

Les métallocènes, un triomphe de la chimie moderne et peut-être une révolution pour l'industrie

Roger Spitz* directeur de recherche, Thierry Saudemont* ingénieur, doctorant

Metallocenes : are they the triumph of modern chemistry leading to an industrial revolution ?

Continuous advances in chemistry can find their utility in the ever increasing quality specifications required in every field of application. For major industrial polymers, the catalytically produced polyolefins, progresses were hampered by the complexity of heterogeneous catalytic processes. Novel coordination chemistry has triggered the generation of a new family of catalysts, namely titanium and zirconium metallocenes, which, when efficiently activated, are able to produce more well-defined and more controlled polymers, in agreement with industrial specifications. The production of novel polyethylenes has started on a small industrial scale. Two stereochemical parents of polypropylene (isotactic and syndiotactic polypropylene) and entirely new polymers such as polycycloolefins and syndiotactic polystyrene are likely to be developed. Large scale progresses are dependent on the suitability of the catalysts to modern processes and on the fine tuning of certain molecular characteristics of the resulting products.

Métallocène, polyéthylène, polypropylène, catalyse de coordination, polymérisation stéréospécifique.

Metallocene, polyethylene, polypropylene, coordination catalysis, stereospecific polymerization.

Les polymères occupent de plus en plus de place dans la vie quotidienne. Outre d'excellents rapports prix-légèreté-performance-présentation, qui leur permettent de concurrencer les matériaux traditionnels, l'une des raisons de leur succès a été la capacité de développement de produits de mieux en mieux ciblés pour leurs applications.

Les polymères du quotidien : l'exigence de qualité dans la performance économique

Il a fallu mieux connaître les relations entre structure et propriétés et perfec-

tionner des chimies de synthèse permettant de contrôler dans tous ses détails l'organisation moléculaire des chaînes pour répondre aux exigences actuelles de qualité dans une compétition à la fois technique et économique. Dans de nombreuses applications, cela permet de faire disparaître la connotation péjorative du terme matière plastique. Bien au contraire, les polymères participent aux hautes technologies et, sans eux, on ne pourrait pas faire voler les avions modernes ou la navette spatiale.

La synthèse d'un polymère représente, en terme de chimie, des exigences de sélectivité exceptionnelles s'appliquant souvent à des productions de gros tonnages. L'obtention d'une chaîne de 1 000 unités suppose que le rapport entre la vitesse de croissance de chaîne et la somme de toutes les vitesses des réactions arrêtant cette croissance soit de 1 000. Le plus souvent aucune purification ultérieure ne peut intervenir. Pour qu'un polymère thermoplastique¹ cristallise bien, il faut encore que l'arrangement

des unités soit parfaitement régulier sur des séquences très longues, plusieurs dizaines d'unités au moins, sans qu'aucun type de défaut² n'apparaisse. Ces exigences de contrôle stéréochimique sont supérieures à celles de la chimie de synthèse asymétrique et se rapprochent de la précision de la synthèse des macromolécules biologiques.

Les espèces qui amorcent la réaction produisent souvent un grand nombre de chaînes par unité engagée, qu'il s'agisse de générateurs de radicaux libres ou de catalyseurs. Dans ce dernier cas, tout le réglage de l'activité et de la sélectivité de la réaction a lieu au voisinage d'un site actif qui doit incorporer tout le message qui permet la perfection relative de la structure de la chaîne produite.

Malgré la sélectivité des réactions mises en jeu, les macromolécules sont définies par des processus aléatoires et il n'existe aucun moyen direct de synthèse permettant de faire par additions successives une chaîne de longueur parfaitement définie [1]. Ces distributions

* CPE Lyon, Laboratoire de chimie et procédés de polymérisation (CNRS), bât. 308, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex. Tél. : 72.43.17.66. Fax : 72.43.17.68.

La thèse effectuée par T. Saudemont a été financée par Elf Atochem.

peuvent être plus ou moins régulières et plus ou moins étalées. Les chaînes peuvent aussi différer par des caractéristiques plus fines : mode d'enchaînements, stéréochimie des enchaînements, nature des extrémités. Une des techniques les plus importantes de modulation des propriétés des polymères utilise la copolymérisation. Par copolymérisation de deux monomères, on peut obtenir des structures régulières (alternées, à blocs) ou au contraire statistiques. Dans ce dernier cas, les chaînes peuvent avoir les mêmes compositions moyennes ou au contraire être différentes. Les polymères synthétiques sont donc des mélanges de chaînes différentes et sont caractérisés par des moyennes³.

Les polyoléfinés : les plus grands polymères du présent et du futur

Parmi les plastiques du quotidien, les polyoléfinés (figures 1 et 2) représentent les plus grands volumes, que ce soit sous la forme de film d'emballage, de sac, d'ustensiles, de tuyau, d'isolant électrique, de matériaux solides⁴. Ces polymères sont issus en ligne directe de la chimie du pétrole, à partir de maillons initiaux, les alcènes : éthylène, propylène..., produits directement en grande quantité sur les sites pétrochimiques [2]. Les caractéristiques qui rendent leur usage courant associent aussi bien leur faible prix, leur inertie chimique, leurs propriétés mécaniques⁵ et leur absence de toxicité potentielle comme la facilité relative de leur mise en forme. Ces polymères ne sont pas facilement dégradables ou recyclables mais leur combustion ne produit que de l'eau et du gaz carbonique.

Au contraire d'autres monomères plus complexes, les alcènes sont des molécules très peu réactives et qui n'ont aucune tendance spontanée à polymériser. Il a d'abord fallu utiliser des conditions d'activation « aux limites » en polymérisant industriellement l'éthylène à plus de 2 500 bars vers 250 °C⁶. Le processus met en œuvre des radicaux libres très réactifs qui provoquent de nombreuses réactions secondaires. On obtient un polymère très ramifié au lieu de la chaîne régulière attendue. Avec les autres alcènes, les réactions secondaires

l'emportent et on n'obtient au mieux que des huiles.

