

N° d'ordre : 1545

ga 20104181

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

par

Jean-François PELLETIER

**SYNTHESE DE DIALKYL MAGNESIENS A LONGUES CHAINES PAR
POLYMERISATION CATALYTIQUE HOMOGENE DE L'ETHYLENE
A L'AIDE DE LANTHANOCENES.
APPLICATIONS EN COPOLYMERISATIONS BI-SEQUENCEES AVEC
DES COMONOMERES POLAIRES.**

Soutenue le 29 Juin 1995 devant la commission d'examen :

MM. A. MORTREUX	Président
A.F. NOELS	Rapporteur
R. SPITZ	Rapporteur
K. BUJADOUX	Examineur
X. COQUERET	Examineur
M. FALZONE	Examineur



En hommage et reconnaissance à

*Messieurs F. Petit
et G. Hecquet*

A Fret, L'eau qui, Tio Belge, Dame Christine, le vengeur masqué, Nathalie ...

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, URA CNRS 402, de l'Ecole Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur André Mortreux, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je lui adresse toute ma reconnaissance pour avoir inspiré et dirigé ce travail. Ses connaissances et ses suggestions m'ont apporté une aide précieuse. Je le remercie d'avoir accepté de présider ce jury.

Je ne saurais poursuivre ces remerciements sans rendre hommage à Monsieur le Professeur Francis Petit qui m'a accueilli au sein de son laboratoire, et de la confiance qu'il m'a témoignée.

Je remercie très vivement Monsieur A.F. Noels, Professeur au Centre d'Etude et de Recherche des Macrololécules de l'Université de Liège ainsi que Monsieur R. Spitz, Directeur de Recherches CNRS au Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation de Vernaison d'avoir accepté de juger ce travail.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur Michele Falzone, Président Directeur Général de la société EniChem Polymères France ainsi que de Monsieur Xavier Coqueret, Professeur à l'Ecole Supérieure de Chimie de Lille, et leur suis très reconnaissant d'avoir bien voulu examiner ces travaux.

Toute ma gratitude à Monsieur K. Bujadoux, Directeur de Recherche à la Société ECP EniChem Polymère France, pour la confiance, l'expérience et les précieux conseils qu'il a su m'apporter. Je le remercie vivement d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier également Monsieur X. Olonde pour la formation et l'aide qu'il a su m'apporter durant ces trois années. Je remercie également Monsieur E. Adisson pour l'ensemble de ses conseils et l'aide qu'il m'a apportée.

Je suis très reconnaissant envers Messieurs B. Mouchel, P. Watkin et G. Pouillard pour leur disponibilité et l'aide précieuse qu'ils m'ont données durant l'ensemble des travaux RMN et informatique qui ont été effectuées.

Je remercie également Mesdames F. Agbossou et C. Meliet ainsi que Monsieur J.F. Carpentier pour m'avoir fait profiter de leurs compétences et pour leur sympathie.

Merci également à l'ensemble du personnel de l'E.N.S.C.L. pour son dévouement et sa gentillesse, tout spécialement Monsieur P. Lambourg et Madame M. Beaumarez.

Que tout le personnel du centre de recherche d'ECP EniChem Polymères France de Mazingarbe trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour leur collaboration et l'aide qu'ils ont apportées à la réalisation de ce travail, et tout particulièrement Madame G. Merchez et Monsieur J. Coton. Je remercie également la société ECP EniChem Polymères France qui a assuré le financement de cette thèse.

A mes ami(e)s du laboratoire, j'adresse ici le témoignage de ma profonde amitié pour l'ambiance amicale qui a toujours régné au sein du laboratoire.

Je voudrais témoigner de mon amitié et de toute ma reconnaissance à Mademoiselle C. Fouga pour l'ensemble de son aide.

Pour terminer, je voudrais que Messieurs F. Hapiot et M. Devocelle trouvent ici un gage de ma gratitude et de mon entière reconnaissance pour l'amitié et le soutien qu'ils ont su me témoigner tout au long de ces années passées ensemble.

A mes parents,

Sommaire

Glossaire	i
Introduction	1
 Chapitre I : Polymérisation de l'éthylène et ses systèmes catalytiques	
A- Des catalyseurs Ziegler-Natta aux catalyseurs métallocéniques, ou la naissance de nouveaux polymères.....	3
I- Quarante ans d'histoire.....	3
II- De Ziegler-Natta à Kaminsky.....	8
1- Historique.....	8
2- Les polymères issus de la catalyse métallocénique.....	10
III- Les catalyseurs métallocéniques.....	13
 B- A propos de la polymérisation Ziegler-Natta.....	20
I- Les mécanismes.....	20
1- Mécanisme de Cossée & Arlman.....	20
2- Mécanisme de Green & Ronney.....	22
II- Insertion et terminaison en polymérisation Ziegler-Natta.....	23
III- Conclusion.....	28
 C- Polymérisation de l'éthylène par les complexes des terres rares : les lanthanocènes.....	29
I- Introduction.....	29
II- Un nouveau type de complexe pour la polymérisation de l'éthylène : $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt_2)_2 + BEM$	31
III- Conclusion.....	33
 Références bibliographiques : Chapitre I	34

Chapitre II : Polyéthylène et dialkylmagnésiens à longues chaînes

Nota Bene.....	38
A- A la recherche d'une polymérisation vivante.....	39
I- Introduction.....	39
II- Polymérisation vivante initiée par $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt_2)_2 + BEM$	40
1- Synthèse d'un polyéthylène vivant à partir de Cp^*_2LnR à température ambiante.....	40
2- Synthèse d'un polyéthylène vivant à partir de $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt_2)_2 + BEM$ à 0°C.....	41
3- Homopolymérisation de l'éthylène par $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt_2)_2 + BEM$ à 0°C en présence d'un additif.....	43
4- Conclusion.....	47
III- Température, activité, reproductibilité : un trio inséparable.....	48
1- Introduction.....	48
2- Utilisation d'un dérivé cétonique à 80°C.....	48
IV- Etude de la reproductibilité.....	51
V- Etude des courbes d'activité.....	52
VI- Conclusion.....	55
B- Un nouveau mécanisme en polymérisation vivante.....	56
I- Introduction.....	56
II- Etude en fonction du rapport Mg / Sm.....	57
1- Jusqu'où intervient Mg / Sm.....	57
2- Influence du temps de polymérisation sur les caractéristiques des polymères pour Mg / Sm = constante.....	60
<i>α- Evolution des caractéristiques des polymères en fonction du temps pour Mg / Sm = constante.....</i>	60
<i>β- Etude de l'évolution des caractéristiques du polymère en croissance pour Mg / Sm = 50.....</i>	62
III- A propos du précipité.....	67
1- Caractérisation du précipité.....	67
2- Identification de l'espèce catalytique.....	72
3- Caractérisation d'un mécanisme de type vivant.....	74
IV- Remarques.....	76
V- Conclusion.....	83

C- De nouvelles molécules : les dialkylmagnésiens à longues chaînes.....	84
I- Historique.....	84
II- Synthèse de dialkylmagnésiens lourds (MgP ₂) par des métaux du Groupe III.	87
1- Extension aux lanthanides.....	87
α - Cp* ₂ SmCl ₂ Li(OEt ₂) ₂	87
β - Cp* ₂ NdCl ₂ Li(OEt ₂) ₂	88
2- Cp* ₂ YCl ₂ Li(OEt ₂) ₂	93
3- Conclusion.....	94
III- De 40 à 100°C.....	95
1- Influence de la température.....	96
2- Des conditions douces.....	96
> 40°C.....	96
> 60°C.....	100
> 100°C.....	101
3- Conclusion.....	103
IV- Influence du solvant.....	104
V- Synthèse de dialkylmagnésiens lourds exempts de catalyseur (Sm).....	106
VI- Modélisation de la distribution des masses moléculaires.....	107
VII- Conclusion.....	113
D- A propos du mécanisme.....	114
I- Introduction.....	114
II- Mg / Sm, un rôle capital.....	115
1- Observations et hypothèses.....	115
2- Etude à l'état stationnaire.....	116
III- Un centre actif.....	118
IV- Deux centres actifs.....	123
1- Introduction.....	123
2- Mécanisme à deux centres actifs.....	125
3- Modélisation.....	128
4- Traitements mathématiques.....	130
α - Equations disponibles.....	130
β - Méthode I : Traitement suivant les approximations énoncées ci-dessus..	131
γ - Méthode II : Modélisation à l'aide d'approximations supplémentaires...	134
δ - Modélisation à l'aide d'une combinaison des méthodes I et II.....	139
IV- Conclusion.....	141

E- Extension du mécanisme aux alkylolithiums.....	142
F- Conclusion.....	144
Références bibliographiques : Chapitre II.....	145

Chapitre III : Application du système $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt_2)_2 + BEM$ à la copolymérisation bi-séquencées éthylène / comonomère polaire

I- De nouveaux catalyseurs pour de nouveaux polymères.....	148
1- Introduction.....	148
2- De nouvelles architectures.....	149
II- Les copolymères bi-séquencés éthylène / comonomère polaire - De la catalyse hétérogène par transferts de chaînes à la catalyse homogène.....	152
1- Les copolymères blocs A-B en catalyse Ziegler-Natta.....	152
2- Les lanthanides en copolymérisation bi-blocs éthylène / comonomère polaire.....	154
3- Conclusion.....	159
III- Des mécanismes ioniques ou radicalaire aux lanthanides.....	160
1- Les copolymères bi-séquencés de type Agouri.....	160
2- Les copolymères bi-séquencés : Synthèses non-métallocéniques.....	161
<i>α- Copolymérisation anionique.....</i>	<i>161</i>
<i>β- Copolymérisation cationique.....</i>	<i>163</i>
<i>γ- Copolymérisation radicalaire.....</i>	<i>164</i>
<i>δ- Combinaisons des mécanismes anionique, cationique et radicalaire.....</i>	<i>164</i>
<i>ε- Copolymérisation bi-séquencée par réaction de "transformation".....</i>	<i>164</i>
<i>χ- Copolymérisation par transfert de groupe.....</i>	<i>166</i>
<i>ζ- Les mécanismes proposés pour les complexes d'organolanthanides III.....</i>	<i>166</i>
3- Les mécanismes proposés pour les complexes d'organolanthanide III.....	167
Références bibliographiques : Chapitre III.....	171

Chapitre IV : Synthèse de copolymères bi-séquencés éthylène / comonomère polaire en présence du système $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt_2)_2$ + BEM

Nota Bene.....	175
A- Synthèse d'homopolymère de comonomères polaires.....	176
I- Un système complexe.....	176
II- Etude à l'aide du complexe $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt_2)_2$	177
1- Homopolymérisation du MMA.....	177
2- Homopolymérisation de l' ϵ -caprolactone.....	178
3- Conclusion.....	179
III- Etude à l'aide du BEM.....	179
1- BEM en homopolymérisation du MMA.....	180
2- BEM en homopolymérisation de l' ϵ -caprolactone.....	180
3- Conclusion.....	181
IV- Conclusion.....	182
B- Application du système $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt_2)_2$ + BEM à la synthèse de copolymères bi-séquencés d'éthylène et de comonomère polaire.....	183
I- Copolymère éthylène / MMA.....	184
1- A 80°C.....	184
2- A -78°C.....	186
3- Conclusion.....	189
II- Copolymère éthylène / ϵ -caprolactone.....	190
1- A 80°C.....	190
2- A 15°C.....	193
3- Conclusion.....	195
III- Conclusion.....	196
C- Utilisation des composés MgP_2 en tant que macroinitiateurs de polymérisation.....	197
I- Rappel sur la synthèse des MgP_2	197
II- Synthèse d'homopoly-MMA initiée par MgP_2	198
1- Homopolymère du MMA à -78°C.....	198
2- Homopolymère du MMA à -30°C dans le toluène.....	199
III- Synthèse d'homopoly- ϵ -caprolactone initiée par MgP_2	201
1- A 20°C dans le toluène.....	201

2- A 20°C dans le THF.....	203
3- Conclusion.....	204
IV- Conclusion.....	205
Références bibliographiques : Chapitre IV.....	206
Chapitre V : Partie expérimentale.....	207
Références bibliographiques : Chapitre V.....	227
Conclusion.....	228
Annexes	
Annexe 1.....	I
Annexe 2.....	II
Annexe 3.....	III
Annexe 4.....	IV
Annexe 5.....	V
Annexe 6.....	VI
Annexe 7.....	VII
Annexe 8.....	VIII
Annexe 9.....	IX
Annexe 10.....	X
Annexe 11.....	XI
Annexe 12.....	XII
Annexe 13.....	XIII
Annexe 14.....	XIV
Annexe 15.....	XV
Annexe 16.....	XVI

Introduction

Introduction

La catalyse homogène appliquée à la polymérisation a pris naissance avec les travaux de Giulio Natta dans les années 50, mais sommeilla durant vingt ans du fait de la faible activité des catalyseurs isolés.

Son essor apparut dans les années 80 avec la publication de nombreux brevets mettant en évidence la richesse et l'ampleur de cette chimie.

La synthèse organique est le domaine d'application privilégié des composés organométalliques par l'intermédiaire des réactions catalytiques ou stoechiométriques. Sur le plan industriel, la catalyse présente deux types, l'une très appliquée, la catalyse hétérogène, la seconde moins, la catalyse homogène ¹. Cette dernière est rencontrée dans les réactions d'hydroformylation (Rh, Co), d'hydrocyanation (Ni), d'hydrogénation asymétrique ou non (Rh ou Ru), de carbonylation du méthanol (procédé Monsanto, Rh), d'oxydation des oléfines (procédé Wacker, Pd), d'oligomérisation (procédé SHOP, Ni) et de polymérisation des oléfines terminales (Zr) ².

En ce qui concerne les réactions de polymérisation des α -oléfines, une mutation extraordinaire des systèmes catalytiques est en train de s'opérer. Les nouvelles familles de catalyseurs (métallocènes) sont un second souffle pour les polyoléfines, offrant ainsi de nouvelles opportunités jusqu'alors inespérées. Il est à noter que la polymérisation des oléfines peut être initiée de différentes manières : par voie radicalaire, anionique, cationique ou organométallique. Pour ce qui est des polymérisations anioniques et cationiques, elles sont peu utilisées et concernent essentiellement la synthèse de polystyrène ou de polymères de spécialité. En revanche, la polymérisation radicalaire est plus utilisée. Elle nécessite des pressions et des températures élevées, et fournit des polymères très ramifiés. Ce type de polymérisation est de plus en plus fortement concurrencé par les systèmes organométalliques tels que les catalyseurs Ziegler-Natta.

La découverte par K. Ziegler et G. Natta des catalyseurs de polymérisation alliant un alkylaluminium et le titane leur a valu le Prix Nobel en 1963. Les systèmes Ziegler-Natta aptes à synthétiser des polymères linéaires de basse ou haute densité avec une stéréorégularité contrôlée, se sont étendus aux autres métaux du groupe IV et ont pris une place économique capitale sur le marché des polymères.

En effet, leur part de marché en 1988 était de 64% contre 22% pour les trialkylaluminiums, 7% pour les radicalaires et 7% pour les catalyseurs Phillips. En 1993, la production mondiale de polyéthylène et de polypropylène était respectivement de 74 millions et 34 millions de tonnes³. Ils représentent à eux deux 35% de l'ensemble des thermoplastiques et des élastomères réunis. La catalyse utilisée jusqu'à présent était de type hétérogène.

L'utilisation des catalyseurs métallocéniques, comme systèmes solubles a relancé ces dernières années la course aux technologies de production et de transformation. Ces catalyseurs, de plus en plus sophistiqués, offrent un seul site actif et permettent la synthèse de polymères possédant une architecture contrôlée et une polydispersité très étroite. L'historique de la catalyse de polymérisation montre comment les métallocènes produisant des polymères aux propriétés exceptionnelles sont en train de supplanter les catalyseurs conventionnels Ziegler-Natta. Les métaux utilisés en catalyse homogène sont actuellement le titane, le zirconium ou l'hafnium. En 1988, d'autres métaux font parler d'eux : les lanthanocènes.

T.J. Marks⁴ a montré que, dans des conditions appropriées, ces catalyseurs à base de lanthanides permettent d'obtenir des activités encore jamais observées jusque là. De plus en plus de travaux leur étant relatifs sont publiés tant en homopolymérisation qu'en copolymérisation⁵.

C'est cette chimie, pourtant délicate et peu connue, qui a été choisie par le laboratoire en 1989 sur l'initiative des Professeurs A. Mortreux et F. Petit[†] pour la polymérisation et la copolymérisation des oléfines terminales. Un système catalytique a été mis au point par X. Olonde permettant la polymérisation sélective de l'éthylène^{83,84,85,86}. Notre travail s'inscrit dans la continuité de cette recherche. Nous exposerons donc dans cette thèse les résultats acquis à la fois en homopolymérisation de l'éthylène et de copolymérisation avec des comonomères polaires tels que le méthacrylate de méthyle ou l' ϵ -caprolactone.

Chapitre I

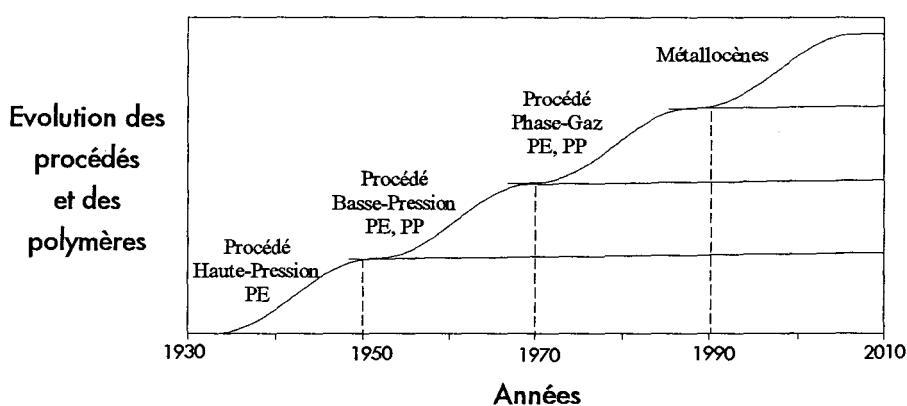
Polymérisation de l'éthylène et ses systèmes catalytiques

A- Des catalyseurs Ziegler-Natta aux catalyseurs métallocéniques, ou la naissance de nouveaux polymères

A.I- Quarante ans d'histoire

Au cours des soixante dernières années, l'évolution des procédés de synthèse des polyoléfines a suivi une courbe en "S" (fig.1). Cette représentation montre comment au cours du temps les différentes technologies sont nées, puis la façon dont elles ont pris place sur le marché et enfin leur comportement face aux nouvelles techniques pouvant les concurrencer. Le moteur de ces évolutions est le désir permanent des industries à améliorer le contrôle des procédés de polymérisations afin d'augmenter le plus possible les performances des polymères.

Figure 1 : L'évolution des polyoléfines : une courbe en "S"



En effet, les premiers polyéthylènes linéaires furent développés par K. Ziegler et G. Natta. Leurs recherches ont permis de développer une classe de catalyseurs pouvant polymériser les α -oléfines ainsi que les diènes avec une forte activité. Il découle de ces travaux un considérable développement de la plasturgie et un profond bouleversement des systèmes catalytiques utilisés en polymérisation.

Auparavant, vers 1930, l'éthylène était polymérisé par voie radicalaire où des initiateurs de radicaux libres étaient générés à des pressions importantes (~1000 à 3000 atm.), et à des températures élevées (150 - 250°C). C'est le procédé masse. Caractérisé par l'absence de solvant, le polymère et le monomère forment une seule et même phase dite supercritique, ce qui explique les pressions et températures requises. Les polymères ainsi obtenus présentaient un très fort pourcentage de ramification et des points de fusions inférieurs à 115°C. Il s'est avéré par la suite que ce procédé était apte à travailler avec des catalyseurs Ziegler-Natta. Actuellement utilisé ainsi, c'est un procédé continu, d'une assez grande flexibilité et permettant la synthèse de produits de densité pouvant varier de 0,86 à 0,96 g / cm³, mais limité en indice de fluidité à 0,5 dg / min du fait de la viscosité du milieu. Les catalyseurs doivent avoir une activité initiale très élevée et une stabilité moyenne (problèmes de post-polymérisation) car le temps de séjour dans le réacteur est court, de l'ordre de 1 min. Ils peuvent aussi bien être hétérogènes qu'homogènes mais ne doivent pas induire de réactions d'oligomérisation, d'isomérisation et d'hydrogénation.

La première génération de catalyseurs Ziegler - Natta fut découverte à la suite d'une étude systématique réalisée par Ziegler & Coll. sur l'addition d'éthylène sur des composés organométalliques et plus précisément sur les alkylaluminiums. En effet, une réaction d'oligomérisation de l'éthylène a été observée en mettant en présence un alkylaluminium et de l'éthylène. Néanmoins, cette réaction de "croissance" est limitée par une réaction inverse dite de "déplacement" ou d'élimination permettant de régénérer un alkyl-métallique et plus particulièrement un hydrure métallique.

Holzcamp s'aperçut que, sur des chaînes en C₄⁶, la réaction d'élimination était favorisée par la présence d'impuretés telles que le nickel sous forme colloïdale. En outre, une autre étude permit de montrer que la présence de composés du zirconium comme le zirconi (acétylacétonate de zirconium), associé à un alkylaluminium, provoquait un comportement inverse à celui du nickel. En effet, la réaction de croissance était favorisée par rapport à celle de l'élimination. Sur ces observations, un nouveau "mécanisme" beaucoup plus actif fut alors mis au point. Il rassemblait un halogénure de métal de transition et un alkylaluminium à savoir : TiCl₄ + AlEt₃.

A l'aide de ce système il est alors devenu possible de synthétiser des polymères linéaires de haute masse moléculaire dans des conditions plus douces que celles utilisées lors d'une polymérisation radicalaire.

Natta & Coll. utilisèrent ce système catalytique pour la polymérisation du propylène et obtinrent un mélange de polypropylènes amorphe et cristallin.

L'étude de systèmes mettant en jeu des métaux de transition à l'état réduit permit de produire des polymères beaucoup plus cristallins ⁷ et donc des polymères stéréoréguliers.

La suite des travaux sur ces systèmes catalytiques a permis d'étendre la catalyse à d'autres métaux tels que le chrome, le vanadium ou le zirconium engendrant un grand nombre de publications et de brevets.

Effectivement, si les premiers polyéthylènes ont été synthétisés dans des conditions extrêmes, l'évolution des systèmes catalytiques a permis de les modifier.

Dans les années 50, le procédé masse fut ainsi concurrencé par le **procédé solution**. Deux différences majeures : plus faible pression de polymérisation (30 à 200 bar) avec une température élevée (> 150°C) et présence d'un solvant (hexane ou cyclohexane) ⁸ qui doit être extrait puis recyclé après polymérisation. Ce procédé permet la synthèse de polyéthylène haute densité avec un bon contrôle des masses moléculaires et des polydispersités. Il autorise la production de polymères de faible indice de fluidité toutefois limité à 0,8 dg / min. . Il est par ailleurs possible de réaliser des copolymères d' α -oléfines supérieures. En outre, les contraintes relatives aux catalyseurs sont les mêmes que pour le procédé masse.

Durant la même période, apparaît le **procédé suspension**. Les procédés de polymérisation entrent alors dans une nouvelle ère, celle des basses températures. Les polyéthylènes ainsi produits sont des poudres qui doivent avoir une morphologie contrôlée afin d'éviter une granulation onéreuse. Le procédé suspension présente des conditions opératoires très intéressantes car la température de polymérisation est de 80°C et la pression basse. Néanmoins, la présence de solvant requiert les mêmes conditions que le procédé solution lors de la récupération du polymère. Ce procédé est limité à une certaine gamme de produits tels que le polyéthylène haute densité (Pehd) avec une distribution des masses moléculaires moyennes ayant une très large polydispersité. Il est possible de synthétiser des polyoléfines mais pas de polydiènes. Le temps de séjour étant de l'ordre de une heure, le catalyseur doit présenter une très bonne stabilité.

En 1970, c'est l'avènement du **procédé phase gaz**. Reconnu pour être actuellement le seul capable de produire toute la gamme de polyéthylène linéaire ⁹ de manière industrielle, il n'en est pas

pour autant dispensé d'inconvénients. Sa technologie repose sur le principe des lits agités ou fluidisés (le plus répandu). De ce fait, le contrôle de la température locale est un facteur capital pour le bon fonctionnement du réacteur afin d'éviter la prise en masse du lit. Il est essentiel de nettoyer régulièrement le réacteur pour pallier la formation d'agglomérats dans la zone réactionnelle issue de surchauffes locales du fait, de la grande activité des catalyseurs¹⁰. Ce phénomène peut être minimisé en diminuant la pression partielle en éthylène par dilution avec de l'azote. L'obtention des polymères de composition uniforme est délicate⁸. Ce procédé accepte un grand nombre de catalyseurs à condition que ceux-ci soient supportés sur un support solide (titane, chrome, vanadium)¹¹. De ce fait, le fonctionnement avec des catalyseurs homogènes en est rendu impossible. Les contraintes concernant les catalyseurs sont très sévères, leur activité ne doit pas être trop élevée mais en outre très stable dans le temps. La nature du support joue un rôle très important, il doit impérativement présenter une granulométrie et une morphologie contrôlée ainsi qu'une bonne résistance mécanique¹².

Mais l'histoire ne s'arrête pas ainsi. En 1990, les jours de la très haute technologie ont débuté. De nouveaux composés diffèrent de ceux rencontrés en catalyse Ziegler-Natta et relèvent de plus en plus de la chimie fine. Ils sont aussi appelés "Single Site Catalysts" (SSCs), car tous les sites actifs sont en principes identiques. La catalyse homogène se trouve être valorisée car elle permet la synthèse de polymères ayant des caractéristiques jusque-là jamais obtenues. Ce sont les catalyseurs de demain.

Les différents procédés apparus au fil des années et présentés ci-dessus, ne se substituent pas les uns aux autres, ils forment un tout permettant d'obtenir les différentes qualités de polymères du marché. Les aptitudes et caractéristiques de chacun sont rassemblées dans le tableau 1.

Tableau 1: Caractéristiques des principaux procédés de polymérisation¹³

Procédé	Conditions Opératoires			Produit Synthétisé		
	Température (°C)	Pression (bar)	Solvant	Aspect	Polydispersité	Densité
Masse	élevée 180-260	élevée 800	Non	Granulés	Etroite	Pebd
Solution	élevée > 150	moyenne ou basse	Oui	Granulés	Etroite	Pebdl
Suspension	modérée 80	basse	Oui	Poudre	Large	Pehd
Phase Gaz	modérée 80-95	basse 10-20	Non	Poudre	Moyenne	Pehd & Pebdl

Jusque dans les années 90, les polyéthylènes produits par ces différents procédés présentaient une hétérogénéité de structures et de masses moléculaires. Ce manque de contrôle de la polydispersité provient du fait que plusieurs sites catalytiques sont actifs au cours de la polymérisation. De ce fait, les polyéthylènes de type Ziegler-Natta ont une large plage de masses moléculaires et une incorporation non homogène du comonomère lors de copolymérisation. Ce phénomène n'est pas rencontré avec les catalyseurs de type métallocène où tous les sites actifs sont générés de la même manière. Il en résulte un polymère avec une polydispersité des masses moléculaires étroite et la possibilité d'incorporer un comonomère de façon homogène.

Les avantages des métallocènes ne s'arrêtent pas là car ils peuvent aussi être utilisés dans la plupart des procédés présentés ci-dessus. Par ailleurs, suivant les conditions expérimentales utilisées, ils sont capables de donner naissance à des types ou des qualités de polymères encore inconnus.

A.II- De Ziegler et Natta à Kaminsky

A.II.1- Historique

Le terme de métallocène fait son apparition durant les années 50 en remplacement de l'appellation plus familière de "Iron sandwich" caractérisant le bis-cyclopentadiényl-fer, $(C_5H_5)_2Fe$ ou Cp_2Fe . Cette structure a été caractérisée simultanément par G. Wilkinson à l'Université d'Harvard et O. Fischer à l'Université de Munich en 1954 sur un complexe où le fer est pris en sandwich entre deux groupes cyclopentadiènes (Cp) plans. Ce nom est désormais donné à tout composé organométallique présentant ce type de ligand, incluant les groupements cyclopentadiènes substitués, ainsi que les indényles, les fluorényles de même que ceux ne comportant qu'un seul cyclopentadiène.

Les métaux les plus utilisés en tant que catalyseurs métallocéniques de polymérisation des oléfines sont le Zr, Ti et Hf, avec de nombreux travaux significatifs concernant Sc, Y, Sm, Yb et Lu.

En 1956, G. Natta & Coll., de l'Institut Polytechnique de Milan, firent quelques travaux en chimie des métallocènes appliqués à la polymérisation. Malheureusement, comme les espèces isolées avaient une faible activité, les catalyseurs hétérogènes Ziegler-Natta ont été privilégiés.

Les années 70 sont l'une des périodes les plus importantes de l'histoire de la polymérisation. W. Kaminsky & Coll., de l'Université de Hambourg, découvrent un nouveau type d'activateur. L'addition de petites quantités d'eau à la solution de métallocène activée par du triméthylaluminium (TMA)¹⁴ a pour effet d'augmenter considérablement l'activité du catalyseur. Les études qui suivirent montrèrent que l'addition d'un hydrolysate de triméthylaluminium, caractérisé comme étant un polymère de méthylaluminosiloxane (PMAO), appelé plus couramment MAO, permettait d'observer le même phénomène. Ces travaux furent d'une importance fondamentale du fait de la nature des sites catalytiques (SSCs) et des propriétés des polymères synthétisés. L'espèce active est un cation métallique insaturé, stabilisé par un anion non-coordinant volumineux (MAO). Les titanocènes, zirconocènes et hafnocènes utilisés avec du MAO en tant que cocatalyseur, forment une espèce extrêmement active en polymérisation. Cette activité est supérieure à celle des catalyseurs Ziegler-Natta conventionnels (40 000 Kg PE / g Zr / h)¹⁵. Cependant, la commercialisation ne fut pas possible du fait, notamment, des coûts de revient des systèmes catalytiques.

Au début des années 80, la modification de la nature des ligands cyclopentadiényles notamment par substitution, a permis d'améliorer les activités. Ainsi, un système catalytique commercialement viable vit le jour et fit l'objet de nombreux brevets. Il s'en suivit une accélération des recherches dans le monde entier. Les étapes principales ont été les suivantes :

- L'année 1983 fut une année charnière par l'apparition du premier système catalytique industrialisable basé sur des métallocènes substitués activés par un aluminoxane. La même année furent synthétisés les premiers métallocènes capables de contrôler la tacticité du polypropylène.

- En 1986, les catalyseurs supportés voient le jour. Ils présentent les avantages des catalyseurs homogènes et permettent aussi leur utilisation en applications industrielles suivant un procédé phase gaz ou suspension. Le support doit être convenablement choisi afin de ne pas interférer avec le métal ou les ligands. La liaison support / métal est réalisée par l'intermédiaire du cocatalyseur, conservant ainsi, au métal, l'ensemble de ses propriétés.

- En 1987, arrivent les mélanges de métallocènes, d'aluminoxane et d'additifs stables et actifs, ainsi que la catalyse métallocénique par des anions non-coordinants $[(C_6F_5)_4B^- , C_6H_5N(CH_3)_2H^+]$, et enfin

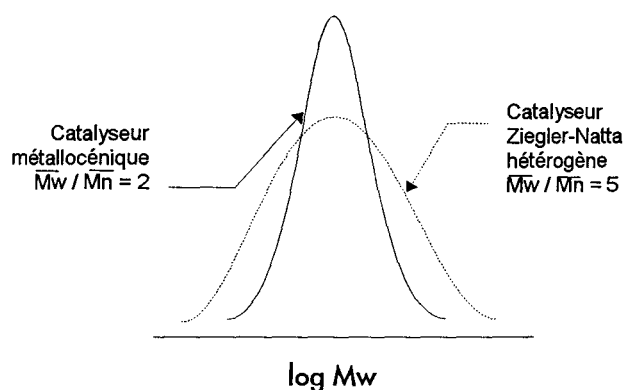
- En 1989, les complexes mono-cyclopentadiényles apparaissent.

A la même époque, les lanthanides font leur apparition. P. Watson & Coll. (1983) et Marks & Coll. (1985) publient leurs travaux sur les complexes aux lanthanides en polymérisation des α -oléfines. Les résultats sont spectaculaires (1000g PE / mmol Nd.min.atm. à 25 °C). D'autres catalyseurs à base de néodyme sont déjà sur le marché pour la polymérisation du butadiène ^{16, 17}.

