

# Catalyse de polymérisation

## Les métallocènes et au-delà

Roger Spitz et Christophe Boisson

### Summary

#### Polymerization catalysis: metallocenes and beyond

Although polyolefins are produced industrially by free radical polymerization and heterogeneous Phillips or Ziegler-Natta catalysis, research is incorporating advances in the area of coordination chemistry to prepare and activate catalysts with sophisticated ligands. The main families of catalysts include titanium and zirconium based metallocenes for which the problem of stereospecific polymerization of propene has been solved. New late transition metal based systems are able to polymerize olefins in polar media and sometimes copolymerize polar monomers. The great advantages of these coordination catalysts is the ability to prepare perfectly defined structures but also new polymers.

### Mots-clés

**Chimie de coordination, polyoléfines, métallocènes du groupe 4, métaux mous, activation.**

### Key-words

**Coordination chemistry, polyolefins, group 4 metallocenes, late transition metals, activation.**

### L'arrivée de la chimie de coordination face aux catalyses hétérogènes conventionnelles de polymérisation des oléfines

En dépit des immenses progrès réalisés dans ce domaine depuis 1950, ce n'est qu'à partir du dernier quart du XX<sup>e</sup> siècle que la chimie de coordination a démontré son utilité dans le domaine de la catalyse de polymérisation, en particulier si l'on s'intéresse aux aspects industriels de ces activités. La catalyse hétérogène s'est avérée depuis longtemps en termes d'efficacité immédiate un moyen sûr de production des polymères. Près de la moitié des polymères en tonnage, soit près de 100 millions de tonnes par an, sont des polyoléfines issues actuellement à 80 % de la catalyse hétérogène alors que la contribution de la catalyse homogène est longtemps restée marginale. Les catalyses hétérogènes de polymérisation peuvent sembler parfois proches (cas de la catalyse Phillips) et parfois plus éloignées (catalyse Ziegler-Natta) des grandes catalyses utilisées dans l'industrie pétrolière. Dans tous les cas, ces systèmes n'utilisent pas des complexes de coordination bien définis et la plupart du temps, il n'est guère possible de proposer une description fiable et consensuelle du centre actif dont on ne connaît pas forcément des caractéristiques aussi élémentaires que son degré d'oxydation et son nombre de coordination.

Si l'on met à part l'oligomérisation des oléfines et du butadiène, la catalyse de coordination n'a connu de grands succès que dans des domaines particuliers de la polymérisation que sont la polymérisation des diènes conjugués et la polymérisation par métathèse des oléfines cycliques. C'est dans ce dernier cas que le rapport connaissance/performance est le mieux équilibré. Malheureusement, cela n'a pas abouti à des développements industriels vraiment significatifs pour les polymères à longues chaînes, faute de monomères économiquement abordables.

### Les métallocènes comme révélateurs des nouveaux enjeux en catalyse de polymérisation

La catalyse de polymérisation par les métallocènes du titane et du zirconium a connu un développement scientifique remarquable en se montrant à même de pouvoir assurer le contrôle de tous les détails de la construction de la chaîne du polymère, y compris la stéréochimie des enchaînements. Elle constitue donc un modèle de ce que devrait être toute catalyse de polymérisation du futur : il faut des systèmes de très grande activité, ce qui implique un moyen d'activation efficace du système. Il faut utiliser des métaux et des ligands sans toxicité puisque le catalyseur restera dans le polymère et sera dilué en fonction de son activité. Il ne faut pas que le catalyseur ou ses sous-produits d'oxydation soient susceptibles d'altérer le polymère durant toute sa vie utile. Il faut que les masses molaires puissent être contrôlées de façon facile et économique, ce qui se fait idéalement par hydrogénolyse de la liaison métal-carbone car cela évite de toucher aux grands paramètres de fonctionnement des procédés comme la température de réaction<sup>1</sup>. Il faut que l'espèce active soit relativement stable pendant le temps de séjour des unités industrielles qui est au maximum de quelques heures. Les exigences de sélectivité des réactions de polymérisation sont limitées dans le cas des homopoléthylènes. D'une manière générale, un catalyseur qui ne copolymérise pas ne sera pas développé. Les problèmes de sélectivité apparaissent lors de la copolymérisation de l'éthylène et des  $\alpha$ -oléfines qui produit des polyéthylènes dits de basse densité linéaire : il est en général souhaitable que les réactivités de l'éthylène et de l' $\alpha$ -oléfine soient assez voisines alors que la plupart des catalyseurs polymérisent mieux l'éthylène. Les problèmes de sélectivité se compliquent lors de l'homopolymérisation des  $\alpha$ -oléfines où apparaissent les aspects de régiosélectivité (par quel carbone l'oléfine va-t-elle se lier à la chaîne ?) et de stéréosélectivité : le groupe alkyle qui substitue la double liaison du monomère va-t-il choisir au hasard entre les deux

