

# La catalyse de polymérisation

## Repousser les limites

Vincent Monteil

### Résumé

La catalyse de polymérisation est une des méthodes de synthèse de polymères les plus importantes car elle permet de synthétiser des polymères essentiels à notre vie quotidienne : les polyoléfines, comme le polyéthylène. Son fonctionnement et ses singularités seront présentés. Les polyoléfines présentent pourtant un inconvénient majeur : l'absence de polarité. La copolymérisation avec des monomères vinyliques polaires est une solution pertinente au problème mais les catalyseurs sont généralement empoisonnés par les molécules polaires. Pour surmonter ces difficultés, nous avons imaginé des chimies de polymérisation, originales et hybrides, associant simultanément catalyse de polymérisation et polymérisation radicalaire. La polymérisation duale radicalaire/catalyse permet de synthétiser une large gamme de copolymères à structure multi-blocs de l'éthylène et de monomères acryliques.

### Mots-clés

Complexes organométalliques, catalyse, Ziegler-Natta, polymérisation, polyoléfines, polyéthylène.

### Abstract

#### Polymerization catalysis: pushing away the limits

Polymerization catalysis is one of the most important polymerization chemistries because it allows the synthesis of key polymers to our everyday life: polyolefins such as polyethylene. Mechanisms and singularities will be exposed. Polyolefins exhibit nevertheless a major drawback: the lack of polarity. Copolymerization with polar vinyl monomers is an effective solution to this problem but catalysts are usually poisoned by polar molecules. To overcome these difficulties, we imagined original hybrid polymerization chemistries combining simultaneously catalytic and radical polymerizations. The dual radical/catalytic polymerization allows the synthesis of a wide range of multi-block copolymers of ethylene and acrylic monomers.

### Keywords

Organometallic complexes, catalysis, Ziegler-Natta, polymerization, polyolefines, polyethylene.

Les polymères, les macromolécules, ces molécules de grandes tailles, peuvent être d'origine naturelle comme l'amidon, la cellulose ou même le caoutchouc naturel issu de l'arbre d'hévéa. Elles sont également à la base du fonctionnement du vivant. L'ADN, les protéines sont des macromolécules. C'est leur capacité à s'organiser dans l'espace qui est à l'origine de toutes leurs propriétés.

Ces macromolécules peuvent être aussi, bien sûr, d'origine synthétique, c'est-à-dire fabriquées par l'homme, issues de la chimie le plus souvent à partir du pétrole. Les applications sont très variées, allant du sachet de supermarché au pare-chocs automobile. Les plus simples de ces polymères sont les polyoléfines, composées seulement de carbone et d'hydrogène. Ils sont également les plus produits : le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP) représentent en effet plus de la moitié des polymères synthétiques, soit environ 20 kg/an/habitant sur la Terre, ce qui est considérable.

Dans ce contexte, la chimie de polymérisation ou chimie macromoléculaire permet d'assembler des molécules très simples, les monomères (par exemple l'éthylène) pour obtenir un polymère (par exemple le polyéthylène). Ensuite, son organisation dans l'espace va lui conférer des propriétés de matériau, notamment mécaniques (figure 1). Or pour polymériser ces monomères très simples mais peu réactifs

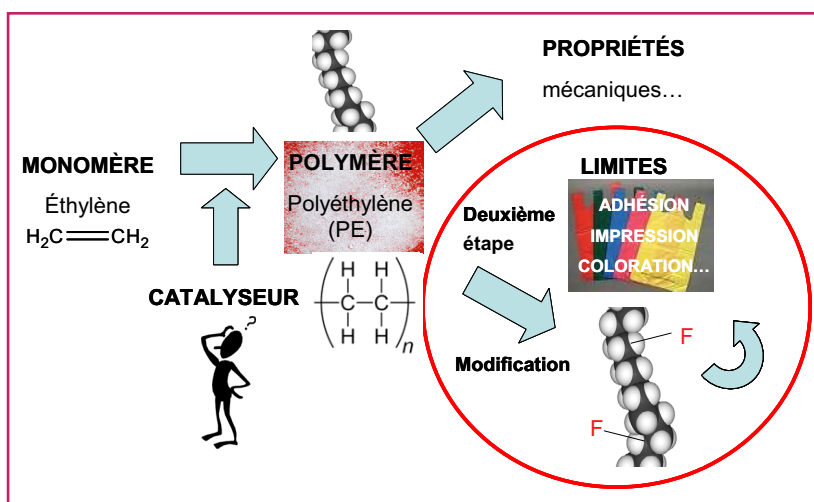


Figure 1 - Du monomère au matériau : obtention du polyéthylène à partir d'éthylène.

comme l'éthylène, la catalyse joue un rôle essentiel. Nous allons dans un premier temps expliquer le fonctionnement et les singularités de la catalyse de polymérisation et voir ensuite comment nous avons mis en place des chimies de polymérisation innovantes pour en dépasser les limites.

En particulier, l'absence de fonctions polaires dans le squelette de la chaîne de polyéthylène est préjudiciable pour

pouvoir, par exemple, colorer un objet en polyéthylène. En général, ces fonctions sont ajoutées pendant une deuxième étape qui suit la synthèse du PE (*figure 1*). La copolymérisation de l'éthylène avec des monomères vinyliques polaires est une solution plus directe, mais les catalyseurs sont généralement empoisonnés par les molécules polaires. Nous avons donc imaginé, depuis 2007, des chimies de polymérisation, originales et hybrides, associant simultanément catalyse de polymérisation et polymérisation radicalaire pour réaliser efficacement cette copolymérisation, qui est un verrou majeur en chimie de polymérisation.