A.II.2-Les polymères issus de la catalyse métallocénique

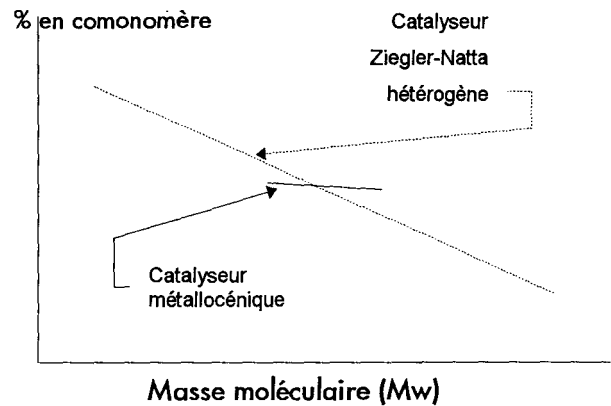
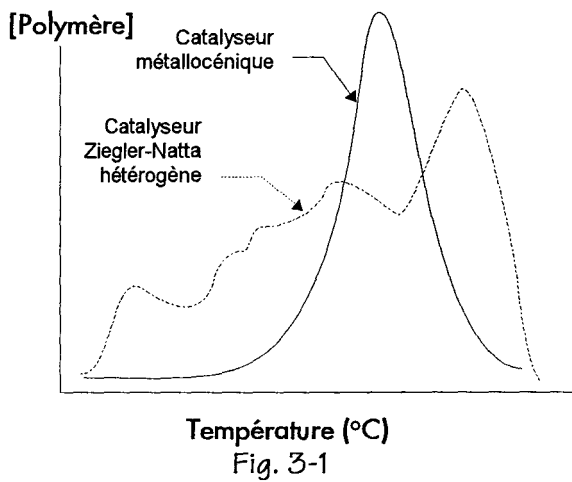
L'avantage principal des catalyseurs métallocéniques (SSCs) est que tous les sites actifs en polymérisation sont identiques. Ils permettent ainsi la synthèse de polymères extrêmement uniformes aussi bien en répartition du comonomère qu'en distribution des masses moléculaires. L'analyse par chromatographie par perméation de gel (GPC) (fig. 2), de deux copolymères de densité et de taux en comonomère identiques, permet de mettre en évidence le contrôle de la polydispersité en fonction du type de catalyseur. Les polymères de polydispersité comprise entre 2 et 3 présentent, généralement suivant l'application, une meilleure résistance mécanique.

Figure 2 : Les SSCs - Un meilleur contrôle des distributions des masses moléculaires



Généralement, les polyoléfines sont caractérisées par leur masse moléculaire moyenne en poids (\overline{M}_w) et par leur indice de polydispersité ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$). A l'aide de ces deux paramètres, les différences architecturales de deux copolymères, de même densité et contenant le même comonomère, issus de la catalyse Ziegler-Natta pour l'un, et d'un catalyseur métallocénique pour l'autre, ont été mises à jour. Cela vient augmenter l'importance de l'enjeu que représentent les métallocènes. La figure 3 montre ces différences¹⁸.

Figure 3 : Contrôle de la microstructure des copolymères - Hétérogène ou Homogène

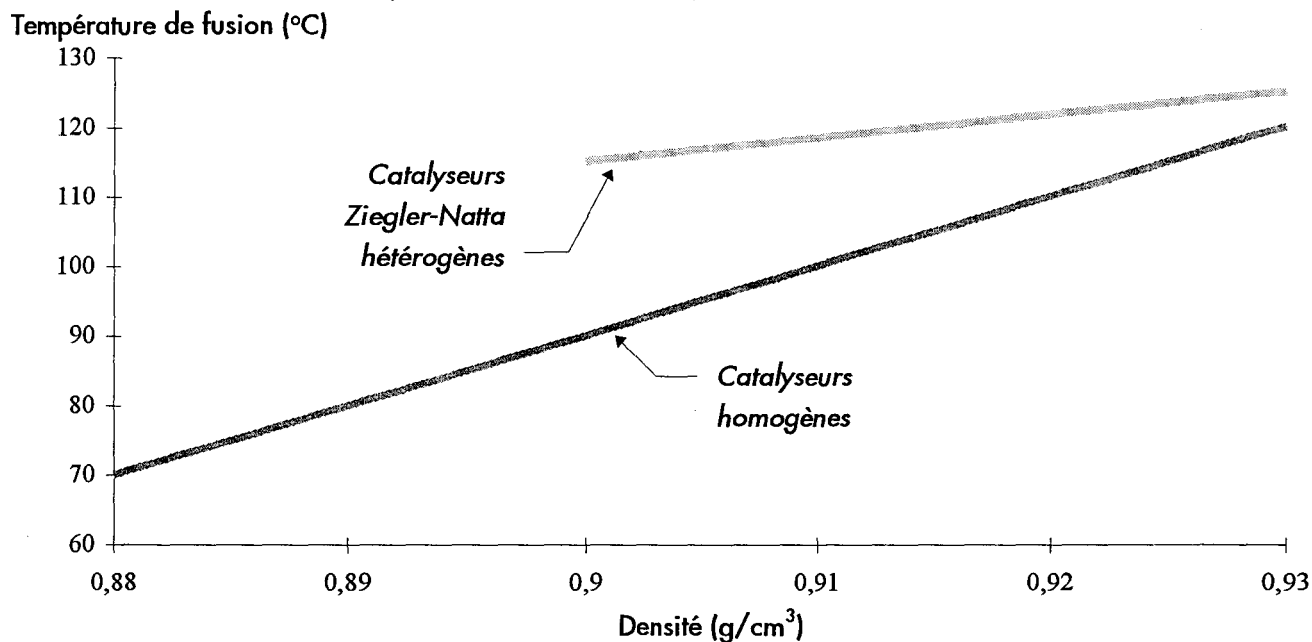


Ces résultats ont été obtenus en effectuant le fractionnement de chaque polymère par élution en fonction de la température, ce qui permet de dissocier les polymères édifiés sur des différences de cristallinité (T.R.E.F.). Il apparaît ainsi que le polymère Ziegler-Natta offre un modèle multimodal (fig.3-1). L'analyse des différentes fractions montre que l'incorporation du comonomère est très hétérogène et varie en fonction des masses moléculaires. Effectivement, les chaînes de faible \bar{M}_w sont riches en comonomère alors que les chaînes de haute \bar{M}_w ont une teneur très faible en comonomère. En outre, pour le polymère métallocénique, la teneur en comonomère est uniforme quelle que soit la \bar{M}_w (fig.3-2). De ce fait, les copolymères Ziegler-Natta présenteront des propriétés considérablement différentes d'une fraction à l'autre, et le polymère final ne pourra justifier que des propriétés moyennes de l'ensemble des fractions. Souvent, ces polymères ne peuvent prétendre à des applications industrielles spécifiques, telles que médicales ou alimentaires. En effet, les basses masses ont un fort taux de comonomère mais une faible cristallinité et, ainsi, sont aisément extractibles par les aliments gras lorsqu'il s'agit d'applications alimentaires.

Contrairement à ceux obtenus en catalyse Ziegler-Natta, les polymères métallocéniques sont élués de manière homogène. Toutes les chaînes présentent donc des longueurs comparables. De plus, l'incorporation du comonomère est uniforme pour tous les sites car ils ont tous les mêmes caractéristiques. Ainsi, aucune variation du pourcentage de comonomère incorporé en fonction de \bar{M}_w n'est observable. Les polydispersités en homo et en copolymérisation ne sont sensibles ni au choix du métal, de la température, du comonomère, des concentrations en métallocène ou du cocatalyseur utilisés.

Les métallocènes produisent donc des polymères (pour une densité comparable) exempts de longues chaînes peu ramifiées et de courtes chaînes très ramifiées. Ces nouveaux polymères sont aussi plus cristallins, possèdent une fraction extractible moins importante et offrent de plus une meilleure soudabilité de par leur basse température de fusion, ce qui n'était pas réalisable en catalyse Ziegler - Natta classique (fig. 4).

Figure 4 : Température de fusion du polymère en fonction de la densité

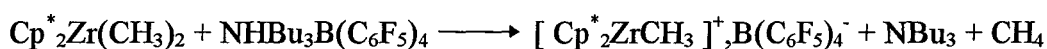
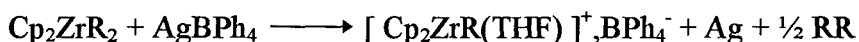


Ces caractéristiques restent identiques dans le cas de catalyseurs métallocéniques supportés, à condition que le support conserve aux catalyseurs ses propriétés de sites actifs uniques (SSCs). Dans le cas où une polydispersité large est demandée, il est possible de réaliser des mélanges de deux catalyseurs métallocéniques, ou plus, afin de répondre aux spécifications demandées. La technologie utilisée sera alors le réacteur en cascade ou l'injection multi-zones. Les catalyseurs travaillent alors les uns à la suite des autres, dans un ordre et des conditions déterminés ¹⁹. Par ces techniques, les polymères obtenus sont parfaitement homogènes et leurs propriétés contrôlées. Il est ainsi possible de moduler les différents paramètres afin de pleinement satisfaire un besoin précis.

A.III- Les métallocènes

A l'origine, leur structure était du type Cp_2MX_2 + cocatalyseur, le métal faisant partie du groupe IV (Ti, Zr ou Hf) et X pouvant être un halogène ou un alkyle. Depuis ces premiers travaux, cette formulation a été modifiée. Les Cp sont devenus des Cp' (soit des Cp substitués, pontés ou non), jusqu'au remplacement, ces dernières années, d'un groupement Cp par un azote²⁰. Le cocatalyseur est quant à lui un acide de Brønsted dont l'anion n'est pas coordonnant^{21, 22} ou un acide de Lewis fort^{23, 24}, et son action doit être similaire à celle d'un alkylant dans le cas où X est un halogène. Jordan²⁵, Eisch²⁵ et Marks²⁷ ont montré que l'espèce active est un cation insaturé. De plus, cette espèce doit posséder une liaison σ M-R.

Ces espèces cationiques peuvent être synthétisées de diverses manières :

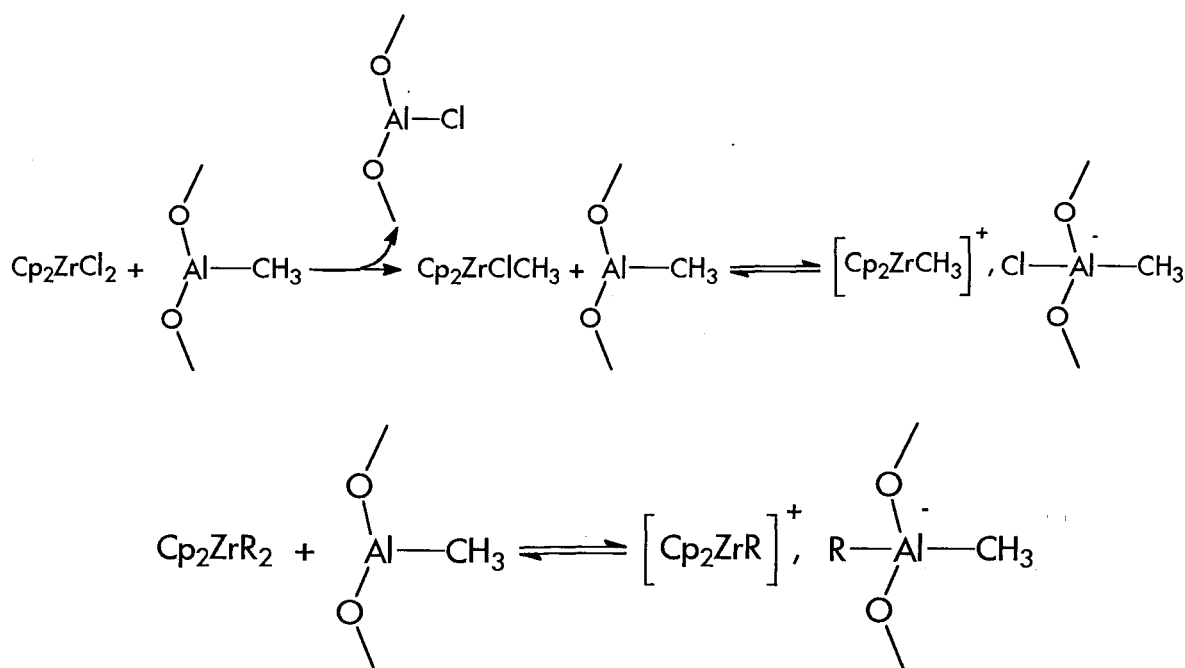


Cp* = Pentaméthylcyclopentadiène

L'activité de ce type de complexe est fortement dépendante de la basicité du contre-ion²⁸, $B(C_6F_5)_4^-$ donnant les meilleurs résultats²⁹.

En 1976, Kaminsky & Coll. révolutionnent la catalyse avec ce type de complexes³⁰ en observant que l'addition d'un aluminoxane sur des systèmes Cp'_2MCl_2 permettait d'obtenir de très fortes activités en polymérisation. Le PMAO a pour rôle la formation de l'espèce cationique par alkylation et par abstraction d'un ligand X, mais peut aussi agir comme agent de transfert.

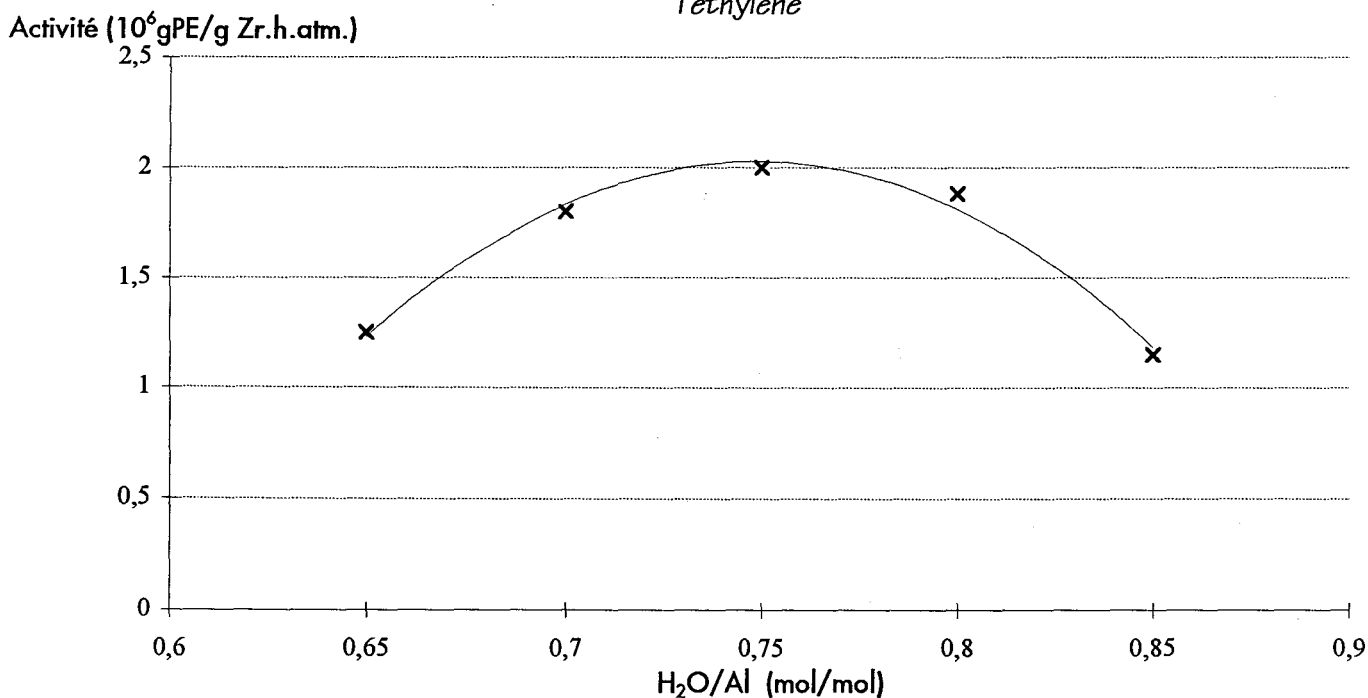
On observe ainsi :



En 1993, une étude approfondie sur le rôle du PMAO (MAO) a mis en évidence que la teneur en eau de l'hydrolysate provoquait des variations importantes de l'activité du catalyseur.

Ainsi, la figure 5 fait apparaître que l'activité optimale est obtenue pour un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Al} = 0,7 - 0,8$. Les alkylaluminiums partiellement hydrolysés³¹ sont appelés MMAO (Modified MethylAluminOxane).

Figure 5 : Influence du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$, dans les PMAO, sur l'activité en polymérisation de l'éthylène^a



^a Conditions : catalyseur : dichlorure de zirconocène, $\text{Al}/\text{Zr} = 40\,000$, 15 min., 80°C , 10 atm. d'éthylène

Les tableaux 2 et 3 présentent les résultats comparatifs de l'application de PMAO et de MMAO en polymérisation de l'éthylène et du propylène.

Tableau 2 : Activité des aluminoxanes en polymérisation de l'éthylène ^a

Aluminoxane	Activité ^b
PMAO-X ^c	2,2
PMAO-Y ^d	2,5
MMAO-3A	1,5
MMAO-4	2,2

^a Conditions : catalyseur : dichlorure de zirconocène, Al / Zr = 40 000, 15 min., 1 atm. d'éthylène, 80°C, solvant : toluène, ^b 10⁶ g PE / g Zr . h . atm. C₂H₄, ^c fournisseur X, ^d fournisseur Y.

Tableau 3 : Activité des aluminoxanes en polymérisation du propylène ^a

Aluminoxane	Activité ^b en fonction de Al / Zr		
	Al / Zr ~ 250	Al / Zr ~ 1000	Al / Zr ~ 2500
PMAO-X ^c	2,2	14	18
PMAO-Y ^d	2,6	7,5	10
MMAO-3A	4,8	12	18
MMAO-4	2,8	10	15

^a Conditions : catalyseur : dichlorure de zirconocène, 60 min., 1 atm. de propylène, 25°C, ^b 10⁴ g PP / g Zr . h . atm. C₃H₆, ^c fournisseur X, ^d fournisseur Y.

L'ensemble de ces résultats montre que les MMAO sont susceptibles de remplacer les PMAO. Néanmoins leur aptitude est fonction de la nature du système catalytique, de l'oléfine polymérisée ainsi que des conditions de réaction. Si leurs productivités ne sont pas encore très convaincantes, d'autres éléments leurs seraient néanmoins préférables aux PMAO.

En effet, les MMAO sont :

- Stables dans le temps
- Solubles dans les hydrocarbures aliphatiques

et

- Ne modifient pas les propriétés des polymères synthétisés.

Quel que soit le cocatalyseur, différents problèmes se posent alors :

- le rapport Al / M doit être très élevé pour atteindre de fortes activités (50 000 - 100 000) ³². Chien & Coll. ont pu l'expliquer par la présence d'une désactivation bi-moléculaire Al-M
- le titane n'est pas utilisable car il se réduit en Cp^{*}₂TiR inactif ³³
- le solvant de polymérisation doit solubiliser le MAO ³⁴
- les masses moléculaires sont faibles à haute température.

En fonction de tout ceci, le procédé solution s'avère ne pas être vraiment adapté aux applications désirées.

En 1988, Exxon Chemical a développé alors ces catalyseurs en procédé masse ³⁵, mais s'oriente désormais vers les applications suivant le procédé phase gaz (moins coûteux).

La versatilité de cette chimie permet de modifier ces catalyseurs pour les utiliser suivant d'autres procédés. En effet, la réaction des MAO sur des silices ou alumines partiellement hydratées ³⁶ autorise par action sur les catalyseurs Cp^{*}₂ZrCl₂ le greffage de ces derniers sur un support solide les rendant ainsi utilisables en procédé phase gaz. Cela ne modifie en rien leur comportement, la liaison avec le support se fait par l'intermédiaire du MAO ^{37,38}.

Néanmoins, la spécificité de ces systèmes catalytiques est essentiellement due à la nature des ligands coordonnés au métal. Ainsi, dans le cas de ligands cyclopentadiényles, plus la basicité sera marquée, plus le cation sera stable. Il offre ainsi une meilleure solubilité, ce qui accroît son activité sauf concernant Cp^{*}₂ZrCl₂ qui donne de meilleures activités avec Al(isoBu)₃ qu'avec le MAO ³⁹.

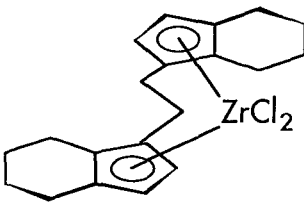
L'architecture même des catalyseurs joue un rôle important. En effet, des structures catalytiques rigides, comportant un encombrement stérique adapté, permettent la synthèse de polymères stéréoréguliers comme dans le cas du propylène. Ainsi, la nature des ligands cyclopentadiényles, indényles ou fluorényles, combinée à la position de leurs substituants, peut induire une chiralité et faire varier le degré de tacticité du polymère ^{40,41}.

La stéréospécificité peut alors être contrôlée de par le type de chiralité du complexe catalytique. Deux types de chiralités peuvent être rencontrées : une chiralité fixe ou métallocénique. Une chiralité fixe provenant d'une structure rigide (complexe ponté) engendre, par exemple, des polypropylènes isotactiques alors qu'une chiralité métallocénique (nature des ligands) induit une

syndiotacticité du fait du changement de configuration des énantiomères à chaque insertion ⁴². Ces différences de chiralités sont visibles par l'observation dans l'espace des molécules et en étudiant les axes et les plans de symétries.

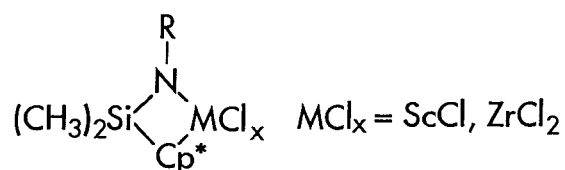
Quelques exemples sont présentés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Influence de structure du catalyseur ^a

Catalyseur	Chiralité	Stéréospécificité	Référence
$\begin{array}{c} \text{Cp} \\ \diagdown \\ \text{Zr}-\text{Cl}_2 \\ \diagup \\ \text{Cp} \end{array}$	-	PP atactique Masses faibles	43
	Ligand	PP isotactique Masses élevées	44, 45
$\begin{array}{c} \text{Cp} \\ \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} \\ \diagup \\ \text{Flu} \\ \diagdown \\ \text{Zr}-\text{Cl}_2 \end{array}$	Métallocénique	PP syndiotactique	46
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}^* \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{Ind} \\ \diagup \\ \text{Cp}^* \\ \diagdown \\ \text{Zr}-\text{Cl}_2 \end{array}$	Ligand et métallocénique	PP isotactique élastomère thermoplastique	47

^a Cp = C₅H₅; Cp* = C₅(CH₃)₅; Ind = Indényle; Flu = Fluorényle

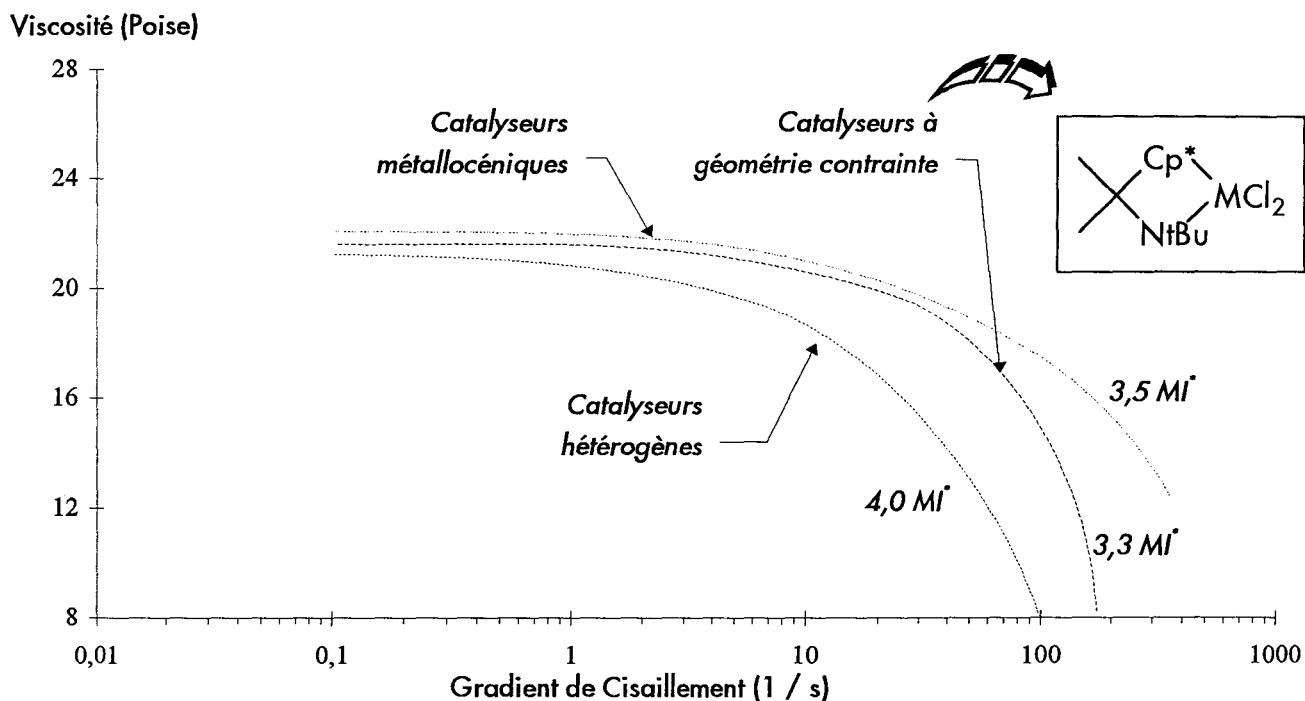
Une nouvelle génération de métallocènes fait apparaître le remplacement d'un groupement Cp par un atome d'azote substitué. Ce nouveau type de ligand ⁴⁸ cyclopentadiényl-silylamido développé sur le scandium par Bercaw & Coll. ⁴⁹ est appliqué sur le titane par la société Dow Chemical ⁵⁰, et offre de nombreuses opportunités.



Le principal avantage est son excellente aptitude à la copolymérisation malgré des activités moyennes. L'espèce active n'est pas encore bien définie mais ne semble pas être un cation car le rapport Al / Ti ne doit pas forcément être important, et l'activation par AlEt₃ ou du MAO ne modifie pas les résultats. Le titane est préféré au zirconium car ces complexes donnent des masses moléculaires plus élevées où des branchements longs permettent une bonne processibilité.

Les spécificités de ces catalyseurs sont caractérisées par la nature du groupement R qui influence directement sur l'accessibilité de la sphère de coordination du métal en modifiant l'angle $\widehat{N-M-Cp}$. Ces catalyseurs permettent la synthèse de copolymères éthylène - oct-1-ène ayant des propriétés rhéologiques particulières (bonne processabilité lorsque $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2$) (fig 6).

Figure 6 : Caractéristiques viscosimétriques



\overline{MI} : indice de fluidité

Il existe d'autres exemples de ligands procurant des aptitudes spécifiques aux catalyseurs comme les ligands phénates substitués, pontés par un hétéroatome (soufre)⁵¹. Ces ligands appliqués sur le titane permettent la synthèse de polypropylène de très haute masse moléculaire mais de faible régiorégularité⁵². Le catalyseur est aussi capable de copolymériser l'éthylène et le propylène^{53,54}.

Ainsi, depuis 1976, les catalyseurs de type Kaminsky ont grandement évolué et font l'objet d'études fondamentales et appliquées très poussées. Déjà apparaissent sur le marché américain et européen, les premiers polymères issus de cette nouvelle génération de catalyseurs. Le pionnier est la société Exxon Chemical qui a construit en 1991 une unité de 15 000 T / an, doublée en 1993, à Bâton Rouge en Louisiane⁵⁵.

Par ailleurs, la synthèse de complexes métallocéniques à base de lanthanides ayant des structures similaires à celles que nous venons de voir ($14 e^- ; d^0$) est une voie aujourd'hui très étudiée depuis la mise en évidence, voici quelques années, de l'aptitude de ces complexes à polymériser l'éthylène avec des activités encore jamais observées, et ce en l'absence de cocatalyseur.

Différents mécanismes réactionnels sont actuellement proposés suivant le type de polymérisation étudiée. Nous allons donc présenter quelques généralités sur ces mécanismes de polymérisation ainsi que sur les deux réactions principales qu'ils mettent en jeu : l'insertion et l'élimination.

B- Les mécanismes de polymérisation

B.I- Les mécanismes hétérogènes

La connaissance des mécanismes utilisés par les espèces catalytiques pour la polymérisation de tel ou tel monomère, est une étape très importante pour l'appréhension et le contrôle des procédés.

Après plus de trente années de recherches, les mécanismes de polymérisation Ziegler - Natta ne sont toujours pas entièrement connus. Plusieurs schémas ont été proposés quant à l'étape d'insertion de l'oléfine dans la liaison M-C qui est le processus fondamental de la polymérisation Ziegler - Natta.

L'un des principaux problèmes est l'utilisation de catalyseurs hétérogènes. Aussi, aujourd'hui, grâce à la catalyse homogène, il est possible de synthétiser des complexes bien définis afin de déterminer la structure des espèces actives et d'étudier les réactions fondamentales.

Deux mécanismes de base sont actuellement retenus en catalyse hétérogène, et l'association d'études expérimentales et théoriques permet, en général, de trancher en faveur de l'un ou de l'autre. La nature du métal est un facteur principal de ce choix. Néanmoins, au vu des progrès effectués en matière de synthèse organométallique, il se peut que d'autres mécanismes voient le jour, ou que ces deux convergent en un seul.

B.I.1 - Mécanisme de Cossée - Arlman

C'est un cycle complexation - insertion. La première étape est une complexation de l'oléfine sur une lacune du métal. Cette oléfine est ensuite insérée dans la liaison σ M-C par l'intermédiaire d'une espèce de transition à quatre centres, un pseudo-métallacyclobutane ⁵⁶, et ainsi de suite, assurant la croissance de la chaîne.

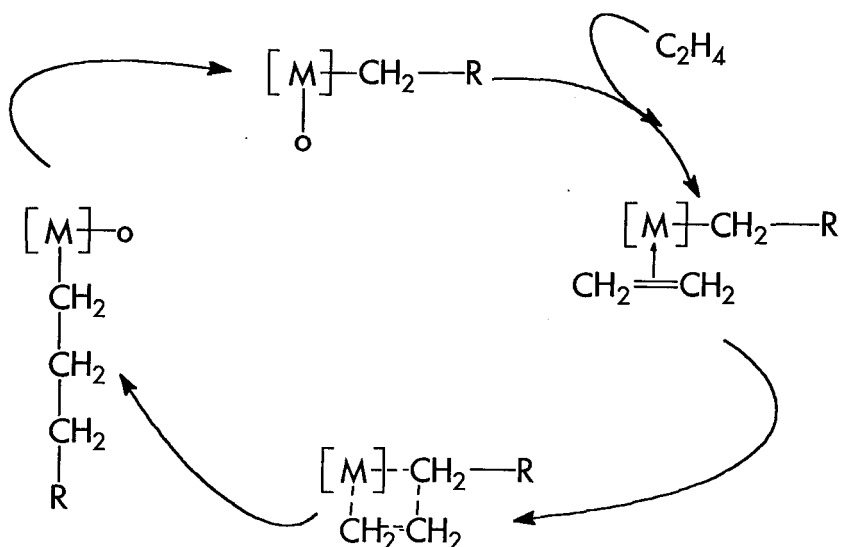


Figure 7 : Mécanisme de Cossée & Arlman

C'est le mécanisme le plus communément admis. Malheureusement, il ne répond pas au problème de la stéréorégularité des polymères obtenus avec des monomères tels que le propylène.

Rodriguez & Van Looy ont présenté en 1986 une variante du mécanisme de Cossée. Leur modèle présente un site actif à deux lacunes sur le métal, dont une est occupée par le cocatalyseur ⁵⁷.

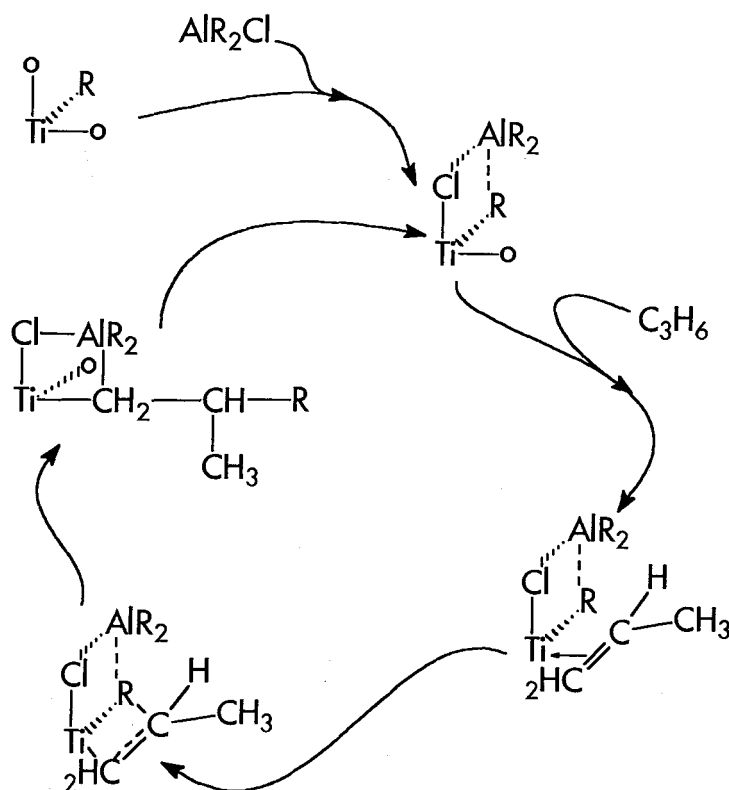


Figure 8 : Mécanisme de Rodriguez & Van Looy

Dernièrement, un autre modèle a été proposé par Ystènes & Coll. : le "Trigger mechanism" ⁵⁸. L'état de transition ferait intervenir deux monomères complexés et l'insertion n'aurait lieu que dans le cas d'une complexation concertée d'une nouvelle molécule de monomère.

