

Polymérisation du propylène

Le polypropylène, un polymère aux propriétés incomparables

Bien qu'il soit polymérisé industriellement par catalyse Ziegler comme l'éthylène (fiche 15) et les dioléfines, le propylène occupe une place historique à part dans la catalyse de polymérisation :

a) on ne sait pas polymériser le propylène autrement que par des procédés catalytiques (il existe des systèmes amorceurs ou radicalaires pour l'éthylène, les dioléfines par exemple) ;

b) la préparation du polypropylène implique le contrôle simultané de plusieurs sélectivités ;

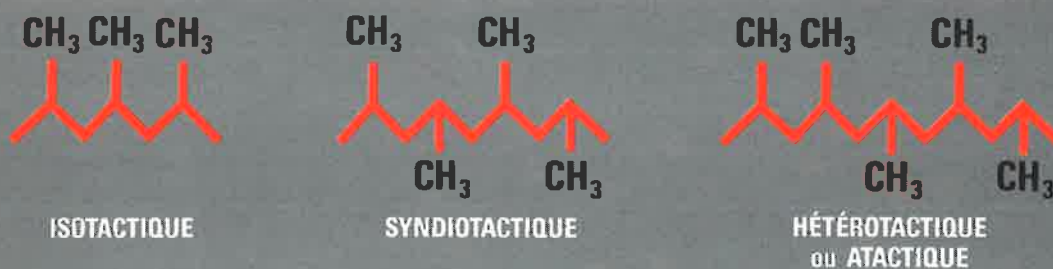
c) le polypropylène est, depuis sa découverte, celui qui se développe le plus vite parmi les polymères de gros tonnage. Par un compromis de propriétés, il concurrence des produits beaucoup plus coûteux. C'est un polymère semi-cristallin qui fond à 165 °C et qui présente les caractéristiques suivantes : relative inertie chimique, rigidité ; résistance à la rayure et à l'abrasion ; bel aspect de surface, en particulier sous forme de films ; absence de fissuration sous contrainte,

propriétés d'isolant électrique, imperméabilité à la vapeur d'eau. Les propriétés de résistance aux chocs sont améliorables au point d'en faire une matrice de composites pour les pare-chocs d'automobiles. Il réalise un excellent compromis entre résistance mécanique, légèreté et aspect.

La plupart de ces propriétés sont liées à la cristallinité du polymère qui résulte elle-même de sa tacticité, c'est-à-dire de son organisation moléculaire (voir encadré).

Les sélectivités mises en jeu en polymérisation du propylène sont de deux ordres. La première, la régiosélectivité, définit un sens unique d'addition des unités dans la chaîne : chaque unité s'ajoute par l'addition en tête de chaîne d'un propylène lié à la chaîne par un carbone tertiaire. Cette sélectivité est assurée de façon parfaite (100 %) par les catalyseurs Ziegler industriels. La deuxième sélectivité est la stéréospécificité qui contrôle l'obtention d'un polymère isotactique.

Tacticité du polypropylène



Le polypropylène peut exister sous 2 modes de répartition régulières des configurations. Dans le mode isotactique, tous les groupements méthyle latéraux sont du même côté de la chaîne. Dans le mode syndiotactique, ces groupements méthyle sont alternés. Seul le mode isotactique est réalisable industriellement. Les catalyseurs de générations actuelles permettent d'atteindre 98 à 99 % de régularité d'enchaînement, la longueur moyenne des séquences isotactiques étant supérieure à 100 unités. Le polypropylène atactique correspond à une distribution irrégulière des méthyles. C'est un élastomère.

La catalyse Ziegler de polymérisation du propylène

Le catalyseur est en général du chlorure de titane III ou IV éventuellement supporté sur chlorure de

magnésium. Le solide catalytique peut contenir également des acides et des bases de Lewis. Son activation se fait par un cocatalyseur trialkyl-aluminium ou chlorure de dialkylaluminium éventuellement associé à une base de Lewis. La polymérisation est réalisée à relativement basse pression : de quelques bars à 30 bars (propylène liquide). Il existe des procédés de polymérisation en suspension, en solution, dans le monomère

liquide et en phase gazeuse. L'hydrogène est agent de transfert et permet de régler la longueur des chaînes de polymère.

Les mécanismes font appel à une insertion dans une liaison simple métal-carbone d'un monomère préalablement coordonné par liaison π . On postule généralement que le catalyseur est un complexe associant le catalyseur alkylé et le cocatalyseur, le monomère s'insérant dans un pont alkyle (mécanisme de Cossee revu par Rodriguez et Van Looy en 1965, jamais dépassé depuis).