## La place de la catalyse en chimie de polymérisation

L'utilisation de la catalyse en chimie de synthèse de polymères est donc aujourd'hui très répandue. La découverte de Karl Ziegler [1] en 1953 de la polymérisation de l'éthylène dans des conditions douces par des systèmes catalytiques mixtes titane/aluminium est à l'origine de son développement considérable, tout comme celui des polyoléfines (sans oublier la découverte contemporaine par Phillips [2] de la polymérisation de l'éthylène par des catalyseurs à base de chrome). Les polyoléfines, principalement synthétisées par polymérisation catalytique (~ 85 %), constituent à elles seules, comme déjà précisé, près de la moitié de la production des polymères (~ 115 millions de tonnes/an) [3]. Si la catalyse est ainsi incontournable en polymérisation en chaîne, on oublie souvent qu'elle est également utilisée en polymérisation par étapes : polycondensations, polyadditions [4]. Le plus souvent à base de composés métalliques, la catalyse de polymérisation peut également être organique [5]. Nous nous focaliserons dans ce qui suit sur la catalyse utilisant des composés métalliques, ce qui correspond le plus souvent à des complexes organométalliques ou à des sels métalliques (mais pas à des métaux à proprement parler comme on peut l'entendre en catalyse hétérogène).

**En polymérisation en chaîne**, les mécanismes de catalyse vont impliquer le plus souvent des métaux de transition, une étape de coordination d'un monomère vinylique (par exemple le plus simple : l'éthylène) sur ce métal et dans quasiment tous les cas, la formation d'une liaison métal-carbone [6]. En polymérisation des oléfines (éthylène, propylène...) par des métaux du groupe IV (catalyse Ziegler et post-Ziegler) ou du groupe VI (catalyse Phillips), les espèces actives seront des alkyles métalliques (liaison Met-C). Nous aurons l'occasion d'y revenir à de multiples reprises.

Des intermédiaires plus complexes, comme des complexes allyliques, sont impliqués en polymérisation des diènes (butadiène, isoprène) [7] et des carbènes métalliques (liaison Met=C) en polymérisation par métathèse (« ring opening metathesis polymerization », ROMP) [8].

Par contre, l'emploi d'un composé métallique dans un mécanisme de polymérisation en chaîne n'implique pas systématiquement une polymérisation catalytique. Un composé métallique peut par exemple être amorceur ou agent de contrôle en polymérisation radicalaire sans que l'on puisse parler de catalyse au sens strict, même si dans certains cas des liaisons métal-carbone sont en jeu.

**En polymérisation par étapes**, la situation est le plus souvent différente. La coordination des monomères sur le métal joue un rôle moins important. De simples interactions acide de Lewis/base de Lewis, des mécanismes jouant sur la nucléophilie ou l'électrophilie des espèces sont souvent mis en jeu. Les réactions catalysées sont des réactions classiques

de chimie organique, comme par exemple une estérification pour la synthèse des polyesters. La catalyse intervient souvent dans les dernières étapes de synthèse pour faire réagir des oligomères, voire des polymères entre eux pour former une macromolécule de masse molaire plus élevée ou un réseau tridimensionnel. Les conditions de polymérisation peuvent être extrêmes (catalyse de synthèse de polyester à 260-280 °C) [9] ou très douces (cas des silicones [10] : à température ambiante pour faire du moulage dentaire ou un joint de baignoire). Mais dans certains cas cependant, des réactions de chimie organométallique peu éloignées de la catalyse Ziegler sont également mises en jeu comme dans le domaine des silicones avec l'hydrosilylation par des complexes de platine [10].

## La polymérisation catalytique par coordination/insertion des oléfines

Sans entrer dans les détails de tous les mécanismes de polymérisation impliquant la catalyse, nous allons essayer d'illustrer rapidement l'apport de la catalyse en polymérisation en ne se focalisant que sur le cas des oléfines.

Le premier intérêt d'une polymérisation catalytique, qui est souvent oublié, est justement qu'elle est catalytique, c'est-à-dire qu'un grand nombre de chaînes de polymères peut être formé par centre actif (par métal). Le terme de polymérisation catalytique est souvent utilisé à tort et à travers dès qu'un métal est mis en jeu sans se référer à la définition d'une polymérisation catalytique liée à la notion de catalyse elle-même.

Comme toute polymérisation en chaîne, une polymérisation catalytique comprend une étape d'amorçage, de propagation et de terminaison et/ou transfert.

### Propagation

L'espèce active pour la propagation de la réaction de polymérisation est un complexe organométallique d'un métal de transition possédant donc une liaison métal-carbone, une lacune de coordination et des ligands. La propagation procède en deux étapes : 1) coordination du monomère sur la lacune de coordination du métal, puis 2) insertion dans la liaison métal-carbone qui dans la réalité est l'addition du groupement alkyl (cis-migration) sur l'oléfine coordonnée (*figure 2*).

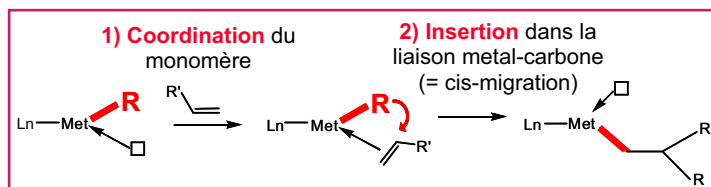


Figure 2 - Mécanisme de propagation de la polymérisation par coordination/insertion (Met : métal de transition ;  $L_n$  : ligands ; R : groupe alkyle, chaîne de polymère en croissance ; R' : alkyle).