Le second mécanisme de base a été proposé par Green & Rooney.

B.I.2- Mécanisme de Green & Rooney

Green & Rooney proposent en 1978 un processus de réactions faisant intervenir un mécanisme de type métathèse ⁵⁹. Il met en oeuvre une addition oxydante générant un hydrure métallique carbénique réagissant suivant un mécanisme de métathèse sur l'oléfine pour former un intermédiaire métallacyclobutane qui subit une élimination réductrice.

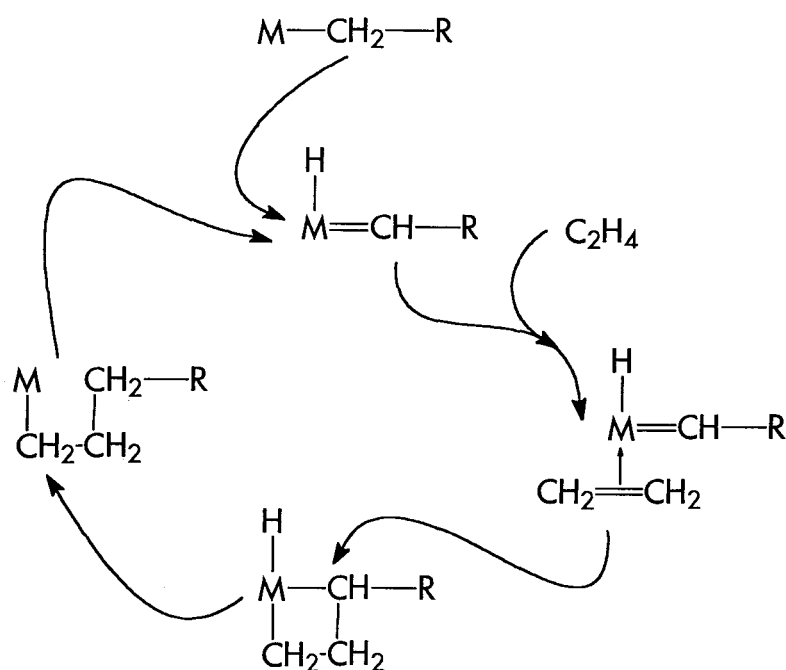


Figure 9 : Mécanisme de Green & Rooney

Ce mécanisme peut être retenu pour les métaux de transition ayant plus de deux électrons d mais pas pour les métaux des groupes III et IV de même que les lanthanides ⁶⁰.

Le problème des mécanismes demeure entier bien que certaines propositions semblent être désormais admises. Néanmoins, beaucoup d'hypothèses sont émises mais les affirmations sont délicates, notamment lors de processus comportant des réactions de transferts ou d'échanges de chaînes entre le métal et le cocatalyseur.

B.II- Insertion et terminaison en polymérisation Ziegler - Natta

Les deux étapes clés de la réaction de polymérisation Ziegler - Natta quel que soit le mécanisme sont l'insertion de l'oléfine dans la liaison M-C, suivie de l'élimination de la chaîne de polymère après un certains nombre d'insertions. Les conditions ainsi que les états de transition ont été et sont encore très étudiés car ils permettent de mieux comprendre ces mécanismes complexes.

Lauher & Hoffman montrent en 1976 que l'énergie de la réaction d'insertion est corrélée au nombre d'électrons de valence de la couche d pour des complexes bis-cyclopentadiényles⁶¹. Leur théorie, actuellement reconnue de tous, repose sur le fait que pour les complexes d^0 , ce sont les deux niveaux de plus basse énergie qui sont occupés. Leur schéma est le suivant :

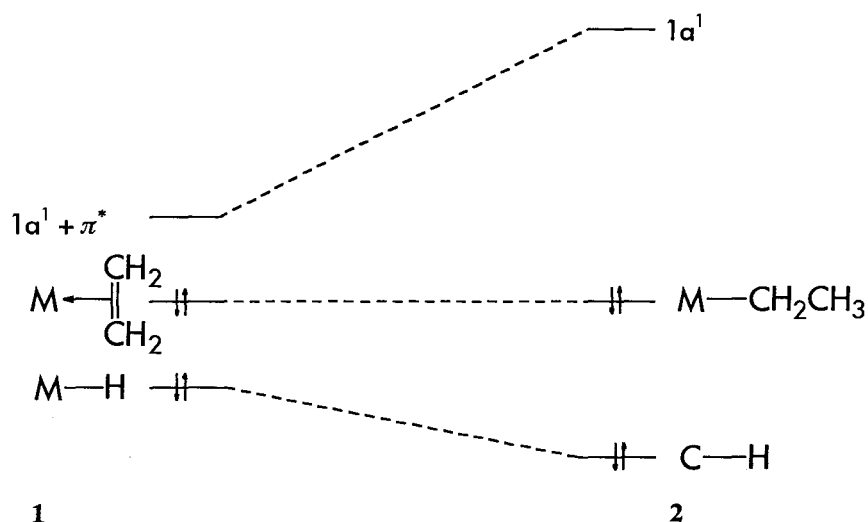


Schéma 1

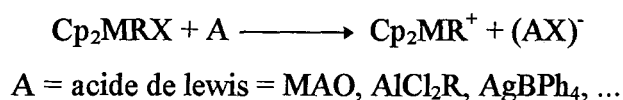
L'insertion se produit rapidement et provoque un gain d'énergie en modifiant les liaisons M-H et M-(C₂H₄) en M-C et C-H (passage de 1 à 2).

Pour ce qui est des complexes d^2 , l'étape de complexation permet la réalisation d'une liaison de rétrodonation entre l'oléfine et le métal, par l'intermédiaire de l'orbitale π^* de l'oléfine et de l'orbitale frontière $1a_1$ du métal, stabilisant l'intermédiaire. L'insertion provoque ainsi une déstabilisation, ce qui explique que, pour ce type de complexe, cette réaction soit une étape défavorisée par rapport aux complexes d^0 .

Pour les complexes intermédiaires, d^1 , l'insertion est en équilibre avec la réaction de β -H élimination.

Ainsi Lauher & Hoffman ont conclu que les complexes les mieux adaptés pour la catalyse de réactions de polymérisation devaient être des complexes d^0 insaturés à 14 électrons. Cette théorie a été confirmée depuis par de nombreuses études expérimentales.

En effet, en 1990, Jordan & Coll. ⁶² ont montré que des complexes Cp_2MRX d^0 du groupe IV, avec X pouvant être un halogène, un alkyle ou un aryle, n'étaient pas actifs en polymérisation des oléfines. Par ailleurs, une espèce active a été obtenue par élimination de X à l'aide d'un cocatalyseur faisant apparaître une insaturation. Jordan ³⁴, Eisch ²⁶ et Marks ²⁷ ont aussi établi que l'espèce Cp_2MR^+ issue de cette réaction était active vis à vis des oléfines.



La présence d'un cation n'est pas indispensable. Watson ⁶³, Bercaw ⁶⁴ et Marks ²⁷ ont montré que des complexes neutres et isoélectroniques de Cp_2MR^+ ($M = Ti, Zr, Hf$), tels que des complexes du groupe III Cp^*_2MR ($M = Sc, Y, Ln$) sont de très bons catalyseurs de polymérisation. Tout ceci laisse donc penser que la réactivité est fonction de l'insaturation plutôt que de la charge.

Pour ce qui est des systèmes d^1 , Teuben & Coll. ⁶⁵ ont montré qu'ils n'étaient pas réactifs envers les oléfines hormis les hydrures capables de réactions d'isomérisations ⁶⁶. Quant aux complexes d^2 , l'étape de complexation leur est fatale, car il se retrouvent sous forme d'un intermédiaire stable ^{64,67}.

En 1990, Bercaw & Coll. publient leurs travaux sur l'étude de l'état de transition en polymérisation ⁶⁸. L'insertion est une réaction exothermique. Elle est généralement décrite comme un processus intramoléculaire concerté faisant intervenir une espèce de transition cyclique issue d'une cis-addition de la liaison M-H sur la double liaison de l'oléfine ⁶⁹.

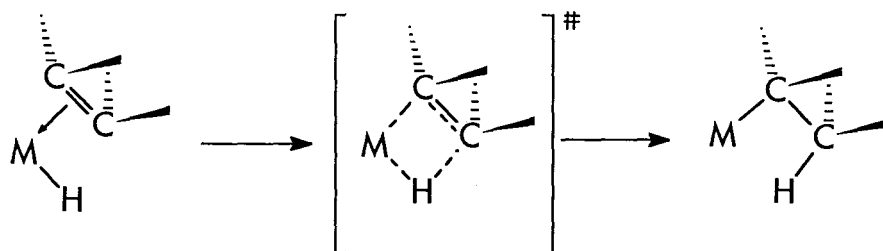
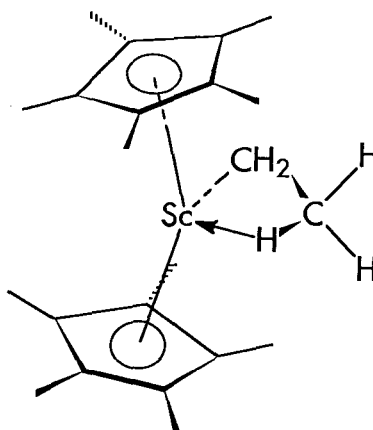


Schéma 2

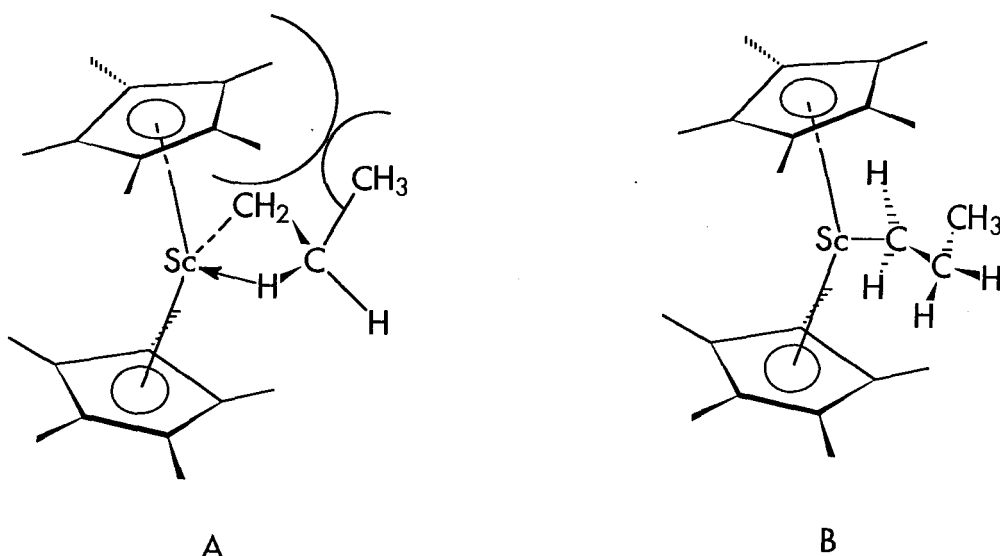
Globalement, il est admis que lors d'une polymérisation Ziegler - Natta, la cinétique de réaction est indépendante de la longueur de la chaîne. Or les travaux de Bercaw & Coll. ⁶⁴ ont montré que ceci est inexact pour les premières insertions. Des mesures de constante de vitesse d'insertion de l'éthylène dans une liaison Sc-C (Cp^*_2ScR , $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{-CH}_3, \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) ont été réalisées en spectroscopie RMN ^{13}C à -80°C .

R	k_2 ($\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$)
-H	nd
-CH ₃	$8,1 \cdot 10^{-4}$
-CH ₂ -CH ₃	$4,4 \cdot 10^{-4}$
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	$6,1 \cdot 10^{-3}$

Concernant l'hydruure, la vitesse est trop élevée et n'a pu être mesurée. Néanmoins, pour les groupements suivants, les résultats montrent bien que la cinétique est influencée par la longueur de la chaîne. De plus, la nature de la chaîne joue un grand rôle. Ainsi, l'insertion dans une liaison Sc-phényle est beaucoup plus lente que dans une liaison Sc-alkyle. Il apparaît, d'après les résultats, que les complexes Sc-CH₂-CH₃ insèrent plus lentement du fait de la présence d'une interaction β -agostique.



Le complexe est ainsi stabilisé ce qui augmente l'énergie d'activation de la réaction d'insertion. Cette observation a aussi été faite pour le complexe propylé.



Si cette interaction A est électriquement favorable, l'encombrement stérique fait que cette structure n'est pas stable. C'est donc la structure B qui est rencontrée.

Marynick & Jolly⁷⁰ ont aussi étudié cette étape à l'aide de complexes du titane ($[\text{Cp}_2\text{TiCH}_3]^+$). Il s'avère que l'état de transition est comparable à celui du mécanisme de Cossée, à savoir un métallacyclobutane. Brookhart et Green^{71, 72} ont développé un mécanisme dérivé de celui de Cossée. La prise en compte de l'état de transition ainsi que des phénomènes d'interactions agostiques viennent renforcer ce modèle. Ce mécanisme est basé sur le fait que l'insertion est assistée d'interactions agostiques C-H α sans rupture de la liaison C-H comme dans le mécanisme de type métathèse :

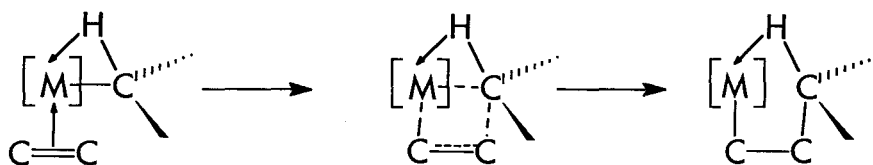


Schéma 3

D'autres études, sur la répartition électronique^{64, 73} ou sur les contraintes stériques^{64, 74} ont montré que lors de l'insertion d'oléfines telles que le propylène, il était possible d'obtenir une stéréorégularité du polymère avec des catalyseurs chiraux.

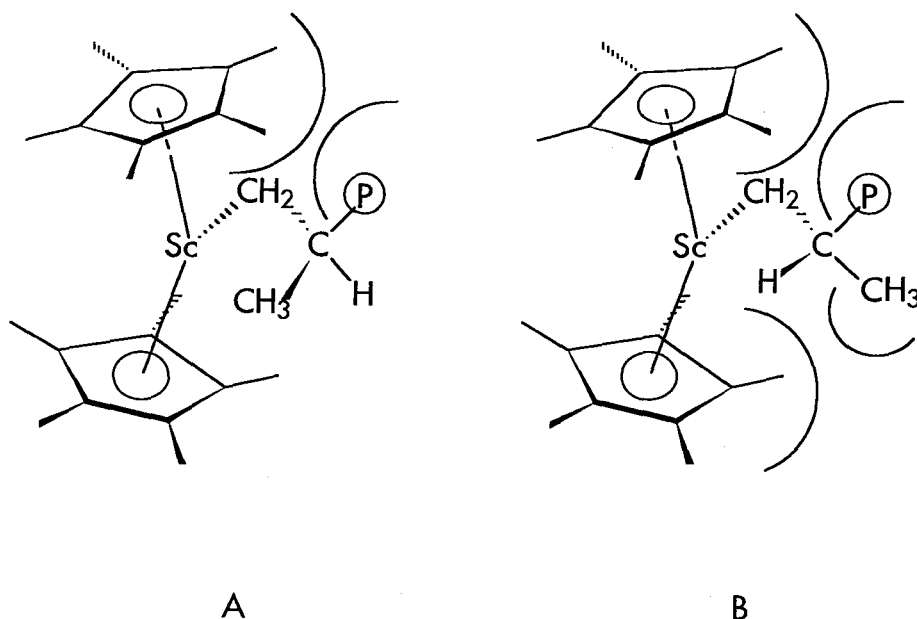
Hormis l'insertion, la seconde étape importante de la polymérisation Ziegler - Natta, est l'élimination. C'est une réaction de β - H élimination qui provoque le transfert des chaînes dans le milieu et la régénération de l'espèce active, hydrure métallique.

Cette réaction est endothermique, et demande un arrangement coplanaire des quatre atomes concernés par la rupture et la formation de l'état de transition ⁷⁵.

Les mesures des constantes de vitesse du premier ordre, dans la réaction de β -H élimination avec des complexes Cp^*_2ScR , effectuées par Bercaw & Coll. ⁶⁸, ont mis en évidence la création d'une charge positive sur le carbone en β dans l'état de transition. Ainsi, l'hydrogène est transféré sur le métal en tant que hydrure. Il apparaît de même que des effets stériques prennent part à la formation de l'état de transition et que de ce fait, il y a une rupture de la liaison Sc-C.

Une autre réaction d'élimination est la β - méthyle élimination beaucoup moins fréquente que la réaction de β -H élimination. Cette compétition est fonction essentiellement de l'encombrement stérique des ligands. Les travaux de Resconi & Coll. ⁷⁶ illustrent ce phénomène. Lors de la polymérisation du propène par des systèmes Cp_2MCl_2 / MAO ($M = Zr$ ou Hf), les transferts se font par réactions de β -H élimination alors qu'avec $Cp^*_2MCl_2 / MAO$ ce sont les réactions de β - CH_3 élimination qui sont prédominantes.

Les interactions stériques défavorisent l'état de transition B nécessaire aux réactions de β -H élimination.



Les effets électroniques doivent aussi être pris en considération bien que difficilement quantifiables. Néanmoins, il apparaît que le caractère basique des ligands défavorise la réaction de β -H élimination en diminuant le caractère électrophile du métal ^{68, 76}, alors que des ligands acides la faciliteraient ⁷⁹.

B.III- Conclusion

Les mécanismes d'insertion et d'élimination sont complexes et facteurs de bon nombre de paramètres tant stériques qu'électroniques. Les travaux publiés jusqu'à ce jour ne font références qu'à des métaux du groupe III ou IV.

Les lanthanides sont moins utilisés, en ce qui concerne les études mécanistiques, car ils engendrent bien des difficultés d'analyses de par leur paramagnétisme.

Néanmoins, la structure électronique de leurs complexes étant comparable à celle de l'yttrium ou du scandium, les mécanismes proposés leurs sont, a priori, applicables.

C- Polymérisation de l'éthylène par des complexes des terres rares : Les Lanthanocènes

C.I- Introduction

Les lanthanides sont communément symbolisés par Ln. Leur famille comporte 15 éléments, du lanthane ^{57}La au lutécium ^{71}Lu , dont le remplissage du niveau 4f les distingue des autres éléments et lui confère des propriétés spécifiques.

Leur chimie est très proche de celle du scandium ou de l'yttrium mais diffère des autres métaux de transitions. Ce sont des éléments très électropositifs, de rayon ionique élevé engendrant un nombre et une géométrie de coordination très spécifiques. Leur rayon atomique diminue du lanthane au lutécium, phénomène appelé contraction lanthanidique.

Les premiers résultats significatifs les concernant n'intervinrent qu'à la suite de la théorie de Lauher & Hoffman sur les fragments $\eta_5\text{-Cp}_2\text{M}$ et désignant les complexes d^0 coordinés insaturés comme étant potentiellement des catalyseurs de polymérisation.

Plusieurs équipes américaines, Watson & Coll. ⁷⁷ ainsi que Marks & Coll. ⁷⁸ entreprirent des recherches sur ce sujet. Il apparaît que lorsque l'on se déplace sur la gauche dans la classification périodique, les complexes d^0 à $14 e^-$ du type Cp^*_2MR ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ln}$; $\text{R} = \text{H}$ ou alkyle), possèdent un caractère acide de Lewis et de ce fait une réactivité très élevée envers les molécules insaturées. La synthèse de complexes d'organolanthanides monomoléculaires bien définis était un challenge ambitieux du fait de la grande réactivité de ces molécules. Les composés du scandium ou de la plupart des lanthanides ne sont pas réellement intéressants car ils coûtent chers. Néanmoins, quelques métaux combinent les aspects scientifiques et économiques :

- L'yttrium permettant des analyses RMN et d'un coût peu élevé
- Le samarium qui possède un degré II

et

- Le néodyme en tant que lanthanide type et peu onéreux.

En 1985, Marks ⁷⁸ isole l'hydruure de bis-pentaméthylcyclopentadiénylnéodyme $(\text{Cp}^*_2\text{LnH})_2$, qui appliqué en polymérisation donne d'excellents résultats.

Tableau 5 : Résultats de polymérisation de l'éthylène par $(Cp^*_2LnH)_2^a$

Métal	Temps (s)	Vitesse de rotation (s^{-1})	\bar{M}_n (10^3)	\bar{M}_w / \bar{M}_n
La	5	1450	428	2
La	10	690	227	6,4
Nd	5	1360	590	1,8
Lu	45	970	250	1,5

^a Conditions : [Catalyseur] = 25 μM , 25°C, 1 atm., 140 cm^3 cyclohexane

L'activité et les caractéristiques du polymère sont dépendantes des conditions de polymérisation telles que la température, la concentration et le temps de polymérisation.

Les groupes de recherche ^{79, 80, 81, 82} sont peu nombreux du fait des techniques requises, de la chimie des éléments f qui diffère fortement de celle des autres métaux de transition, et du coût que représente l'ensemble.

L'objectif visé par tous est la synthèse de catalyseurs extrêmement actifs, non toxiques, performants dans des conditions douces (Alkyle / Métal faible, température et pression basses), capables de réaction d'homo et de copolymérisation, et produisant des polymères aux qualités nouvelles. A tout ceci, il est nécessaire de rajouter le prix de revient qui doit lui aussi être faible.

C.II- Un nouveau type de catalyseur pour la polymérisation de l'éthylène : Cp*₂LnCl₂Li(OEt₂)₂ + BEM

L'idée de base concernant le catalyseur développé par le laboratoire, a été d'éviter la synthèse délicate d'alkyllanthanide en générant "in situ" les espèces catalytiques. A cet effet, le précurseur, Cp*₂LnCl₂Li(OEt₂)₂, alkylé par un cocatalyseur à base de magnésium, le n-butyléthylmagnésium (BEM), génère une espèce active de degré III du type Cp*₂Ln-R.

Le système isolé par Marks⁴ mettant directement en jeu l'espèce hydrure ou alkyle, est d'une grande difficulté à synthétiser car d'une extrême sensibilité à l'eau et à l'oxygène. Aussi est-il totalement inadapté aux conditions industrielles. C'est pourquoi, le laboratoire a choisi de travailler avec un précurseur chloré beaucoup moins sensible. Différents alkylants ont été étudiés et leur influence est rapportée dans le tableau suivant :

Tableau 6 : Influence de la nature de l'alkylant lors de polymérisations par Cp*₂NdCl₂Li(OEt₂)₂^a

Alkylant	M / Nd	Masse de PE (g)	Estimation de l'activité	Observations
AlEt ₃	6	0		
Al(isoBu) ₃	de 2 à 50	0		Quelle que soit la température
MAO	excès	0	Pas actif	
LiAlH ₄	2	0		
ZnEt ₂	2	0		
BuLi	2	15	Très actif	
PhLi	2	7	Peu actif	
BuMgEt	2	15	Très actif	1
C ₃ H ₅ MgCl ^b	2	5	Peu actif	2
Complexe allylique isolé	1,5	6	Peu actif	1

^a Conditions : Cp*₂NdCl₂Li(OEt₂)₂ : 0,1 mmol, autoclave : 100 cm³, toluène 50 cm³, pression C₂H₄ = 60 bar, température = 20 à 140°C, 1 : température d'initiation : 20°C, 2 : température d'initiation : 100°C, ^b THF / Nd = 13

Ainsi il apparaît, que seuls les alkylolithiums et magnésiums donnent une espèce active en polymérisation. Le groupement alkyle porté par le magnésium joue un rôle important.

En effet, dans le cas d'un allyle ou d'un phényle, l'activité décroît. Ces ligands possèdent une forte liaison M-C, ce qui augmente l'énergie de la réaction d'insertion et ainsi diminue l'activité. Les

complexes allylés ou phénylés du néodyme sont plus stables et ont pu être isolés. Ceux-ci sont importants dans le but de caractériser les produits d'alkylation des complexes.

Le système catalytique a initialement été décrit comme suit : le précurseur catalytique est le complexe lithium bis(pentaméthylcyclopentadiényl)dichlorobisdiéthyléther lanthanate III activé par un alkylmagnésium ou lithium. La réaction d'alkylation est réalisée durant une heure dans un solvant hydrocarboné aromatique anhydre où le précurseur est soluble. Le rapport Mg / Ln est de préférence inférieur à 10. Si les radicaux portés par le magnésium sont des alkyles, il y a génération de l'espèce active. Dans le cas où ce sont des allyles ou des phényles, le catalyseur est plus stable et moins actif. L'alkylant utilisé pour les expériences est le n-butyléthylmagnésium (BEM) commercialement disponible. Les activités observées à pression atmosphérique pour un rapport Mg / Ln = 2, sont excellentes quelle que soit la température. L'indice de fluidité est fortement corrélé à la température. L'activité catalytique diminue lorsque le rapport Mg / Ln augmente mais comme le système est plus stable, la productivité augmente au bout d'un temps assez long.

Les caractéristiques des polymères dépendent des conditions de polymérisation. En présence de but-1-ène, aucune copolymérisation n'est observée. Les indices de fluidité augmentent du fait des réactions de transfert de chaîne au comonomère ou des effets de dilution. Les polyéthylènes obtenus ont été caractérisés comme étant de haute densité et très linéaires. A haute température et pression, en présence de but-1-ène, une augmentation des rendements peut être observée, sûrement grâce à une meilleure homogénéisation du milieu par le butène.

C.III- Conclusion

Mis à part l'obtention de faibles masses moléculaires, ce système catalytique offre plusieurs avantages :

- utilisation possible avec de très bons rendements dans des conditions industrielles
- facilité de mise en oeuvre (contrairement à l'hydrure de Marks)
- possibilité d'obtention d'une large gamme de produits suivant les conditions de polymérisation
- le système catalytique est homogène et produit généralement des distributions de masse étroites
- la plupart des lanthanides ne sont pas toxiques⁸⁷ et le système catalytique contient très peu de chlore.

Un inconvénient majeur subsiste néanmoins : le prix de revient qui demeure très élevé.

Il est donc nécessaire de mieux étudier ce système afin de voir comment ce dernier pourrait être valorisé.

Certaines questions restent en suspens concernant notamment les mécanismes d'alkylation et d'insertion, ainsi que le rôle exact joué par le magnésium au cours de la polymérisation. De plus, qu'en est-il de l'influence de la température ?

Si ce système est sélectif envers l'éthylène en copolymérisation avec des oléfines terminales, comment se comporterait-il en homo et copolymérisation avec des comonomères polaires du fait de la forte électrophilie du métal ?

Le système $\text{Cp}^* \text{LnCl}_2 \text{Li}(\text{OEt})_2 + \text{BEM}$ est-il apte à générer d'autres polymères ?

Références bibliographiques

Chapitre I

- 1- *J. Chem. Ed.* **1986**, *63*, 3, 191.
- 2- a) U.S. Patent to *Exxon Chemical*, 5 001 244, **1991**.
 b) Eur. Patent to *Exxon Chemical*, 0 277 004, **1988**.
- 3- *InfoChimie* **1994**, *354*, 147.
- 4- Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Swepson, P.N.; Schumann, H.; Marks, T.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 8091.
- 5- Yasuda, H.; Tamai, H. *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 1097.
- 6- Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541.
- 7- Natta, G.; Pasquons, I.; Zambelli, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1488.
- 8- Stanovaya, S.S.; Polyakov, A.V.; Karobova, I.A. *Int. Polym. Sci. Techn.* **1991**, *18*, 4, T/74.
- 9- Ezhenkova, L.L.; Shagilova, A.V.; Karandashova, N.P.; Ivanova, N.V. *Int. Polym. Sci. Techn.* **1991**, *18*, 5, T/44.
- 10- Zelenstov, V.V.; Georgiu, M.; Shagilova, A.V.; Baulin, A.A.; Chernykh, A.I.; Pakhomova, A.N. *Int. Polym. Sci. Techn.*, **1991**, *18*, 10, T/64.
- 11- Baulin, A.A.; Chernykh, A.I.; Pakhomova, A.N.; Zelenstov, V.V. *Int. Polym. Sci. Techn.*, **1990**, *17*, 9, T/57.
- 12- Eur. Patent to *Exxon Chemical*, 0 368 644, **1990**.
- 13- Bujadoux, K. *Communication interne à la société ECP EniChem Polymères France*, **1991**.
- 14- Anderson, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 630.
- 15- Kaminsky, W.; Miri, M.; Sinn, H.; Woldt, R. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1983**, *4*, 417.
- 16- Jenkins, D.K. *Polymer* **1992**, 33, 1, 156.
- 17- Cabassi, F.; Italia, S.; Ricci, G.; Parri, L., "Transition Metal Catalysed Polymerization Ziegler-Natta and Metathesis Polymerization", p 655, R.P. Quirk Ed., **1988**, Cambridge Press.
- 18- Montagna, A.A.; Floyd, J.C. *Hydrocarbon Processing* **1994**, *march*, 57.
- 19- Sinclair, K.B. "Metallocenes : Catalysts for the Next Polyolefin Generation", private multiclient study, **1994**, SRI International.
- 20- Eur. Patent to *Exxon Chemical*, 3 47 129, **1989**.
- 21- Lin, Z.; Le Maréchal, J.F.; Sabat, M.; Marks, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4127.
- 22- Haltky, G.G.; Turner, H.W.; Eckman, R.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728.
- 23- Carlin, R.T.; Wilks, J.S. *J. Mol. Catal.* **1990**, *63*, 125.
- 24- Yang, X.; Stern, C.L.; Marks, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623.

- 25- Jordan, R.F.
J. Am. Chem. Soc. **1987**, *109*, 4111.
- 26- Eisch, J.J.; Piotrowski, A.M.; Browstein, S.K.; Gabe, E.J.; Lee, F.L.
J. Am. Chem. Soc. **1985**, *107*, 7219.
- 27- Sishta, C.; Hatlarn, R.M.; Marks, T.J.
J. Am. Chem. Soc. **1992**, *114*, 1112.
- 28- Yang, X.; Stern, C.L.; Marks, T.J.
Organometallics **1991**, *10*, 840.
- 29- Eur. Patent to *Exxon Chemical*, 0 277 004, **1988**.
- 30- Kaminsky, W.
"History of Polyolefins", R.B Seymour and T. Chemg Ed., **1986**, D. Reidel Publishing Compagny.
- 31- Malpass, D.B.; Mirviss, S.B.; Catelli, A.; Tirendi, C.F.; Su, B.M.; Capro, C.C.; Tran, N.H.; Rabbitt, C.S.
"Modified Methylaluminoxanes (MMAOs) for Single-Site Catalysis", p 180, SPO'93, Houston, September 21-23, **1993**, Schotland Business Research.
- 32- Chien, J.C.W.; Wang, B.P.
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **1988**, *26*, 3089.
- 33- Chien, J.C.W.
J. Am. Chem. Soc. **1959**, *81*, 86.
- 34- Tsutsui, T.; Kashiwa, N.
Polym. Comm. **1988**, *29*, 180.
- 35- Eur. Patent to *Exxon Chemical*, 0 260 999, **1988**.
- 36- Eur. Patent to *Exxon Chemical*, 0 336 593, **1989**.
- 37- Chien, J.C.W.; He, D.
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **1991**, *29*, 1603.
- 38- Eur. Patent to *Exxon Chemical*, 3 47 129, **1989**.
- 39- Resconi, L.; Giannini, U.; Alkizzati, E.; Piemontesi, F.
Polymer Reprints **1991**, *1*, 463.
- 40- Mise, T.; Miya, S.; Ymazaki, A.; Saitama, W.
Chem. Lett. **1989**, 1853.
- 41- Cavallo, L.; Corradini, P.; Guerra, G.; Vacatello, M.
Polymer **1991**, *32*, 7, 1329.
- 42- Corradini, P.; Guerra, G.
Prog. Polym. Sci. **1991**, *16*, 257.
- 43- Kaminsky, W.; Külper, K.; Niedoba, S.
Makromol. Chem., Macromol. Symp. **1986**, *3*, 377.
- 44- Mallin, D.T.; Rausch, M.D.; Chien, J.C.W.
Polym. Bull. **1988**, *20*, 421.
- 45- Ewen, J.A.; Haspelslagh, L.; Atwood, J.L.; Zhang, H.
J. Am. Chem. Soc. **1987**, *109*, 6544.
- 46- Ewen, J.A.; Jones, R.L.; Razavi, A.; Ferrara, J.D.
J. Am. Chem. Soc. **1988**, *110*, 6255.
- 47- Mallin, D.T.; Rausch, M.D.; Lin, Y.G.; Dong, S.; Chien, J.C.W.
J. Am. Chem. Soc. **1990**, *112*, 2030.
- 48- Eisch, J.J.
J. Chem. Ed. **1983**, *60*, 12, 1009.