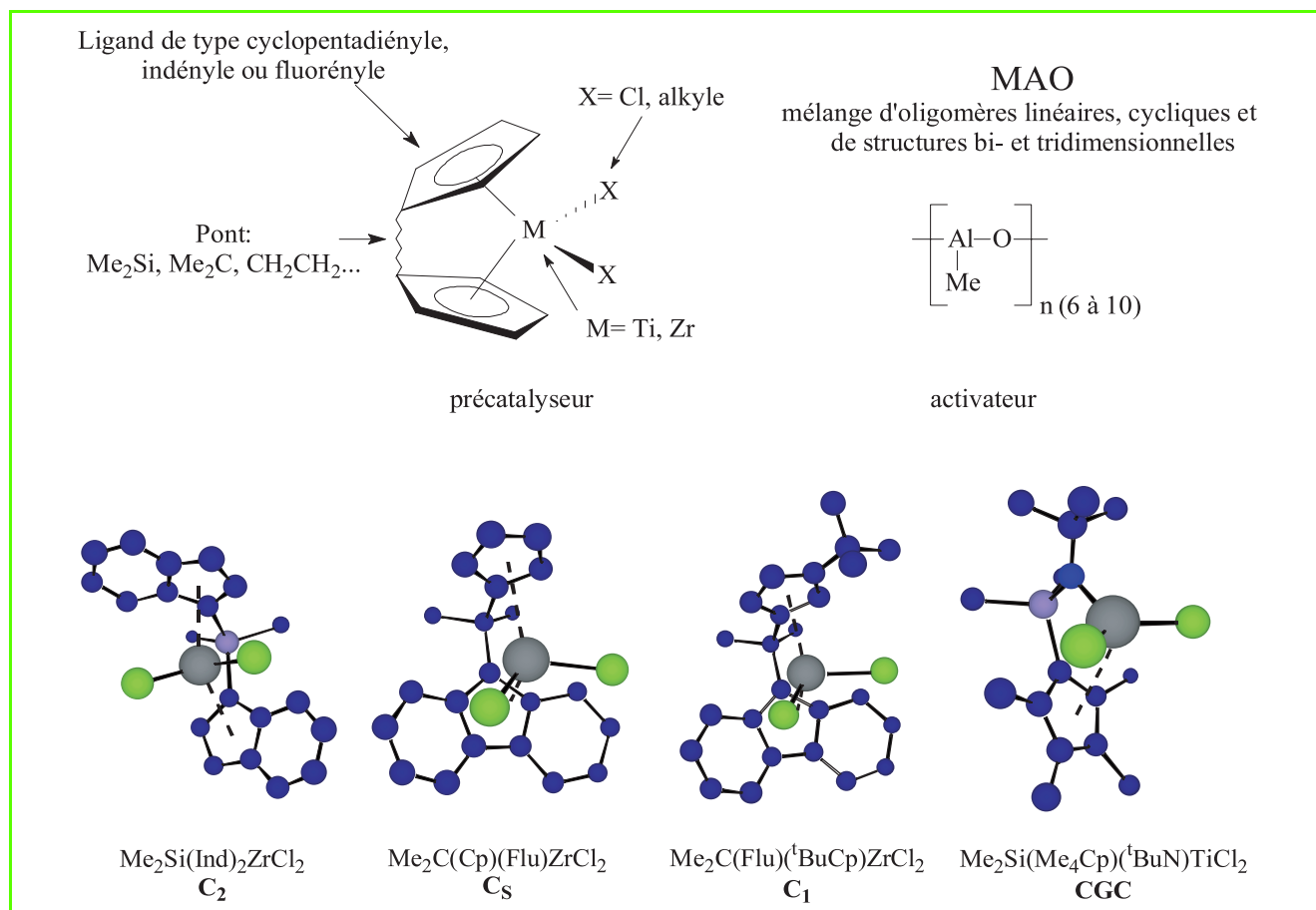


Figure 1 - Composants des catalyseurs métallocènes et variantes géométriques de symétrie C<sub>2</sub>, C<sub>S</sub>, C<sub>1</sub> ; complexe à géométrie contrainte CGC.