À ce stade de la description du mécanisme, l'essentiel est dit. En effet, la comparaison avec une polymérisation radicalaire ou anionique va nous permettre d'entrevoir les avantages d'utiliser un métal de transition en termes de réactivité et de sélectivité.

En polymérisation radicalaire et en polymérisation anionique, un radical  $R^\bullet$ , respectivement un anion  $R^-$ , s'additionne sur le monomère (*figure 3*).

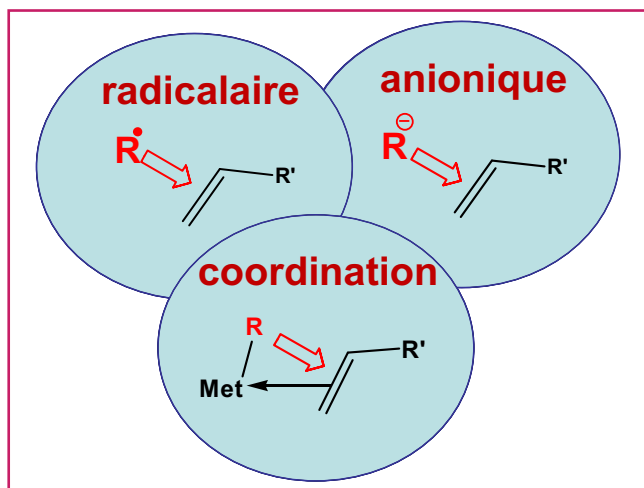


Figure 3 - Comparaison de l'étape de propagation en polymérisation radicalaire, anionique et catalytique (coordination/insertion).

Dans le cas de l'éthylène, l'addition radicalaire ou nucléophile n'est pas favorisée car le monomère éthylène est très peu réactif (pas « activé » comme un acrylate par exemple). La pression d'éthylène (qui définit sa concentration) doit donc être élevée, voire très élevée (plusieurs milliers de bars en radicalaire) pour que la réaction de propagation devienne efficace. En catalyse, la coordination de l'éthylène sur le métal de transition correspondant à un échange d'électrons va affaiblir la double liaison de l'éthylène et donc accroître sa réactivité. La liaison métal-carbone est aussi affaiblie et le fragment alkyle va s'ajouter sur une double liaison rendue plus réactive par la coordination (figure 3). Ce qui explique que la polymérisation catalytique de l'éthylène peut avoir lieu à pression atmosphérique. Il faut donc retenir le concept suivant : **coordination = activation**.

Élargissons à la polymérisation d'une  $\alpha$ -oléfine comme le propylène (voire du styrène). En se coordonnant sur le métal, les positions relatives entre le monomère et le fragment alkyle (en fait la chaîne de polymère en croissance) peuvent être figées (ce qui est renforcé par la présence d'autres ligands sur le métal), alors qu'en polymérisation radicalaire ou anionique, elles sont plus libres. En conséquence, la propagation sera beaucoup plus sélective : régiosélective avec moins de défauts d'enchaînements qu'en radicalaire (par exemple en polymérisation catalytique du styrène : 100 % d'enchaînements tête-à-queue), voire stéréosélective (figure 4). Dans ce cas, les positions du groupe méthyle (ou du groupe phényle) pourront être orientées sélectivement du même côté de la chaîne (polymère isotactique) ou de part et d'autre (polymère syndiotactique), alors que ce n'est pas le cas en polymérisation

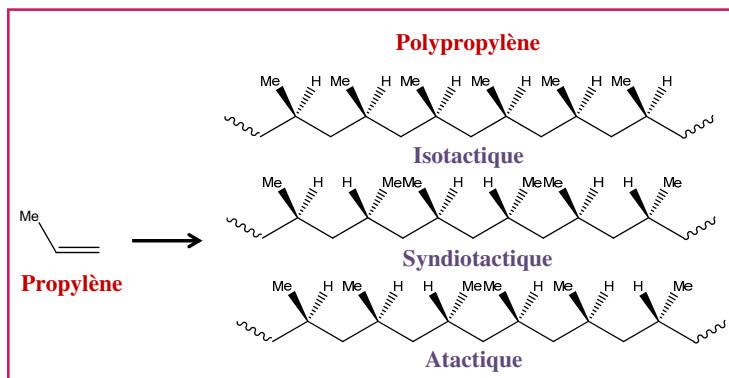


Figure 4 - Stéréosélectivité en polymérisation du propylène.

radicalaire ou anionique (polymère atactique). Et par conséquent : **coordination = sélectivité**.

Dans la continuité des discussions précédentes, il est légitime de se poser la question suivante : la polymérisation catalytique est-elle anionique ou radicalaire ? Il a longtemps été admis qu'elle était anionique à partir d'une polarisation de la liaison métal-carbone  $\text{Met}^{\delta+}-\delta^-C$ , et donc d'une addition nucléophile d'un fragment  $R^-$  sur le monomère coordonné. Aujourd'hui, on est obligé d'être moins affirmatif et de répondre que cela dépend du métal. En effet, avec des métaux de la droite de la classification périodique notamment, la coupure homolytique de la liaison métal-carbone peut être observée, et donc l'addition d'un fragment  $R^\bullet$  sur la double liaison coordonnée est probable à partir d'une polarisation  $\text{Met}^\bullet-C$  de la liaison métal-carbone.

### Amorçage et transfert

L'étape d'amorçage consiste à former la première liaison métal-carbone et la/les lacune(s) de coordination. En catalyse Ziegler, historiquement la réaction entre le tétrachlorure de titane ( $\text{TiCl}_4$ ), le pré-catalyseur, et le triéthyle d'aluminium ( $\text{AlEt}_3$ ), le cocatalyseur, permet de former cette première liaison métal-carbone et donc le catalyseur.