- 49- Shapiro, P.J.; Bunel, E.; Schaefer, W.P., Bercaw, J.E.
Organometallics **1990**, , 867.
- 50- Eur. Patent to *Dow Chemical*, 4 16 815, **1991**.
- 51- U.S. Patent to *Exxon Chemical*, 5 227 440, **1993**.
- 52- Miyntake, T.; Mizunama, K.; Seki, Y.; Kakugo, M.
Makromol. Chem., Rapid Comm. **1989**, *10*, 349.
- 53- Jpn. Patent to *Mitsubishi Kasei Corp.*, 6 136 049, **1994**.
- 54- Jpn. Patent to *Mitsubishi Kasei Corp.*, 6 136 048, **1994**.
- 55- *European Chemical News* **1989**, 9.
- 56- Cossee, P.; Arlman, E.J.
J. Catal. **1964**, *3*, 99.
- 57- Rodriguez, L.; VanLooy, H.
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **1966**, *4*, 1905.
- 58- Ystenes, M.
J. Catal. **1991**, *129*, 383.
- 59- Ivin, K.J.; Rooney, J.J.; Stewart, C.D.; Grenn, M.L.H.; Mahtab, R.
J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1978**, 604.
- 60- Clawson, L.; Soto, J.; Buchwald, S.L.; Steigerwald, M.L.; Grubbs, R.H.
J. Am. Chem. Soc. **1985**, *107*, 3377.
- 61- Lauher, J.W.; Hoffman, R.
J. Am. Chem. Soc. **1976**, *98*, 1729.
- 62- Jordan, R.F.; Bradly, P.K.; LaPointe, R.E.; Taylor, D.F.
New J. Chem. **1990**, *14*, 505.
- 63- Watson, P.L.
J. Am. Chem. Soc. **1982**, *104*, 337.
- 64- Doherty, N.M.; Bercaw, J.E.
J. Am. Chem. Soc. **1985**, *107*, 2670.
- 65- Luinstra, G.A.; Ten Cate, L.C.; Heeres, H.J.; Pattiasina, J.W.; Meetsma, A.; Teuben, J.H.
Organometallics **1991**, *10*, 3227.
- 66- Li, Q.; Qian, Y.; Huang, Y.Z.; Chen, S.
J. Mol. Cat. **1992**, *72*, 215.
- 67- Parkin, G.; Bunel, E.; Burger, B.J.; Trimmer, M.S.; Van Asselt, A.; Bercaw, J.E.
J. Mol. Cat. **1987**, *41*, 21.
- 68- Burger, B.J.; Thompson, M.E.; Cotter, W.P.; Bercaw, J.E.
J. Am. Chem. Soc. **1990**, *112*, 1566.
- 69- Sweany, R.L.
J. Am. Chem. Soc. **1977**, *99*, 8355.
- 70- Jolly, C.A.; Marynick, D.S.
J. Am. Chem. Soc. **1989**, *111*, 7968.
- 71- Brookhart, M.; Green, M.L.H.; Pardy, R.B.A.
J. Am. Chem. Soc. **1983**, 206.
- 72- Brookhart, M.; Green, M.L.H.; Wong, L.
Prog. Inorg. Chem. **1988**, *36*, 1.
- 73- Kuribayashi, H.K.; Koga, N.; Marokuma, K.
J. Am. Chem. Soc. **1992**, *114*, 2359.

- 74- Mashima, K.; Nakamura, A.
J. Organomet. Chem. **1992**, *428*, 49.
- 75- Mc Dermott, J.X.
J. Am. Chem. Soc. **1976**, *98*, 6521.
- 76- Resconi, L.; Piemontesi, F.; Franciscano, G.; Abis, L.; Fiarani, T.
J. Am. Chem. Soc. **1992**, *114*, 1025.
- 77- Watson, P.L.; Parshall, G.W.
Acc. Chem. Res. **1985**, *18*, 51.
- 78- Mauermann, H., Swepston, P.N.; Marks, T.J.
Organometallics **1985**, *4*, 200.
- 79- Wang, F.S.; Sha, R.Y.; Jin, Y.J.; Wung, Y.L.; Zheng, Y.L.
Sci. Sin. (Engl. Ed) **1980**, *23*, 172.
- 80- Ballard, D.G.H.; Courtis, A.; Holton, J.; Mc Meeking, J.; Pearce, R.
J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1973**, 993.
- 81- Haan, K.H.D.; Wielstra, Y.; Eshuis, J.J.W.; Teuben, J.H.
J. Organomet. Chem. **1987**, *323*, 181.
- 82- Olonde, X.; Mortreux, A.; Petit, F.; Bujadoux, K.
J. Mol. Cat. **1992**, *1-2*, 75.
- 83- WO. Patent to *ECP EniChem Polymères France*, 93 07 180, **1993**.
- 84- Olonde, X.; Mortreux, A.; Petit, F.; Bujadoux, K.
"Ethylene Polymerization on Neodymium - Metallocene Based Catalysts", p 246, Rare Earth's92, Kyoto, June 1-5, **1992**, The Rare Earth Society of Japan.
- 85- Olonde, X.; Pelletier, J.F.; Mortreux, A.; Bujadoux, K.
"Lanthanocene Based Catalysts for Olefin Polymerization : Scope and Present Limitations", p 249, Catalyst Design for Tailor - Made Polyolefins, Kanazawa, March 10-12, **1994**, Kodansha, Elsevier.
- 86- WO. Patent to *ECP EniChem Polymères France*, 94 09044, **1994**.
- 87- Schumann, H.
Angew. Chem., Int. Ed. Eng. **1984**, *23*, 474.

Chapitre II

Polyéthylène

et

Dialkylmagnésiens à longues chaînes

Nota bene :

L'ensemble de ces travaux a été réalisé, sauf spécifications particulières, à l'aide du complexe $\text{Cp}^* \text{SmCl}_2 \text{Li}(\text{OEt})_2$. Le cocatalyseur utilisé est le n-butyléthylmagnésium (BEM) à 1,33 M dans l'heptane.

Les masses de polyéthylène indiquées, ont été calculées par intégration du volume instantané d'éthylène consommé enregistré par l'intermédiaire de rotamètres.

La précision des résultats est essentiellement fonction de l'incertitude liée à la lecture des débits. Ces derniers étant mesurés à l'aide de rotamètres, nous sommes tributaires de la stabilité du dit débit, ainsi que de la fiabilité de l'étalonnage. De ce fait, tous les résultats expérimentaux présentés dans ce manuscrit doivent être examinés avec l'attention qu'il convient, compte tenu des incertitudes expérimentales.

Toutes les analyses présentées, sauf spécification particulière, ont été réalisées sur le polymère précipité et lavé. Ainsi, une certaine ségrégation des masses moléculaires est effectuée (élimination des basses masses moléculaires). Effectivement, l'analyse GC du filtrat montre la présence d'oligomères. Néanmoins, il ne nous a pas été possible de réaliser un dosage de ces oligomères du fait d'une discrimination des différents étalons, lors de l'injection, en fonctions des masses moléculaires.

En ce qui concerne les prélèvements, ils ont tous été réalisés suivant le même protocole. Leur volume est, par défaut, de 20 cm^3 . Tous les calculs qu'ils peuvent engendrer prennent en compte les quantités de solvant, de catalyseur et de cocatalyseur prélevées.

Toutes les courbes ont été réalisées en effectuant un relevé du débit toutes les cinq secondes. De ce fait, nous pouvons disposer d'une très bonne définition, qui reste néanmoins fonction des incertitudes expérimentales (étalonnage et précision des rotamètres, lecture ...).

A- A la recherche d'une polymérisation vivante

A.I- Introduction

Le système catalytique utilisé par le laboratoire met donc en oeuvre le précurseur $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ qui, associé à un cocatalyseur lithien ou magnésien, notamment le n-butyléthylmagnésium, permet de générer l'espèce catalytique : un alkyllanthanide.

Les conditions d'utilisations sont larges allant aussi bien, de 20°C à pression atmosphérique qu'à 200°C sous 1200 bar dans des conditions supercritiques.

Les travaux réalisés jusqu'à présent concernaient la mise en oeuvre d'un tel catalyseur pour la polymérisation des oléfines terminales¹.

Il s'avère que de par sa structure, ce catalyseur est sélectif vis-à-vis de l'éthylène. Une certaine activité a aussi été observée dans le cadre de la polymérisation du butadiène.

Les rendements enregistrés en polymérisation de l'éthylène sont relativement élevés en procédé haute pression, haute température (20 à 40 kg PE / mmole de lanthanide) comparativement aux catalyseurs Ziegler-Natta titane / vanadium habituellement utilisés (10 à 20 kg PE / mmole de Ti/V).

En 1992, Yasuda & Coll. publient leurs travaux² sur l'utilisation des alkyllanthanides en copolymérisation bi-séquencée de l'éthylène et de monomère polaire de type acrylate ou lactone.

Au vu de ce travail, et compte tenu de nos connaissances concernant notre système catalytique $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$, une étude a été entreprise sur l'utilisation de ce précurseur en copolymérisation bi-bloc éthylène / comonomère polaire.

Pour cela, il y avait lieu, dans un premier temps, de reconsidérer le savoir faire acquis par le laboratoire en homopolymérisation de l'éthylène afin de se placer dans des conditions de polymérisation vivante.

A.II- Polymérisation vivante initiée par $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$

A.II.1- Polymérisation de l'éthylène dans des conditions vivantes à partir de Cp^*_2LnR à température ambiante

Les résultats de Marks repris par Yasuda ont fourni les éléments nécessaires à l'élaboration d'un protocole expérimental permettant de conserver à la polymérisation de l'éthylène son caractère vivant. Le contrôle de ce paramètre (absence de réactions de transferts), est la condition nécessaire pour obtenir de longues chaînes de polymère pouvant être fonctionnalisées en position terminale³.

Ainsi, les premières communications de Yasuda⁴, bien que restreintes, furent nos références concernant nos premiers travaux. Nous avons donc tenté de transposer ses conditions opératoires à notre système (tableau 7).

Tableau 7 : Polymérisation de l'éthylène catalysée par un organolanthanide selon Yasuda⁵

Catalyseur	Sm / MgCl ₂ / Al	Temps (min.)	Mw	Masse PE (mg)
$(\text{Cp}^*_2\text{SmH})_2$	1 / 1 / 0	60	1300	8

^a Condition : solvant : toluène, température ambiante, [catalyseur] = 2,5 mM,

D'autres publications ont depuis été réalisées et ont apporté d'autres renseignements en ce qui concerne le pression d'éthylène ou encore la présence de certains composés tels que MgCl₂ qui ne fut mentionné que lors des tous premiers travaux⁶.

La polymérisation de l'éthylène à l'aide des catalyseurs $(\text{Cp}^*_2\text{SmH})_2$ ou $\text{Cp}^*_2\text{SmCH}_3(\text{THF})$ permet l'obtention de polyéthylène ayant un $\overline{M}_n \sim 12000$ avec une polydispersité de 1,3 - 1,5⁷.

D'autres complexes ont été testés et sont rapportés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Polymérisation de l'éthylène par des organolanthanides

Initiateur	Caract. polymère	Référence
$[(C_5H_4R)_2LnCH_3]_2$ (Ln=Yb, Er ; R=H, CH ₃ , Si(CH ₃) ₃)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,5 - 2,5$	8
$(C_5H_4R)_2Ln(CH_3)_2Al(CH_3)_2$ (Ln=Y,Er,Ho,Yb ; R=H,CH ₃)	$\overline{M}_n = 1,7 - 14 \cdot 10^3$	9
Cp^*_2LnH (Ln = La, Nd, Lu)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,37-6,42$ $\overline{M}_n = 96-676 \cdot 10^3$	10

Néanmoins, ces travaux montrent qu'il est impératif de travailler à basse température et avec des temps de réaction très courts afin de conserver au système son caractère vivant.

A.II.2- Polymérisation de l'éthylène dans des conditions vivantes à partir de $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2 + BEM$ à 0°C.

Comme nous l'avons noté ci-dessus, l'obtention d'un polymère vivant impose l'inhibition des réactions de transfert. Pour cela, il est nécessaire de se placer à basse température.

Les conditions requises pour ces travaux ont été les suivantes :

- Concentration en catalyseur : 2,5 mM
- Volume de toluène : 34 cm³
- Rapport Mg / Sm = 1
- Alkylation : 2 heures à température ambiante
- Débit de C₂H₄ imposé mais pas connu
- Temps de polymérisation : 240 s
- Température de réaction : 0°C contrôlée

Le rapport Mg / Sm = 1 a été choisi afin de générer l'alkyllanthanide à partir du précurseur, et d'éviter un excès de BEM.

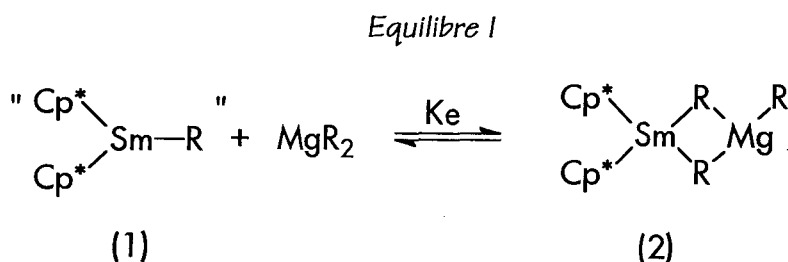
L'ensemble de ces travaux peut être résumé par l'exemple présenté dans le tableau 9.

Tableau 9 : Polymérisation de l'éthylène catalysée par un $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$ + BEM en conditions de polymérisation vivante

Catalyseur	Sm / Mg	Temps (min.)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Masse PE (mg)
$Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$	1	4	1530	7200	4,7	340

Les polydispersités observées sont très supérieures à celles rapportées par Yasuda (5 contre 1,3 , [annexe 1 p |]) et ne traduisent en rien un phénomène vivant (distributions GPC bimodales). Il s'avère donc que les conditions expérimentales ne sont pas favorables à l'obtention d'une polymérisation vivante.

Les travaux de X. Olonde ¹¹ ont montré que l'augmentation du rapport Mg / Sm permettait de stabiliser l'espèce catalytique à 80°C. Dans le but d'améliorer la reproductibilité, à 0°C, nous avons tenté d'augmenter le rapport Mg / Sm. Les tests réalisés en présence d'un rapport Mg / Sm = 10 n'ont montré aucune polymérisation. Cette absence de réactivité peut être justifiée par la présence de l'équilibre suivant :



Lorsque la concentration en MgR_2 augmente, cet équilibre est déplacé vers la droite. La forme complexée (2) serait alors favorisée et inactive ou très faiblement active à basse température.

De ce fait nous avons diminué ce rapport à 2. L'activité alors observée fut très faible mais plus stable comparée au rapport 1. Aussi l'avons nous conservé.

A.II.3- Homopolymérisation de l'éthylène par $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2 + BEM$ à $0^\circ C$ en présence d'un additif

L'activation du système $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2 + BEM$ à l'aide d'un ylure de phosphore $Ph_3P=CH-CO-Ph$ ¹⁰ de type Keim^{14 à 20} a été réalisée par X. Olonde¹¹. Des tests ont donc été menés avec succès dans différentes conditions de température et de pression ($160^\circ C$, 6 bar et $200^\circ C$, 1200 bar). Les rendements ont alors été multipliés par 3¹³.

Tableau 10 : Influence de l'ylure de phosphore sur l'activité des complexes $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt_2)_2 + BEM$ ^a

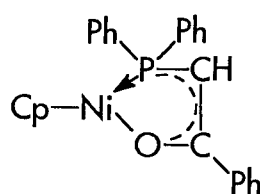
Ln	kp (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	Rendement (g PE/mmol.min.mol.L ⁻¹ de C ₂ H ₄)
Nd	1100	1500
Sm	1100	1600
Nd ^b	3380	4150
Sm ^b	4900	5200

^a Conditions : $P_{C_2H_4} = 6$ bar, $[Ln] = 0,1$ mM, $Mg/Ln = 3$, $T^\circ = 160^\circ C$, Temps de réaction : 1 min., ^b Addition de 1 équivalent d'ylure et réaction 1 heure à $20^\circ C$ puis addition du BEM

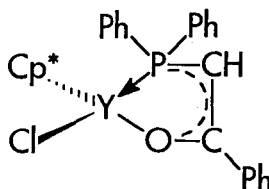
Cette observation nous a amenés à tester l'action de ce type d'additif à basse température ($0^\circ C$).

Auparavant, nous avons cherché à déterminer la nature de l'interaction entre l'ylure et le métal. Nous nous sommes alors posés la question de savoir quel type de composé il se formait.

Suivant le modèle de Keim¹⁴ le complexe édifié est du type $M \leftarrow P$:



de ce fait, appliqué au complexe du néodyme ou de l'yttrium, nous devrions obtenir la structure suivante :



Afin de mieux cerner le problème, nous avons effectué une étude RMN ^1H et ^{31}P sur le complexe à base d'yttrium. Les résultats sont les suivants :

Tableau 12 : Analyse RMN ^1H et ^{31}P des mélanges $\text{Cp}^*_2\text{YCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM} + \text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{Ph}$

	RMN ^1H		RMN ^{31}P [^1H]
	Cp^*	$\text{Ph}_3\text{-P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{Ph}$	
$\text{Cp}^*_2\text{YCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$	2,13 ppm (30 H)	-	-
$\text{Ph}_3\text{-P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{Ph}$	-	4,56 ppm 1H (d) $J_{(\text{H-P})} = 23,4$ Hz	16,9 ppm (s)
$\text{Cp}^*_2\text{YCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{Ph}_3\text{-P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{Ph}$	2,30 ppm (30 H)	6,15 ppm 1H (d) $J_{(\text{H-P})} = 15,6$ Hz	12,9 ppm (s)

A l'issue de ces analyses, il apparaît que l'action de l'ylure ne s'effectue pas par complexation du phosphore se substituant à un Cp^* mais par complexation de l'oxygène. De ce fait, il semble possible d'utiliser d'autres types de composés oxygénés. Ainsi, nous avons observé l'influence d'un dérivé monocétonique de structure proche de celle de l'ylure, à savoir la déoxybenzoïne (déoxybenzoïne = P01 = $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{Ph}$).

Ainsi, suivant le même protocole que pour l'ylure, différents tests de reproductibilité ont été effectués dans des conditions de laboratoires (tableau 11).

Tableau 11 : Homopolymérisation de C_2H_4 à 0°C en présence de déoxybenzoïne (P01) ^a

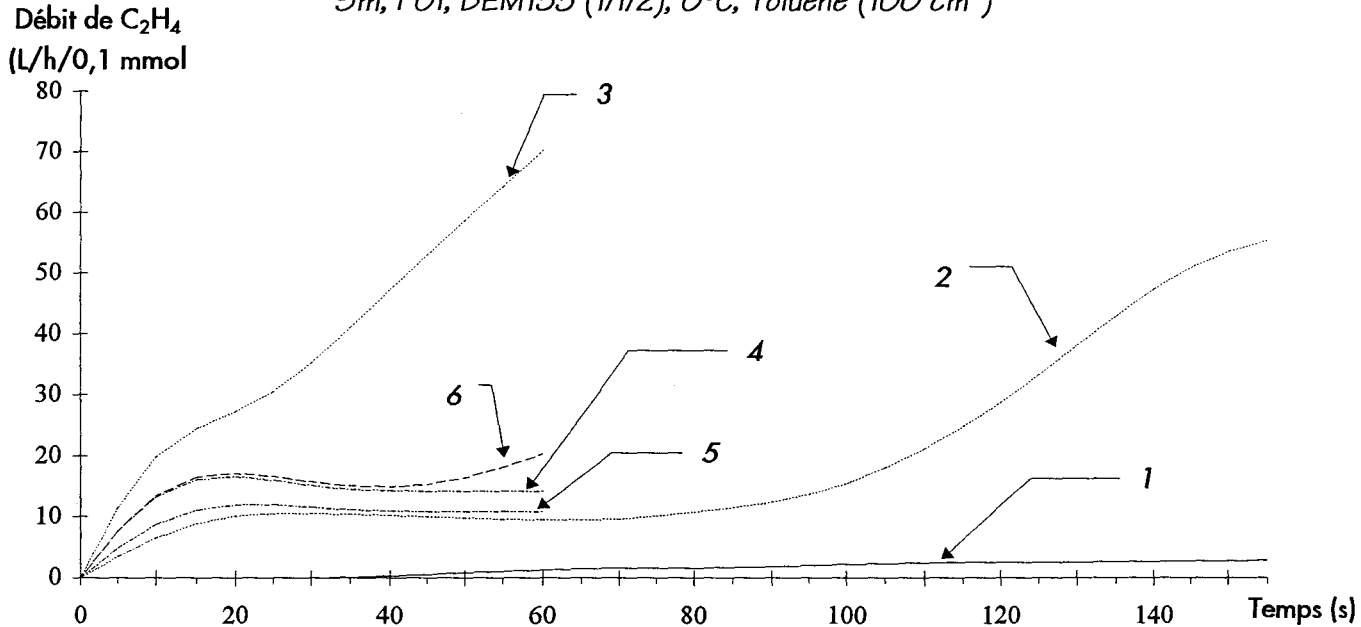
Manipulation N°		1 ^b	2	3	4	5 ^c	6 ^c
Polym.	Durée (s)	300	155	60	60	60	60
	Temp. ($^\circ\text{C}$)	0	0	0	0	0	0
Masse de Polymère (g)		0,47	1,81	1,45	0,45	0,32	0,64
Activité (g PE/mmol Sm/h)		57	420	870	270	189	386
\bar{M}_w		nd	49400	46900	6900	7130	18900
\bar{M}_w / \bar{M}_n		nd	9,3	8,1	4,7	4,6	8,7

^a conditions : catalyseur = 0,1 mmol, 100 cm³ toluène, alkylant = n-butyléthylmagnésium 1,33 mol/l, $R=\text{Mg}/\text{Sm}=2$, $R'=\text{P01}/\text{Sm}=1$, réaction P01/Sm = 2h, 20°C , alkylation 2h, 20°C , ^bsans P01, ^c la réaction P01/Sm ainsi que l'alkylation P01/Sm/BEM ont été effectuées à une température de 23°C contrôlée, nd non déterminé

Nous avons remarqué que l'effet escompté se produit. Il y a une augmentation de la consommation d'un facteur 5. L'observation des variations de débit d'éthylène en fonction du temps (fig. 10), montre combien il est encore difficile de maîtriser la reproductibilité des conditions opératoires.

Figure 10 : Homopolymérisation de l'éthylène, Courbe des Débits en Fonction du Temps

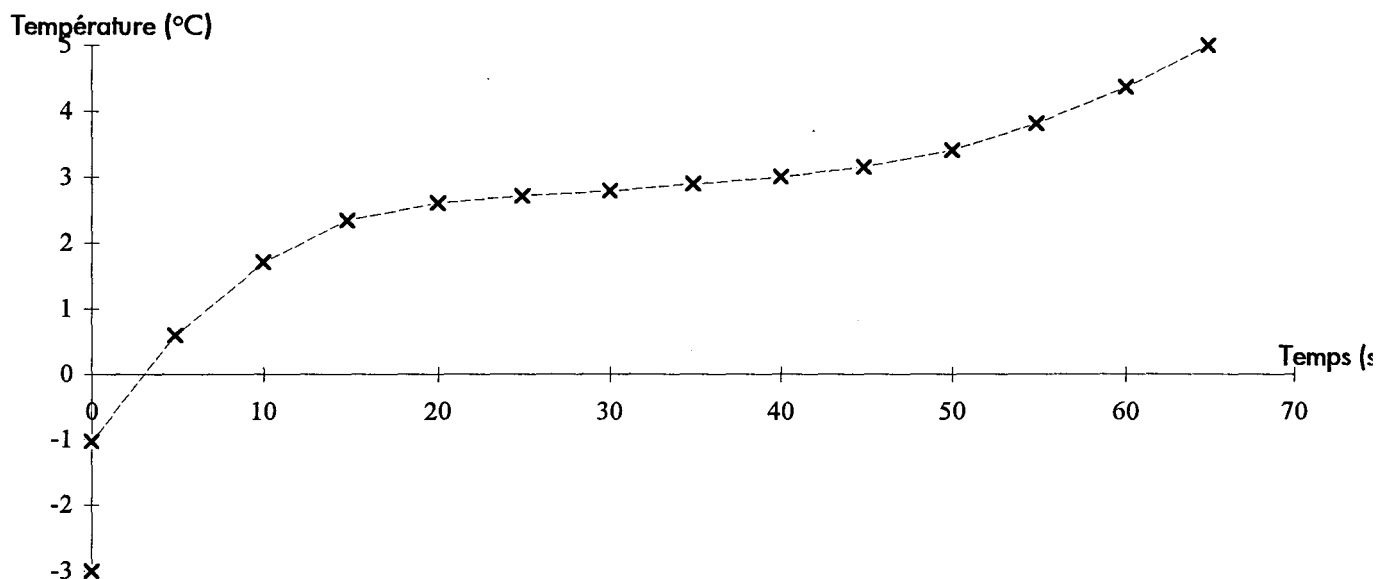
Sm, PO1, BEM133 (1/1/2), 0°C, Toluène (100 cm³)



La plupart des paramètres "physiques" (concentration, agitation, mesure de débit) ont été optimisés au mieux.

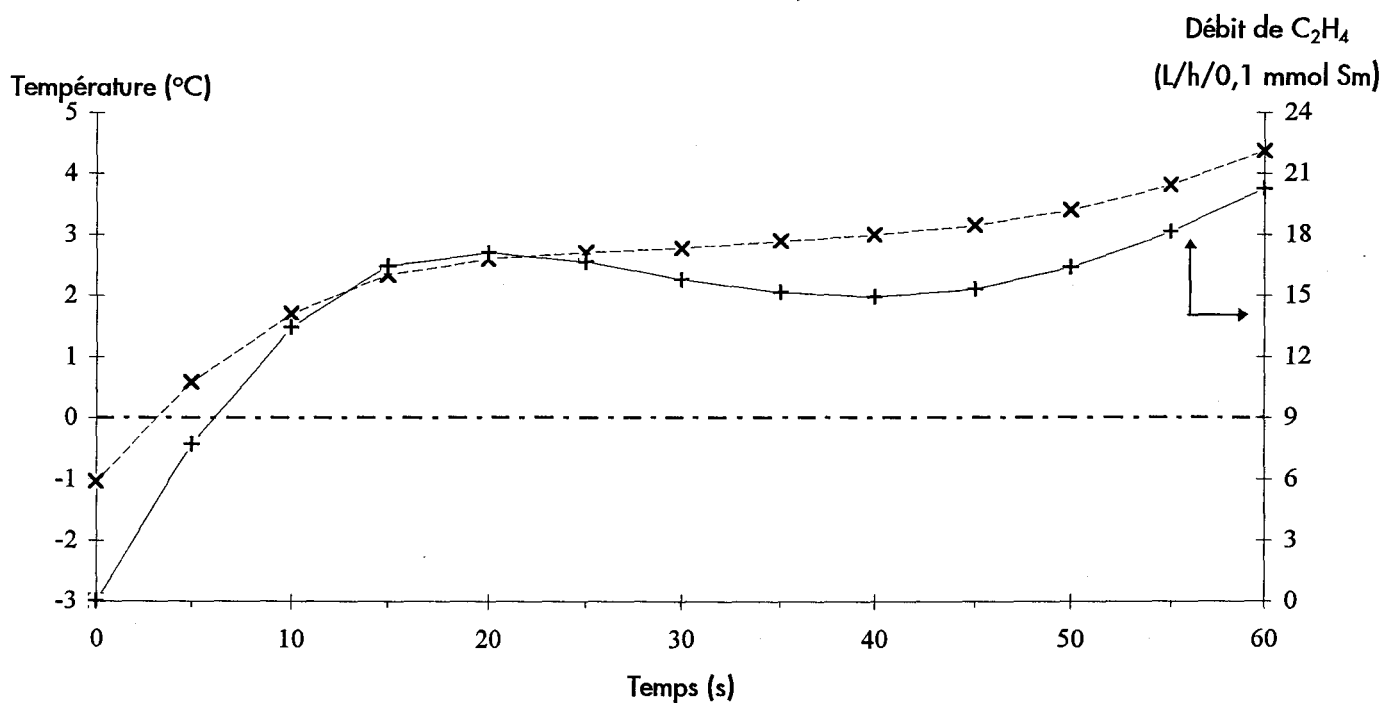
En outre, l'élévation de température due à l'exothermicité de la réaction de polymérisation ($\Delta H = 100 \text{ kJ / mol}$) semble difficilement contrôlable. Afin de mieux apprécier ce phénomène, nous avons reproduit un essai en mesurant la température du milieu réactionnel au cours du temps. Nous obtenons la représentation de la figure 11.

Figure 11 : Evolution de la température en fonction de l'avancement de la polymérisation



Superposons ce profil avec celui de la variation de débit :

Figure 12 : Activité & Température



Nous pouvons noter que les évolutions de température et de débit sont très étroitement liées, et ce malgré une régulation par circulation en double enveloppe.

Les analyses GPC des différents polymères montrent une polydispersité très élevée (> 4,5) avec des courbes de distribution des masses moléculaires multimodales.

Ainsi, si l'activité est accrue, par l'emploi d'un additif oxygéné, et stable ($Mg / Sm = 2$), le problème de la reproductibilité reste entier.

A.II.4- Conclusion

L'utilisation du système $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt_2)_2 + BEM$ dans les conditions usuelles d'une polymérisation vivante semble très difficilement réalisable de manière reproductible de par l'évolution simultanée de l'activité et de la température.

Il apparaît en outre, que par exemple, l'ajout de composés oxygénés monocétoniques, accroît l'activité à basse température du fait d'une complexation Ln / O . Le type de liaison et de complexation engendrées font l'objet de recherches actuellement en cours. Néanmoins, ces résultats sembleraient indiquer que des composés "oxygénés" de lanthanides présenteraient un intérêt non négligeable du point de vue de l'activité.

Au vu de tout ceci, il nous apparaît nécessaire d'entreprendre une étude approfondie de la réaction d'homopolymérisation de l'éthylène afin de mieux comprendre les problèmes qui s'opposent à l'obtention d'une polymérisation vivante à basse température. Pour cela, nous avons préconisé de travailler à plus haute température où les conditions sont plus aisément contrôlables, les activités plus élevées et plus stables.

A.III- Température, activité, reproductibilité : un trio inséparable

A.III.1- Introduction

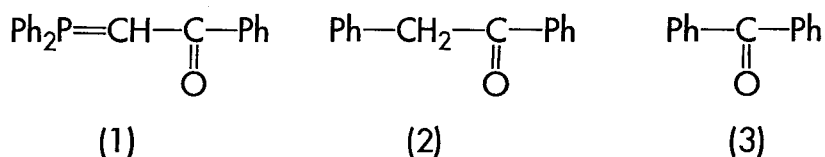
Pour des raisons d'activité et de stabilité, nous avons donc décidé de réaliser notre étude sur l'homopolymérisation de l'éthylène à 80°C .

Nous avons observé qu'à 0°C, l'ajout d'une cétone au système catalytique permettait d'augmenter l'activité de ce dernier.

Ainsi, afin de pouvoir conclure quant à l'action d'additif cétonique sur l'activité de notre catalyseur en fonction de la température, nous avons effectué différents tests mettant en oeuvre l'ylure de phosphore (1), la déoxybenzoïne (2) et la benzophénone (3).

Des tests de polymérisation de l'éthylène à 80°C, effectués par X. Olonde durant sa thèse, ont permis d'observer une certaine activité du catalyseur en présence du rapport Mg / Sm = 10 ou 20.

Les problèmes liés aux rapports Mg / Sm rencontrés à 0°C n'existent pas à 80°C, ce qui nous permet de travailler en présence de Mg / Sm = 10, stabilisant ainsi l'activité.



A.III.2- Utilisation d'un dérivé cétonique à 80°C

L'étude de l'influence d'une cétone sur l'activité s'est donc déroulée à 80°C avec Mg / Sm = 10.

