce dernier procédé utilise un complexe de nickel avec une phosphine chélatante, de formule :



En remplaçant la phosphine  $PPh_3$  par un **ligand ylure**, on favorise la réaction d'insertion de l'oléfine au détriment des réactions de transfert. Cela conduit à un polyéthylène possédant un haut degré de branchement.

Récemment, DuPont [29] a présenté de nouveaux complexes de nickel ou de palladium susceptibles de polymériser les oléfines avec un degré de branchement plus ou moins élevée selon les conditions opératoires (notamment pression et température). Les complexes comprennent un **ligand diimine** stériquement encombré. Ils sont activés par un acide de Lewis à anion peu coordinant ou bien par le méthylaluminoxane (MAO) (figure 27).

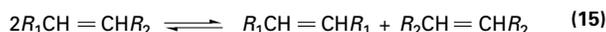
Selon DuPont, les polyéthylènes préparés par cette catalyse pourraient contenir de 5 à 100 branchements pour 1 000 carbones (contre environ 10 à 20 branchements pour 1 000 carbones pour le PE radicalaire). Les matériaux pourraient donc être complètement amorphes ou semi-cristallins. Cette catalyse présente aussi l'avant-

tage de supporter la présence de groupements polaires dans le monomère. Les oléfines pourraient ainsi copolymériser avec des acrylates pour conduire à de nouveaux produits.

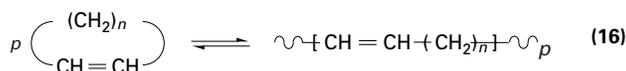
## 4. Polymérisation par ouverture de cycle (ROMP)

### 4.1 Catalyseurs de métathèse

La métathèse [30] est une réaction de redistribution des groupes alkylidènes des alcènes [réaction (15)]. Elle permet donc de préparer des oléfines à partir d'autres oléfines :



Lorsque la métathèse est appliquée à des oléfines cycliques (ou cyclooléfines) telles que le norbornène, une ouverture du cycle a lieu et conduit à un polymère insaturé [réaction (16)]. En anglais, l'acronyme pour ce mode de polymérisation est ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerisation) :



On peut classer les catalyseurs ROMP en trois familles.

#### ■ Les systèmes hétérogènes

Il s'agit d'oxydes métalliques (Mo, Re) déposés sur un support (alumine, silice). À partir d'oléfines linéaires, il donne de bons rendements en oligomères.

**Exemples :**  $WO_3 / SiO_2$  ;  
 $MoO_3 / \gamma-Al_2O_3$ .

#### ■ Les systèmes homogènes

Ils sont les plus courants. Il s'agit d'halogénures de métaux de transition auxquels un cocatalyseur est ajouté ou non. Les métaux utilisés sont très variés : Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ru, Os, Ir. Les composés du tungstène (en particulier  $WCl_6$ ) sont les plus fréquemment employés. Le cocatalyseur est un acide de Lewis choisi parmi les dérivés de l'aluminium ( $Cl_3Al$ ,  $Br_3Al$ ,  $Et_3Al$ ,  $Et_2AlCl$ ,  $EtAlCl_2$ ,  $LiAlR_4$ ) ou de l'étain ( $Me_4Sn$ ,  $Et_4Sn$ ,  $Bu_4Sn$ ,  $Ph_4Sn$ ).

##### Exemple :

$TiCl_4$   
 $VOCl_3$   
 $WCl_6 / EtAlCl_2 / EtOH$   
 $WCl_6 / SnMe_4$

La réaction entre le catalyseur et le cocatalyseur conduit souvent à un mélange de plusieurs espèces actives (figure 28), mécanisme appelant l'interaction sel de titane (IV) / dérivé aluminique.