Si on exclut la désactivation possible du catalyseur dans le temps, il n'y a pas de réactions de terminaison comme on peut l'entendre en polymérisation radicalaire. Par contre, les réactions de transfert sont essentielles : elles permettent de rendre la réaction catalytique et de contrôler les masses molaires, ce qui a une importance considérable. Elles peuvent être spontanées comme la  $\beta$ -H élimination, ou contrôlées par l'ajout de dihydrogène comme l'hydrogénolyse (figure 5).

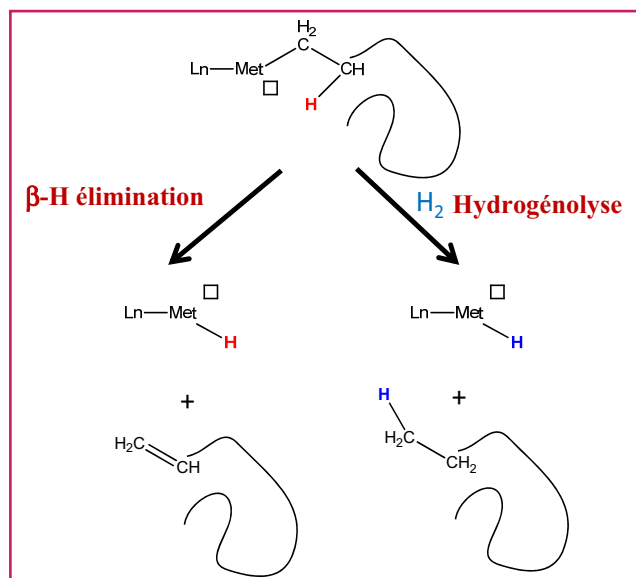


Figure 5 - Exemples de réactions de transfert en catalyse de polymérisation.

### L'importance de la catalyse de polymérisation

Comme déjà évoqué, l'essor des polyoléfines est directement lié au développement de la catalyse de polymérisation dans la foulée de la découverte de Ziegler [3]. La catalyse de polymérisation a permis de synthétiser de nouveaux polymères – polyéthylène haute densité (PEHD, HDPE en anglais), polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL, LLDPE en anglais), polypropylène... – dans des conditions douces, et

notamment le polypropylène isotactique découvert par Natta (aujourd'hui plus de 40 millions de tonnes/an) [11]. Un seul mot pour la caractériser : le contrôle. À l'heure où toute polymérisation se doit d'être contrôlée, la catalyse de polymérisation est évidemment une polymérisation contrôlée par excellence :

- contrôle de l'insertion des monomères, de la régularité de la chaîne et donc de sa capacité à cristalliser (= à s'organiser dans l'espace) ;
- contrôle de la distribution de masses molaires (à ce propos, un peu de polydispersité ne fait pas de mal pour la mise en forme du polymère !).

De par sa versatilité, sans oublier le développement du génie des procédés associé, la catalyse permet d'obtenir un très large éventail de matériaux polyoléfine avec un excellent compromis entre mise en forme (thermoplastiques) et propriétés d'usage (mécaniques, optiques...). Les polyoléfines ne sont pourtant pas parfaites, comme expliqué en introduction, et souffrent en particulier d'un manque de fonctions polaires.

Devant le volume des polyoléfines, il ne faut pas oublier l'importance de la catalyse dans le domaine des élastomères où l'on essaie d'obtenir une réplique du caoutchouc naturel par polymérisation catalytique de diènes conjugués (butadiène, isoprène). La catalyse est aussi utilisée en polymérisation par métathèse d'oléfines cycliques ou d' $\alpha,\omega$ -diènes, sans comparaison en termes de volume avec les oléfines ou les diènes conjugués [12].

## Comment apporter de la polarité aux polyoléfines : repousser les limites de la catalyse

Les polyoléfines ont donc un gros défaut : leur manque de polarité. La synthèse directe de copolymères d'oléfines et de monomères vinyliques fonctionnels polaires (acrylates, acétate de vinyle...) est donc une attente importante dans le domaine de la polymérisation car l'incorporation de groupes fonctionnels polaires dans des polyoléfines permettrait de leur amener des propriétés d'usage importantes comme, par exemple, dans le domaine de la coloration, de l'impression ou de l'adhésion. Pratiquement, on pourrait imprimer directement sur un sachet plastique sans passer par un post-traitement physico-chimique (deuxième étape de la figure 1) du film de polyéthylène.

Les résultats de la littérature ont, à notre avis, montré les limites de la catalyse en copolymérisation des oléfines et de monomères vinyliques polaires [13]. Nous avons donc pensé au laboratoire qu'il fallait innover en réfléchissant à de nouveaux concepts pour surmonter les difficultés rencontrées. Nous avons alors mis en place puis développé un travail très original à la frontière polymérisation radicalaire/polymérisation catalytique. Ce nouveau concept de polymérisation hybride se décline en plusieurs niveaux dont le premier, baptisé polymérisation duale radicalaire/catalyse, sera présenté dans ce qui suit.

## La polymérisation duale radicalaire/catalyse

Nous sommes partis du constat général que les oléfines étaient plutôt homopolymérisées par catalyse et les monomères polaires par polymérisation radicalaire. On peut également remarquer que les complexes organométalliques sont

utilisés certes par essence pour la polymérisation par catalyse, mais aussi parfois pour la polymérisation radicalaire [14]. Dans ce dernier cas, la rupture homolytique de la liaison métal-carbone est l'étape clé. La capacité du métal ainsi réduit à s'oxyder à nouveau par addition de radicaux permet de contrôler le flux de radicaux dans le milieu. Le métal est alors un agent de contrôle au sens de la polymérisation radicalaire contrôlée. Dans les deux mécanismes, les structures de complexes sont très voisines, à la différence près qu'en radicalaire, il n'y a en principe pas de position de coordination sur le métal pour le monomère (figure 6).