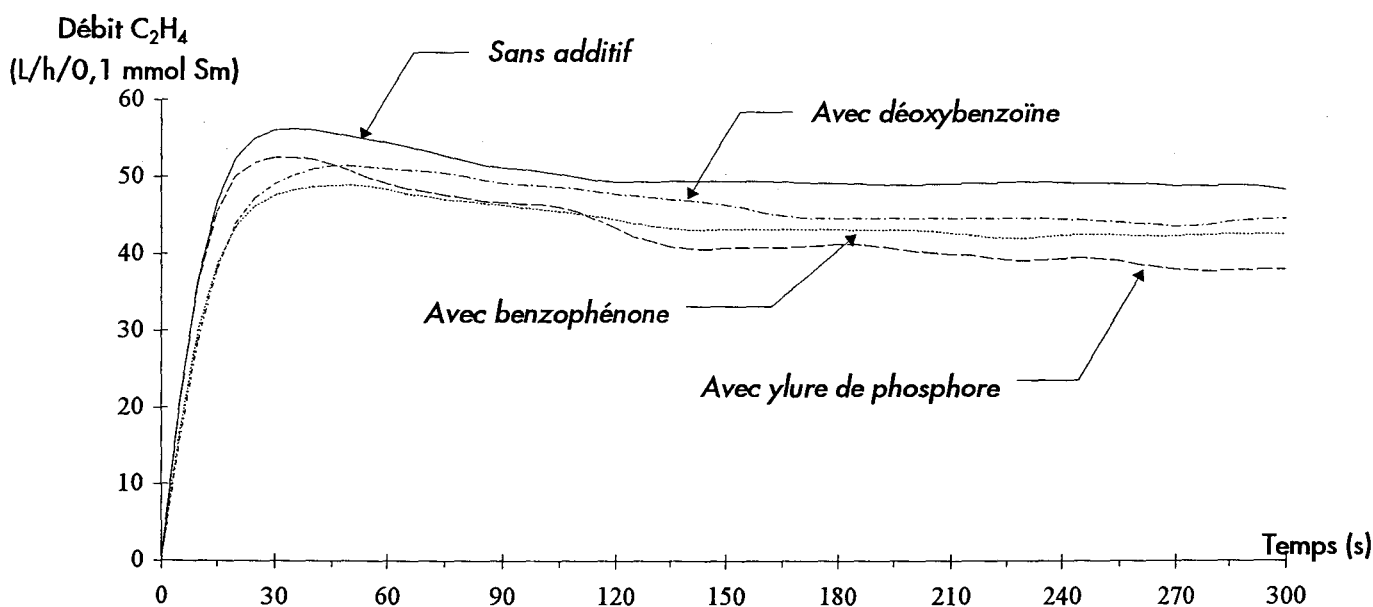
Les résultats de ces tests sont rassemblés dans le tableau 13.

Tableau 13 : Homopolymérisation de C_2H_4 à $80^\circ C$ avec $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$, $Mg / Sm = 10^a$

Manipulation N°	7	8	9	10
Additif	(3) ^b	(2) ^c	(1) ^d	-
Masse de Polymère (g)	5,00	5,80	5,53	5,52
Activité (g PE/mmol Sm/h)	600	697	664	662
\bar{M}_w	1600	1900	2000	2200
\bar{M}_w / \bar{M}_n	1,2	1,2	1,2	1,2

^aconditions : catalyseur = 0,1 mmol , 500 cm³ ISOPAR L , alkylant = *n*-butyléthylmagnésium 1,33 mol/l , $R=Mg/Sm=10$, $R'=Additif/Sm=1$, réaction additif/Sm = 2h, 20°C , alkylation 2h, 20°C , temps polym. 300 s à 80°C , ^b Ph-CH₂-CO-Ph , ^c Ph-COPh , ^d Ph₃P=CH-CO-Ph

Après analyse des courbes des débits (fig. 13), nous constatons dans un premier temps, que la présence ou non d'un additif ne modifie pas de manière significative l'activité du catalyseur. De plus, l'étude des résultats GPC montre que les \bar{M}_n et \bar{M}_w sont très proches et ne présentent pas de différences notables. La polydispersité, quant à elle, reste constante et égale à 1,2.

Figure 13 : Homopolymérisation de C_2H_4 à $80^\circ C$ - Influence d'un additif

Nous sommes donc en mesure de conclure que l'ajout de composés cétoniques sur le précurseur $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt_2)_2$ ne provoque aucune variation représentative de l'activité à $80^\circ C$ en

présence d'un rapport $Mg / Sm = 10$. Il en est de même pour ce qui est des caractéristiques physiques des polymères (\overline{Mn} , \overline{Mw} , $\overline{Mw} / \overline{Mn}$).

Par ailleurs, si nous calculons le nombre de chaînes de polymère synthétisées (N_{exp} : nombre de chaînes expérimental de polymère), nous obtenons beaucoup plus de chaînes de polymère que de centres catalytiques (N_{th} : nombre de chaînes théorique = nombre de moles de Sm). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Comparaison des nombres de chaînes théoriques et expérimentaux

Test N°	Masse: m (g)	\overline{Mn}	$\overline{Mw} / \overline{Mn}$	$N_{th} = n_{Sm}$ (mmol)	$N_{exp} = m / Mn$ (mmol)
7	4,2	1480	1,2	0,1	3,00
8	4,4	1600	1,2	0,1	2,75
9	4,4	1700	1,2	0,1	2,60
10	4,95	1900	1,2	0,1	2,60

Ainsi, il apparaît que globalement nous obtenons 25 fois plus de chaînes que de centres actifs. Deux phénomènes peuvent être envisagés :

soit

- des réactions de β -H élimination, ce qui provoquerait des transferts de chaînes vinyliques vers le milieu réactionnel

soit

- des réactions d'échanges de chaînes.

Il est important de noter que les polydispersités restent très étroites et égales à 1,2 et de plus, les analyses infra-rouge nous ont montré que le taux de chaînes insaturées était très faible.

Compte tenu de l'ensemble de ces résultats, il ne nous a pas semblé utile de poursuivre cette étude en présence d'additif, ce dernier n'apportant aucun effet significatif sur l'activité ou les caractéristiques des polymères.

Rappelons que notre objectif est une valorisation de notre système catalytique actuel par des réactions de copolymérisation éthylène / comonomères polaires.

A.IV- Etude de la reproductibilité

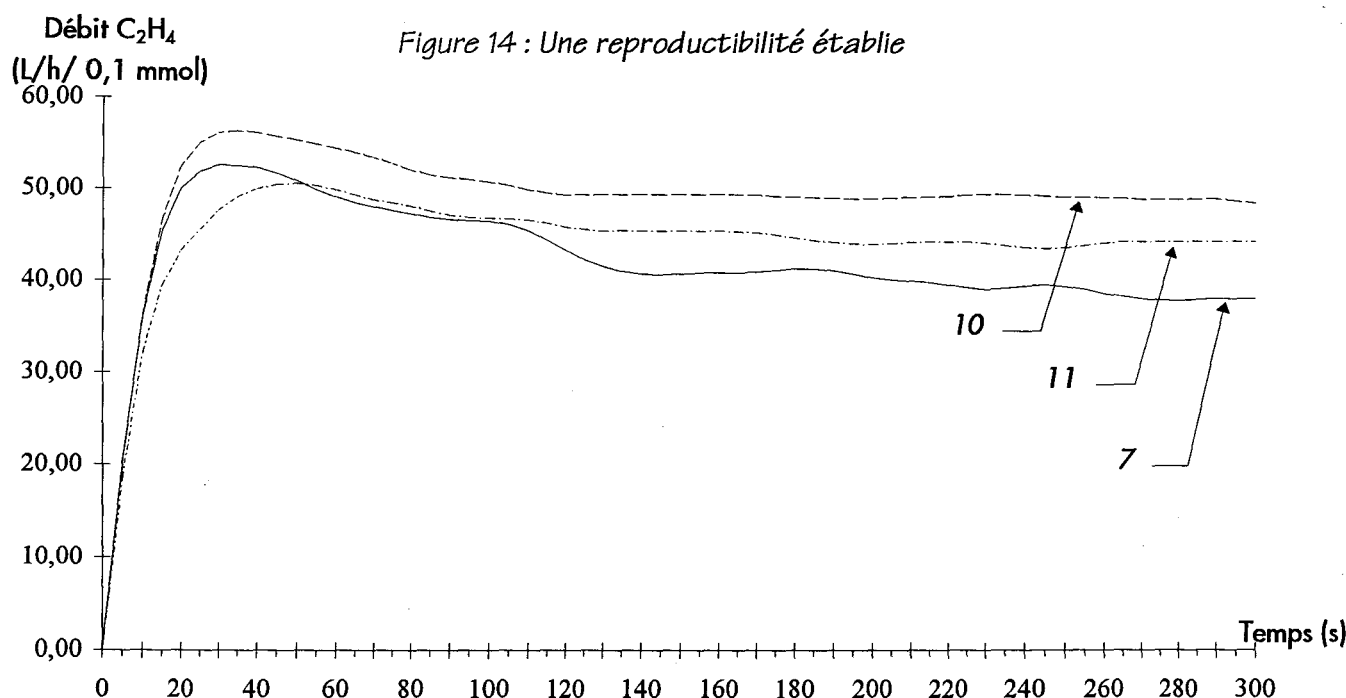
Les conditions de température (80°C) et le système catalytique ($Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2 + BEM$) désormais imposées, nous nous sommes interrogés sur la reproductibilité des tests catalytiques. Différents essais ont été effectués dans ce sens, et les résultats sont rassemblés dans le tableau 15.

Tableau 15 : Tests de reproductibilité - Résultats GPC ^a

Test N°	Temps (s)	Masse (g)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w / \bar{M}_n
7	300	4	1600	2190	1,2
10	300	4,7	1870	2190	1,2
11	300	5,1	1900	2390	1,3

^aconditions : catalyseur: $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2 = 0,1 \text{ mmol}$, 500 cm^3 ISOPAR L , alkylant = *n*-butyléthylmagnésium 1,33 mol/l, $R=Mg/Sm=10$, alkylation 2h, 20°C.

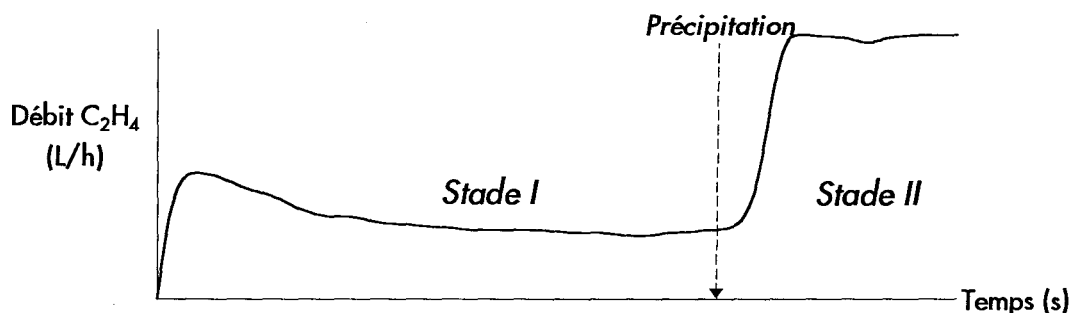
L'observation des courbes d'activités (fig. 14) ainsi que des résultats d'analyses GPC, nous permet de conclure sur une bonne reproductibilité des conditions de catalyse. Il est important d'observer que que les polydispersités restent très étroites et égales à ~1,2 et de plus, les analyses infra-rouge nous ont montré que le taux de chaînes insaturées était très faible.



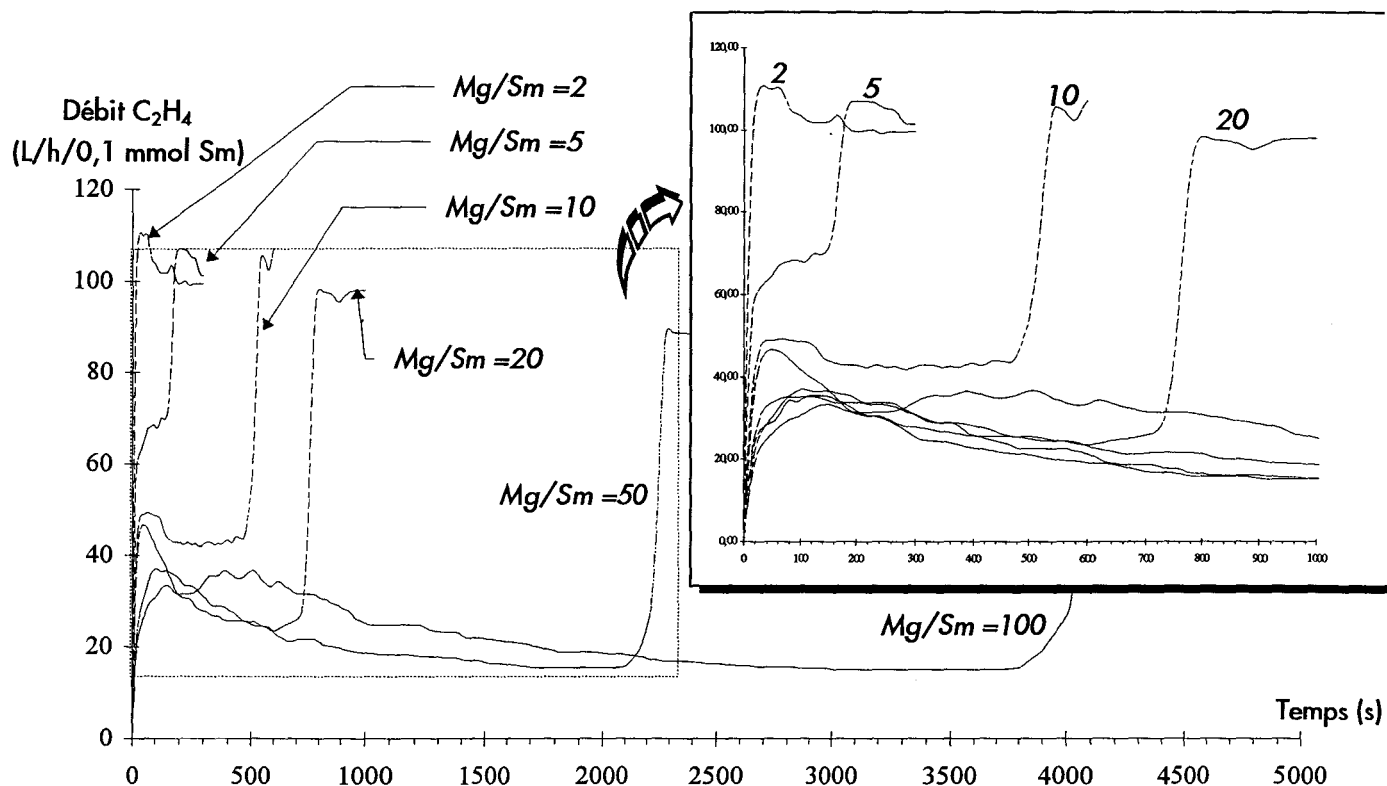
Ceci établi, nous avons pu nous intéresser plus particulièrement à l'étude de la réaction d'homopolymérisation d'éthylène en fonction du temps puis du rapport Mg / Sm.

A.V- Etude des courbes d'activités

Cette étude fait apparaître un phénomène déjà observé en 1969 par Meyer & Reichert ⁵⁰ concernant un système catalytique mettant en oeuvre Cp_2TiCl_2 associé à $AlEtCl_2$. En effet, en fonction du temps, l'activité catalytique présente deux stades. Néanmoins, leurs explications mécanistiques, ainsi que les évolutions des courbes cinétiques en fonction du rapport Ti / Al ne peuvent être retenues dans notre cas. Le profil général, que nous observons est en effet le suivant :

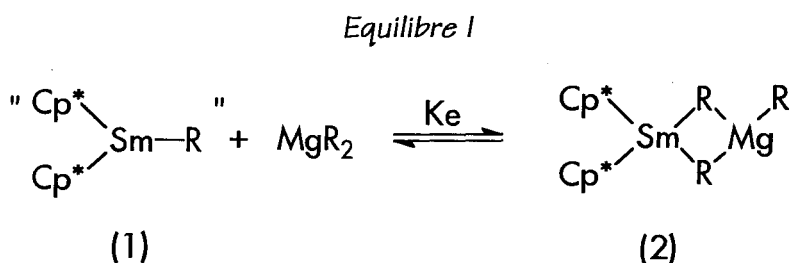


Nous pouvons constater que l'activité au stade I est plus faible qu'au stade II. Tous deux sont séparés par un phénomène de précipitation. L'observation du milieu réactionnel permet de voir que durant tout le stade I, nous sommes en présence d'un système parfaitement homogène et limpide. Au fur et à mesure que la précipitation apparaît, le milieu devient trouble et hétérogène. L'augmentation du rapport Mg / Sm se traduit par une nette diminution de l'activité au stade I (fig. 15).

Figure 15 : Evolution de l'activité en fonction de Mg / Sm ^a

^a Conditions : $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2 = 0,1 \text{ mmol}$, solvant : ISOPAR L (500 cm^3), 80°C

Rappelons l'équilibre mis en jeu :

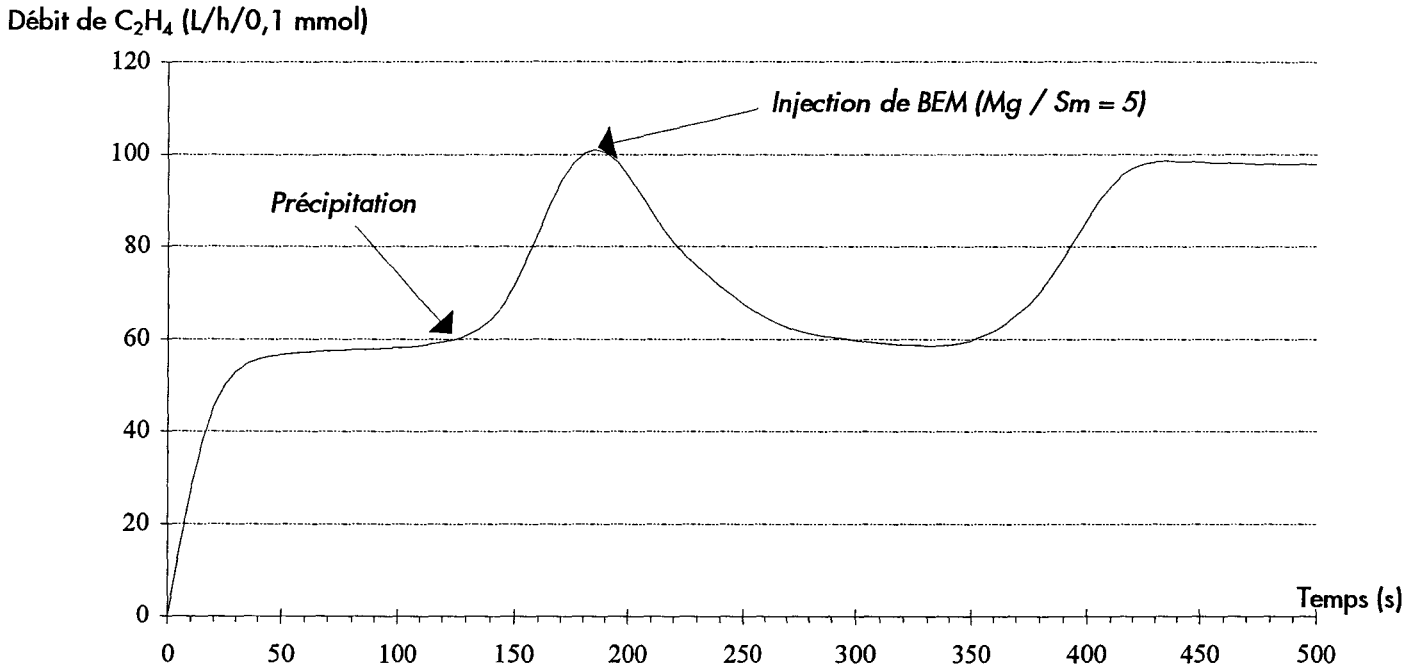


En fonction de la concentration en MgR_2 , l'équilibre I se trouve plus ou moins déplacé vers la forme complexée (2) inactive ou peu active (cf. fig. 15). L'augmentation de la concentration en dialkylmagnésium provoque un déplacement de l'équilibre vers la forme (2) et ainsi une diminution de l'activité. Parallèlement, l'activité au stade II semble vouloir rester la même quel que soit le rapport employé.

Pour cela, nous avons réalisé un test qui consiste à effectuer une polymérisation de l'éthylène avec un rapport donné en BEM, puis une fois la précipitation observée et le palier supérieur atteint, nous avons injecté une nouvelle quantité de BEM, équivalente à celle de l'alkylation.

Ainsi, si le magnésium intervient directement nous devons observer une diminution de l'activité pour retrouver le premier palier avant la précipitation [déplacement de l'équilibre I vers l'espèce (2)], puis au bout d'un certain temps visualiser de nouveau l'augmentation de l'activité pour réatteindre le palier supérieur précédent. La figure 16 résume ce que nous avons observé.

Figure 16 : Courbe des Débits en Fonction du Temps pour une Double Injection de 0,5 mmoles de BEM



Nous retrouvons bien le phénomène attendu.

Nous pouvons donc conclure que notre système catalytique génère une polymérisation à deux stades séparés par une précipitation. Le paramètre Mg / Sm joue un rôle primordial sur l'activité au stade I mais n'a aucune influence notable au cours du stade II.

A.VI- Conclusion

Toutes ces observations s'accordent pour dire que le système $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$ initie a une réaction de polymérisation comportant deux stades d'activités séparés par un phénomène de précipitation.

Le stade I est homogène et limpide, jusqu'à l'apparition de la précipitation. Une fois celle-ci survenue (stade II), le milieu devient hétérogène.

Nous avons alors entrepris une étude très attentionnée de ces deux stades afin de mieux comprendre les phénomènes observés.

B- Un nouveau mécanisme en polymérisation vivante

B.I- Introduction

Nous venons de voir, dans le chapitre précédent, que le système $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$ semblait manifester des capacités à polymériser l'éthylène de manière vivante, tout au long du stade I.

Ce phénomène pose certaines questions notamment quant à l'origine d'un si grand nombre de chaînes expérimentales. En effet, dans son étude sur ces réactions de terminaisons, Marks¹⁹ fait état de la présence de réactions de β -H élimination même à -78°C . Ce phénomène à l'état de traces à cette température, ne cesse de s'accroître lorsque celle-ci augmente, pour devenir prépondérant. Cette observation nous a particulièrement intéressés car il semblerait que notre système catalytique génère un mécanisme vivant ($\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,3$ et $N_{\text{exp.}} = \text{constante}$ durant tout le stade I), et ce malgré une température de 80°C .

De plus, lorsque le rapport Mg / Sm augmente, il y a à la fois abaissement de l'activité et stabilisation de l'espèce active (du débit).

Deux questions se posent alors :

Quel est le rôle exact du magnésium, et est-il influent au stade II ?

Nous allons tenter de répondre à celles-ci au cours ce chapitre.

B.II- Etude en fonction du rapport Mg / Sm

B.II.1- Jusqu'où intervient Mg / Sm

Les études réalisées traitent, dans un premier temps, de l'influence du rapport Mg / Sm durant les 300 premières secondes de la polymérisation.

Pour cela, nous avons effectué différents essais dont les résultats sont présentés dans le tableau 16. Le stade II correspond à l'apparition d'un précipité.

Tableau 16 : Influence de Mg / Sm - Analyse GPC ^a

Test N°	Mg / Sm	Masse (g)	\bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Stade atteint
12	0,5	0,8	12020	2,2	II
13	1	7,1	6290	2,4	II
14	2	9,6	2440	2,1	II
15	5	8,2	2820	1,6	I
11	10	4,4	1900	1,3	I
16	20	3,1	690	1,3	I
17	50	2,6	400	1,3	I

^aconditions : catalyseur : $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2 = 0,1 \text{ mmol}$, 500 cm^3 ISOPAR L , alkylant = *n*-butyléthylmagnésium $1,33 \text{ mol/l}$, $R=Mg/Sm=10$, alkylation 2h, 20°C , Temps de polymérisation : 300 s.

Comme nous l'avons déjà mentionné, nous pouvons constater de nouveau que l'activité diminue fortement lorsque Mg / Sm augmente.

Les caractéristiques des polymères varient elles aussi avec une diminution des masses moléculaires et une stabilisation de la polydispersité. Ceci impliquerait donc une participation active du magnésium dans le cycle de polymérisation.

Les calculs des nombres de chaînes expérimentaux ne sont pas représentatifs, car pour les faibles rapports (0,5 et 1) le catalyseur se désactive très rapidement, et de ce fait, les temps de polymérisation sont trop courts.

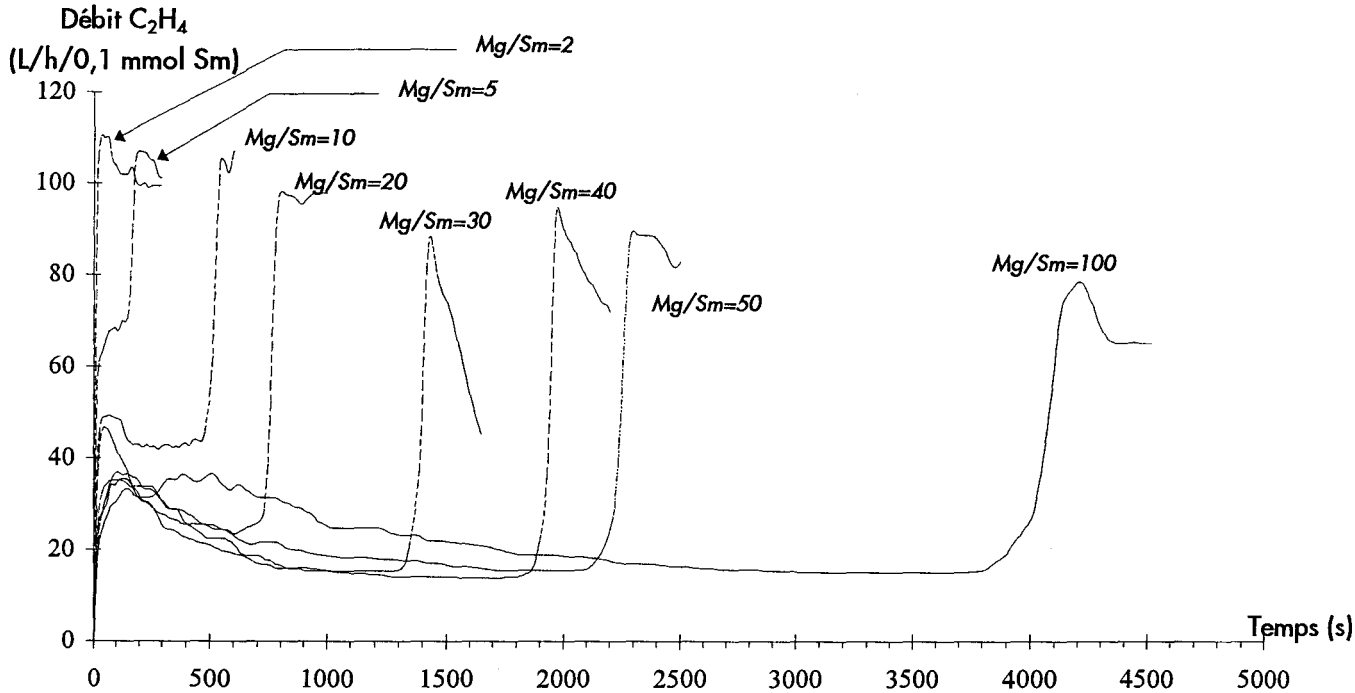
Pour ce qui est des forts rapports (20 et 50), les masses moléculaires sont faibles et bon nombre de chaînes restent en solution.

Ainsi, les résultats GPC de ces tests ne sont donc que qualitatifs.

Si la concentration en magnésium influe au niveau du stade I, qu'en est-il pour le stade II ?

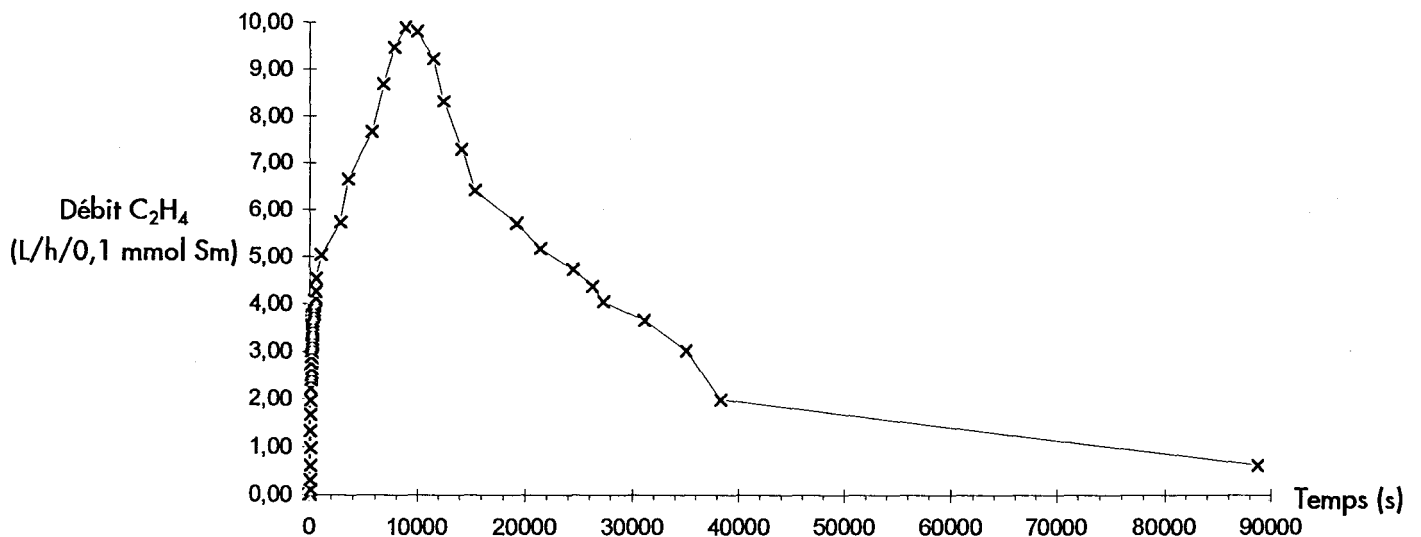
Plusieurs tests ont donc été effectués, dont les courbes d'activité sont représentées sur la figure 17.

Figure 17 : A propos du stade II



Il ressort globalement que le stade I tendrait vers une activité nulle lorsque le rapport Mg / Sm devient très élevé ($R = 1000$). Nous devons spécifier pour $R = 1000$, que le temps de polymérisation a été beaucoup trop long pour que nous puissions observer la réaction dans son intégralité (cf. fig. 18).

Figure 18 : Courbe d'activité pour Mg / Sm = 1000



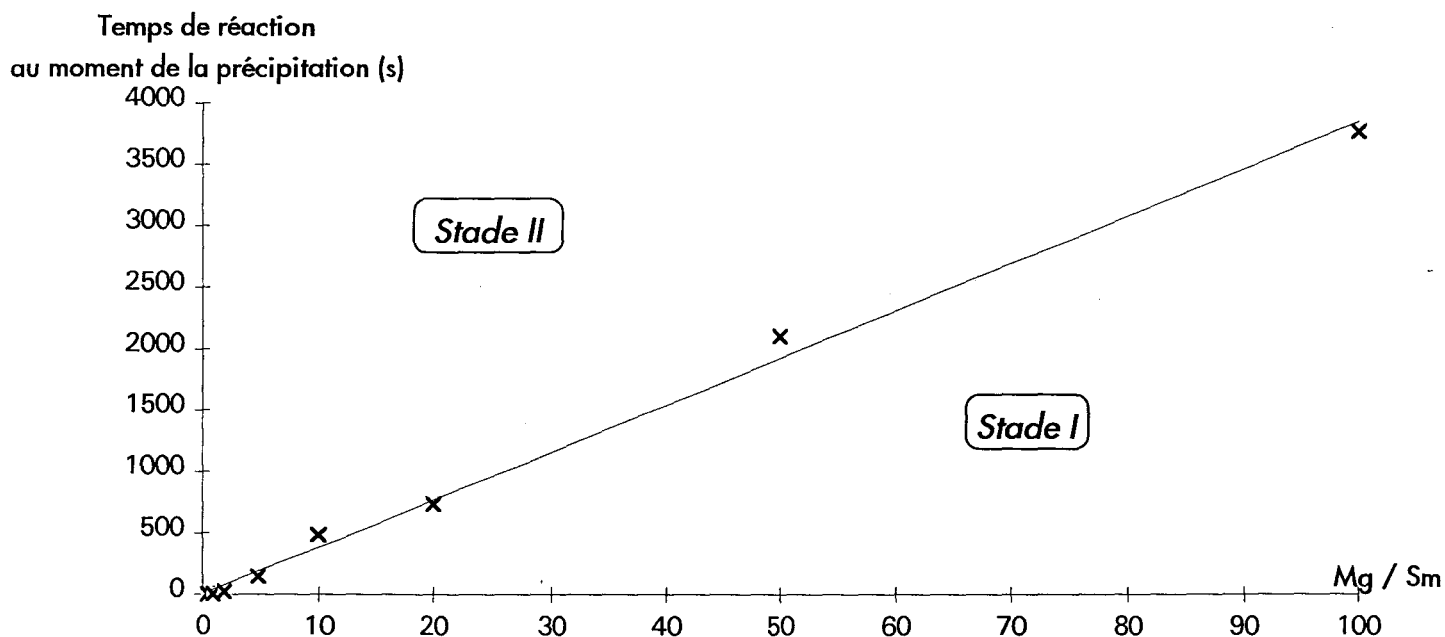
Nous avons donc supposé qu'au bout de 12 heures le palier était atteint et considéré la valeur du débit à ce temps comme étant celle à l'état stationnaire. La réaction a été arrêtée au bout de 24^h 40 min. sans qu'aucune précipitation franche n'ait été constatée.

Pour ce qui est du palier au stade II, il reste sensiblement identique quel que soit Mg / Sm , compte tenu des variations de viscosité et des difficultés de diffusion de l'éthylène en fonction de l'avancement de la réaction. Ce seuil est celui atteint pour les faibles rapports Mg / Sm et notamment $Mg / Sm = 2$ soit 110 L / h / 0,1 mmol Sm / atm. C_2H_4 .