Au début des années 50 ont été découverts plusieurs modes d'activation des alcènes par catalyse. La catalyse Ziegler seule s'est avérée capable de polymériser tous les alcènes dans des conditions douces (figure 3) et surtout de faire des polymérisations bien contrôlées. La polymérisation catalytique a connu rapidement un énorme développement industriel qui se traduit de nos jours par des productions proches de 20 millions de tonnes aussi bien pour le polypropylène isotactique que pour le polyéthylène.

Cette découverte très en avance sur les connaissances du temps a été l'une des plus importantes de la chimie du siècle. Elle a valu le prix Nobel en 1963 à Karl Ziegler, qui a découvert le catalyseur, et à Giulio Natta, qui a eu l'idée de la polymérisation stéréospécifique du propylène. Pourtant, cette catalyse présente deux caractéristiques peu satisfaisantes pour le scientifique et parfois pour l'industrie : on utilise des catalyseurs bien maîtrisés mais compliqués et mal caractérisés. Ils contiennent plusieurs espèces réactives différentes ce qui produit des polymères qui sont des

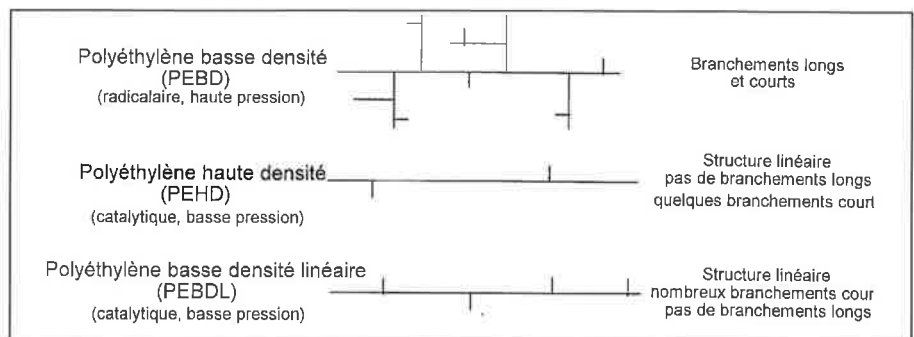


Figure 1 - Les différents polyéthylènes. Les ramifications courtes gênent la cristallisation. La baisse de la fraction cristalline du polymère entraîne une baisse de sa densité car la phase amorphe est moins compacte que le cristal. Les densités respectives sont pour les polyéthylènes basse densité de 0,92 g/cm³ et d'environ 0,96 g/cm³ pour les polyéthylènes haute densité.

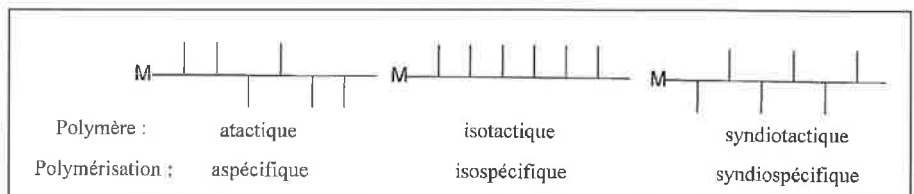


Figure 2 - Les différents polypropylènes produits par catalyse classique. A ce jour, seul le polypropylène isotactique est produit industriellement.

Catalyseur	Cocatalyseur
Chlorure de Titane III ou IV	Trialkylaluminium ou chlorure de dialkylaluminium
Mise en oeuvre le cocatalyseur est ajouté dans le milieu de polymérisation, l'activation n'est pas une étape séparée de la polymérisation.	Conditions de polymérisation * en général température 60 à 100 °C (en solution : 150-200 °C) * pression : de quelques bars à 30 bars (propylène liquide).
Procédés : Il existe des procédés de polymérisation en suspension, en solution, en phase gaz, dans le monomère liquide (propylène), haute pression (1000 bars, éthylène).	
Il existe un bon agent de transfert, l'hydrogène, capable de couper la liaison active métal-carbone en donnant un polymère saturé. $M-CH_2-CH_{2...} + H_2 \rightarrow MH + CH_3CH_{2...}$	
Catalyseurs actuels en polymérisation du propylène: 4^{ème} génération	
Catalyseurs supportés sur chlorure de magnésium contenant un modificateur de sélectivité lié : dialkylphthalate (base de Lewis interne) et une base de Lewis externe, un alkoxy silane contenant au moins 2 groupes alkoxy et 1 cycle.	 Base de Lewis interne Base de Lewis externe : cyclohexylméthyl diméthoxy silane

Figure 3 - Aperçu général des catalyseurs Ziegler-Natta et présentation succincte des catalyseurs actuels.

mélanges complexes de molécules légèrement et parfois largement différentes. On atteint ainsi certaines performances qui ne seraient pas obtenues avec un produit pur, mais les performances du produit pur sont inaccessibles.

D'une catalyse très performante à grande échelle à une révolution

La recherche fondamentale avait identifié, sans les prouver totalement, différents aspects du mécanisme de la catalyse Ziegler [3] : les étapes élémentaires conduisant à la formation de la chaîne avaient été établies théoriquement par Cossee vers 1960 (figure 4), le contrôle de la stéréospécificité avait été expliqué par des expériences très astucieuses, mais indirectes, exploitant le fait que les polymères portent dans leur séquence d'enchaînements l'empreinte figée de la séquence de réaction dont ils sont issus. Cette empreinte peut être déchiffrée de façon assez fine par résonance magnétique nucléaire du ¹³C. Dans les 40 dernières années, la recherche industrielle a poussé les systèmes conventionnels de catalyse Ziegler-Natta vers une perfection relative (figure 5).