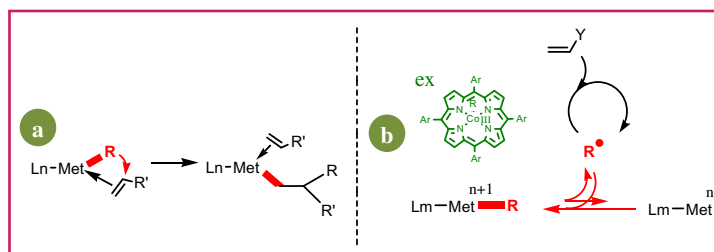


Figure 6 - Polymérisation catalytique (a) et polymérisation radicalaire (b) (avec coupure homolytique de la liaison métal-carbone) impliquant des complexes organométalliques.

Ces divers constats nous ont conduit à rechercher des chimies de polymérisation à l'interface catalyse/radicalaire pour réussir la copolymérisation. Nous avons cherché à favoriser la rupture homolytique de la liaison métal-carbone d'un catalyseur de polymérisation des oléfines, ce qui correspond à une désactivation du point de vue de la catalyse. Mais au même moment, des radicaux sont libérés dans le milieu de polymérisation et une polymérisation radicalaire devient donc possible.

Concrètement, à partir de différents complexes neutres de nickel connus pour polymériser les oléfines (figure 7 ; complexes 1 et 2 possédant une liaison métal-carbone Ni-Ph et une position de coordination pour la coordination de l'éthylène occupée initialement par une phosphine PPh<sub>3</sub>), nous avons tout d'abord montré qu'ils pouvaient, par coupure homolytique de la liaison métal-carbone, libérer des radicaux (figure 6b) susceptibles de polymériser des monomères classiques de la polymérisation radicalaire comme le styrène ou des (méth)acrylates.

## Un catalyseur de polymérisation peut-il être amorçeur d'une polymérisation radicalaire ? [15]

Des homopolymérisations ont été conduites en masse avec l'acrylate de butyle (ABu), le styrène et le méthylméthacrylate de méthyle (MMA) avec les complexes 1 et 2. Le

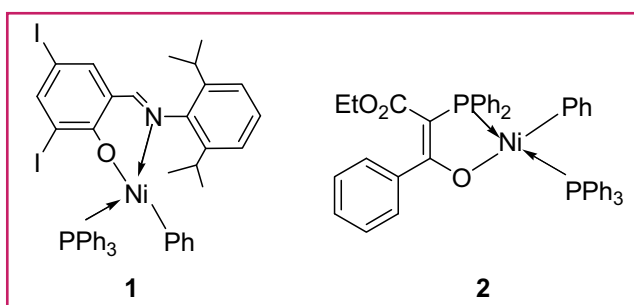


Figure 7 - Complexes de nickel(II) utilisés en polymérisation duale radicalaire/catalyse.

complexe **1** seul est peu actif dans le cas de l'ABu (conversion < 2 % en 4 h, T = 70 °C). Dans les mêmes conditions, les conversions sont plus élevées en styrène (15 %) et en MMA (30 %). La polymérisation est activée par un ajout de phosphine (PPh<sub>3</sub>), notamment en polymérisation de l'acrylate de butyle où la conversion est multipliée par cinq en présence de trois équivalents supplémentaires de phosphine par nickel. Des résultats similaires sont obtenus avec le complexe **2**.

Il semble donc que l'hypothèse de départ qui était de générer des radicaux par coupure homolytique de la liaison métal-carbone soit fondée. Pour le confirmer, nous avons copolymérisé les monomères polaires entre eux avec les deux complexes précédemment utilisés en présence ou non de phosphine additionnelle. Dans tous les cas (styrène/ABu, styrène/MMA, ABu/MMA), les rapports de réactivité sont proches de ceux d'une polymérisation radicalaire. L'augmentation de la température ou l'ajout de phosphine permet d'augmenter la vitesse de réaction en favorisant la coupure homolytique de la liaison métal-carbone.

À ce stade, nous avons voulu obtenir des preuves directes de la coupure homolytique de la liaison métal-carbone. Les techniques de RMN sont très difficiles à mettre en œuvre en présence de radicaux et d'espèces métalliques paramagnétiques. Des études de RPE (résonance paramagnétique de l'électron) – en collaboration avec L. Bonneviot (Laboratoire de chimie de l'ENS Lyon), spécialiste de la RPE du nickel – ont mis en évidence la présence de nickel au degré d'oxydation I (figure 8) et de radicaux organiques qui confirmeront bien la rupture homolytique de la liaison métal-carbone du complexe organométallique initialement au degré d'oxydation II.

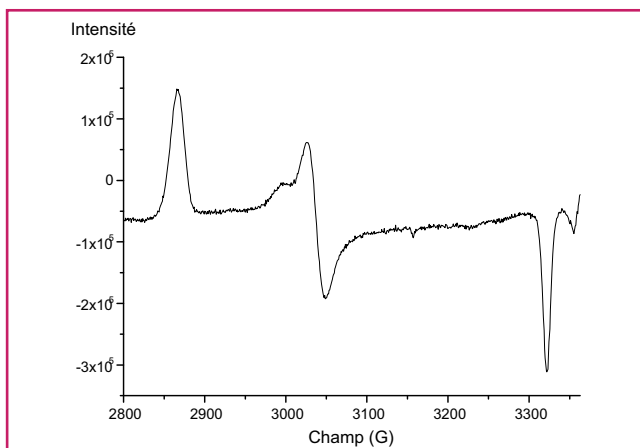


Figure 8 - Spectre RPE du complexe **1** (signaux caractéristiques d'un complexe de Ni(I)).