Les problèmes industriels concernent plus un contrôle des distributions de masses moléculaires étendu vers des distributions très étroites ou très larges et un contrôle amélioré des sélectivités en copolymérisation pour améliorer les propriétés de mise en œuvre et les propriétés finales. Des considérations économiques jouent en faveur d'une simplification des procédés de polymérisation ce qui conduit le plus souvent vers la polymérisation en phase gazeuse qui nécessite un contrôle granulométrique précis des solides catalytiques.

Les générations de catalyseurs Ziegler-Natta pour le polypropylène

Les catalyseurs à base de titane ont extraordinairement gagné en activité et en sélectivité au cours des 35 années de leur évolution.

1^{re} génération : jusqu'au milieu des années 60 : chlorure de titane et alkylaluminium. Ces systèmes ne sont pas assez actifs ni assez stéréospécifiques : il faut laver le polymère de ses résidus catalytiques et extraire le polypropylène atactique.

2^e génération : à partir du milieu des années 60, l'association de chlorure de titane cristallisé hexagonal ou cubique (TiCl_3 violet) et d'une base de Lewis (amine ou éther) permet d'atteindre 98 % de tacticité ce qui supprime l'extraction de l'atactique. Ces catalyseurs, améliorés en activité de façon significative en 1972, sont presque assez actifs pour éviter les opérations de lavage des résidus dans le polymère. Ils ont dominé la production industrielle presque jusqu'au milieu des années 80.

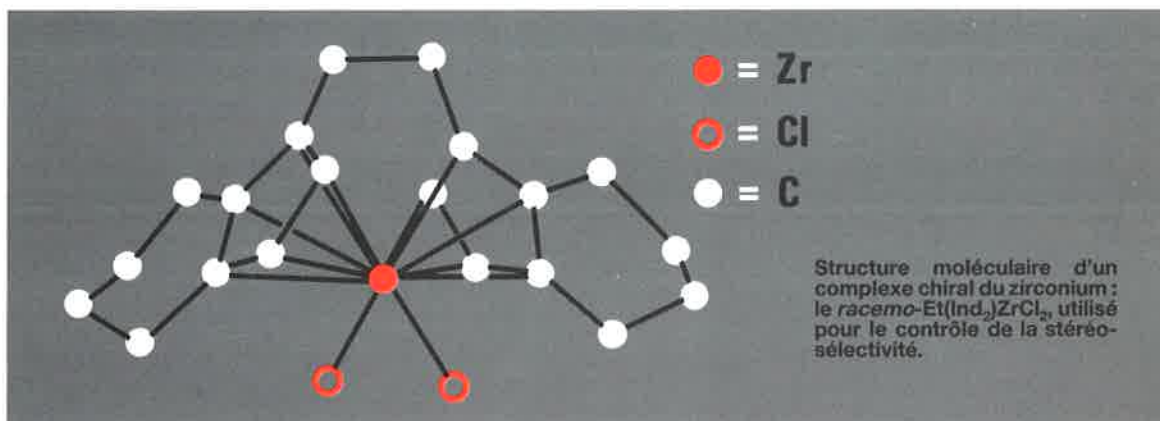
3^e génération et catalyseurs actuels : on savait faire depuis la fin des années 60 des catalyseurs hyperactifs en éthylène supportés sur chlorure de magnésium, le titane étant inséré dans le réseau par épitaxie. Il fallait encore les rendre stéréospécifiques : pour cela deux bases de Lewis sont nécessaires. Dans les catalyseurs actuels, on associe au solide un phtalate d'alkyle et au cocatalyseur un silane, par exemple le phényltriéthoxysilane. Ces catalyseurs sont à la fois très actifs (plus de 10^6g de polypropylène par g de titane) et très stéréospécifiques (96-99 %). Ce sont les catalyseurs actuellement utilisés dans l'industrie. Ils sont activés par l'hydrogène qui sert aussi à réguler les longueurs de chaînes.

Les catalyseurs au titane sont maintenant menacés par des catalyseurs homogènes zirconocène-méthylaluminoxane présentant des ligands ansés (ex. : bis indényle ansé par un pont éthyle ou un silicium), adéquats pour contrôler la stéréosélectivité (figure ci-dessous). Ils produisent des polymères assez différents pour justifier leur futur développement industriel.

Quelques données économiques :

Production de polypropylène (kt) en 1989 :

France	800
Europe Occidentale	3 350
USA	3 340
Japon	1 690



Pour en savoir plus

• Comprehensive Polymer Science, Vol. 4. Chap. 1-4. Allen and Bevington, Eds. Pergamon Press (1989).

• Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2^e ed. Vol. 13. Wiley, New York (1985), p. 464-530.

Cette fiche a été préparée avec le concours de R. Spitz.