La catalyse par métallocènes

Une découverte tout à fait inattendue a relancé l'innovation scientifique et industrielle du domaine. Alors que la catalyse homogène avait fourni jusqu'alors des modèles de faible réactivité pour les études universitaires, Walter Kaminsky, chercheur universitaire à Hambourg dans un laboratoire de chimie industrielle, a découvert que les métallocènes⁷ (figure 6) de la colonne du titane, essentiellement les métallocènes du zirconium, activés convenablement, étaient des catalyseurs homogènes extraordinairement actifs pour la polymérisation des α-oléfinés. La principale nouveauté apportée par ces nouveaux systèmes est que les espèces actives, ou du moins leurs précurseurs, sont isolables et caractérisables. *Il n'y a en principe qu'un seul type de site actif pour un catalyseur donné. Il suffit donc d'adapter et de contrôler la structure de ce complexe pour produire des poly-*

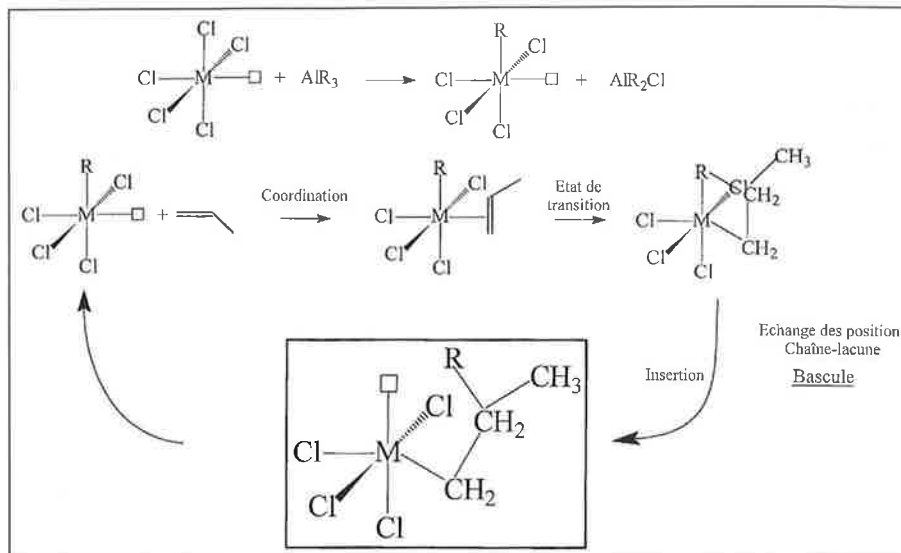


Figure 4 - Mécanisme de Cossee de polymérisation : un monomère est coordonné puis inséré sur un site actif octaédrique comportant une lacune de coordination et une liaison métal carbone.

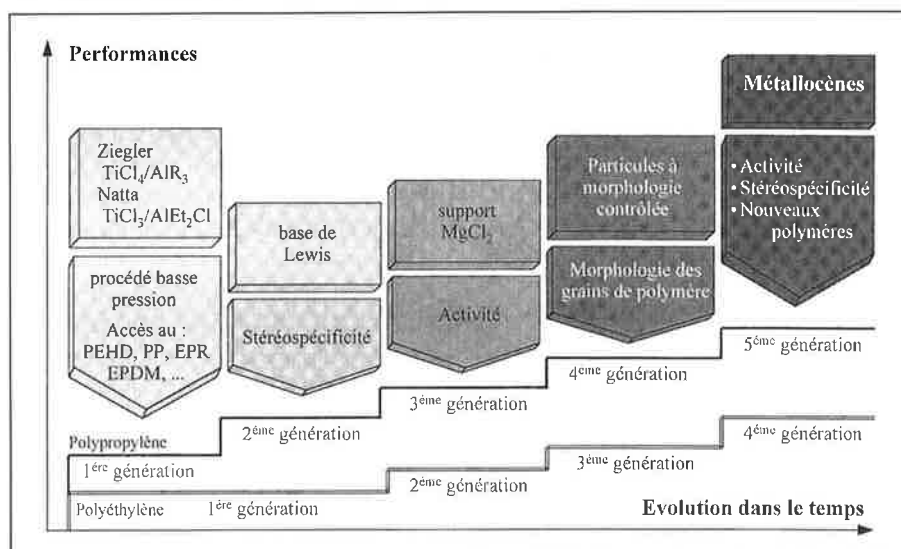


Figure 5 - Évolution des catalyseurs industriels en polymérisation du propylène et de l'éthylène. Source Hoechst AG.

• 1950 Premier métallocène : le ferrocène

• Études académiques en polymérisation
 -1955-56 Premier catalyseur métallocène de polymérisation (Natta, Breslow)
 -1975-76 Premier système catalytique métallocène/MAO (Breslow, Sinn, Kaminsky)

• Recherche métallocène en polymérisation
 -1983 Premier catalyseur industrialisable basé sur des métallocènes substitués/MAO
 -1983 Premier métallocène à contrôle de tacticité, polypropylène isotactique (1)
 -1983 Utilisation d'un mélange de métallocènes pour le contrôle de la DMM
 -1984 Métallocène permettant l'obtention de polypropylène syndiotactique (2)
 -1986 Catalyseurs métallocènes supportés
 -1987 Catalyseurs métallocènes basés sur des anions non coordonnés
 -1989 Mono-cyclopentadiényl métallocène (3)

Figure 6 - Métallocènes : généralités et évolution des catalyseurs de polymérisation. DMM : distribution des masses moléculaires.

mères parfaitement définis. Ces catalyseurs sont plus faciles à étudier que les catalyseurs hétérogènes qui sont des mélanges complexes et la variété des structures possibles permet de faire des produits inaccessibles par la catalyse industrielle actuelle.