La concentration en magnésium influe donc uniquement sur l'activité du stade I. Nous pouvons observer que le débit (l'espèce catalytique) est d'autant plus stable que la concentration en magnésium est élevée.

Nous pouvons remarquer de même, que le temps de précipitation est fonction de la quantité en dialkylmagnésium introduite à l'origine. En effet, plus Mg / Sm augmente, plus la précipitation apparaît tardivement. Il est ainsi possible d'établir une relation entre ces deux paramètres (fig. 19), pour les rapports 2 à 100.

Figure 19 : Transition stade I \rightarrow II, fonction de Mg / Sm



La modélisation de cette relation permet d'obtenir l'équation suivante :

➤ Temps de précipitation = $38,512 \cdot Mg / Sm$ (éq. 1)

➤ avec un coefficient de corrélation $r^2 = 0,9956$

Il apparaît donc que pour $R = 1000$, la précipitation aurait du survenir au bout de 10^h 40min. environ, ce qui n'a pas été le cas. Ceci peut être expliqué par le fait qu'en présence de rapport Mg / Sm très élevés, des modifications de viscosité due à la forte quantité de BEM utilisée ($\sim 1/5$ du volume réactionnel) et de vitesse de diffusion de l'éthylène dans le milieu peuvent venir perturber le système pouvant expliquer la faible vitesse de polymérisation. Néanmoins, nous pouvons conclure que la droite symbolise donc le temps de précipitation en fonction du rapport Mg / Sm . Ainsi, pour un rapport donné, il est possible de prévoir le moment de passage du stade I au stade II dans les conditions de solvant et de température données.

Au vu de tout ceci, il nous est apparu important d'approfondir l'étude du stade I afin de mieux comprendre les phénomènes observés.

B.II.2- Influence du temps de polymérisation sur les caractéristiques des polymères pour $Mg / Sm = \text{constante}$

Nous venons d'observer que la variation de débit d'éthylène à l'état stationnaire en fonction de Mg / Sm tendrait vers une activité nulle.

De plus la présence de magnésium en concentration plus ou moins importante n'a d'influence qu'avant la précipitation. Enfin, le catalyseur est d'autant plus stable que Mg / Sm est élevé.

De ce fait, nous avons entrepris une étude précise de la réaction de polymérisation au cours du stade I, lors de la précipitation et enfin durant le stade II.

II.B.2.α- Evolution des caractéristiques des polymères en fonction du temps pour $Mg / Sm = \text{constante}$

Une étude a donc été menée afin d'observer les variations des caractéristiques des produits synthétisés en fonction du temps. L'ensemble des essais est présenté dans le tableau 17.

Tableau 17 : Homopolymérisation de C_2H_4 - Influence du temps sur les caractéristiques des polymères ^a

Test N°	Temps (s)	Masse PE (g)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Stade
18	30	0,35	560	690	1,2	I
19	60	0,70	540	690	1,3	I
20	150	2,25	970	1300	1,3	I
7	300	3,60	1400	1600	1,3	I
21	420	4,30	1640	2320	1,4	I
22	600	10,30	2120	3370	1,6	II

^a Conditions : $Cp^*_{2Sm}Cl_2Li(OEt_2)_2 = 0,1 \text{ mmol}$, $Mg / Sm = 10$, solvant : ISOPAR L (500 cm^3), $80^\circ C$

Nous pouvons observer une évolution croissante des masses moléculaires en fonction du temps. La polydispersité des distributions (\bar{M}_w / \bar{M}_n) est étroite, et reste relativement stable durant le stade I.

Il est à noter que pour les temps 30 et 60 s, les analyses GPC ne sont pas exactement représentatives du polymère synthétisé. En effet, lors de la filtration après hydrolyse, l'analyse du filtrat par chromatographie phase gazeuse (GC), traduit la présence d'oligomères.

De plus, nous sommes aux limites basses de séparation et de résolution de la GPC.

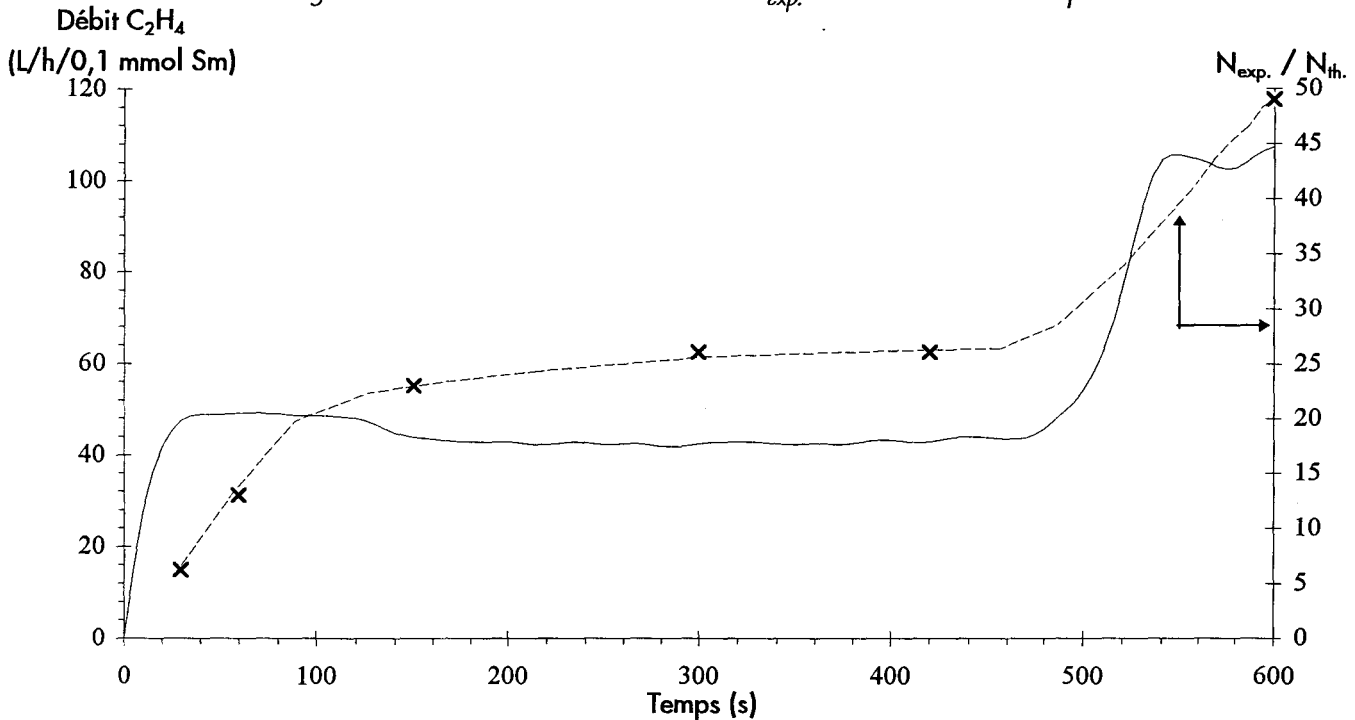
D'après le tableau 18, les $N_{exp.}$ sont toujours supérieurs au nombre de centres actifs, et qui plus est augmentent avec l'apparition de la précipitation. $N_{th.}$ est calculé sur la quantité de catalyseur injecté (Sm) soit, $N_{th.} = n_{Sm} = 0,1 \text{ mmol}$.

Tableau 18 : Evolution du $N_{exp.}$ en fonction du temps

Test N°	Temps (s)	Masse : m (g)	\bar{M}_n	$N_{exp.} = m / \bar{M}_n$ (0,1 mmol)
18	30	0,35	560	0,62
19	60	0,70	540	1,30
20	150	2,25	970	2,30
7	300	3,60	1400	2,60
21	420	4,30	1640	2,60
22	600	10,30	2120	4,90

Afin de mieux visualiser ce phénomène, nous avons superposé l'évolution du rapport $N_{exp.} / N_{th.}$ avec la courbe d'activité globale de la réaction (fig. 20).

Figure 20 : Courbes d'activités et $N_{exp.}$ en fonction du temps



Il est intéressant de noter que, tout au long du stade I, le rapport $N_{exp.} / N_{th.}$ reste quasiment constant. Ce fait, associé à une polydispersité étroite ($\overline{Mw} / \overline{Mn} \sim 1,3$), est indicatif d'une polymérisation de type vivant à sites persistants.

Néanmoins, il est nécessaire de souligner que le nombre de chaînes expérimental est toujours supérieur au nombre de sites catalytiques (S_m). Afin d'approfondir l'étude de ce phénomène, nous avons préconisé de raisonner sur un seul et unique test au cours duquel nous réaliserons des prélèvements. Effectivement, bien que les conditions soient reproductibles, la comparaison de prélèvements issus du même test est beaucoup plus rigoureuse et évite les variations dues aux inévitables erreurs expérimentales.

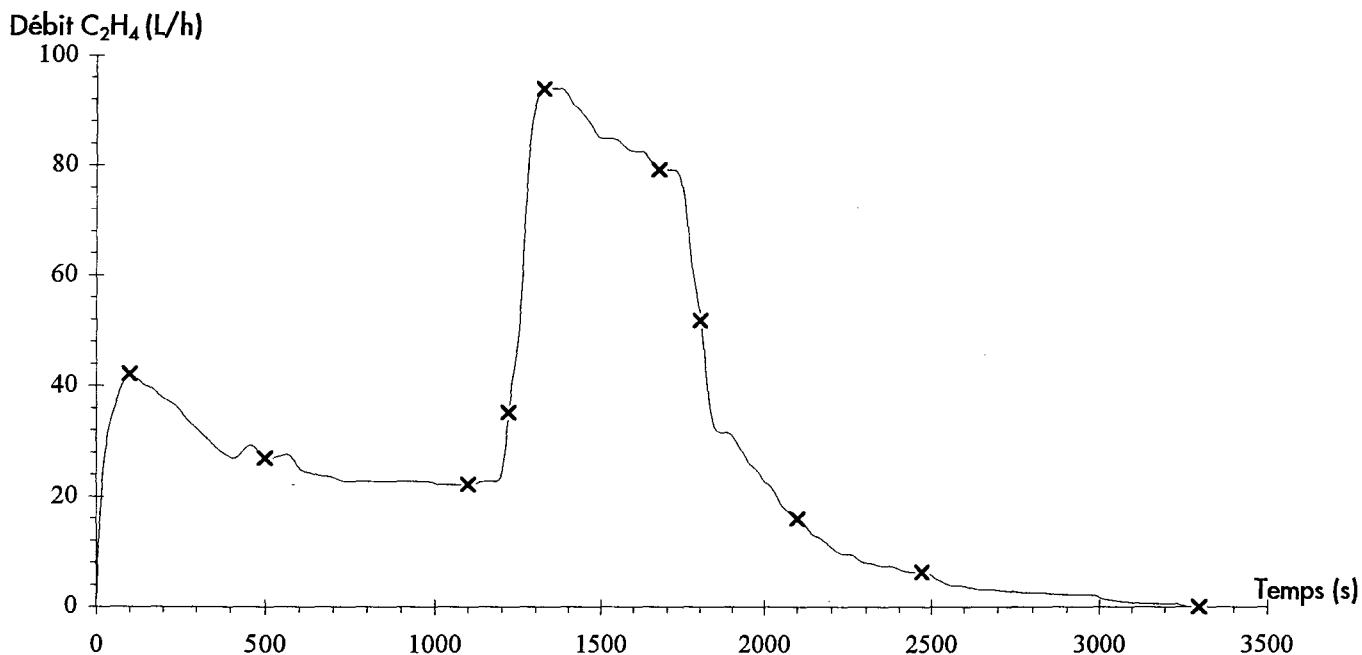
II.B.2.β- Etude de l'évolution des caractéristiques du polymère en cours de croissance pour $Mg / S_m = 50$.

Ainsi, comme nous venons de l'évoquer, dans le paragraphe ci-dessus, nous avons réalisé un test catalytique ponctué de prises d'échantillons afin de pouvoir suivre, avec précision, l'évolution du

polymère en fonction du temps. Afin de disposer de suffisamment de points expérimentaux, nous avons préconisé de travailler en présence d'un rapport $Mg / Sm = 50$.

La courbe d'activité globale est représentée par la figure 21 (Test N°23).

Figure 21 : Polymérisation de l'éthylène à $80^{\circ}C$, $Mg / Sm = 50$, $Sm = 0,1 \text{ mmol}$ avec prises d'échantillons (symbolisés par x)



L'allure générale de cette courbe est modifiée par les prises d'échantillons (20 cm^3 chacun). De ce fait, des impuretés sont malgré tout introduites dans le milieu et les quantités de samarium et de magnésium sont modifiées (pas les concentrations). Tout ceci a pour effet de provoquer un rapprochement de la précipitation et de perturber le profil des débits (escaliers). Néanmoins, nous venons de montrer qu'il est possible, suivant des conditions très strictes, de réaliser des prélèvements dans notre milieu réactionnel sans trop le polluer.

Chacun de ces échantillons a été hydrolysé puis analysé en GPC. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 19.

Tableau 19 : Evolution des caractéristiques des polymères en fonction du temps ^a

Echan. N°	Temps (s)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Qté C ₂ H ₄ Cons. (g)	Stade
A	100	485	590	1,2	1,1	I
B	500	580	705	1,2	5,5	I
C	1100	900	1110	1,2	10,2	I
D	1220	950	1195	1,3	11,0	I
E	1325	1130	1710	1,5	13,5	I
F	1675	1420	2620	1,8	23,4	II
G	1800	1550	3030	2,0	26,4	II
H	2100	1715	6470	3,8	29,0	II
I	2470	1530	6075	4,0	30,1	II
J	3300	1860	10960	5,9	30,7	II

^a Conditions: $Cp^*SmCl_2Li(OEt)_2 = 0,1$ mmol ; $Mg/Sm = 50$; solvant = Isopar L (500 cm³) ; température de polym. = 80°C ; volume de chaque prélèvement = 20 cm³

En analysant ces prises d'échantillons, nous disposons d'une image parfaitement représentative du polymère en croissance au temps considéré (annexe 2 p II). Cette technique est beaucoup plus fiable que celle consistant à réaliser toute une série de tests différents.

Comme précédemment, l'observation de la polydispersité nous permet de distinguer son augmentation et donc de visualiser les deux stades de la polymérisation.

En effet, avant précipitation, \bar{M}_w / \bar{M}_n est constant ou évolue peu (1,3 - 1,8). Après précipitation la polydispersité croît très vite pour atteindre 5,9.

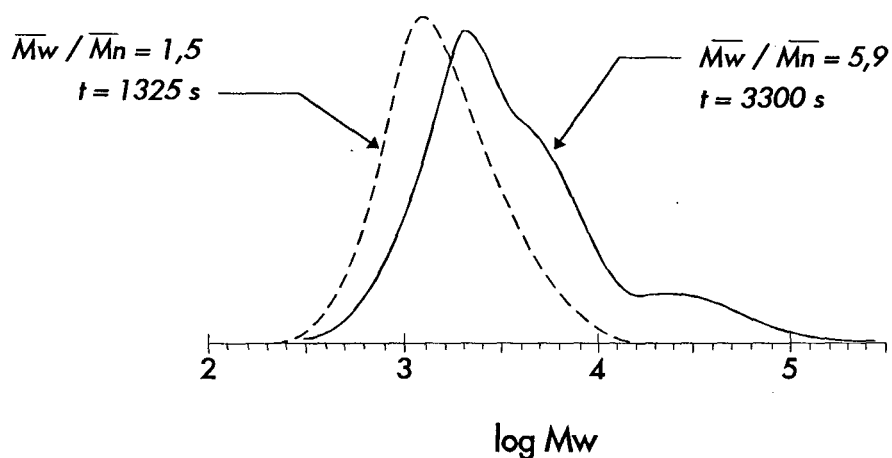
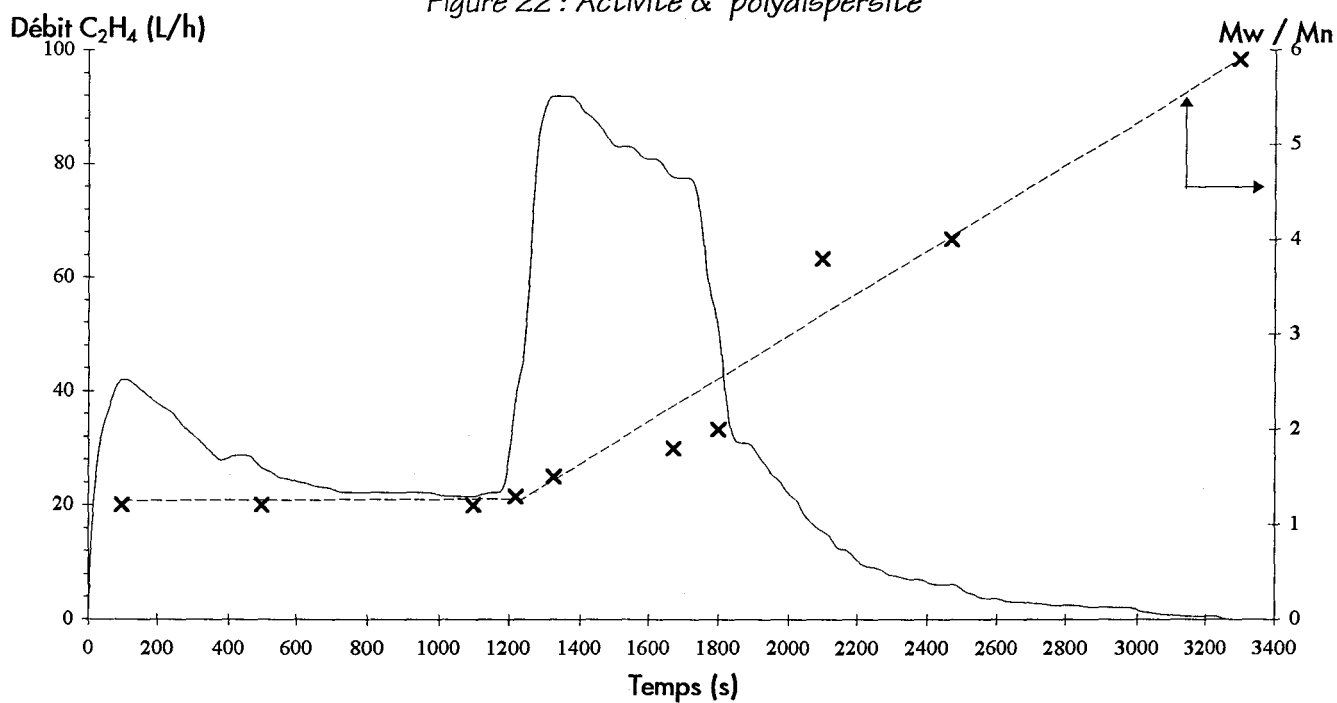


Schéma 4

La figure 22 permet de visualiser ce phénomène.

Figure 22 : Activité & polydispersité



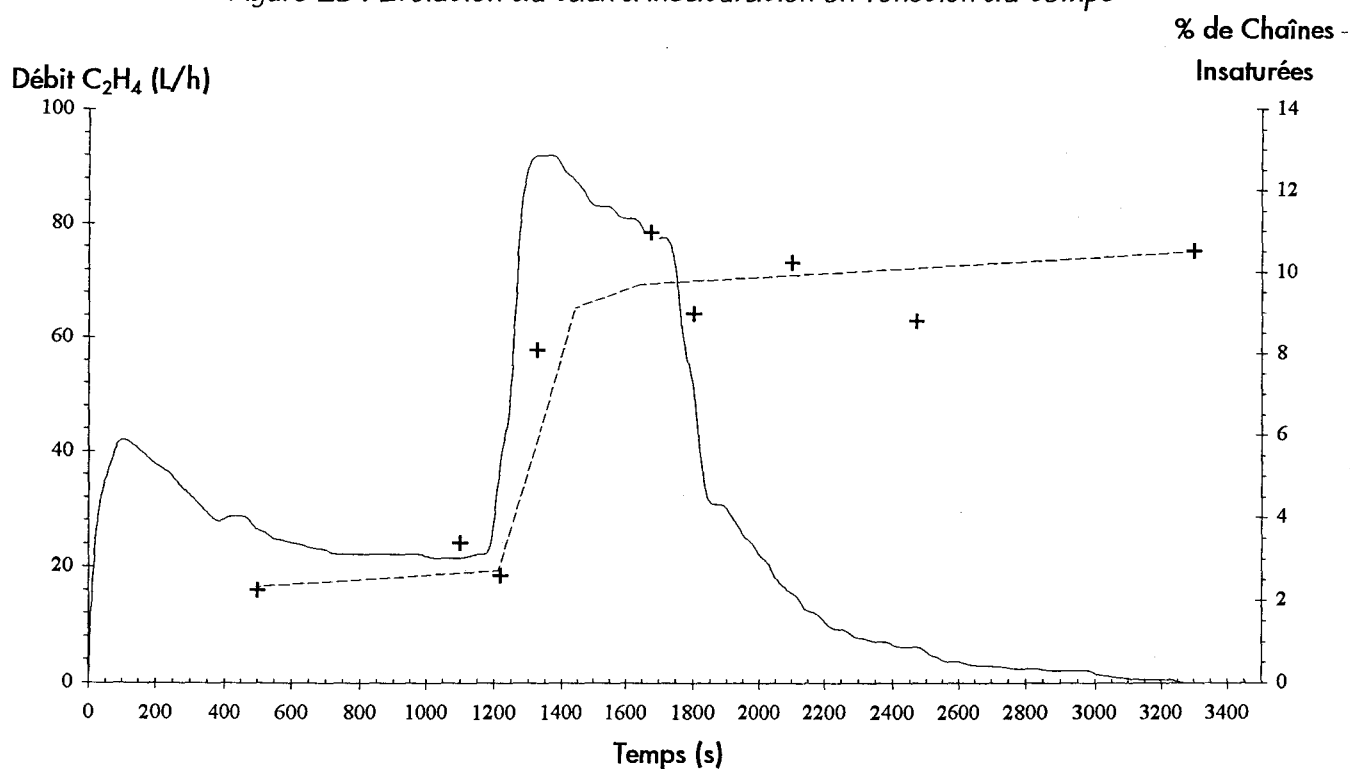
Le dosage par spectrométrie infrarouge des fonctions insaturées (vinyliques) donne les renseignements suivants (tableau 20) :

Tableau 20 : Dosage IR des fonctions vinyliques

Echan. N°	Temps Polym. (s)	Insaturations pour 1000 carbones			
		Trans	Vinyle	Vinylidène	Totale
A	100	masse insuffisante de produit			
B	500	<0,005	0,207	0,315	0,522
C	1100	<0,005	0,367	0,323	0,690
D	1220	<0,005	0,293	0,212	0,505
E	1325	<0,005	0,933	0,213	1,146
F	1675	0,033	1,746	0,132	1,911
G	1800	0,040	1,470	0,089	1,599
H	2100	0,041	1,661	0,105	1,807
I	2470	0,034	1,661	0,108	1,802
J	3300	0,041	1,667	0,104	1,822

Nous pouvons remarquer que le taux d'insaturation est très faible avant précipitation puis augmente très sensiblement avec la précipitation. La figure 23 illustre bien cette évolution.

Figure 23 : Evolution du taux d'insaturation en fonction du temps



Ces analyses montrent bien, que les réactions de β -H élimination sont minimisées au cours du stade I. De plus, la précipitation semble générer une espèce catalytique très active, soumise à des réactions de transferts par β -H élimination, et se désactivant rapidement. Toutes ces indications semblent désigner l'espèce catalytique au stade II comme étant un alkylsamarium.

Afin de mieux comprendre la différence entre les stades I et II, nous avons entrepris de caractériser le produit en solution avant précipitation.

Remarque : Notons que le taux de chaînes insaturées de type trans augmente à partir de la précipitation et que celui concernant les chaînes de type vinylidène diminue pour se stabiliser à environ 0,1 insaturations pour 1000 carbones. Ces phénomènes n'ont pas été étudiés avec précision mais nous avons pensé qu'ils pourraient être issus de réactions d'insertions de chaînes d'oligomères ou encore de réactions de transfères au monomère ou à une chaîne d'oligomère. Une étude détaillée serait nécessaire.

B.III- A propos du précipité

B.III.1- Caractérisation du précipité

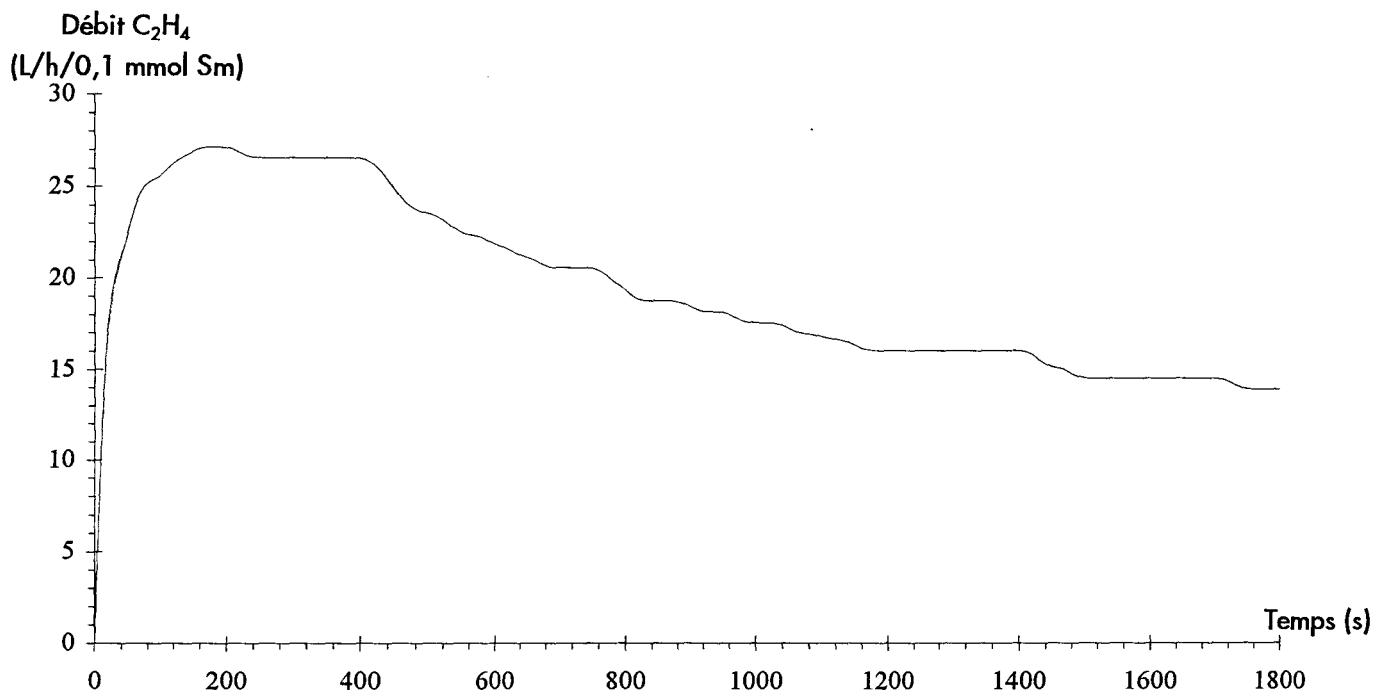
L'objectif de cette étude est de déterminer la nature exacte du polymère en croissance durant le stade I. Nous avons pu observer grâce à la figure 17 (p 58) que le magnésium influe directement sur l'activité du catalyseur. De plus, compte tenu des données de la littérature^{21, 22} nous avons pu supposer raisonnablement que l'espèce active durant le stade II est un alkylsamarium. Il semble donc que l'espèce en croissance au cours du stade I soit fonction de la présence de magnésium.

Afin de vérifier notre hypothèse, nous avons réalisé un test dans des conditions spécifiques, à savoir en présence d'un rapport Mg / Sm = 50 afin de disposer de suffisamment de produit pour le caractériser.

Le test fut donc réalisé à 80°C dans l'heptane, de sorte que l'évaporation du solvant se fasse aisément, et stoppé avant apparition de la précipitation.

La courbe d'activité est représentée par la figure 24.

Figure 24 : Caractérisation de l'espèce en croissance au stade I - Courbe d'activité



L'éthylène est donc évacué au bout de 1800 s, le solvant évaporé et le résidu sec isolé. Un premier échantillon de référence est prélevé (Test N°24), hydrolysé par l'alcool éthylique, séché puis analysé en GPC.

Le système catalytique utilisé met en oeuvre un catalyseur à base de samarium, un dialkylmagnésien en tant que cocatalyseur, un solvant inerte et enfin de l'éthylène. Les produits pouvant ainsi être obtenus au cours de la réaction peuvent être de nature oléfinique (issus de réactions de β -H élimination), alcane (à la suite d'une hydrolyse) ou encore alkylmagnésium. Nous pouvons supposer notre milieu ainsi que l'éthylène suffisamment purs pour ne pas introduire d'hydrogène ou d'impuretés générateurs de réactions d'élimination de chaînes saturées. Restent donc les oléfines et les dialkylmagnésiens.

D'après la littérature, les dialkylmagnésiens se décomposent à haute température par réaction de β -H élimination en libérant MgH₂ et l' α -oléfine correspondant à la chaîne alkyle précédemment portée par le magnésium^{23,24}.

Ainsi, un second échantillon (Test N°25) du résidu isolé a été porté à 220°C sous argon durant 2 h, puis hydrolysé, séché et analysé en GPC.

Par ailleurs, ces deux échantillons, avant et après thermolyse, ont aussi été soumis à un dosage des fonctions vinyliques par spectrométrie infrarouge.

Les résultats sont les suivants (tableaux 21 et 22).

Tableau 21 : Analyse GPC avant et après thermolyse

Echantillon N°	temps(s)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w / \bar{M}_n
24 ^a	1800	700	800	1,1
23 ^b	1800	760	920	1,2

^a échantillon prélevé avant traitement et précipité par EtOH, ^b Thermolyse du solide 2h à 220°C puis hydrolysé à l'éthanol.

Tableau 22 : Dosages IR des fonctions insaturées avant et après thermolyse

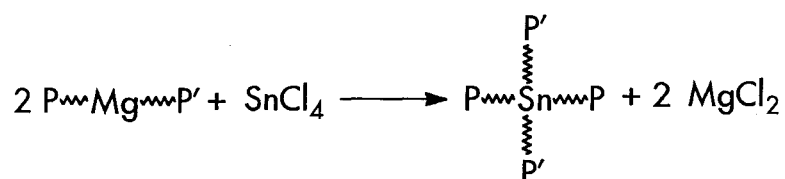
Test N°	Double liaison pour 1000 carbones			
	Trans	Vinyle	Vinylidène	Total
24	< 0,005	0,325	0,577	0,902
23	4,445	2,518	0,479	7,442

Les analyses GPC confirment que les polymères sont identiques, et que notamment les réactions de recombinaisons radicalaires éventuellement produites lors de la thermolyse sont très minoritaires.

De plus, les dosages IR montrent une très forte élévation de la teneur en fonctions vinyliques après thermolyse. En effet, un rapport 8 entre le nombre total de doubles liaisons différencie l'échantillon brut de l'échantillon chauffé.

Ces premiers résultats nous permettent de dire que l'hypothèse émise précédemment est correcte. D'autres caractérisations ont également été effectuées.

Comme l'indique Bogdanovic ²⁵ il est possible de réaliser une transmétallation sur un tétrachlorure d'étain à partir d'un dialkylmagnésien :



Compte tenu de ceci, un test de polymérisation a été réalisé dans ce sens. Les conditions expérimentales utilisées sont identiques à celles décrites ci-dessus. En fin de polymérisation, un

échantillon de référence (Test N°26) a été prélevé. 2,4 mmol de SnCl₄ sont alors injectées dans le milieu réactionnel. Le polymère obtenu (échantillon Test N°27) est récupéré par hydrolyse, filtration et séchage. Les analyses GPC réalisées sur ces deux produits donnent les résultats suivants (tableau 23) :

Tableau 23 : Transmétallation Mg → Sn - Analyses GPC

Test N°	Mg / Sm	N _{th.} (mmol)	SnCl ₄ (mmol)	Masse (g)	\bar{M}_n	Mp	\bar{M}_w	\bar{M}_w / \bar{M}_n
26 ^b	50	10	-	1,4	1025	1170	1240	1,2
27	50	10	2,4	14,8	2360	4110	3580	1,5

^aconditions de polym. : catalyseur = 0,1 mmol , 500 cm³ ISOPAR L , alkylant = n-butyléthylmagnésium 1,33 mol/l , R=Mg/Sm=50 , alkylation 2h, 20°C , polymérisation à 80°C durant 1525 s, temps de réaction avec SnCl₄ : 1 h , ^b échantillon de 20 cm³ prélevé avant injection de SnCl₄. et hydrolysé à l'éthanol.

La distribution des masses moléculaires de l'échantillon traité avec SnCl₄ ne présente pas une bonne polydispersité. En effet, la courbe GPC étant bimodale (annexes 3 & 4 p III & IV), les paramètres \bar{M}_n et \bar{M}_w ne sont pas très représentatifs.

