

Veille technologique et réflexion prospective dans le domaine des polymères

Nouvelles perspectives offertes par la catalyse dans le domaine des polymères

Roger Spitz* directeur de recherche, Jean-Claude Daniel** docteur ès sciences, conseiller scientifique au GFP

La chimie de polymérisation utilise l'ensemble des moyens développés par la chimie pour faire des réactions particulières. L'évolution de la recherche en chimie de polymérisation est cependant originale par rapport au contexte global de la chimie, tout simplement parce que la chimie des polymères présente des particularités remarquables par rapport au reste de la chimie organique.

C'est une chimie de très haute sélectivité qui se situe en entier dans la tranche 95-99 % de sélectivité (il faut une réaction très favorisée par rapport aux réactions secondaires pour que puisse se former un polymère de masse molaire élevée et les propriétés des polymères semi-cristallins n'apparaissent en général qu'à des régularités de motifs voisines de 100 %). Cette sélectivité de la réaction de synthèse, qui ne peut être rattrapée par une purification ultérieure, permet de contrôler les propriétés de mise en œuvre et d'usage du matériau polymère. Les paramètres structuraux à contrôler sont nombreux et, de ce fait, les aspects procédés revêtent une importance toute particulière.

La recherche industrielle de ces dernières années ne s'est pas concrétisée par la commercialisation de nouvelles

grandes familles de polymères et on peut prévoir que pour des raisons économiques, écologiques et réglementaires, il sera de plus en plus difficile de développer des polymères complètement nouveaux. Par contre, le niveau des exigences de qualité et de performances des polymères s'est fortement élevé et cette tendance majeure se poursuit toujours aujourd'hui. Pour y faire face, il est nécessaire d'accéder à des contrôles de plus en plus fins des réactions et surtout des structures ; la catalyse est donc devenue un élément clé dans la stratégie de recherche.

Le développement des catalyseurs métallocènes illustre bien cette situation, de même que tous les travaux actuels sur la polymérisation radicalaire contrôlée.

L'atelier du 14 décembre 1999, organisé par le GFP (Groupe Français d'Études et d'Applications des Polymères) dans le cadre de la démarche qu'il a engagé sur la « **Veille technologique et prospective dans le domaine des polymères** », avait pour objectif d'engager une réflexion sur un certain nombre de sujets « émergents » dans le domaine de la catalyse et sur les perspectives entrevues à partir de leurs premiers résultats.

Quatre orateurs sont intervenus pour présenter des travaux extrêmement récents et alimenter une riche discussion avec une cinquantaine d'auditeurs universitaires et industriels. Nous ne rapporterons ici que quelques conclusions, sans doute un peu subjectives,

que nous avons retirées de cette manifestation.

- **Les réactions en milieu dispersé dans l'eau**, dont les avantages en termes de procédés mais aussi en termes de produits sont reconnus de tous, ne sont plus limitées à la chimie radicalaire. Jérôme Clavier (LCPP-CPE, Lyon) l'a bien montré en préparant aussi bien des latex d'élastomères de polyisoprène et de polybutadiène-1,4 par polymérisation par métathèse et ouverture de cycle (ROMP en émulsion), que des émulsions aqueuses de polyéthylène et de copolymères d'éthylène semi-cristallins par une catalyse utilisant des complexes neutres de nickel.

Jusqu'à très récemment, la polymérisation et copolymérisation des oléfines n'étaient réalisables que dans des milieux strictement non polaires, ce qui empêchait d'incorporer des oléfines polaires dans la chaîne. Cette nouvelle situation résulte de la convergence des progrès de la catalyse de coordination et des progrès des technologies associées aux procédés en émulsion. Les avancées en catalyse résultent de l'utilisation des métaux de la droite de la classification, que l'on qualifie de « mous », du fait des caractéristiques de leurs orbitales qui les rendent moins sensibles aux réactifs « durs » comme l'eau. Les complexes de ces métaux réagissent préférentiellement avec les monomères oléfiniques comme l'éthylène ou les α -oléfiniques et sont susceptibles d'incorporer des comonomères

* CNRS-CPE-LCPP, bât. 308F, BP 2077, 14, bd du 11 Novembre 1918, 69616 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04.72.43.17.66. E-mail : spitz@lcpp.cpe.fr

** 13, rue de Neuilly, 94120 Fontenay-sous-Bois. Tél. : 01.48.76.27.82. Fax : 01.48.76.27.82. E-mail : jean-claude.daniel@wanadoo.fr

polaires quand les structures de ces monomères sont favorables.

Bien que l'on ne puisse imaginer aujourd'hui le développement de procédés en émulsion aqueuse capables de concurrencer les grands procédés de production des polyoléfinés actuels avec des avantages économiques, la présentation en dispersion des polyoléfinés peut donner naissance à de nouvelles familles de produits filmogènes pour des applications dans le domaine des revêtements (anticorrosion par exemple), peut-être en association avec des latex conventionnels.

Ces nouvelles perspectives prendront encore plus de poids si des monomères polaires peuvent être efficacement copolymérisés (travaux en cours).