orientations qu'il peut prendre par rapport à la chaîne ou se placer d'une façon uniforme ? Auquel cas le polymère, formant une hélice régulière, sera susceptible de cristalliser. Les performances, tout au moins à l'échelle du laboratoire, ont presque rejoint celles des catalyseurs conventionnels qui eux-mêmes continuent de progresser.

Alors que la recherche sur les catalyseurs hétérogènes avait produit des solutions empiriques à ces problèmes de stéréosélectivité, la catalyse par métallocène a permis de consolider les schémas théoriques développés auparavant, puis de passer à des solutions vraiment performantes faisant appel à des contrôles du groupe de symétrie du complexe et à une optimisation de la localisation des encombrements stériques sur une molécule présentant la bonne symétrie. La notion d'unicité du site actif, qui est la principale différence entre catalyse conventionnelle et catalyse de coordination, et ses effets sur les propriétés d'usage des polymères ont été bien mis en évidence par le développement des métallocènes. L'unicité du site actif assure l'homogénéité de composition des copolymères et a pour conséquence une plus grande uniformité dans la cristallisation. Les cristaux ayant des tailles plus uniformes forment un réseau plus performant pour l'obtention de bonnes propriétés mécaniques. On pourra ainsi faire des objets plus résistants ou réduire l'épaisseur des films de polymère sans diminuer leur résistance à la perforation ou à la déchirure. Les propriétés optiques des films transparents seront meilleures pour deux raisons : un film mince facile à tremper sera exempt de gros cristaux, la distribution des masses molaires du polymère sera étroite. Au cours de la transformation du

polymère, l'absence de très longues chaînes évitera l'apparition d'une anisotropie sous l'effet de l'étirement du film liquide. Pour des raisons plus complexes, la résistance au choc sera également augmentée, que ce soit pour les polyéthylènes basse densité ou les polypropylènes.

### Le perfectionnement de la catalyse métallocène

La plupart des grandes avancées de la catalyse métallocène pour les polyoléfines semblaient avoir été accomplies dès le début des années 90. La plupart des applications en copolymérisation d'éthylène et d'oléfines pouvaient bénéficier de la capacité extraordinaire de copolymériser beaucoup de monomères, même encombrants, qu'avaient les catalyseurs dits à géométrie contrainte [1] (figure 1). Ces composés pontés à un seul ligand cyclopentadiényle, l'autre étant un amidure, optimisent la copolymérisation par un angle de pont qui garantit une accessibilité facile, mais aussi par l'utilisation du titane.

L'optimisation de la stéréospécificité des catalyseurs C<sub>2</sub> et C<sub>S</sub> pour la polymérisation du propylène respectivement en polypropylène isotactique et en syndiotactique [2] a permis de faire des polymères à longues séquences régulières. Dans les deux cas présentés sur la figure 2, la chaîne de polymère se lie alternativement aux deux faces du complexe. Avec des faces de géométries équivalentes ou opposées, on obtiendra respectivement du polymère isotactique (1 et 2) ou syndiotactique (3 et 4) si l'encombrement stérique qui contrôle les positionnements respectifs du monomère et de