Pourquoi cela fonctionne : l'activation des catalyseurs métallocènes par le méthylaluminoxane (MAO)

Le titanocène (dicyclopentadiénylédichlorotitane) a été mis en œuvre comme catalyseur Ziegler depuis les années 50. La réaction obtenue avec des activateurs classiques comme le chlorure de diéthylaluminium est si lente qu'elle permet de mettre en évidence, au bénéfice des seules études théoriques, les étapes d'insertion de l'éthylène. Ce système ne polymérise que l'éthylène. Par condensation⁸ du triméthylaluminium et de l'eau, on obtient des produits oligomères contenant 10 à 20 aluminiums par molécule et que l'on appelle du nom général de méthylaluminoxanes ou méthylaluminoxanes. Ces composés gardent une proportion importante de liaisons métal-carbone ce qui les rend aptes à jouer certains des rôles du cocatalyseur de la catalyse Ziegler, en particulier le rôle d'alkylation [4]. Sinn et Kaminsky se sont rendus compte que ces composés sont des activateurs du titanocène et, comparés aux cocatalyseurs traditionnels, augmentent la vitesse de polymérisation de l'éthylène de plusieurs ordres de grandeur. En passant au zirconocène, on gagne de nouveaux ordres de grandeur et on obtient surtout une performance comparativement élevée en polymérisation du propylène en adaptant la structure du complexe. En éthylène, comme en propylène, les réactions à température moyenne (de l'ambiante à 70 °C) sont susceptibles de produire près de 1 000 tonnes de polymère par kg de zirconium en une heure avec une pression de quelques bars à quelques dizaines de bars de monomère.

Des explications théoriques de cette activation préexistaient [5]. En présence d'un activateur capable d'alkyler, le zirconocène échange d'abord un chlore (Cl) contre un alkyl de l'activateur, puis perd un ligand Cl ou alkyl pour former une espèce chargée, un cation Zr^+ , la charge moins étant portée par l'activateur qui forme un anion. L'espèce cationique,

acide de Lewis, est insaturée en coordination et peut donc coordiner un monomère par sa double liaison riche en électron, ce qui permet d'entrer dans la première étape du mécanisme de polymérisation (figure 7). L'intermédiaire formé est très instable d'où une très grande vitesse de réaction⁹. En théorie, tous les activateurs capables de former l'intermédiaire cationique pourraient être performants. Ce n'est pourtant pas le cas car, si l'activateur porte des ligands capables de recomplexer le cation, ceux-ci entrent en compétition avec le monomère et bloquent le site. Cela se produit avec les cocatalyseurs classiques, trialkyl-aluminiums, chlorure de dialkylaluminium ce qui explique les médiocres performances observées. La démonstration a été faite en utilisant des activateurs de la famille du bore susceptibles de former des anions non coordinants : les perfluorophénylboranes qui conduisent aux mêmes performances que le MAO. En ce qui concerne ce dernier composé, les raisons de ses performances restent mal expliquées. On sait qu'il faut des concentrations très élevées, souvent plus de 1 000 atomes d'aluminium par atome de zirconium. Le MAO est un mélange pas très bien défini d'espèces linaires ou cycliques. On peut imaginer que seules certaines structures en cage, en faible proportion, sont activantes.

De la réactivité à la sélectivité : une démonstration de virtuosité

La stéréochimie des catalyseurs métallocènes

La situation des connaissances en chimie organométallique au début des années 80 n'était plus celle des années 50. Le développement de la chimie de coordination fournissait les outils de synthèse contrôlée des catalyseurs de la nouvelle famille. Les théoriciens de l'école de Natta avaient établi les conditions de symétrie¹⁰ du site actif qui permettent la production de polypropylène isotactique : il faut un site actif orienté par les ligands pour guider la coordination du monomère et permettre son insertion avec un placement défini du méthyle latéral. Comme on pouvait l'attendre de la présence de ligands identiques tournant librement, le catalyseur de Kaminsky polymérise le propylène en un polymère totalement irrégulier. En combinant les principes et les outils disponibles, Brintzinger et Ewen ont créé des catalyseurs contrôlant la polymérisation stéréospécifique du propylène pour faire du polypropylène isotactique (1984) et du polypropylène syndiotactique (1985).

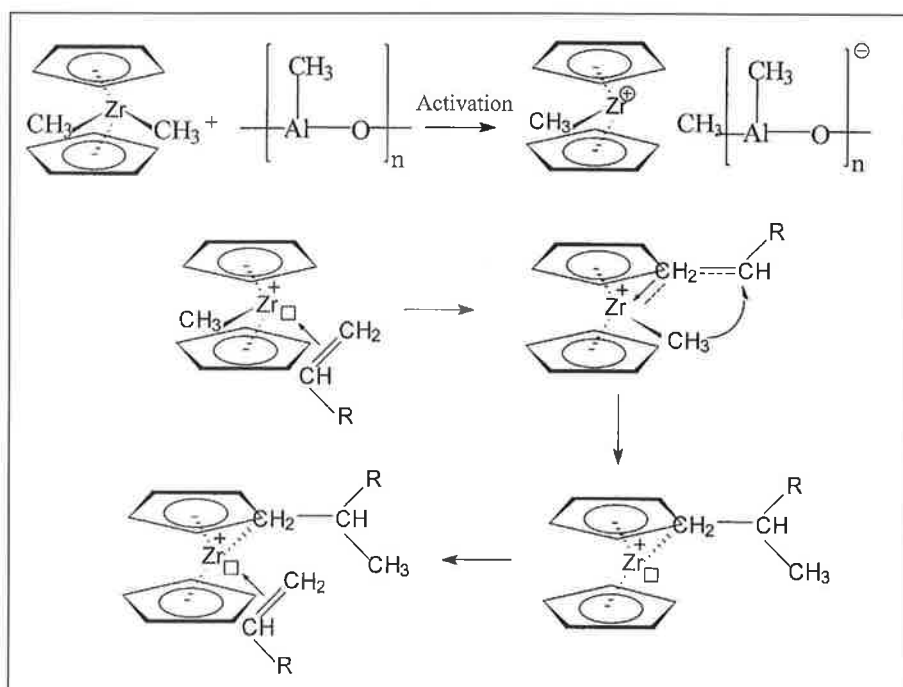


Figure 7 - Activation et première insertion sur un catalyseur métallocène. Les étapes de la polymérisation sont les mêmes que dans le mécanisme de Cossee, mais la géométrie du site actif est différente.