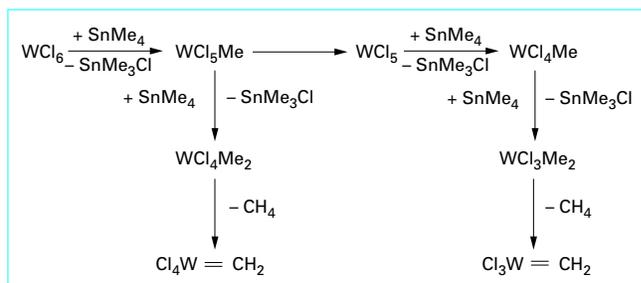
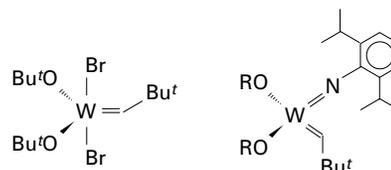


Figure 28 – Mécanisme de formation des espèces actives en ROMP (d'après [5])

#### ■ Les carbènes de métaux de transition

Il s'agit d'espèces organométalliques stables possédant une liaison insaturée  $M=C$  (§ 4.3). Ces espèces ont été beaucoup étudiées par Grubbs, Osborne ou Schrock. Certaines sont décrites ci-dessous :



### 4.2 Monomères polymérisables par ROMP

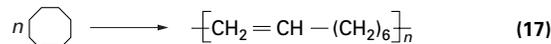
Trois grandes familles de monomères sont susceptibles d'être polymérisés par métathèse : les cyclooléfines simples, les bicyclooléfines et les alcynes.

#### 4.2.1 Cyclooléfines simples

Industriellement, seuls le cyclopentène et le cyclooctène sont polymérisés à grande échelle.

Le **cyclopentène** polymérise par ROMP pour donner des élastomères de microstructure bien contrôlée [réaction (17)] :

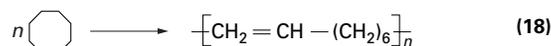
- *cis*-cyclopentène :  $T_v = -114^\circ C$ ,  $T_f = -41^\circ C$  ;
- *trans*-cyclopentène :  $T_v = -97^\circ C$ ,  $T_f = 18^\circ C$  ;



Le produit de structure *trans* est le plus employé. Il possède des caractéristiques proches de celles du caoutchouc naturel, d'où son utilisation comme additif d'élastomères. Il peut être vulcanisé facilement pour donner un matériau très résistant, en particulier à l'abrasion.

Le produit de structure *cis* est moins utilisé. Il convient de noter que ce produit est le polymère hydrocarboné qui possède la plus basse température de transition vitreuse.

Le **cyclooctène** donne un élastomère [réaction (18)] qui est vendu par la société Hüls sous la marque **Vestnamer®** :



Ce produit est utilisé principalement comme additifs d'autres élastomères (EPDM, SBR, NBR). Il existe deux grades de Vestenamer® dont les caractéristiques physico-chimiques sont rappelées dans le tableau 8.

Tableau 8 – Caractéristiques des Vestenamer®		
Caractéristiques	Vestenamer® 8012	Vestenamer® 6213
Masse volumique ..... (g/cm <sup>3</sup> )	0,91	0,89
Température de fusion ..... (°C)	51	< 30
Température de décomposition (°C)	≈ 250	≈ 200
Température de transition vitreuse (°C) .....	- 65	- 75
Viscosité Mooney ML (1 + 4) à 100 °C .....	< 10	< 10
Rapport <i>trans</i> / <i>cis</i> .....	80/20	60/40

Nota : le cyclohexène ou ses dérivés ne peuvent polymériser par ROMP.

### 4.2.2 Bicyclooléfines

Le **norbornène** est un monomère peu coûteux qui polymérise pour donner un élastomère vendu par Elf Atochem sous le nom commercial **Norsorex®**. Le polymère présente deux centres chiraux (représentés par --), d'où la possibilité d'avoir deux structures, iso- et syndiotactique (figure 29). Il possède deux propriétés exceptionnelles : son pouvoir amortissant et sa capacité d'adsorber les huiles.

Le **polydicyclopentadiène** est préparé par ROMP. La présence dans le monomère de deux insaturations conduit à une réticulation, qui a lieu en deux étapes comme le montre la figure 30 :

- ouverture du cycle le plus tendu (réaction rapide) ;
- ouverture du cycle cyclopentène avec formation d'un réseau tridimensionnel (réaction plus lente).