- L'utilisation de la **catalyse enzymatique en polymérisation**, présentée par **Thierry Lalot** (Laboratoire de synthèse macromoléculaire, université Pierre et Marie Curie, Paris), est un thème séduisant par le fait que la propriété de sélectivité est naturellement associée à la notion d'enzyme.

La démonstration de faisabilité a été démontrée sur de nombreux exemples ; cependant, il ne semble pas que des avantages particuliers aient été mis en évidence. Dans de nombreux cas, le système enzymatique n'est qu'un générateur de radicaux et, si le procédé permet de s'affranchir de problèmes de propriété industrielle, la réaction de polymérisation radicalaire qui en résulte n'apporte rien de particulièrement innovant.

Un frein à l'intérêt des industriels pour cette technique provient certainement du manque d'expérience industrielle des producteurs qui hésitent à prendre des risques pour développer des technologies dont les avantages tant économiques que techniques sont loin d'être évidents.

Cette situation ne doit cependant pas conduire à tirer des conclusions hâtives et définitives sur l'intérêt de ce thème encore faiblement exploré. Parmi les 6 grandes familles d'enzymes, seules les hydrolases ont été largement utilisées à ce jour ; des personnes de l'assistance ont attiré l'attention sur des travaux avec des enzymes qui fonctionnent en présence de cuivre

et qui présentent de l'intérêt pour la synthèse de la cellulose, en raison de leur sélectivité.

Sans doute conviendrait-il d'orienter les efforts vers des réactions plus pertinentes, difficiles à réaliser avec des catalyseurs conventionnels : la synthèse de macrocycles unimoléculaires a ainsi été suggérée.

Enfin, il y a beaucoup à faire sur le plan académique pour étudier de façon fondamentale et comprendre les interactions entre les sites actifs des protéines, d'une part, et les monomères ou polymères d'autre part. La mutagenèse dirigée, le screening systématique et la modélisation moléculaire constituent certainement des outils de choix pour de telles études.

- Le **recyclage des déchets**, en particulier des déchets polymères, est un domaine dont l'importance augmente à la fois en raison des quantités croissantes produites et de la pression des réglementations. Certains polymères, issus de réactions thermodynamiquement réversibles comme le PET, sont déjà recyclés par retour au monomère. La valorisation des polymères purement hydrocarbonés peut se faire par la récupération de l'énergie de combustion dans le cas d'une filière cohérente, mais une valorisation plus logique en terme de gisement d'hydrocarbures serait préférable. Les approches possibles sont voisines de celles mises en œuvre pour les produits pétroliers : la pyrolyse (développée industriellement en Allemagne), l'hydrogénolyse, le crackage catalytique à haute température sont des démarches courantes dans ce domaine, mais l'utilisation de hautes températures est assez coûteuse en énergie. On attend donc des progrès de la catalyse moléculaire, solutions plus douces et plus ciblées vers des produits particuliers.

Jean-Marie Basset (Laboratoire de chimie organométallique de surface-CPE Lyon) a démontré qu'effectivement, avec des catalyseurs hétérogènes à base d'hydrures métalliques bien définis et tout à fait originaux, l'**hydrogénolyse des alcanes à basse température** est possible et peut être appliquée aux polymères à des températures proches de leur point de fusion.

Cette voie innovante est particulièrement adaptée au cas des polyoléfinés qui présentent, en outre, la particularité d'être les polymères les plus utilisés en emballage ; un hydrocraquage doux est susceptible de produire aussi bien des hydrocarbures gazeux que des produits intermédiaires liquides.

A partir de polypropylène, la technique permet d'accéder à des copolymères éthylène-propylène ; de même, l'hydrogénolyse contrôlée du polystyrène conduit à des copolymères styrène-éthylène.

Encore très prospective et riche en problèmes à résoudre, en termes de technologie (sensibilité à l'air) ou d'économie de procédé, cette approche devra démontrer sa compétitivité par rapport aux approches conventionnelles.

- **Olivier Lavastre** (CNRS UMR 6509, Rennes) a attiré l'attention de l'auditoire sur l'intérêt de l'approche « catalyse combinatoire ». Le développement des **méthodes combinatoires**, d'abord en pharmacie, puis en chimie organique, s'étend en catalyse et constitue une méthode complémentaire à la recherche itérative classique qui vise à préparer, à caractériser, puis à tester un catalyseur après l'autre.

Dans le cas des réactions catalytiques moléculaires, l'efficacité de cette méthode pour détecter de nouvelles générations de catalyseurs ou choisir le meilleur métal ou le meilleur ligand pour une famille donnée est certaine, et Olivier Lavastre en a fait l'expérience pratique.

Pour l'appliquer à la polymérisation, le problème est de trouver des critères pertinents, sensibles et rapides pour évaluer les produits des banques de catalyseurs issus de la synthèse et sélectionner les meilleurs candidats.

Un exemple de technique de **évaluation rapide de l'activité d'un catalyseur**, par réaction colorée dans des plaques de microtitration, a été présenté. La caractérisation rapide du polymère (masse molaire, T_g) paraît plus difficile mais semble avoir été résolue par des équipes américaines (cette question a été retenue pour un atelier spécifique du GFP, atelier qui s'est tenu le 30 mai 2000).