Le polypropylène isotactique

Le site actif du métallocène « ordinaire » est achiral car il y a libre rotation des ligands. Si l'on rend le ligand asymétrique par substitution, la rotation est un peu gênée ce qui fait apparaître un peu de régularité quand on polymérise à très basse température. Pour forcer le contrôle de la réaction, il faut interdire la rotation par un lien rigide, une « anse » reliant des ligands orientés. Cela se traduit par un complexe dit stéréorigide qui peut exister sous plusieurs formes isomères dont certaines ont des plans miroirs et d'autres non (figure 8). En l'absence d'éléments de symétrie, la coordination du monomère peut être guidée sélectivement. On voit alors la condition de la polymérisation isotactique : l'environnement de l'insertion doit être le même à chaque étape, puisque la configuration obtenue est identique. Le « message » est transmis par des interactions d'encombrement stérique qui empêchent le monomère qui se coordine de se placer de façon non désirée. La qualité du guidage dépend ainsi de l'encombrement stérique des ligands. Plus il y a contrainte stérique, moins un placement irrégulier sera permis et plus les séquences régulières du polymère seront longues. La traduction immédiate dans les propriétés du polymère sera un point de fusion élevé, celui-ci se reliant à la taille des cristallites qui dépend de la longueur des séquences régulières.

La démarche qui permet le progrès des catalyseurs revient donc à la mise en place d'une espèce de portillon de contrôle d'accès du monomère. Ce portillon est défini par la longueur et de la rigidité du lien attachant les ligands, ce qui règle l'angle d'ouverture du complexe. Il dépend aussi de la structure des ligands, en particulier du volume encombré dans l'espace [6]. En modifiant le placement du monomère, ces paramètres vont jouer non seulement sur la sélectivité de la réaction, mais aussi sur l'activité en perturbant un certain nombre de réactions secondaires qui gênent la polymérisation¹¹. Le bilan global est souvent étonnant (figure 9) : en encombrant stériquement l'accès du propylène, on augmente la vitesse de polymérisation ou sa réactivité en copolymérisation avec l'éthylène.

La progression des catalyseurs a été

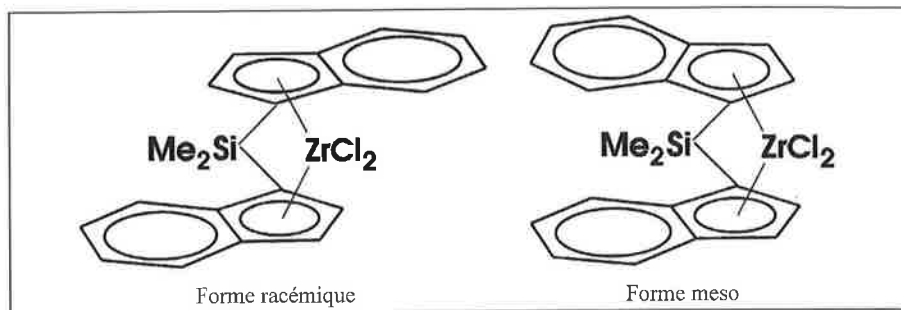


Figure 8 - Les deux géométries possibles d'un complexe ponté ne sont pas équivalentes. Seul le complexe racémique produit du polypropylène isotactique car il existe deux faces opposées de coordination sur le complexe activé et le monomère qui se coordine est dans le même environnement sur les deux faces.

Catalyseurs conventionnels			
Productivité (KgPP/mmol métal)	20	80	880
Masse moléculaire (g/mol)	900 000	15 000	920 000
Point de fusion (°C)	162	125	161

Figure 9 - Évolution schématique des catalyseurs métallocènes pour la production de polypropylène isotactique. On voit que les performances récentes (1992) semblent reproduire les catalyseurs conventionnels.

remarquable et conduit à un compromis spectaculaire d'activité et de sélectivité. Les ligands de type cyclopentadiényl se prêtent bien à des substitutions de toutes sortes. La démarche de progression des catalyseurs s'étend sur 10 ans. Elle a mis en œuvre beaucoup d'éléments de chimie classique et parfois aussi des techniques fines de séparation. Les progrès ont été arrachés difficilement. Le premier catalyseur de Brintzinger mis en œuvre à basse température conduisait à un point de fusion du polypropylène d'environ 125 °C pour une longueur de séquence régulière de 25 unités. Les catalyseurs les plus performants développés récemment peuvent être utilisés à des températures plus réalistes et ont gagné 35 °C en point de fusion du polymère. On s'est ainsi rapproché du point de fusion de 165 °C environ du polypropylène issu de la catalyse classique. En même temps, le polymère a gagné en longueur de chaîne pour mieux mimer le produit commercial. Il en reste cependant différent par son homogénéité en distribution des masses moléculaires.