La polymérisation est suffisamment rapide pour pouvoir être adaptée à la technologie RIM (réaction - injection - moulage). En injectant simultanément dans un moule les deux mélanges liquides (monomère / catalyseur) et (monomère / cocatalyseur), le polymère en formation adopte la forme voulue. Cette technologie originale est exploitée depuis les années 1980 (Telene® de la joint venture B.F. Goodrich / Total ou Metton® de Hercules).

**Exemple** : fabrication de pièces d'automobile, de conteneurs de grande taille ou encore de voitures de golf.

Le polymère étant très rigide, il est bien adapté à la fabrication de grandes pièces.

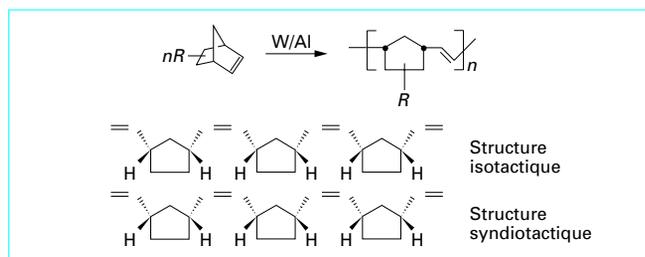


Figure 29 – Polymérisation du norbornène par ROMP

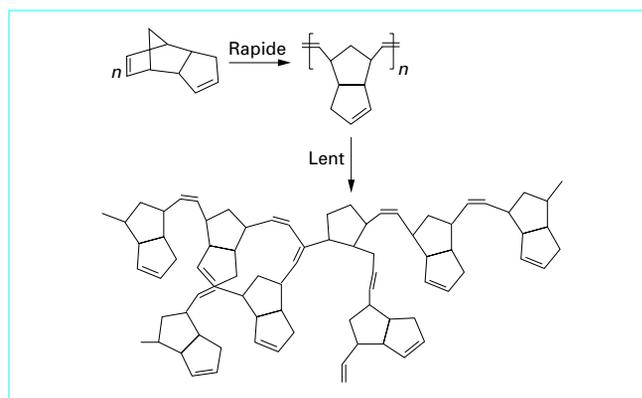


Figure 30 – Polymérisation par ROMP du dicyclopentadiène

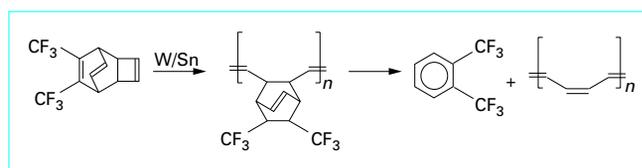


Figure 31 – Préparation de polyacétylène par ROMP

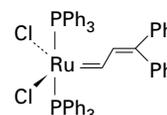
### 4.2.3 Alcyne

Bien que polymérisables par métathèse, les polymères hyperconjugés tirés des alcynes ne sont guère exploités industriellement.

Un grand avantage de la catalyse ROMP est de pouvoir polymériser des monomères porteurs de groupements polaires (halogènes, amine, éther, amide, etc.). Par exemple, la polymérisation du 7,8-bis(trifluorométhyl)tricyclo[4.2.2.0]déca-3,7,9-triène peut conduire à un polymère précurseur de polyacétylène après élimination de perfluoroxylène (figure 31).

Cette méthode originale (appelée aussi **méthode de Durham**) a été développée par Feast. Elle permet d'obtenir un matériau plus pur qu'avec des systèmes organométalliques de type Ziegler.

Un autre avantage de la catalyse ROMP est qu'avec certains nouveaux catalyseurs à base de ruthénium, compatibles avec l'eau ou les alcools, il devient possible de polymériser les cyclooléfines dans des milieux protiques :

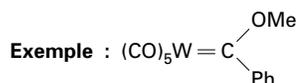
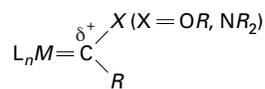


### 4.3 Mécanisme de polymérisation ROMP

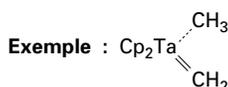
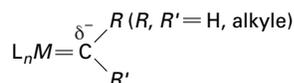
C'est en 1970 que le mécanisme réactionnel a été élucidé par Chauvin et Hérisson de l'IFP. Il fait intervenir une espèce organométallique insaturée, appelée **carbène**, qui est le centre actif de la polymérisation.