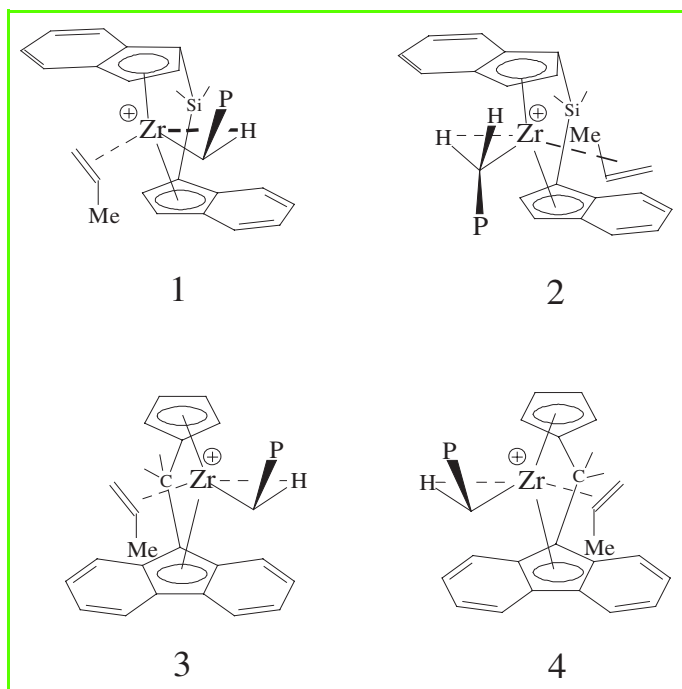


Figure 2 - Mécanisme de contrôle stéréochimique en polymérisation du propylène.

la chaîne de polymère en croissance est adapté. Par encombrement stérique, on peut aussi n'avoir qu'une seule face accessible, ce qui donne accès à une symétrie  $C_1$ . Dans ce cas, l'insertion du monomère a toujours lieu dans le même environnement. Si la coordination du monomère est contrôlée, le polymère sera alors isotactique, selon un principe analogue à celui postulé pour la catalyse hétérogène. La préparation de tels catalyseurs, à symétrie et à encombrement stérique parfaitement contrôlés, si elle ne fait pas appel à des concepts très nouveaux, est parfois exigeante du point de vue de la chimie organique de synthèse des ligands car la performance extrême exige un positionnement très précis de substituants supplémentaires.

### Mécanismes d'activation, activateurs [3], chimie théorique

La principale découverte de Kaminsky [4], inventeur et pionnier de cette catalyse, est un activateur, le méthylaluminoxane (MAO) qui donne accès aux activités extraordinaires des métallocènes du zirconium : 1 mole de métallocène peut produire 100 tonnes de polymères en 1 heure à basse pression d'éthylène dans des conditions de température inférieures à 100 °C. Cet activateur performant n'est cependant pas très efficace puisqu'il en faut d'assez grandes concentrations. Ce composé, mélange de structures complexes, n'a jamais été parfaitement décrit. La compréhension du mécanisme de réaction passe par l'utilisation d'activateurs stœchiométriques comme les dérivés perfluorés du bore. Les boranes et les borates forment avec le métallocène des complexes caractérisables par différentes techniques avec lesquels on peut mettre en évidence la formation d'une paire d'ions plus ou moins bien dissociée : la charge (+) est portée par le zirconium et la charge (-) par le composé de bore. Le complexe cationique de zirconium est alors à la fois en défaut d'électrons et en défaut de coordination. Si sa lacune de coordination n'est

pas occupée par mauvaise séparation de la paire d'ions ou repliement sur la lacune d'un ligand du bore, la coordination et l'activation du monomère devient possible.



Schéma 1 - Activation des catalyseurs par le MAO, un borane et un borate.

Un catalyseur est obtenu par une alkylation préalable du métallocène qui fournit une liaison métal-carbone dans laquelle le monomère activé va s'insérer. Les détails des interactions agostiques qui favorisent les étapes de coordination et d'insertion du monomère ont été bien décrites à partir de la chimie théorique dont la contribution à l'explication du fonctionnement de ces catalyseurs est un succès indiscutable.