De ce fait, nos calculs seront basés sur la masse moléculaire au pic, à savoir la masse moléculaire au sommet de la distribution principale. Si nous effectuons les rapports des Mp avant et après injection de SnCl₄, nous obtenons le rapport suivant :

$$M_{p_{SnCl_4}} / M_p = 3,5$$

Le rapport théorique aurait dû être 4. Néanmoins, compte tenu du temps de réaction entre Mg et Sn qui peut sembler un peu court (réaction incomplète), l'écart s'explique aussi par l'injection d'impuretés en même temps que SnCl₄. D'où la formation de chaînes libres (hydrolyse) et donc la bimodalité de la distribution. Nous sommes bien en présence d'une réaction de transmétallation entre Mg et Sn, ce qui confirme la présence de l'espèce MgP₂.

Une dernière caractérisation a été effectuée.

Il est bien connu que l'action du CO₂ sur un alkylmagnésium suivie d'une hydrolyse permet la formation de l'acide carboxylique correspondant.

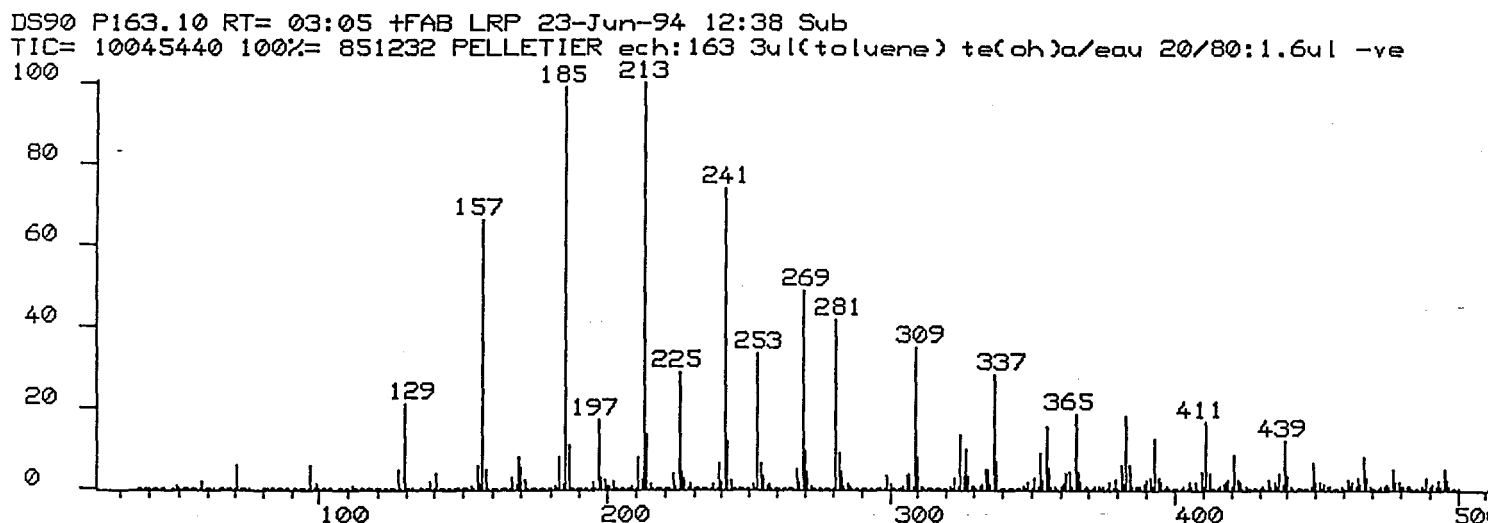
Nous avons donc réalisé cette réaction à l'issue d'une polymérisation dans 500 cm³ de toluène en présence de 0,1 mmole de complexe au samarium et de Mg / Sm = 100. La réaction a été conduite à 80°C durant cinq minutes. Au bout de ce temps, du CO₂ sec a été mis à buller au sein du milieu réactionnel durant deux heures, et après hydrolyse et séchage, la phase organique a été soumise à différentes analyses.

Les spectrométries de masse, RMN ¹H, ¹³C et IR ont fourni les indications suivantes :

➤ Spectrométrie de masse :

L'analyse des acides gras par spectrométrie de masse fait intervenir la méthode F.A.B. en mode positif ²⁶. La matrice utilisée pour ces composés est la triéthanolamine. Malheureusement, celle-ci n'est pas inerte vis-à-vis de nos composés (formation de carboxylates) et de plus présente un spectre de masse qui lui est propre. Afin de faciliter l'interprétation, nous avons soustrait le spectre de la triéthanolamine à celui de nos composés. Nous obtenons le spectre suivant :

Figure 25 : Spectre de masse des acides issus de l'espèce en croissance au stade I



Il est possible de détecter les acides de CH₃-(CH₂)₅-COOH à CH₃-(CH₂)₁₉-COOH respectivement de m / z = 129 à m / z = 297, tous espacés d'un motif (-CH₂-CH₂-), soit d'une masse de 28 g.

Nous pouvons aussi observer une seconde distribution (dans les hautes masses) correspondant aux dialkylmagnésiens n'ayant pas réagi et ayant subi l'hydrolyse, essentiellement par manque de temps de contact avec CO_2 . Nous retrouvons ainsi les alcanes de $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ à $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$.

➤ RMN :

Le spectre ^1H permet de visualiser les acides par un signal centré à 12,64 ppm (annexe 6 p VI).

En RMN ^{13}C , les fonctions carbonyles acides ont été identifiées à 180 ppm (annexe 5 p V).

➤ IR :

Nous pouvons observer la présence de la bande carbonyle acide à 1710 cm^{-1} (annexe 7 p VII).

L'ensemble de ces travaux nous permet donc de dire que l'espèce en croissance au cours du stade I est un dialkylmagnésium à longues chaînes compte tenu des résultats GPC et de spectrométrie de masse.

De ce fait, nous pouvons conclure que l'espèce complexée (2) est globalement active en polymérisation de l'éthylène. De plus, elle permet la synthèse de dialkylmagnésiens lourds par réaction de croissance. Il apparaît de même que les dialkylmagnésiens ainsi obtenus (MgP_2) possèdent des caractéristiques tout à fait nouvelles (\overline{M}_n notamment) et encore jamais observées par aucun des procédés actuellement connus pour la synthèse de ce type de composés.

Ces observations nous ont donc conduit à tenter d'identifier l'espèce catalytique mise en oeuvre par le système $\text{Cp}^*\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$ durant le stade I.

B.III.2- Identification de l'espèce catalytique

La question posée est de déterminer si le dialkylmagnésium joue un rôle catalytique en polymérisation de l'éthylène au même titre que le samarium.

Le BEM seul, ainsi que $\text{Cp}^*\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ ne permettent pas de polymériser l'éthylène.

Afin de déterminer qui de Sm et / ou de Mg catalyse la polymérisation de l'éthylène, nous avons effectué deux tests à isoconversion d'éthylène.

Les conditions imposées ont été les suivantes :

Test 28 :

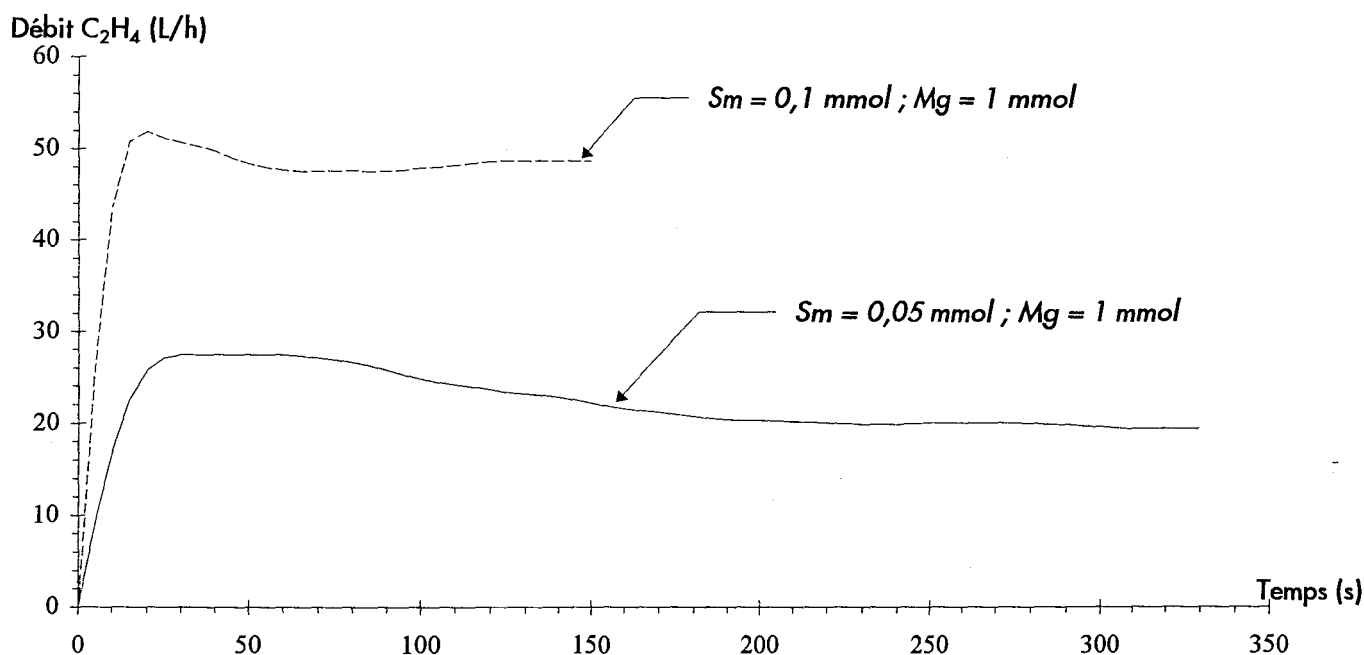
- $\text{Cp}^*{}_{2}\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$: 0,1 mmol
- BEM : 1 mmol
- Température : 80°C
- Solvant : Isopar L (500 cm³)
- Durée de Polym. : 150 s
- Qté C₂H₄ Polym. : 82,6 mmol

Test 29 :

- $\text{Cp}^*{}_{2}\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$: 0,05 mmol
- BEM : 1 mmol
- Température. : 80°C
- Solvant : Isopar L (500 cm³)
- Durée de Polym. : 330 s
- Qté C₂H₄ Polym. : 83,4 mmol

Les courbes d'activité sont présentées dans la figure 26.

Figure 26 : Courbes d'activité à isoconversion



L'analyse GPC des polymères indique les résultats suivants :

Tableau 24 : Caractéristiques des polymères issus de l'isoconversion

Test N°	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Mp	\bar{M}_w / \bar{M}_n
28	1071	1408	1400	1,3
29	977	1275	1170	1,3

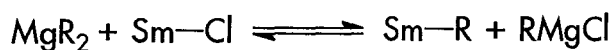
Nous pouvons remarquer que les polymères ont les mêmes caractéristiques. Or, seule la quantité de samarium a été modifiée et divisée par 2.

Pour obtenir le même polymère, il a fallu un temps de polymérisation quasiment double. Nous pouvons donc conclure que seul le samarium intervient dans les réactions de complexation et d'insertion lors de la polymérisation de l'éthylène. Durant ces étapes, le magnésium est totalement passif. Nous avons néanmoins remarqué que les polymères obtenus étaient fixés au magnésium (réactions de caractérisations). De ce fait, nous pouvons conclure que si le magnésium n'est pas un centre actif en polymérisation, il est par contre un site porteur de chaînes à l'issue d'un échange avec le samarium. Nous sommes donc, semble-t-il en présence d'un mécanisme de polymérisation d'éthylène par échanges de chaînes.

Ceci nous amène à reconsidérer les évolutions des nombres de chaînes expérimentaux vis-à-vis des nombres théoriques.

Effectivement, jusqu'à maintenant, nous prenions uniquement en compte le nombre de sites samarium en tant que sites porteurs de chaînes. Or, il apparaît désormais que les sites magnésiums sont eux aussi porteurs de chaînes.

Le calcul doit donc en tenir compte. Or, une fois dissocié, le complexe $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt_2)_2$ se trouve sous la forme $Ln-Cl$. En présence de $RMgR'$ l'équilibre est alors le suivant



Ainsi, $N_{th.}$ est égal à :

$$N_{th.} = 2 \cdot n_{Mg} + 1 - 1$$

soit

$$N_{th.} = 2 \cdot n_{Mg}$$

⇒

$$N_{th.} = 2 \cdot (Mg/Sm) \cdot n_{Sm} = 2 \cdot n_{Mg}$$

Ainsi, dans les conditions suivantes : $Sm = 0,1 \text{ mmol}$; $Mg / Sm = 50$ le nombre de sites porteurs de chaînes est égal à : $2 \cdot Mg$ soit $2 \cdot 0,1 \cdot 50 = 10 \text{ mmol}$.

B.III.3- Caractérisation d'un mécanisme de type vivant

Au cours de l'essai N°23, nous avons observé l'évolution des masses moléculaires en fonction du temps. Il apparaissait que durant le stade I, le nombre de chaînes expérimental restait constant pour n'augmenter qu'à partir de la précipitation.

Compte tenu des observations que nous venons de faire à l'issue du paragraphe précédent, il nous est maintenant nécessaire de comparer les résultats obtenus avec le nouveau nombre de sites porteurs de chaînes.

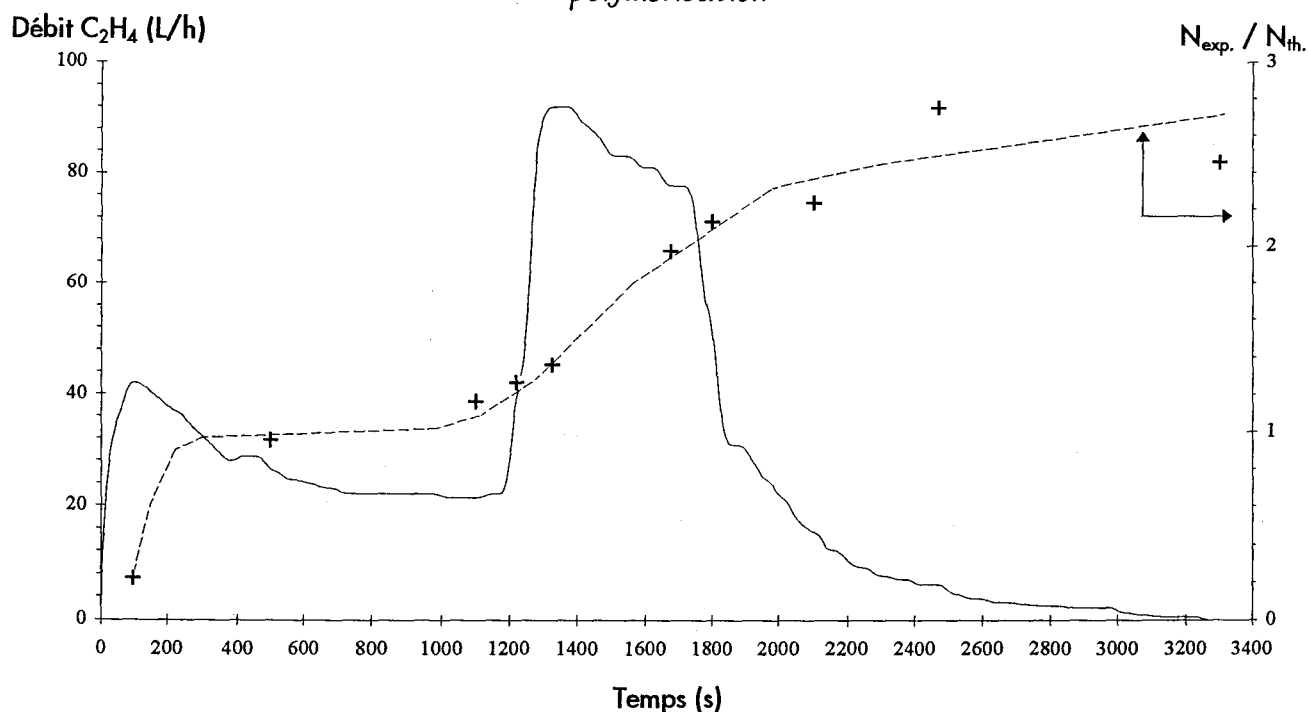
Le tableau 25 rassemble les résultats nécessaires et la figure 27 les illustre.

Tableau 25 : Evolution du nombre de chaînes expérimental par rapport au nombre de sites porteurs de chaînes

Echan. N°	Temps (s)	Masse (g)	Mn	\overline{M}_w	\overline{M}_p	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	$N_{exp.}$ (mmol)	$N_{exp.} / N_{th.}$	Stade
A	100	1,1	485	590	450	1,2	2,2	0,20	I
B	500	5,5	580	705	600	1,2	9,1	0,95	I
C	1100	10,2	900	1110	1070	1,2	10,8	1,15	I
D	1220	11,0	950	1195	1120	1,3	11,2	1,25	I
E	1325	13,5	1130	1710	1240	1,5	11,5	1,35	I
F	1675	23,4	1420	2620	1350	1,8	15,9	1,95	II
G	1800	26,4	1550	3030	1410	2,0	16,3	2,15	II
H	2100	29,0	1715	6470	1475	3,8	16,2	2,25	II
I	2470	30,1	1530	6075	1410	4,0	18,9	2,75	II
J	3300	30,7	1860	10960	1475	5,9	16,5	2,45	II

^a Conditions : $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2 = 0,1$ mmol, $Mg / Sm = 50$, Isopar L ($500cm^3$), $80^\circ C$, volume de chaque prélèvement : $20 cm^3$, $N_{th.} = 10$ mmol

Figure 27 : Evolution du nombre de chaînes expérimental en fonction de l'avancement de la polymérisation



L'analyse de la figure 27 nous permet d'observer un état stationnaire du nombre de chaînes en croissance tout au long du stade I. Le rapport nombre de chaînes exp. / nombre de sites porteurs de chaîne ~ 1 .

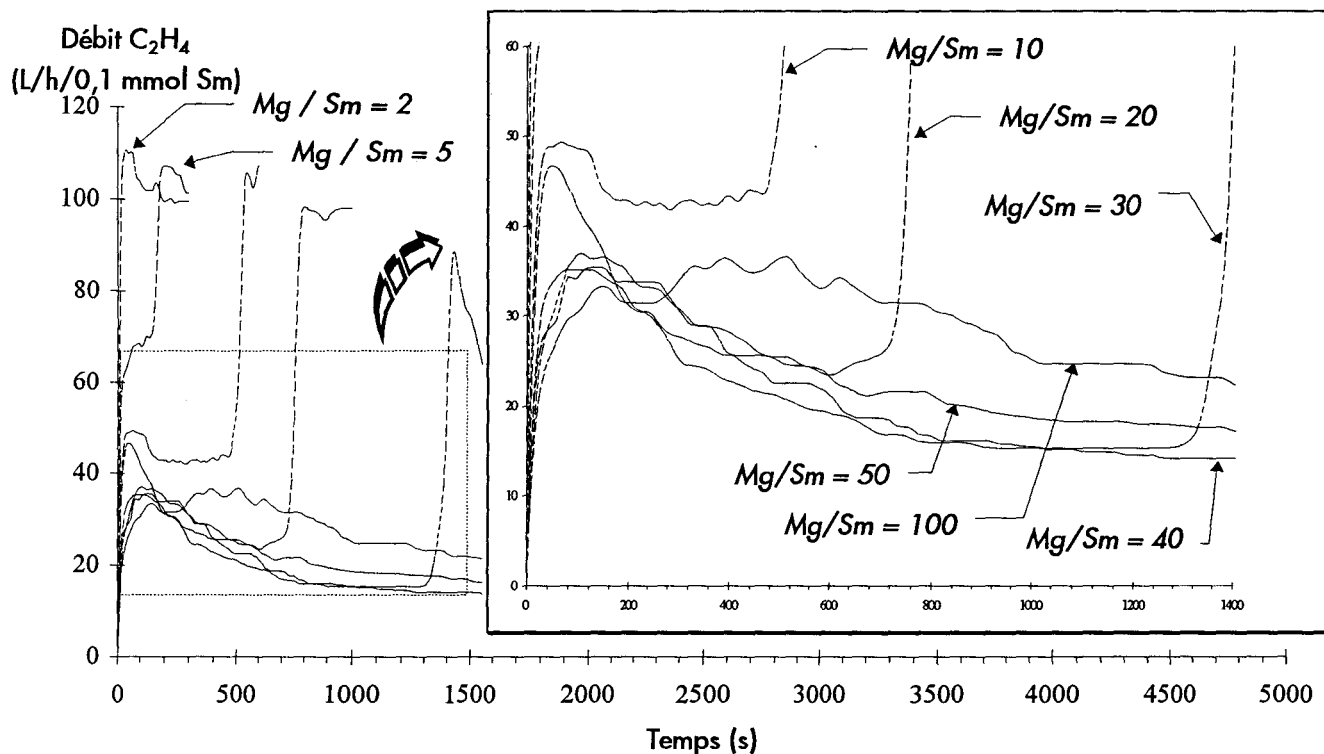
Une fois la précipitation survenue, ce rapport ne cesse d'augmenter durant tout le stade II.

Nous pouvons ainsi conclure que la polymérisation observée au cours du stade I possède les caractéristiques d'une polymérisation vivante. Les phénomènes d'échanges de chaînes entre le samarium et le magnésium ne nous autorisent pas à qualifier ce mécanisme de vivant. Les chaînes portées par le magnésium se trouvent en attente entre deux cycles de croissance. Pour cela, le système $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$ ne génère pas une polymérisation vivante, mais pseudo-vivante.

B.IV- Remarques

Une observation précise des courbes d'activités mettant en jeu le système $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$ permet de remarquer la présence d'un sursaut d'activité durant les premières secondes qui s'étale dans le temps lorsque le rapport Mg / Sm augmente. Afin de ne pas confondre avec la transition stade I à II, nous ne parlerons plus de sursaut d'activité mais de "bosse". Il semble donc qu'il y ait une relation concernant directement la concentration en MgR_2 et l'amplitude de la "bosse" (cf. fig. 18 p 58 pour R = 1000). La figure 28 illustre ce phénomène.

Figure 28 : Influence de Mg / Sm sur l'ampleur de la "bosse"



Nous avons tenté de déterminer l'origine de ce phénomène. Quatre hypothèses semblent pouvoir être émises et ont été étudiées.

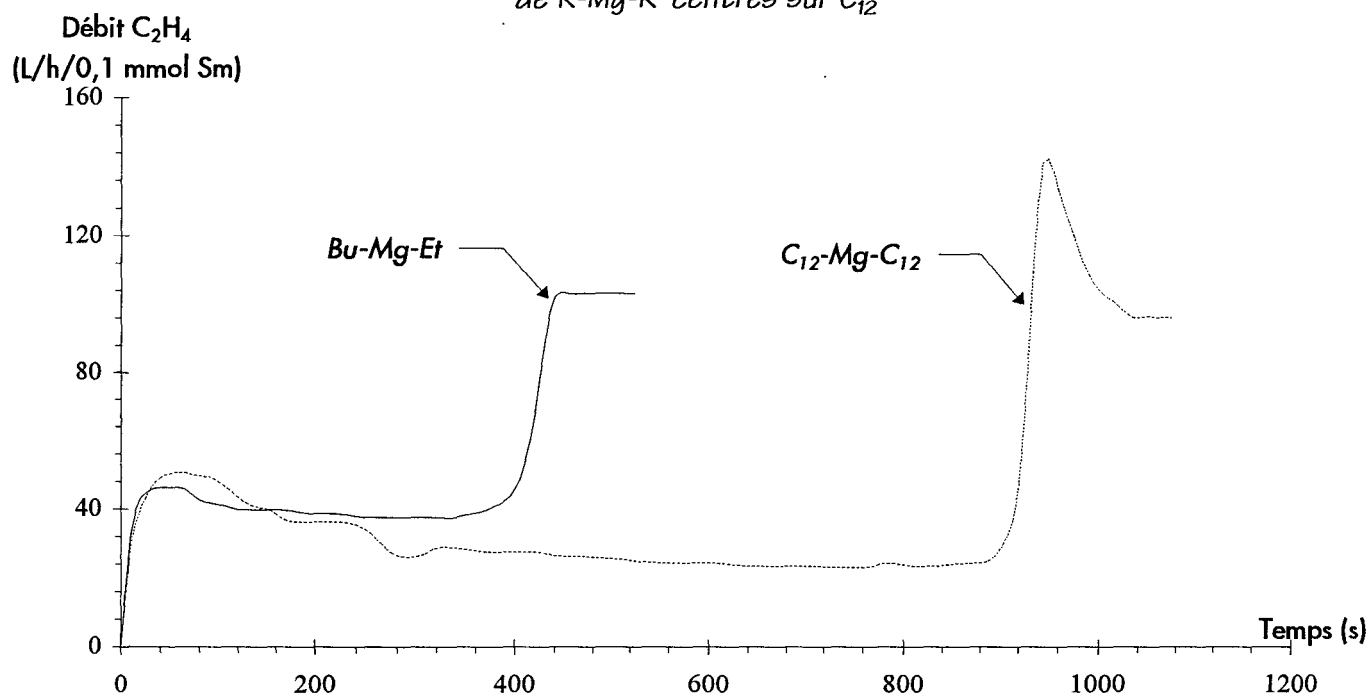
➤ **Hypothèse I :** *Variation de la vitesse d'insertion en fonction de la longueur des groupements portés par Mg.*

D'après les travaux de Bercaw & Coll.²⁷ [§ Chap.I.B.II (p 23)] sur les variations de la vitesse d'insertion en fonction de la longueur de la chaîne alkyle portée par le métal (Sm), nous avons envisagé cette possibilité. Les travaux de Bercaw font état d'une étude allant jusqu'au motif butyle.

L'utilisation de BEM en tant qu'agent alkylant entrerait donc dans le schéma décrit par Bercaw.

Pour contourner ce problème, nous avons utilisé un mélange de dialkylmagnésium issu d'une de nos synthèses et dont la distribution des masses moléculaires est centrée sur C₁₂ (analyse GC). Les courbes d'activité correspondantes sont présentées par la figure 29.

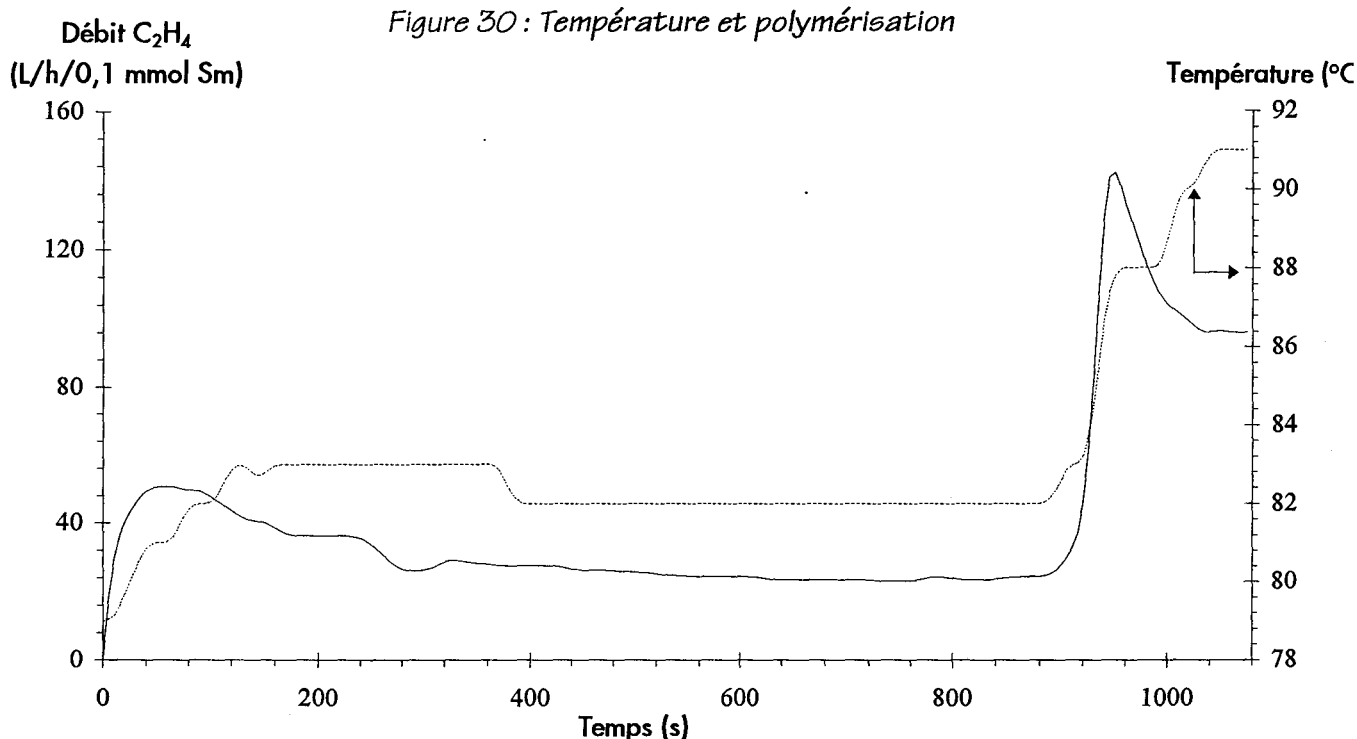
Figure 29 : Courbes d'activités de $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$ alkylé par un mélange de R-Mg-R' centrés sur C_{12}



Le phénomène est toujours observable.

➤ Hypothèse II : Augmentation rapide de la température du milieu due à l'exothermicité de la réaction.

Un suivi de la température du milieu réactionnel en fonction du temps de polymérisation a été effectué et nous donne le profil suivant (fig. 30) .



Hormis une élévation de température initiale due à l'apparition soudaine d'une réaction exothermique, nous pouvons remarquer que la température du milieu réactionnel est relativement stable tout au long du stade I, sans aucune variation notable dans la zone du phénomène (la précision de régulation annoncée du bain thermostaté est égale à $\pm 2^\circ\text{C}$).

Les autres hypothèses envisagées font appel à des caractéristiques propres aux alkyl-métalliques de Mg, Li ou Al.

Les dialkylmagnésiens sont des composés présentant une structure en solution qui n'est pas forcément monomérique. En effet, la littérature^{28, 29, 30} fait état d'un arrangement par l'intermédiaire de liaisons à 3 centres, 2 électrons suivant le schéma 5 ci-dessous :

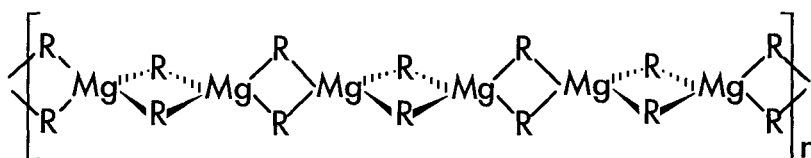


schéma 5

Le degré d'association²⁴ est fonction de plusieurs paramètres qui sont :

- ◆ La nature des radicaux R
- ◆ Le solvant
- ◆ La température
- ◆ La concentration

Les références bibliographiques montrent que le *n*-butyléthylmagnésium (BEM) se présente sous forme solide à l'état pur et oligomérique en solution dans les hydrocarbures. Ce composé est le premier des dialkylmagnésiens soluble dans les hydrocarbures. Cette structure oligomérique en solution peut être à l'origine de la "bosse" en début de polymérisation. Il s'avère aussi, que plus les groupements associés au magnésium sont volumineux, plus la structure du MgR_2 tend à être monomérique.