Les **carbènes de métaux de transition** sont des composés maintenant bien connus en chimie organométallique (depuis 1964). Ils sont généralement classés en deux grandes familles :

— **Carbènes de Fischer**



— **Carbènes de Schrock**



Les premiers sont dits électrophiles car le carbone lié au métal est  $\delta^+$  et peut réagir avec des composés nucléophiles. Les seconds sont dits nucléophiles pour des raisons inverses.

Comme pour les systèmes Ziegler, la propagation résulte de plusieurs étapes élémentaires (figure 32) :

- coordination du monomère sur la lacune de coordination du carbène ;
- formation d'un cycle appelé métallacyclobutane ;
- reformation d'un carbène et décooordination d'une double liaison ;
- migration en position *cis* de la chaîne en croissance et basculement de la lacune.

## 5. Perspectives

La catalyse de polymérisation est un domaine de la catalyse très dynamique qui a vu se succéder depuis 40 ans plusieurs générations de catalyseurs (tableau 9). Ces derniers n'ont cessé de s'adapter soit pour répondre aux besoins de l'économie (productivité plus élevée, polymérisation en phase gazeuse, contrôle de la granulométrie du polymère), soit pour proposer de nouveaux matériaux aux propriétés nouvelles (polyoléfines métallocènes, copolymères CO-éthylène).

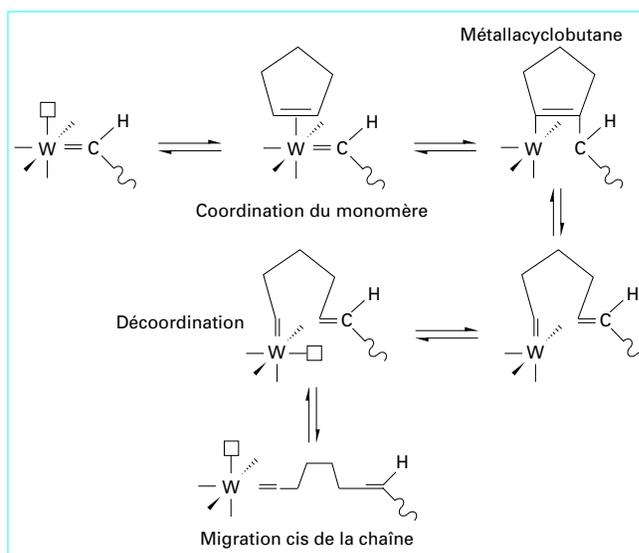


Figure 32 – Mécanisme de la propagation par ROMP

Il faut espérer que le XXI<sup>e</sup> siècle sera aussi propice à l'innovation dans la science des polymères que l'aura été le siècle qui s'achève. De plus en plus, avec l'arrivée des nouvelles technologies de l'information et de la microélectronique, la demande de polymères « intelligents » ayant les propriétés requises sera croissante. Le domaine médical connaît lui aussi une demande non négligeable de matériaux biocompatibles (par exemple les reins artificiels) ayant des propriétés exceptionnelles de stabilité à l'hydrolyse ou de résistance mécanique.

Le monde de demain sera aussi plus conscient de notre dette vis-à-vis de la nature. Il sera par conséquent tourné de plus en plus vers des polymères biodégradables ou bien recyclables. On estime ainsi que, bien que le recyclage des plastiques n'ait compté que pour 2,5 % de tous les plastiques produits en 1995, ce chiffre soit en nette augmentation dans les années à venir (à raison de presque 13 % par an). Des procédés plus propres n'engendrant que peu de déchets seront un atout également pour l'industrie des matières plastiques.

L'ambition de cet article était aussi de convaincre le lecteur que la catalyse de polymérisation est à même de répondre à ces nouveaux défis.