Les complexes de nickel peuvent donc être considérés comme des amorceurs radicalaires (figure 9). Leur efficacité d'amorçage peut être modulée par ajout de ligands de type phosphine.

### Copolymérisation oléfines/monomères polaires par un mécanisme dual radicalaire/catalyse [15-17]

Les complexes métalliques de nickel utilisés possèdent donc une dualité. Dans un premier état, le complexe est catalyseur de polymérisation de l'éthylène par coordination-insertion, mais il peut aussi devenir, comme démontré précédemment, amorceur radicalaire dans une polymérisation radicalaire d'un monomère vinylique. Quand il est catalyseur, il

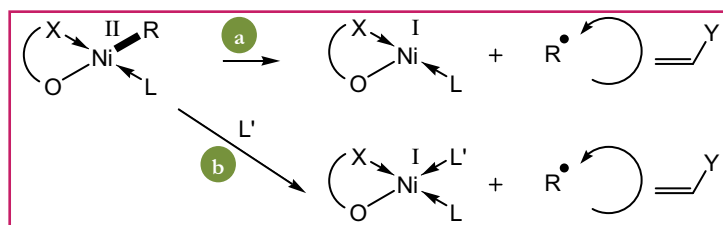


Figure 9 - Homopolymérisation de monomères vinyliques polaires à partir de radicaux issus de la coupure homolytique de la liaison nickel-carbone : (a) spontanée, (b) assistée par addition de phosphine (L, L' = PPh<sub>3</sub>, R = Ph, X = N ou P).

Reproduit avec la permission de [15]. © 2012 American Chemical Society.

est dans un état dormant pour la chimie radicalaire, et vice versa.

C'est la dualité de ces complexes métalliques que nous avons mise à profit pour synthétiser efficacement des copolymères multi-blocs de l'éthylène et de monomères vinyliques polaires dans une large gamme de composition, ce que ni la catalyse ni la chimie radicalaire ne permettent de réaliser de manière satisfaisante.

Des copolymérisations éthylène/monomère vinylique polaire ont donc été étudiées en utilisant le complexe **1**, en faisant varier différents paramètres comme la pression d'éthylène (25-250 bars), la température, la quantité de phosphine ajoutée ou la nature du monomère polaire (MMA ou ABu dans un premier temps).

Dans le cas du MMA, une large gamme de copolymères est obtenue contenant de 1 mol% à 35 mol% de MMA, allant de polymères cristallins à des matériaux totalement amorphes, ce qui est compatible avec la formation de vrais copolymères (voir tableau). Le copolymère contenant 34 % de MMA est particulièrement « étonnant » car il est totalement amorphe bien que contenant 66 % d'éthylène.

Dans le cas de l'acrylate de butyle, le comportement est différent et l'ajout de phosphine est essentiel pour observer une activité ; les copolymères synthétisés sont amorphes et riches en ABu (voir tableau).

À ce stade, différentes questions se posent : quelle est la nature précise de nos copolymères ? Avons-nous également formé des homopolymères ?

Des techniques d'extraction par la méthyléthylcétone (MEK) permettent de montrer qualitativement que les copolymères obtenus à 100 bars contiennent une fraction d'homopolyéthylène, ce qui n'est pas le cas pour ceux obtenus à 25 bars. Ces derniers ont des structures très originales car ils contiennent des quantités importantes d'éthylène tout en étant totalement ou partiellement solubles dans un solvant polaire (MEK).

Copolymérisation de MMA et ABu avec l'éthylène à partir du complexe **1**.  
Conditions de polymérisation : 50 mL de monomère polaire (MP), T = 50 °C, [Ni] = 2,3 mmol.L<sup>-1</sup>, t = 2 h ; (a) : t = 4 h ; (b) : mol% déterminé par RMN <sup>1</sup>H.  
Reproduit avec la permission de [15]. © 2012 American Chemical Society.

monomère polaire (MP)	complexe de nickel	pression éthylène	Rdt (g)	M <sub>n</sub> (PDI) g/mol	% MP polymère <sup>(b)</sup>	T <sub>f</sub> (°C)
MMA	1	25	4,1	10 000 (3,0)	20,5	112,3
	1	100	6,5	12 000 (3,7)	2,7	122,4
	1/PPh <sub>3</sub>	25	3,1	28 100 (1,7)	34,0	-
	1/PPh <sub>3</sub>	100	1,2	37 600 (1,9)	7,7	110-121
ABu <sup>(a)</sup>	1	25	-	-	-	-
	1/PPh <sub>3</sub>	25	2,2	58 000 (5,2)	86,3	-

Pour améliorer la caractérisation de ces copolymères aux structures originales, nous travaillons également en collaboration avec le Deutsches Kunststoff-Institut (DKI, Institut allemand des matériaux plastiques, Darmstadt) au développement de techniques de caractérisation de nos copolymères par chromatographie liquide en conditions critiques (LC-CC) qui permettent notamment de séparer homopolymères et copolymères. En raison de la nature des polymères, les analyses doivent être réalisées à chaud et l'équipe de Darmstadt est la seule au monde à avoir développé la LC-CC à haute température pour analyser les polyoléfines (et les copolymères d'oléfines) [18]. Ces analyses confirment les résultats d'extraction et démontrent l'absence d'homopolymères de monomères polaires (PMMA...). En revanche dans certains cas (à haute pression), de l'homopolyéthylène se forme en mélange avec des copolymères qui ont un mode d'éluion très différent de copolymères statistiques et seraient donc plutôt de nature multi-blocs (*figure 10*) [19].