### Développement industriel et limitations

En définitive, tout ce qui concerne les propriétés d'usage des polymères est amélioré si l'on définit mieux les espèces catalytiques et il ne devrait pas y avoir de frein aux développements de ces systèmes. Cependant, les polymères ne sont pas définis seulement par ces propriétés. Ils doivent être mis en œuvre. Celle-ci se fait généralement à l'état fondu dans des machines où la matière est cisailée, ce qui, outre le mélange d'additifs éventuels, permet de désenchevêtrer les chaînes de polymère. Ce comportement où la viscosité varie sous cisaillement est dit non newtonien. Plus la distribution de masses molaires est large, plus, à masse molaire égale, la viscosité peut être diminuée au cours de la transformation et plus le polymère sera facile à mettre en œuvre. Dans le cas des polymères de type métallocène, la présence d'un seul type de site actif conduit à une distribution des masses molaires bien plus étroite que dans le cas des polyoléfines produites par les catalyses conventionnelles. Ces nouveaux polymères sont donc en principe très difficiles à transformer. Dans le cas des polyéthylènes, certains catalyseurs mis en œuvre pour la copolymérisation de l'éthylène et des  $\alpha$ -oléfines sont en fait capables de copolymériser les chaînes déjà terminées qui ont une extrémité vinylique. On obtient alors des ramifications longues dont la présence améliore nettement l'aptitude à la mise en œuvre du polymère. Malgré tout, cette difficulté de transformation a été un des principaux freins au développement de ces polymères.

Un point essentiel concerne l'adaptation des catalyseurs aux procédés de polymérisation. Les catalyses conventionnelles utilisent essentiellement des procédés hétérogènes, où le polymère pousse sous forme de particules, et tendent vers des systèmes économiquement et écologiquement favorisés par l'absence de solvant : polymérisation en phase gazeuse et polymérisation dans le monomère condensé. Il n'est pas nécessaire de recycler de solvant avec de hautes exigences de pureté, il n'y a pas de milieu visqueux difficile à manipuler et on risque moins de voir passer accidentellement une partie du polymère en solution. Le catalyseur de coordination n'est pas immédiatement adapté à ces procédés. Les premières mises en œuvre ont eu lieu dans des procédés

anciens où le polymère et le catalyseur sont en solution à des températures supérieures à 150 °C. Les procédés hétérogènes supposent en général le dépôt sur un support solide de l'espèce active ou de son activateur pour localiser les centres actifs dans la particule qui constituera le germe à partir duquel le grain de polymère pourra se développer. Ce dépôt, dont le principe est simple, pose des problèmes difficiles au niveau de l'activation des espèces. Même si de nombreuses variantes d'hétérogénéisation des catalyseurs ont été proposées [5], le développement industriel des catalyseurs a été rendu possible d'une façon relativement simple en supportant le MAO sur la silice. En s'activant, le métallocène se lie au solide. Le catalyseur hétérogène ainsi formé peut être utilisé dans les procédés hétérogènes sans solvant, comme la polymérisation en phase gazeuse, ou en suspension dans un diluant dans des réacteurs conventionnels ou en boucle (loop). La perte de performance est raisonnable en polymérisation de l'éthylène. Dans le cas de la polymérisation du propylène, les contraintes stériques dues à la présence d'une surface rigide déforment sans doute le complexe. La perte de perfection de la géométrie se paie en une perte de sélectivité modeste sur la proportion des enchaînements réguliers, suffisante cependant pour dégrader les propriétés du polymère. Les polypropylènes isotactiques obtenus par catalyse hétérogène ne sont pas encore compétitifs avec le polypropylène de la catalyse Ziegler pour des propriétés essentielles telles que le module de flexion. L'avantage du caractère monosite n'est pas suffisant pour compenser les faiblesses de la chimie. Le développement industriel de polypropylènes isotactiques à haut point de fusion, donc très réguliers, a été sans cesse annoncé au cours des années 90 sans se concrétiser. De façon inattendue, il a été produit des polymères moins réguliers, exploitant le caractère monosite dans une gamme de produits souples que la catalyse Ziegler-Natta ne sait pas faire.

### Situation actuelle

Le paysage industriel reste très différent de celui de la recherche universitaire qui est entièrement tourné vers les catalyses de coordination, mais il est en train de changer. Dans le cas des polyéthylènes, ces problèmes d'hétérogénéisation du catalyseur sont maintenant bien résolus par les industriels leaders dans le développement de ces nouvelles technologies : 2 % du polyéthylène a été produit en 2000 par catalyse métallocène. Le développement global des polypropylènes métallocènes reste très modeste, de l'ordre de quelques millièmes de la production totale de ce polymère. La pente de progression est très favorable et ce déséquilibre va se compenser progressivement, sans atteindre cependant le degré de progression prévu il y a quelques années par de nombreux experts qui pariaient sur un déclin rapide des catalyses conventionnelles.