Tableau 9 – Principales catalyses de polymérisation

Catalyse	Catalyseur	Cocatalyseur	Monomères	Espèce active	Polymères industriels	
Ziegler	sels de Ti, Zr	$AlR_3$	$\alpha$ -oléfines	complexe	PEHD PEBDL PP	16 Mt/an 15 Mt/an 23 Mt/an
Métallocènes	$Cp_2 ZrX_2$	MAO $B(C_6F_5)_3$	$\alpha$ -oléfines oléfines cycliques styrène	$Cp_2 ZrX^+$	PE PP PS	457 000 t/an 307 000 t/an 10 000 t/an
Phillips	Cr / $SiO_2$	-	éthylène	Cr(II) ou Cr(III) ?	PE	5 Mt/an
Métathèse	sels de W ou carbènes	$SnCl_4$ $AlCl_3$			polycyclopentène	
Shell	complexes de Pd	$HBF_4$ MAO	CO / $\alpha$ -oléfines	$L_2 Pd^+$	Carilon®	20 000 t/an (estimations)
Dow	complexes de Ni, Pd	MAO	$\alpha$ -oléfines	$Ni^{2+}$	en développe- ment ?	-

## Références bibliographiques

## Dans les Techniques de l'Ingénieur

- [1] FONTANILLE (M.) et VAIRON (J.P.). – *Polymérisation*. (A 3 040, 1994). Traité Plastiques et Composites, volume AM1.
- [2] FONTANILLE (M.) et GNANOU (Y.). – *Structure moléculaire et morphologie des polymères*. (A 3 042, 1994). Traité Plastiques et Composites, volume AM1.

## Ouvrages de base sur la catalyse de polymérisation

- [3] BOOR (J.). – *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*. 1979, Academic Press.
- [4] *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*. Vol. 4 et 11. Groupe Français des Polymères.
- [5] EASTMOND (G.C.), LEDWITH (A.), RUSSO (S.) et SIGWALT (P.). – *Comprehensive polymer science*. Vol. 4, 1989, Chain Polymerization, Part II, Pergamon Press.
- [6] KRICHELDORF (H.R.). – *Handbook of Polymer Synthesis*. Part A, 1992, Marcel Dekker.