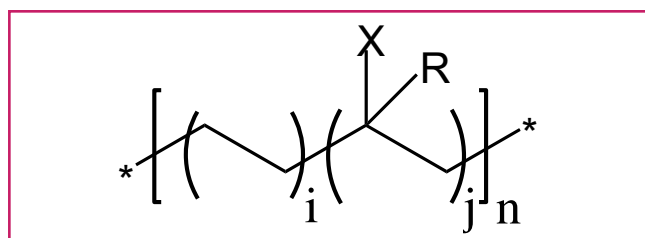


Figure 10 - Structure multi-blocs des copolymères de l'éthylène et d'un monomère vinylique polaire obtenus par polymérisation duale radicalaire/catalyse ( $X = -C(O)OR'$ ,  $C_6H_5$ ;  $R = H, Me$ ;  $R' = \text{alkyle}$ ).

L'analyse fine de microstructure par RMN  $^{13}C$  est compatible avec des copolymères à blocs avec des séquences d'éthylène (pas d'éthylène isolé) et de MMA.

Nous avons donc un faisceau de preuves montrant la formation de copolymères à blocs MMA/éthylène ou ABu/éthylène parfaitement compatible avec un mécanisme original dual catalyse/radicalaire impliquant : 1) la polymérisation de l'éthylène sur le nickel, 2) la polymérisation du MMA à partir de radicaux générés par coupure homolytique de la liaison nickel-carbone, et 3) la réversibilité de la coupure homolytique, c'est-à-dire la possibilité de réoxyder le nickel par un radical pour reformer une espèce active en polymérisation catalytique (*figure 11*) et obtenir ainsi un copolymère multi-blocs (*figure 10*).

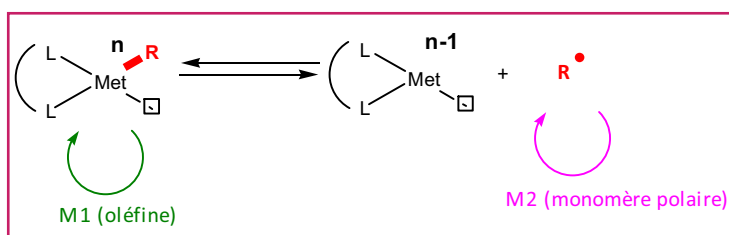


Figure 11 - Mécanisme de copolymérisation duale catalyse/radicalaire d'une oléfine (M1) et d'un monomère vinylique polaire (M2).

Par ce mécanisme dual, il est possible de varier dans une très large gamme la composition des copolymères (2-90 mol% MMA ; 40-90 mol% ABu) ce qui est totalement impossible en catalyse traditionnelle [15-17]. Des copolymères multi-blocs de l'éthylène et du styrène, de l'acrylate de méthyle ou du méthacrylate de butyle ont également été synthétisés. Le complexe **2** a été utilisé dans les mêmes

conditions, mais les résultats sont moins satisfaisants qu'avec le complexe **1**.

## Conclusion

La catalyse de polymérisation a une importance considérable en chimie de polymérisation. Elle montre ses limites quand il s'agit d'incorporer des fonctions polaires, notamment par copolymérisation d'oléfines et de monomères vinyliques polaires.

Pour surmonter ces difficultés, nous avons développé de nouvelles chimies de polymérisation mixtes associant simultanément mécanisme catalytique (coordination/insertion) et radicalaire. Un premier niveau d'application de ce concept consiste à jouer sur la dualité de complexes organométalliques de nickel, capables de posséder deux états : catalyseur de polymérisation (avec leur liaison métal-carbone) et amorceur radicalaire (après coupure homolytique de cette liaison Met-C).

Le complexe métallique semble s'accommoder de sa dualité et participe à des processus radicalaires et catalytiques conduisant à des copolymères originaux à structure multi-blocs de l'éthylène et d'une grande variété de monomères polaires dans une large gamme de composition, ce que ni la catalyse ni la chimie radicalaire ne permettent de manière satisfaisante.

Nous travaillons actuellement à développer ce concept de polymérisation hybride radicalaire/catalyse dans différentes directions au-delà de la simple polymérisation duale :

- compréhension moléculaire des mécanismes impliqués (études mécanistiques/calculs théoriques) ;
- amélioration de l'efficacité, du contrôle (notamment des longueurs de blocs) ;
- augmentation de la versatilité en termes de complexes métalliques (pas seulement monocomposants) et en termes de monomères polaires et apolaires (y compris diènes conjugués) ;
- caractérisation des microstructures de copolymères à blocs ;
- et détermination des propriétés des matériaux obtenus, de polyoléfines fonctionnelles conservant leur cristallinité (faibles teneurs en monomères polaires) à des matériaux amorphes riches en monomères polaires.

L'auteur souhaite associer à cet article Roger Spitz et Christophe Boisson qui lui ont permis de rejoindre le Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation (LCPP) en 2005 et avec qui il collabore activement dans ses activités de recherche. Il remercie également tous ses collègues du laboratoire C2P2 et sa directrice, Bernadette Charleux. Un grand merci en particulier à Jean-Pierre Broyer qui assure notamment le fonctionnement et l'entretien des réacteurs sous pression pour la polymérisation des oléfines. Il remercie enfin tous les étudiants qui ont travaillé avec lui, et en particulier Alexandra Leblanc et Étienne Grau pour le travail présenté dans cet article, ainsi que le CNRS pour l'attribution de la Médaille de bronze.