Le polypropylène syndiotactique

En utilisant une géométrie impliquant une symétrie différente, il est possible de forcer les insertions successives du monomère dans des configurations opposées. On utilise à cet effet une rupture différente de la symétrie du métallocène en choisissant de ponter deux ligands franchement différents dont l'un est encombrant et l'autre non. L'explication, que nous ne détaillerons pas, de la sélectivité syndiotactique n'est pas simple puisqu'il faut générer une succession de configurations opposées du monomère. Le polymère résultant s'enroule en hélices régulières et peut ainsi cristalliser. Les séquences restent courtes, environ 25 unités avec le catalyseur de Ewen. Au contraire de la catalyse isospécifique, les 10 années écoulées n'ont guère vu de progrès et il semble bien que John Ewen a d'emblée découvert le « bon » catalyseur. Le polypropylène syndiotactique est un nouveau polymère thermoplastique qui ne s'est pas encore développé et il n'est pas

certain qu'il ait un avenir, non seulement parce que sa synthèse n'est pas parfaitement maîtrisée, mais aussi parce qu'il pourrait avoir un défaut grave pour les applications industrielles : il cristallise un peu lentement pour les exigences actuelles du moulage à cadence élevée.

Vers de nouveaux polymères, une anticipation de l'avenir

Il apparaît avec le recul que la grande découverte de Kaminsky était non seulement le catalyseur mais son activateur, le méthylaluminoxane (MAO). A partir du catalyseur ont été produits d'abord le polyéthylène, le polypropylène atactique puis ses homologues cristallins. Le catalyseur permet aussi la polymérisation des cyclooléfinés sans ouverture de cycle donc sans référence à la tension de cycle. Le processus d'activation a été mis à profit pour préparer différents polymères, le principal étant le polystyrène syndiotactique qui est préparé à partir d'un complexe monocyclopentadiényl. Cette recherche a produit une explosion dans les efforts consacrés par l'ensemble des grands industriels de la chimie, mais a aussi suscité un immense intérêt dans une multitude de laboratoires universitaires s'intéressant à la catalyse et à la chimie de coordination.

Les polycyclooléfinés issues de la catalyse métallocène (polycyclopentène, polynorbornène) (figure 10) sont des macromolécules très rigides du fait de la présence des cycles dans le squelette même de la chaîne. De tels polymères gardent leur rigidité à haute température. Ils se caractérisent par un compromis exceptionnel de propriétés optiques (transparence, fort indice de réfraction) et de propriétés mécaniques. Leur application est tournée vers des secteurs techniques comme le vidéo disque laser.

Le polystyrène syndiotactique est un polymère obtenu par des catalyseurs un peu différents, tels que le cyclopentadiényltrichlorotitane activé par le MAO. C'est un thermoplastique de haute performance thermique puisqu'il ne fond qu'à 270 °C grâce à la régularité parfaite de l'alternance des noyaux aromatiques de part et d'autre de la chaîne.

De nombreuses autres applications sont actuellement en développement ou

en germe. Deux des « limitations » initiales des catalyseurs métallocènes sont directement exploitables. La première limitation tient à ce que les métallocènes non ansés polymérisent le propylène en oligomères de masse limitée à quelques milliers de daltons au maximum. Ces oligomères sont terminés par une double liaison réactive qui permet le greffage chimique de nombreuses fonctions et donc de propriétés diverses, de tensioactif, d'adhésif ouvrant la voie à une nouvelle classe d'additifs pour peintures, encres, vernis. La seconde limitation vient de la difficulté à obtenir des séquences régulières sans défauts. On peut jouer volontairement de cette propriété en laissant assez de mobilité au complexe pour qu'il puisse adopter des conformations alternativement stéréospécifiques ou non pendant le temps très court de croissance d'une chaîne [7]. Cela permet de contrôler les propriétés de polymères à la frontière de l'élastomère et du thermoplastique donnant ainsi naissance à une nouvelle famille d'élastomères issus directement du propylène seul.

Le futur de la catalyse métallocène dans les grandes polyoléfinés industrielles

C'est dans le domaine du polyéthylène et du polypropylène que se trouvent les plus grands enjeux économiques et la plus forte résistance au développement de la nouvelle catalyse. La catalyse métallocène part avec un avantage et plusieurs handicaps. L'avantage tient au caractère parfaitement contrôlé du complexe actif et à sa capacité de produire souvent une seule composition de polymère. Les handicaps liés à la limitation de stéréospécificité sont ou seront rapidement levés par la recherche. Le prix élevé du cocatalyseur, associé à des concentrations importantes, est une difficulté plus sérieuse car le prix de l'ensemble des composants de la catalyse Ziegler classique rapporté au tonnage produit est très faible, quelques dizaines de centimes par kilogramme de polymère, et laisse peu de marge de manœuvre. On peut imaginer que la recherche trouvera dans un avenir pas trop lointain une solution à ce problème.

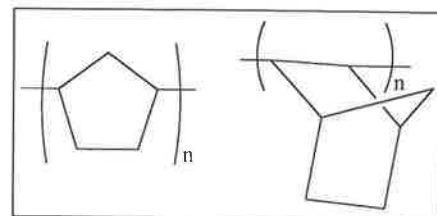


Figure 10 - Polycyclopentène et polynorbornène. La polymérisation par catalyse métallocène procède par ouverture de la double liaison et non par ouverture de cycle. Le polymère est donc saturé.

Il reste deux difficultés majeures à surmonter pour rendre les systèmes totalement exploitables.

L'avantage d'avoir un site unique est essentiel dans certaines applications [8]. Dans le cas des copolymères de l'éthylène avec les α -oléfinés, cela va se traduire par un produit homogène qui n'aura pas, au contraire des polyéthylènes linéaires de basse densité, de fraction extractible par solvant ou susceptibles d'exsuder ou de faire adhérer les films entre eux¹². Il n'y aura pas de fraction fondant à haute température et la soudabilité sera plus facile. Enfin, les films seront plus transparents. Cela ouvre la voie à des copolymères plus riches en α -oléfine, les polyéthylènes de très basse ou ultrabasse densité ($d < 0,90$) qui ont des caractéristiques de porosité aux gaz remarquables et donc un avenir en emballage. C'est par ces propriétés que se sont ouverts, au début des années 90, les premiers marchés pour les premiers polyéthylènes issus de métallocènes produits industriellement par Dow et Exxon. On peut citer le film de protection des grands brûlés qui exploite la perméabilité, l'imputrescibilité, l'absence d'adhésion et la résistance au déchirement. Dans le cas du polypropylène, la résistance au choc à basse température implique de la même façon des copolymérisations parfaitement contrôlées. On admet ainsi que les performances mécaniques ultimes du polypropylène pourraient être atteintes grâce à la catalyse métallocène.