Le paysage de la recherche est à nouveau en train d'évoluer rapidement, avec en particulier un accent important mis sur la création ou l'amélioration de complexes de métaux de la droite de la classification, en particulier les complexes de nickel et de fer.

### Le développement de la catalyse par les complexes de métaux mous [6]

La catalyse de polymérisation des oléfines et des diènes par les métaux de la droite de la classification a une histoire déjà

ancienne. Les complexes de cobalt et de nickel sont utilisés depuis les années 60 pour faire du polybutadiène à sélectivité très élevée en séquences 1,4-cis en concurrence, sur le plan industriel, avec les catalyseurs au titane de type Ziegler modifiés par l'iode, et plus récemment les catalyseurs à base de lanthanides. C'est le développement des procédés de type SHOP (Shell), et en particulier les travaux de Keim, qui ont conduit au premier développement de catalyseurs neutres à base de nickel et de palladium comme ceux capables de copolymériser les oléfines et le monoxyde de carbone en polycétones [7]. Les principales caractéristiques de cette catalyse en métaux mous, *i.e.* la polymérisation de monomères à fonctions polaires et la polymérisation en présence de molécules polaires, ont été mises en évidence par Grubbs pour la catalyse de polymérisation par métathèse des oléfines cycliques [8]. La caractéristique de ces nouvelles familles de complexes est de pouvoir activer la double liaison oléfinique dans un environnement de molécules polaires, par une affinité sélective pour la coordination d'oléfines à l'envers de ce que font les métaux de la gauche de la classification qui préfèrent s'associer aux molécules polaires, même en présence d'une grande concentration d'oléfines. Avec les métaux mous, les molécules polaires sont cependant susceptibles dans certains cas d'inhiber la polymérisation sans forcément détruire le catalyseur. Dans des cas plus favorables, la polymérisation des oléfines peut se passer très bien et, plus exceptionnellement, certaines oléfines polaires peuvent être copolymérisées.

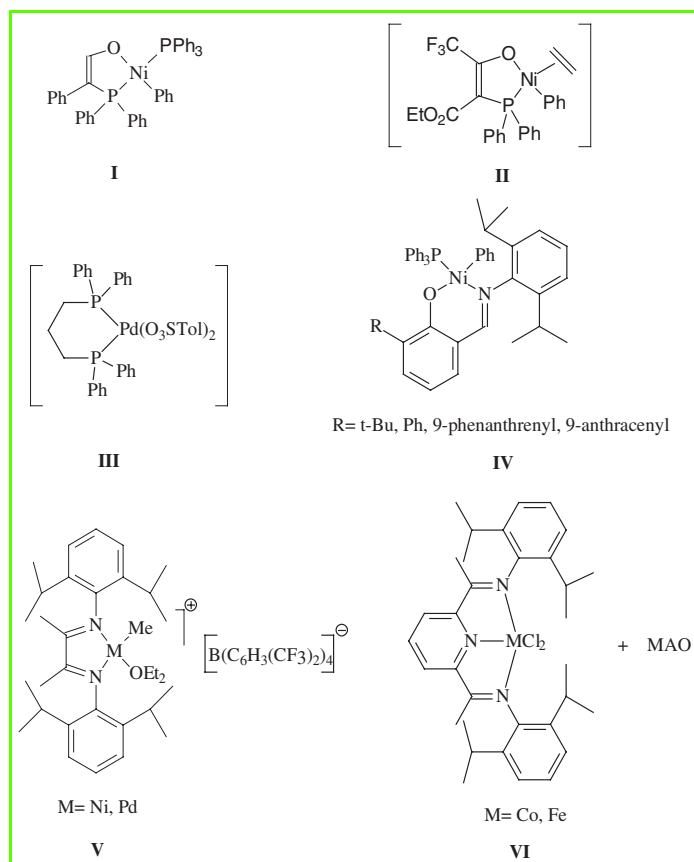


Figure 3 - Principaux systèmes catalytiques à base de métaux mous. I : Keim [9] (oligomérisation de l'éthylène) ; II : Claverie [10] (polymérisation de l'éthylène en émulsion) ; III : Drent [7] (copolymérisation oléfines/CO) ; IV : Grubbs [11] ; V : Brookhart [12] ; VI : Brookhart, Gibson [13] (polymérisation des oléfines).