## Notes et références

- [1] a) Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Martin. H., Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren, *Angew. Chem.*, **1955**, 67, p. 541 ; b) Ziegler K., *Nobel Lecture*, The Nobel Foundation, **1963**, [www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1963/ziegler-lecture.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1963/ziegler-lecture.pdf)
- [2] McDaniel M.P., A review of the Phillips supported chromium catalyst and its commercial use for ethylene polymerization, *Adv. Catal.*, **2010**, 53, p. 123.
- [3] Muelhaupt R., Catalytic polymerization and post polymerization catalysis fifty years after the discovery of Ziegler's catalysts, *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, 204, p. 289.

- [4] Maréchal E., *Polycondensation et polyaddition*, Techniques de l'Ingénieur, **2000**.
- [5] Kiesewetter M.K., Shin E.J., Hedrick J.L., Waymouth R.M., Organocatalysis: opportunities and challenges for polymer synthesis, *Macromolecules*, **2010**, *43*, p. 2093.
- [6] Arlman E.J., Cossee P.J., Ziegler-Natta catalysis I, II and III, *J. Catal.*, **1964**, *3*, p. 80.
- [7] Taube R., Sylvester G., *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds, Vol. 1*, B. Cornils, W.A. Herrmann (eds), Wiley VCH, **1996**, p. 280.
- [8] a) Hérisson G., Chauvin Y., Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène, *Die Makromolekulare Chemie*, **1971**, *141*, p. 161 ; b) Chauvin Y., *Nobel Lecture*, The Nobel Foundation, **2005**, [www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2005/chauvin-slides.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/chauvin-slides.pdf)
- [9] Quentin J.-P., *PET ou polyéthylène téréphtalate*, Technique de l'Ingénieur, **2004**.
- [10] Carette L., Pouchol J.-M., *Silicones*, Technique de l'Ingénieur, **2007**.
- [11] Natta G., *Nobel Lecture*, The Nobel Foundation, **1963**, [www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1963/natta-lecture.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1963/natta-lecture.pdf)
- [12] Buchmeiser M., Homogeneous metathesis polymerization by well-defined group VI and group VIII transition-metal alkylidenes, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, p. 1565.
- [13] a) Boffa L.S., Novak B.M., Copolymerization of polar monomers with olefins using transition-metal complexes, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, p. 1479 ; b) Nakamura A., Ito S., Nozaki K., Coordination-insertion copolymerization of fundamental polar monomers, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, p. 5215.
- [14] a) Debuigne A., Poli R., Jérôme C., Jérôme R., Detrembleur C., Overview of cobalt-mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects, *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, *34*, p. 211 ; b) Ouchi M., Terashima T., Sawamoto M., Transition metal-catalyzed living radical polymerization: Toward perfection in catalysis and precision polymer synthesis, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, p. 4963.
- [15] Leblanc A., Grau E., Broyer J.P., Boisson C., Spitz R., Monteil V., Homo- and copolymerizations of (meth)acrylates with olefins (styrene, ethylene) using neutral nickel complexes: A dual radical/catalytic pathway, *Macromolecules*, **2011**, *44*, p. 3293.
- [16] Leblanc A., Monteil V., Broyer J.P., Boisson C., Spitz R., *Catalysts for manufacture of copolymers with blocks based on polar and nonpolar olefins*, Brevets FR 2937643 A1/WO 2010049633 A1/EP 2340267 A1, Arkema France, CNRS, ESCPE Lyon, *Chem. Abstr.*, **2010**, 152:501904/152:501906.
- [17] Leblanc A., Broyer J.P., Boisson C., Spitz R., Monteil V., Synthesis of copolymers of ethylene and (meth)acrylates or styrene by an original dual radical/catalytic mechanism, *Pure Appl. Chem.*, **2012**, *84*, p. 21113.
- [18] Macko T., Brüll R., Zhu Y., Wang Y., A review on the development of liquid chromatography systems for polyolefins, *J. Sep. Sci.*, **2010**, *33*, p. 3446.
- [19] Chitta R., Bruell R., Macko T., Monteil V., Boisson C., Grau E., Leblanc A., Characterization of ethylene methyl methacrylate and ethylene butylacrylate copolymers with interactive liquid chromatography, *Macromol. Symp.*, **2010**, *298*, p. 191.



**Vincent Monteil**

est chargé de recherche au Laboratoire Chimie, Catalyse, Polymères, Procédés (C2P2), UMR 5265 (CNRS/Université Claude Bernard Lyon 1/ESCPE Lyon) à l'École Supérieure de Chimie Physique Électronique de Lyon (ESCPE Lyon)\*.

**Il a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2011.**

\* Laboratoire C2P2, Équipe Chimie et Procédés de Polymérisation, ESCPE Lyon, 43 bd du 11 Novembre 1918, BP 2077, F-69616 Villeurbanne Cedex.  
Courriel : [monteil@lcpp.cpe.fr](mailto:monteil@lcpp.cpe.fr), [vincent.monteil@univ-lyon1.fr](mailto:vincent.monteil@univ-lyon1.fr)

**"Made in Europe for the World"**  
**Oui, mais avec vos contributions !**

Analytical and Bioanalytical Chemistry  
Springer  
the language of science

Les journaux de ChemPubSoc\*  
\* ChemPubSoc regroupe 14 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

- WILEY-VCH
- ChemPubSoc Europe
- Chemistry, a European Journal
- European Journal of Organic Chemistry
- European Journal of Inorganic Chemistry
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemMedChem
- ChemPhysChem
- ChemSusChem

**Nouveau !**  
- ChemistryOPEN  
- ChemPlusChem

L'Actualité Chimique  
Société Chimique de France

Pour montrer la vitalité de la chimie française,  
toutes ces revues attendent vos communications