Les polymères thermoplastiques sont en général transformés en mettant en œuvre une fusion dans une extrudeuse¹³ qui exploite le caractère particulier, viscoélastique, de la rhéologie des polymères à l'état liquide. Les polymères sont des fluides non newtoniens dont la viscosité diminue sous l'influence du cisaillement¹⁴. Cet avantage est essentiel pour la

transformation puisqu'il abaisse la viscosité des polymères de hautes masses moléculaires. Il tend à s'atténuer quand la distribution des masses moléculaires devient plus étroite ce qui est le cas dans la catalyse métallocène du fait de l'unicité du site actif. La viscosité du polymère restant élevée, on est alors limité en masses moléculaires et donc en propriétés mécaniques. Par contre, l'absence d'élasticité permet un moulage précis et garantit la stabilité dimensionnelle des pièces moulées, essentielle pour les pièces de grande dimension. Le compromis n'est pas facile à trouver. Une adaptation du parc des machines de transformation pourra être nécessaire.

Les polyéthylènes produits industriellement à partir de métallocènes ne posent pas ce problème car il est apparu que moyennant un choix très astucieux du catalyseur, les chaînes longues insaturées se copolymérisent un peu par activation de leur double liaison, donnant naissance à des polymères à ramifications très longues dont le comportement rhéologique est très satisfaisant.

Un dernier handicap des catalyseurs métallocènes est lié aux procédés industriels. En effet, les procédés modernes fonctionnent sans solvants et sont adaptés à des composants de catalyseurs solides. Cela permet de contrôler la granulométrie du polymère formé ce qui est essentiel pour le bon fonctionnement des unités et pour la mise en œuvre ultérieure du produit. Les catalyseurs ont atteint un grand degré de perfection permettant de faire fonctionner des unités de très gros tonnage, jusqu'à

300 000 tonnes/an sur une seule ligne. Les procédés sans solvants sont favorisés par un ensemble de considérations techniques, économiques et écologiques. Tout cela condamne *a priori* la catalyse homogène. Les métallocènes ont été utilisés au départ sur des unités anciennes travaillant en solution. Leur avenir implique la capacité de les transformer en catalyseurs solides, ce qui ne va pas sans difficultés [9]. La performance s'effondre souvent, mais là aussi les progrès sont une question de temps et de nombreuses techniques permettant de faire fonctionner les nouveaux catalyseurs dans les mêmes conditions que les catalyseurs conventionnels sont en cours d'expérimentation.

L'avenir

L'avenir des métallocènes en catalyse de polymérisation est certain. Deux questions restent posées : combien de temps faudra-t-il pour un développement important, pourront-ils remplacer les catalyseurs conventionnels ? Bien que le consensus soit loin d'être établi, on peut affirmer que les pesanteurs qui s'opposent à la progression de cette nouvelle catalyse restent importantes et que si l'on peut prévoir à 10 ans que plusieurs millions de tonnes de polyoléfines seront produites par cette catalyse, cela ne représentera que quelques pour cent de la production totale de polyoléfines. La catalyse classique a donc encore plus d'une décennie de domination en perspective. Elle semble pourtant condam-

née à long terme par incapacité d'évoluer beaucoup. On sait que la résistance au progrès sera moindre pour de nouveaux produits que pour une amélioration de produits anciens. La gamme des nouveaux polymères paraît prometteuse mais se heurte aux barrières économiques qui se dressent actuellement face à toute nouveauté.

Le véritable défi pour la recherche réside dans le développement de catalyseurs capables de polymériser des monomères qui ne soient pas de simples hydrocarbures. Quelques exemples apparus dans les dernières années, mettant en œuvre des catalyses par complexes de coordination des terres rares, du rhuthénium ou du palladium et du nickel [10] (figure 11), font penser que dans un avenir plus ou moins lointain on verra fonctionner des catalyseurs capables de polymériser de façon contrôlée des monomères polaires et même capables de polymériser en émulsion dans l'eau. C'est dans cette direction que l'on peut pressentir ce que sera l'enjeu de la recherche en catalyse de polymérisation du début du prochain siècle.

Notes

- 1 Un polymère thermoplastique est solide à la température d'utilisation, mais peut être fondu lors d'une opération de mise en forme telle que le moulage.
- 2 Les défauts peuvent concerner la chimie de l'arrangement successif des unités : quel atome se lie à quel autre, ou les configurations c'est-à-dire la stéréochimie de leur placement relatif.
- 3 Les plus importantes sont les masses molaires moyennes, définies par les différents moments de la distribution des masses molaires des chaînes. Le premier moment est la masse molaire moyenne en nombre M_n , définie en divisant la masse d'une collection de chaîne par le nombre de chaînes, le deuxième moment est la moyenne en masse M_w . Il est obtenu en affectant chaque chaîne d'un coefficient représentant sa fraction de masse dans la masse totale du polymère. Le rapport M_w/M_n est un indice caractéristique de la distribution dit indice de polymolécularité. Il est toujours supérieur à 1.
- 4 Jouets, pare-chocs, mobilier de jardin, semelles de ski, etc.
- 5 Les propriétés mécaniques des polyoléfines sont en général excellentes. Les fibres à haut module de polyéthylène peuvent concurrencer, à bas prix, les fibres de carbone dans les applications