## Dans la littérature étrangère

- [7] ARZAMANOUDIS (G.G.), KARAYANNIS (N.M.), KHEGHATIAN (H.M.) et LEE (S.S.). – *Commercial polypropylene catalysts*. *Catalysis Today* 13, 1992, p. 59-71.
- [8] XIE (T.), McAULEY (K.B.), HSU (J.C.C.) et BACON (D.W.). – *Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling*. *Industrial Engineering Chemistry and Research* 33, 1994, p. 449-479.
- [9] CHOI (K.Y.) et RAY (W.H.). – *Recent Developments in Transition Metal Catalyzed Olefin Polymerization - A Survey. I. Ethylene Polymerization*. *Journal of Macromolecular Science, Review in Macromolecular Chemistry and Physics* C25, 1985, p. 1-55.
- [10] CHOI (K.Y.) et RAY (W.H.). – *Recent Developments in Transition Metal Catalyzed Olefin Polymerization - A Survey. II. Propylene Polymerization*. *Journal of Macromolecular Science, Review in Macromolecular Chemistry and Physics* C25, 1985, p. 57-97.
- [11] BARBE (P.C.), CECCHIN (G.) et NORISTI (L.). – *The Catalytic System Ti-complex/MgCl<sub>2</sub>*. *Advances in Polymer Science* 81, 1987, p. 1-81.
- [12] MORINI (G.), ALBIZATTI (E.), BALBONTIN (G.), MINGOZZI (I.), SACCHI (M.C.), FORLINI (F.) et TRITTO (I.). – *Microstructure Distribution of Polypropylenes Obtained in the Presence of Traditional Phthalate/Silane and Novel Diether Donors: A Tool for Understanding the Role of Electron Donors in MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts*. *Macromolecules* 29, 1996, p. 5770-5776.
- [13] LEBLANC (J.), DEEX (O.) et DUSTON (F.). – *Digest of Polymer Developments, Polyolefins*. Series I, 77, octobre 1995, p. 2.
- [14] COSSEE (P.) et ARLMAN (E.J.). – *Ziegler-Natta Catalysis. III. Stereospecific Polymerization of Propene with the catalyst TiCl<sub>3</sub>-AlEt<sub>3</sub>*. *Journal of Catalysis* 3, 1964, p. 99-104.
- [15] COSSEE (P.). – *Tetrahedron Letters* 17, 1960, p. 12.
- [16] RODRIGUEZ (L.A.M.) et VAN LOOY (H.M.). – *Studies on Ziegler-Natta Catalysts. IV. Chemical Nature of the Active Site*. *Journal of Polymer Science*. Part. A-1 4, 1966, p. 1951-1968.
- [17] KENNETH (J.I.), ROONEY (J.J.), STEWART (C.D.), GREEN (M.L.H.) et MAHTAB (R.). – *Mechanism for the Stereospecific Polymerization of Olefins by Ziegler-Natta Catalysts*. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1978, p. 604-606.
- [18] McKINNEY (R.J.). – *Ziegler-Natta Catalysis: An Alternative Mechanism involving Metal-lacycles*. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1980, p. 490-491.
- [19] YSTENES (M.). – *Predictions for the Trigger Mechanism for the Ziegler-Natta Polymerization of  $\alpha$ -Olefins*. *Makromolecular Chemistry, Macromolecular Symposium* 66, 1993, p. 71-81.
- [20] YSTENES (M.). – *The Trigger Mechanism for Polymerization of  $\alpha$ -Olefins with Ziegler-Natta Catalysts: A New Model Based on Interaction of two Monomers at the Transition State and Monomer Activation of the Catalytic Centers*. *Journal of Catalysis* 129, 1991, p. 383-401.
- [21] TAIT (P.J.T.). – *Catalytic Polymerization of Olefins*. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Kodansha, 25, 1986, p. 304.
- [22] NOWLIN (T.E.). – *Low Pressure Manufacture of Polyethylene*. *Progress in Polymer Science* 11, 1985, p. 29-55.
- [23] KRAUSS (H.L.), SCHMIDT (H.A.), SIEBENHAAR (B.), WOLFF (P.) et XING (Q.). – *New Aspects on the Mechanism of Olefin Polymerization with Reduced Phillips Catalysts*. *Studies on Surface Science and Catalysis* 75, 1994, p. 2325-2328.
- [24] WELCH (M.B.) et HSIEH (H.L.). – *Olefin Polymerization Catalyst Technology*. Handbook of Polyolefins, Synthesis and Properties 1993, Marcel Dekker.
- [25] BRINTZINGER (H.H.), FISCHER (D.), MULHAUPT (R.), RIEGER (B.) et WAYMOUTH (R.M.). – *Stereospecific Olefin Polymerization with chiral Metallocene Catalysts*. *Angewandte Chemie, International Edition in English* 34, 1995, p. 1143-1170.
- [26] SOGA (K.), KIM (H.J.) et SHIONO (T.). – *Polymerization of Propene with Highly Isospecific SiO<sub>2</sub>-Supported Zirconocene Catalysts Activated with Common Alkylaluminiums*. *Macromolecular chemistry and Physics* 195, 1994, p. 3347-3360.
- [27] DRENT (E.) et BUDZELAAR (P.H.M.). – *Palladium-Catalyzed Alternating Copolymerization of Alkenes and Carbon Monoxide*. *Chemical Reviews* 96, 1996, p. 663-681.
- [28] LEBLANC (J.), DEEX (O.) et DUSTON (F.). – *Digest of Polymer Developments*. Polyolefins Series I, 78, janvier 1996, p. 86.
- [29] JOHNSON (L.K.), KILLIAN (C.M.), ARTHUR (S.D.), FELDMAN (J.), McCORD (E.), McLAIN (S.J.), KREUTZER (K.A.), BENNETT (M.A.), COUGHLIN (E.B.), ITTEL (S.D.), PARTHASARATHY (A.), TEMPEL (D.J.) et BROOKHART (M.S.). –  *$\alpha$ -Olefins and Olefin Polymers and Processes Therefor*. Brevet international WO 96/23010.
- [30] KLEIN (K.J.). – *Olefin Metathesis*, Academic Press, 1983.