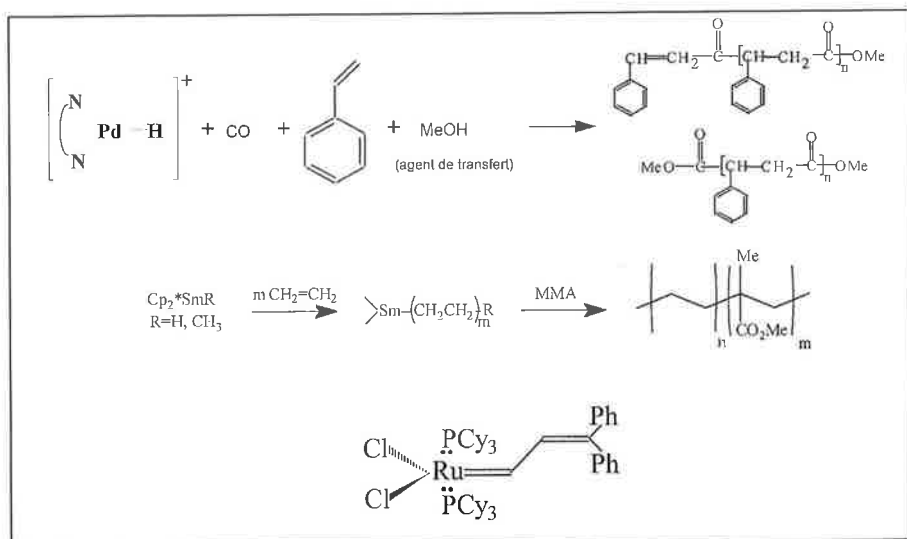


Figure 11 - Exemples de catalyseurs permettant la polymérisation de monomères polaires.

d'équipement sportif où l'exigence de tenue thermique est limitée.

- 6 Le polyéthylène radicalaire s'est développé comme isolant pour le radar au début de la seconde guerre mondiale.
- 7 Le cyclopentadiène peut être fixé par un lien covalent à de nombreux métaux. Cette fixation est stabilisée par la complexation sur le métal des deux doubles liaisons de la molécule. Il s'agit donc d'un ligand à 5 électrons. Les composés organométalliques comportant deux ligands cyclopentadiényl présentent une structure de type sandwich. Ils sont appelés métallocènes, sont souvent très stables et parfois manipulables sans précautions particulières.
- 8 Le triméthylaluminium est un réactif gazeux qui brûle à l'air et explose avec l'eau. On peut effectuer la réaction à basse température ou en introduisant l'eau sous forme de sels hydratés. La condensation dégage du méthane et produit un composé soluble dans les hydrocarbures aromatiques quand la condensation reste limitée. Cette préparation, comme la mise en œuvre du produit est dangereuse mais bien maîtrisée dans l'industrie.
- 9 Dans le langage de la chimie de coordination, le zirconocène est un complexe stable à 16 électrons (1 par chlore, 5 par cyclopentadiényl et 4 pour le métal au

degré d'oxydation IV). Sous sa forme cationique activée, le complexe a 14 électrons et est donc très réactif. On peut noter que ce n'est pas la charge positive portée par le métal qui joue un rôle en elle-même puisque les métallocènes de terres rares qui ont 14 électrons sont capables de polymériser sans activateur. La liaison métal-carbone où s'insère le monomère n'est pas très polarisée.

- 10 Le site doit être chiral. Il peut avoir des coordinats identiques, mais il ne se superpose pas avec son image dans un miroir.
- 11 Certaines réactions secondaires peuvent impliquer la participation d'une deuxième molécule de métallocène dont l'approche deviendra difficile du fait du double encombrement.
- 12 Ce que chacun aura eu l'occasion de constater en ouvrant un sac de polyéthylène au supermarché.
- 13 Il s'agit d'un écoulement forcé par la rotation d'une vis sans fin dans un fourreau qui permet le mélange intime des additifs (stabilisants, pigments et charges) avec le polymère.
- 14 Simplement parce que les chaînes initialement enchevêtrées s'alignent sous la contrainte exercée et donc se désenchevêtrent.

Références

- [1] Billmeyer F.W., in : *Textbook of polymer science*, John Wiley & Sons Eds, New York, **1984**.
- [2] *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley-Interscience, New York, **1985-1990**.
- [3] Corradini P., in : *Comprehensive Polymer Science*, vol 4, *Chain Polymerization*, part II, (Sir Geoffrey Allen, Ed.), Pergamon Press, **1988**, p. 40.
- [4] Bliemeister J., Hagendorf W., Harder A., Heitmann B., Schimmel I., Schemdt E., Schnuchel W., Sinn H., Tikwe L., von Thienen N., Urlass K., Winter H., Zarncke O., in : *Ziegler Catalysts* (G. Fink, R. Mülhaupt, H.H. Brintzinger, Eds), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1995**, p. 57.
- [5] Eisch J. J., Pombrik S.I., Zheng G.X., *Organometallics*, **1993**, 12, p. 3856.
- [6] Spaleck W., Aulbach M., Bachmann B., Küber F., Winter A., *Macromol. Symp.*, **1995**, 89, p. 237-247.
- [7] Waymouth R. M., Coates G.W., *Science*, **1995**, 267, p. 222.
- [8] Montana A.A., Floyd J.C., *Hydrocarbon Processing*, **1994**, 3(3), p. 57-62.
- [9] Soares J.B.P., Hamielec A.E., *Polymer Reaction Engineering*, **1995**, 3(2), p. 131-200.
- [10] Sen A., *Adv. Polym. Sci.*, **1986**, p. 73/74

SFC 97

Congrès de la Société Française de Chimie
8 -12 septembre 1997
Bordeaux