Tableau 26 : Evolution de l'état de dissociation en fonction de la nature des groupements

RMgR'	Etat à 25°C	Solubilité dans les hydrocarbures	Degré d'association	Référence
$(CH_3)_3Mg$	Solide	Insoluble	Polymérique	31
$(C_2H_5)_2Mg$	Solide	Insoluble	Polymérique	32
$(n-C_4H_9)_2Mg$	Solide	Insoluble	Polymérique	33
$n-C_4H_9MgC_2H_5$	Solide	Soluble	Oligomérique	34
$(sec-C_4H_9)_2Mg$	Liquide	Soluble	Dimérique (?)	35
$n-C_4H_9Mgsec-C_4H_9$	Solide (?)	Soluble	Dimérique (?)	36
$(tert-C_4H_9)_2Mg$	Solide (?)	Soluble	Polymérique	
$(tert-C_4H_9CH_2)_2Mg$	Solide	Soluble	Trimérique	37
$[(CH_3)_3SiCH_2]_2Mg$	Solide	Insoluble	Polymérique	37
$(n-C_6H_{13})_2Mg$	Solide	Soluble	Oligomérique	34

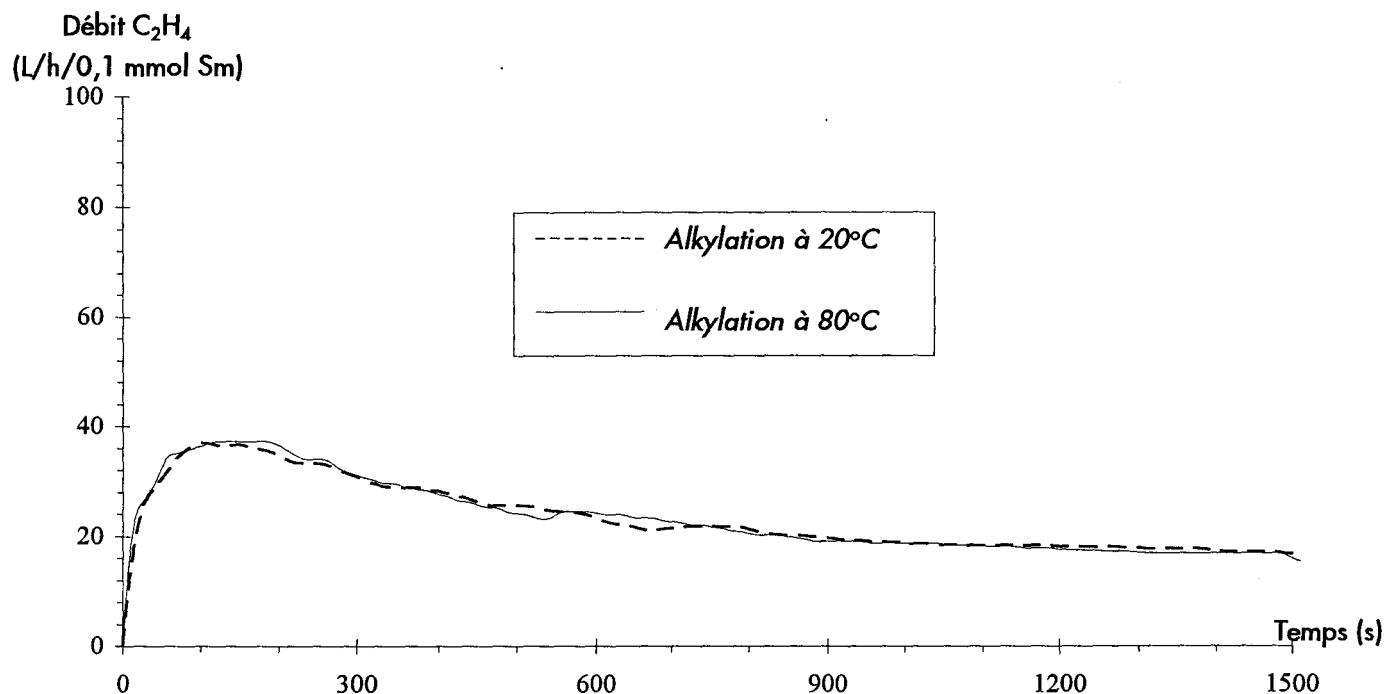
Deux hypothèses ont alors été émises :

➤ Hypothèse III : *Dissociation des MgR_2 sous l'effet de la température.*

La littérature²⁴ laisse apparaître la température comme étant un facteur pouvant influencer le degré d'association des dialkylmagnésiens.

Compte tenu des températures de décomposition de ces produits, ainsi que de nos conditions expérimentales, nous avons préconisé une alkylation de notre précurseur catalytique à la température de polymérisation soit 80°C (fig. 31).

Figure 31 : Influence de la température sur le degré d'association - Alkylation à 80°C

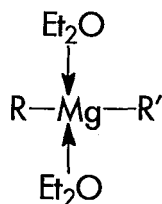


Nous pouvons observer que la température d'alkylation n'a pas d'influence sur le degré d'association.

Les différents paramètres, pouvant être modifiés (longueur des groupements portés par Mg, température d'alkylation), ne nous permettent pas de conclure sur l'origine exacte de la "bosse".

➤ Hypothèse IV : Alkylation par un dialkylmagnésium de structure plus dissociée.

Il est mentionné néanmoins, dans la littérature, qu'en présence d'éther diéthylique, les dialkylmagnésiens forment des complexes du type

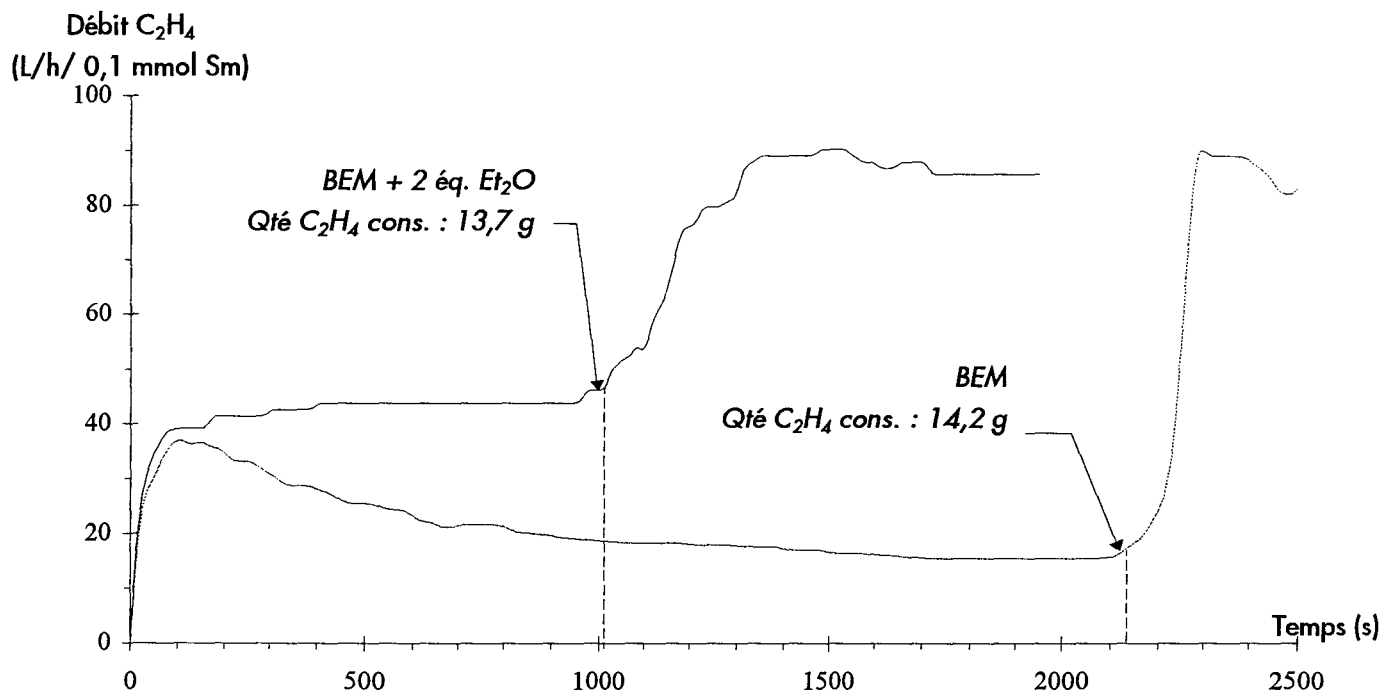


Ces composés sont monomériques³⁸.

Nous avons réalisé un test de polymérisation en tenant compte de ces observations.

L'alkylation de notre précurseur a donc été effectuée par du BEM préalablement mélangé à deux équivalents d'Et₂O. La polymérisation de l'éthylène a été conduite dans les mêmes conditions que précédemment. Le profil d'activité observé est le suivant (fig. 32) :

Figure 32 : Polymérisation de C₂H₄ par Cp*₂SmCl₂Li(OEt₂)₂ alkylé par BEM + 2 éq. Et₂O



^a Conditions : Cp*₂SmCl₂Li(OEt₂)₂ = 0,1 mmol, Mg / Sm = 50, Isopar L (500cm³), 80°C

Nous pouvons observer que la présence d'éther complexé au MgR₂ utilisé pour alkyler notre précurseur catalytique n'est en aucun cas rédhibitoire et que le débit au stade I est plus élevé. Le profil général de la courbe D = f (temps) reste similaire, à savoir deux paliers séparés par une précipitation. Les quantités d'éthylène consommées étant équivalentes les polymères doivent présenter les mêmes caractéristiques GPC :

- BEM + 2 éq. Et₂O : $\overline{M}_n = 1240$ $\overline{M}_w = 1730$ $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,4$
- BEM : $\overline{M}_n = 1130$ $\overline{M}_w = 1710$ $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,5$

De plus, la "bosse" a totalement disparu.

Nous pouvons donc conclure que le phénomène constaté ici est bien généré par l'association des dialkylmagnésiens entre-eux.

Remarque : L'addition d'éther diéthylique permet la stabilisation de l'activité et donc la diminution de la durée du stade I. Ceci est très surprenant car les lanthanocènes sont très oxophiles et l'éther

diéthylique est un très bon complexant de notre catalyseur, ce qui devrait, en théorie, diminuer fortement son activité.

B.V- Conclusion

L'ensemble de ces études nous a permis de mettre au jour un système catalytique présentant un profil d'activité tout à fait nouveau, à deux stades.

Les conditions expérimentales utilisées génèrent un procédé contrôlé et reproductible.

Les polymères ainsi synthétisés possèdent des caractéristiques innovantes, notamment de par leur liaison avec un centre métallique (Mg), leur procurant ainsi une grande réactivité. Cette spécificité fait de ces composés des précurseurs potentiels de tous les mécanismes de polymérisations classiques connus : anionique, cationique, radicalaire voire métallocénique.

Ils peuvent, aussi, intervenir à titre de réactifs dans des réactions de la chimie du magnésium (industries des détergents, pharmaceutiques, biochimiques ...). Leur intérêt principal est de disposer de longueurs de chaînes modulables à partir d'une molécule de base bon marché qui est l'éthylène encore jamais obtenues.

Une autre innovation de ce procédé, est la réalisation de réactions d'échanges de chaînes entre le métal catalyseur (Ln) et son cocatalyseur. Le pourcentage de réactions de transfert par β -H élimination est très faible (< 4%), formant globalement un mécanisme de polymérisation pseudo-vivant. Une dernière particularité est représentée par les conditions de polymérisation (80°C, 1 bar), ainsi que par le précurseur catalytique $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$, beaucoup plus aisément accessible que Cp^*_2LnR .

Dans le chapitre suivant nous allons étudier tout particulièrement les caractéristiques des MgP_2 pouvant être produits.

C- De nouvelles molécules : Les dialkylmagnésiens à longues chaînes

C.I- Historique

Il est bien connu que la réaction de multiples insertions de l'éthylène ou des α -oléfines dans une liaison Métal-Carbone se réalise facilement et rapidement avec les métaux de transition des groupes III, IV et VIII. Les applications qui en découlent telles que la polymérisation et l'oligomérisation sont largement développées de nos jours au stade industriel.

Les produits ainsi fabriqués sont des α -oléfines supérieures ou des chaînes hydrocarbonées linéaires ou branchées de très haut poids moléculaire. Cependant la réactivité chimique de ces produits se trouve fortement amoindrie par le fait que les extrémités de ces chaînes hydrocarbonées ne sont plus liées au métal ayant servi à leur croissance.

Parmi les autres métaux, le cas de l'aluminium est intéressant. La réaction des trialkylaluminiums (i.e. $AlEt_3$) avec l'éthylène (découverte par K. Ziegler) est plus connue sous le nom d'Aufbaureaktion. La réaction s'effectue en général sous des pressions moyennes d'éthylène à des températures supérieures à 115°C. Les conditions de réaction définissent la nature des produits synthétisés :

- La synthèse d'oléfines terminales emploie des températures par lesquelles la β -H élimination est fréquente. La croissance des chaînes et leur terminaison s'effectuent à des vitesses comparables. Typiquement la réaction s'effectue à 200-250°C sous des pressions d'éthylène de 130-150 bars. Les produits majoritaires sont des α -oléfines linéaires comprenant 4 à 8 atomes de carbone.

- La formation de trialkylaluminiums lourds³⁹ (procédé développé par Conoco) s'opère à 115-130°C et à 135 bars. Les produits de réaction AIRR'R" possèdent des longueurs de chaînes avec une répartition statistique allant de 6 à 14 carbones. L'application principale consiste à oxyder ces trialkylaluminiums lourds pour produire des alcools gras utilisés dans l'industrie des détergents.

Un autre procédé permettant la synthèse de trialkylaluminiums lourds a été récemment mis au point par la société Ethyl Corporation⁴⁰. La réaction d'oligomérisation de l'éthylène est assurée de façon catalytique par des complexes métallocéniques à base de métaux du groupe des actinides ($Cp^*_2UCl_2$) activés par un aluminoxane ou un agent non coordinant de la classe des perfluoroborates. Les chaînes en croissance sont transférées sur l'aluminium avant leur coupure par

β -H élimination. L'aluminium est présent sous forme de AlR_3 . La distribution des alkylaluminiums lourds ainsi produits suit en général une distribution de Poisson. Leurs longueurs de chaînes varient de 4 à 22 carbones.

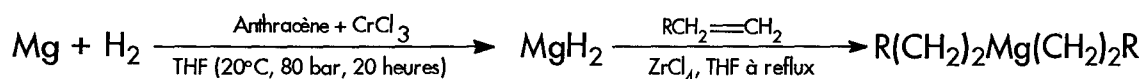
La réaction se fait sous des conditions de température et de pression comprises entre 0-100°C et 1-70 bars, pendant 10 à 40 minutes. Les avantages cités dans cette procédure sont l'utilisation de conditions plus douces et l'obtention de produits de plus grande pureté (évite la formation de polyéthylène).

Les applications revendiquées sont la production d' α -oléfines par décomposition thermique ou d'alcools linéaires primaires par oxydation et hydrolyse.

En ce qui concerne le magnésium, les dialkylmagnésiums sont habituellement préparés par dismutation ou par alkylation des complexes de Grignard.

La réaction d'oligomérisation de l'éthylène (l'analogue de la réaction Aufbau décrite ci-dessus) avec des dialkylmagnésiums ^{41, 42} permet de produire un mélange statistique de dialkylmagnésiums avec des longueurs de chaînes comprises entre 4 et 20 carbones. Les conditions de réaction sont de 120°C, 150 bars d'éthylène pendant 12 heures. De plus, la présence d'une base forte telle que la quinuclidine en quantité stoechiométrique est nécessaire. Des sous-produits (α -oléfines) sont générés simultanément et représentent environ 15 % des composés.

B. Bogdanovic ²⁵ a optimisé dernièrement l'hydromagnésation qui consiste à synthétiser des dialkylmagnésiums à partir de MgH_2 et d'une oléfine en présence d'un catalyseur ($MtCl_4$, Mt représente un métal du groupe IV). La réaction s'effectue en deux étapes :



Malgré une étape complexe pour la synthèse de MgH_2 , les avantages cités par B. Bogdanovic se définissent en termes de meilleurs rendements et de procédé plus économique. Cependant les longueurs des chaînes alkyles liées au magnésium sont définies par la taille de l'oléfine utilisée lors de la synthèse.

Les avantages de notre procédé se situent, d'une part, au niveau de la procédure de préparation et de la nature des produits. Comparée à la réaction Aufbau (aluminium), notre système permet de produire des dialkylmagnésiums, par nature plus aptes que les alkylaluminiums

correspondants à réaliser des réactions de valorisation. D'autre part, les conditions de synthèse nécessitent des températures et des pressions nettement plus basses.

La synthèse de dialkylmagnésiums ayant des chaînes alkyles comprises entre 20 et 100 carbones paraît plus économique par oligomérisation de l'éthylène que par hydromagnésation. En effet, B. Bogdanovic n'a pas décrit la synthèse de tels composés.

Les réactions d'oligomérisation de l'éthylène à partir de MgR_2 décrit dans précédemment impliquent la présence d'une base forte en quantité stoechiométrique. Celle-ci se trouve par la suite mélangée (ou complexée) aux produits de réactions et devrait nécessiter des étapes de purifications coûteuses. De plus la longueur des chaînes alkyles est limitée par les réactions de terminaison (β -H élimination) et la formation de dialkylmagnésiums lourds exigerait l'utilisation de plus hautes pressions. Au contraire, notre procédé facilite la réaction par l'utilisation d'un catalyseur en faible quantité et permet de produire aisément des dialkylmagnésiums possédant plus de 100 carbones dans des conditions plus douces (60-80°C, 1 bar). Les temps de réaction sont aussi nettement diminués (1 à 3 heures contre 12 heures). Les tailles des chaînes liées au magnésium sont facilement contrôlées par les conditions de synthèse. Le mélange des produits de réaction est caractérisé par une distribution des masses moléculaires très étroite qui ne nuit pas aux diverses applications envisagées.

C.II- Synthèse de dialkylmagnésiens lourds (MgP_2) par des métaux du groupe III

C.II.1- Extension aux autres lanthanides

Tous les métaux ont été testés dans des conditions similaires que nous rappelons ci-dessous :

$Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2 = 0,1$ mmol ; $Mg/Sm = 50$; solvant = Isopar L (500 cm^3) ;
température de polym. = 80°C ; volume de chaque prélèvement = 20 cm^3

C.II.1.α- $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$

Compte tenu des informations obtenues sur le type de polymère en croissance au cours du stade I, une étude approfondie des résultats GPC concernant l'évolution des masses moléculaires, nous procurera de plus amples renseignements sur les caractéristiques de ces polymères.

Reprenons pour cela le test N°23 présenté au § Chap.II.B.II.2.β (p 62).

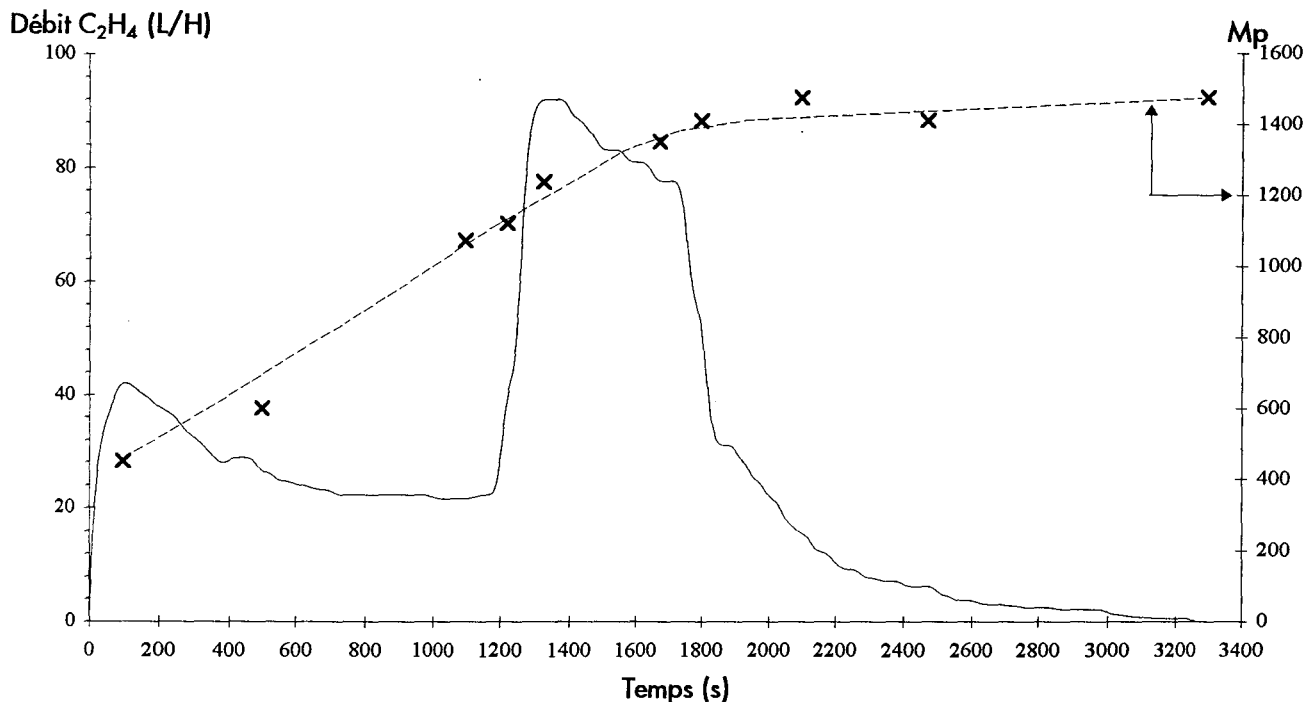
L'observation des courbes GPC des différents échantillons permet de visualiser un déplacement, un élargissement puis l'apparition d'une seconde distribution après précipitation. Il est aussi possible de remarquer que la première distribution n'évolue plus. Elle correspond donc au polymère ayant précipité, à savoir MgP_2 .

Comme nous l'avons déjà mentionné au cours du chapitre II.B (p 56), les calculs de longueur de chaîne doivent être effectués, en théorie, à partir des valeurs de \overline{M}_n . Néanmoins, ceci n'est valable que dans le cas où les distributions restent parfaitement homodisperses.

Dans le cas qui nous concerne, la détermination de la longueur "maximale" de la chaîne du polymère précipité (représentant la première distribution), ne pourra être effectuée ainsi. En effet, les distributions devenant bimodales, les valeurs de \overline{M}_n ne sont plus représentatives de MgP_2 . De ce fait, et compte tenu de l'étroitesse du signal, nous avons estimé raisonnable, l'emploi de la masse moléculaire au pic (M_p) de la distribution considérée.

Le tableau 25 (p 75) indique donc les valeurs de M_p de la distribution principale, à savoir MgP_2 . Si nous traçons l'évolution de M_p en fonction du temps, nous pouvons observer que, une fois la précipitation survenue, les caractéristiques (M_p) du polymère précipité n'évoluent plus (fig. 33).

Figure 33 : Evolution de Mp en fonction du temps



D'autre part, le calcul du rapport $N_{\text{exp.}} / N_{\text{th.}}$ est lui aussi bien représentatif et nous permet de noter que ce rapport est très proche de 1 durant le stade I (tableau 25 et fig. 27 p 75).

La production de polyéthylène n'apparaissant, globalement, qu'après la précipitation (fig. 21 p 63), nous pouvons observer que les chaînes liées au magnésium précipitent avec une masse moléculaire unitaire d'environ 1400 g / mol. Ceci signifie que le système $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$ permet la synthèse de dialkylmagnésiens dont chaque groupement possède en moyenne 100 carbones,

soit



C.II.1.β- $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$

L'ensemble des travaux réalisés jusqu'ici, a uniquement mis en oeuvre le complexe $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$.

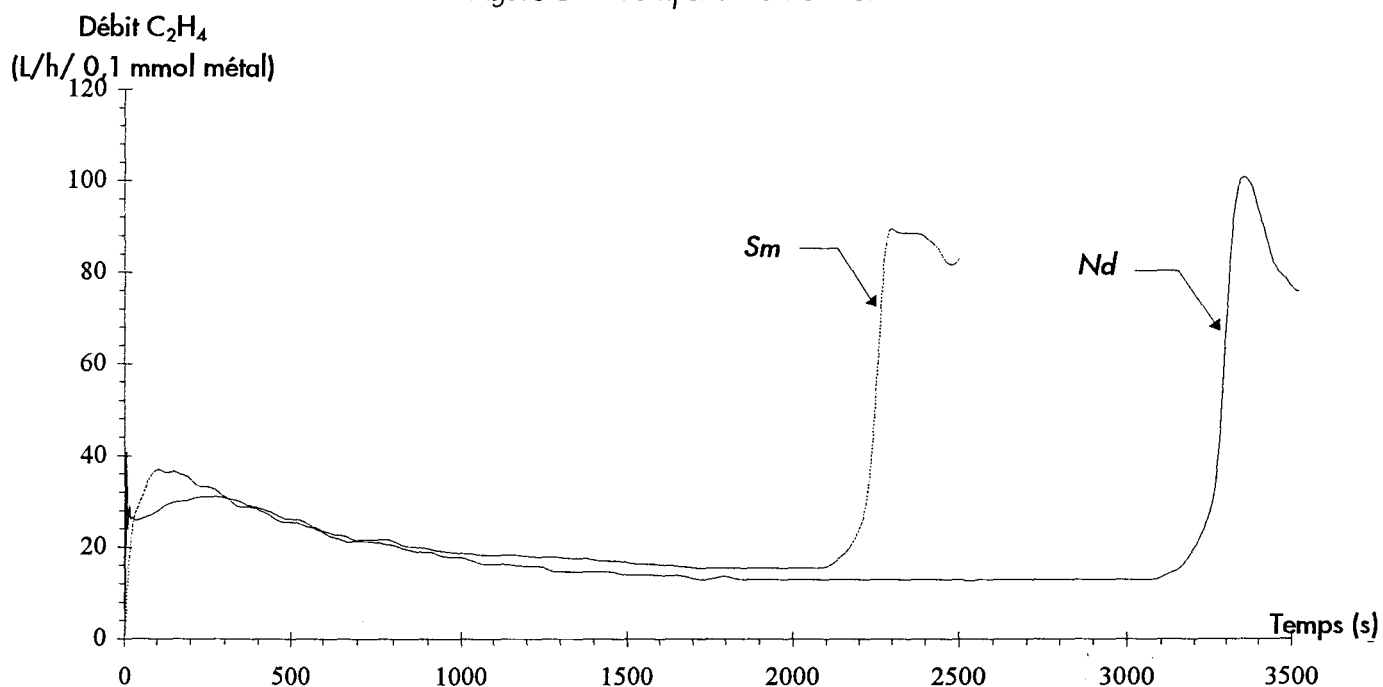
Le samarium a la particularité d'être réductible. Des publications faisant état de la polymérisation de l'éthylène à l'aide de complexes au samarium au degré d'oxydation II⁴¹, nous ont

amenés à nous interroger sur la nature exacte du samarium actif lors de nos polymérisations [en polymérisation de l'éthylène : Sm^{II} : vitesse de rotation 170 h^{-1} pour $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})$ et 1000 h^{-1} pour $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Sm}(\text{THF})$].

Pour cela, nous avons effectué un test de comparaison en présence du complexe au néodyme $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$, plus difficilement réductible.

Dans des conditions de polymérisation identiques à celles employées pour le samarium, nous avons observé l'évolution suivante (fig. 34) :

Figure 34 : Comparaison Sm & Nd



Le profil obtenu est similaire à celui du samarium. Nous pouvons donc conclure que le complexe au samarium génère bien une espèce de degré III pour la polymérisation de l'éthylène.

Une étude identique à celle présentée au cours du paragraphe précédent, concernant le suivi de l'évolution des caractéristiques des polymères en croissance en fonction du temps, a été effectuée en présence du néodyme.

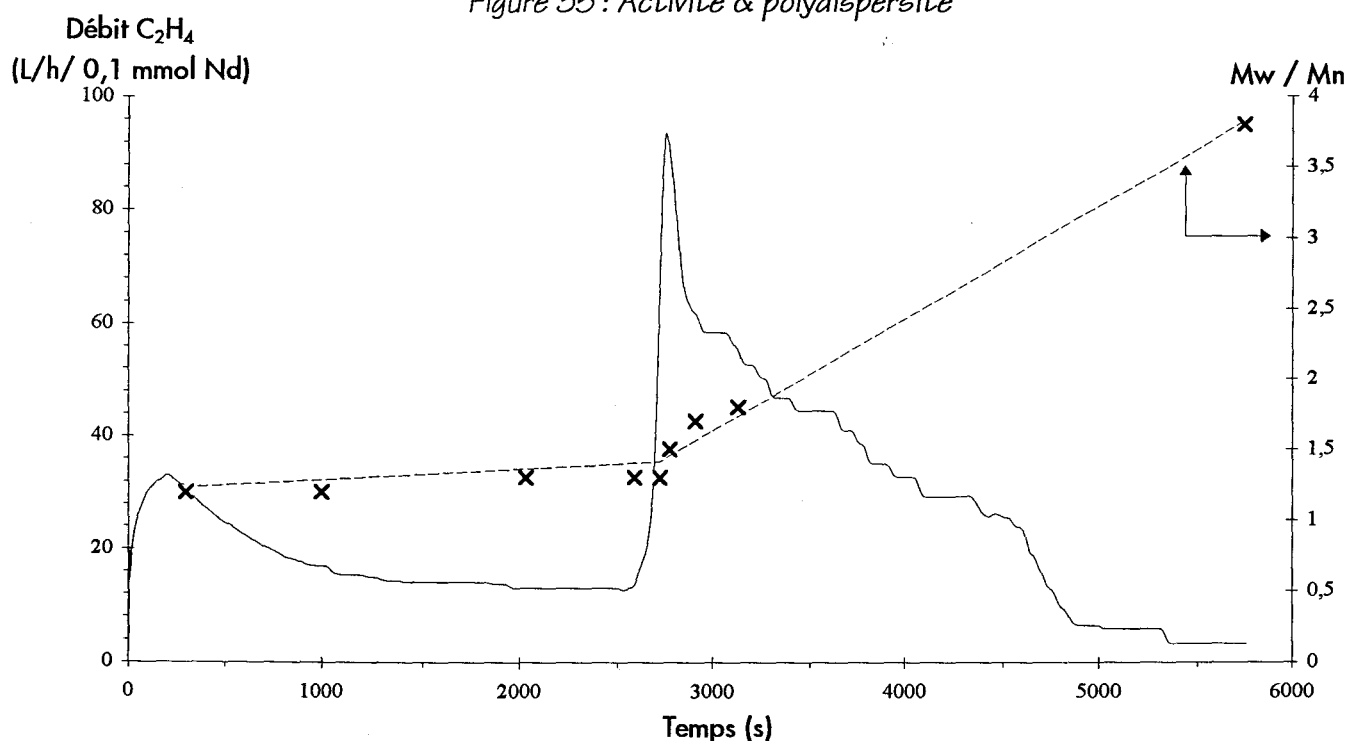
Le tableau 27 présente les résultats des analyses GPC.

Tableau 27 : Caractéristiques des polymères en croissance

Echan. N°	Temps (s)	Masse (g)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	M_p	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Stade
K	300	2,80	700	880	670	1,2	I
L	1000	7,70	870	1090	970	1,2	I
M	2035	12,40	1200	1500	1410	1,3	I
N	2590	14,70	1390	1750	1700	1,3	I
O	2725	15,85	1560	2080	1860	1,3	I
P	2780	17,40	1745	2675	1840	1,5	II
Q	2915	20,40	2070	3600	2000	1,7	II
R	3130	24,40	2540	4580	2360	1,8	II
S	5765	44,15	4400	10680	7631	2,4	II

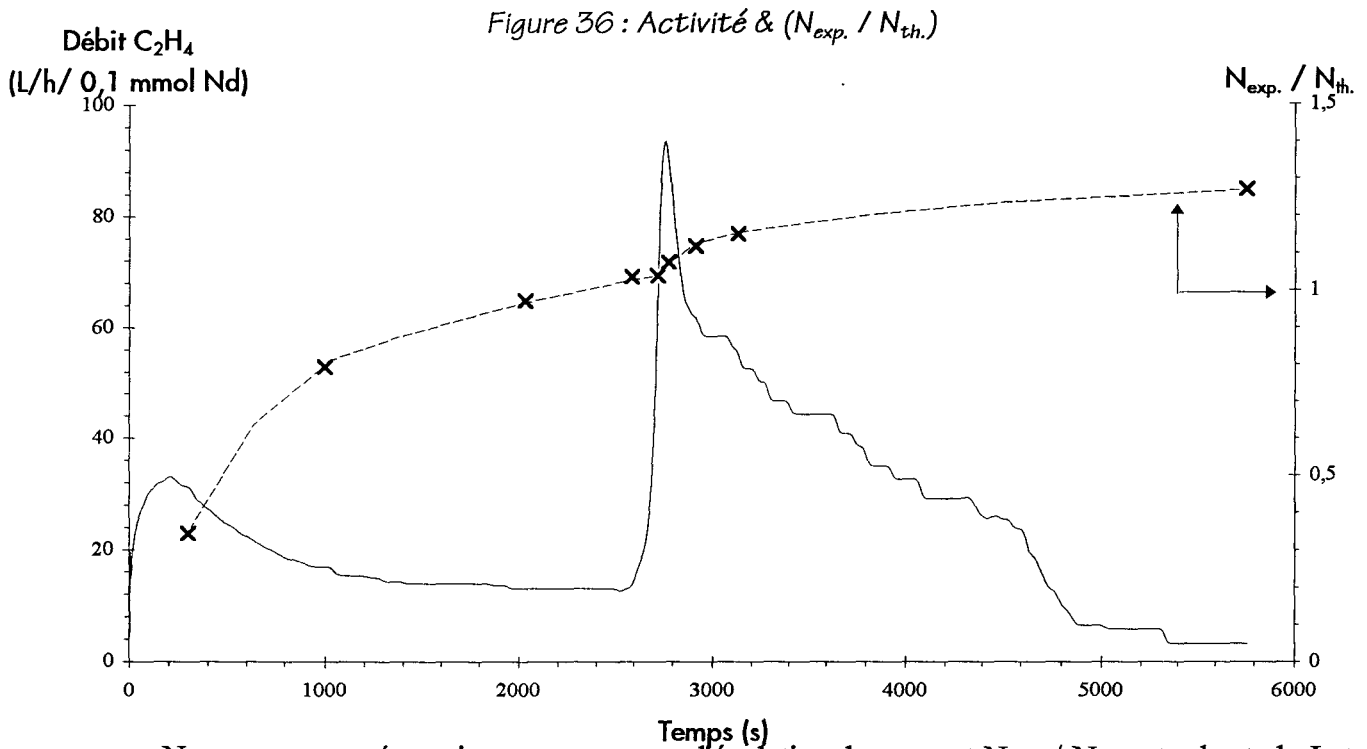
Si nous observons les variations de la polydispersité en fonction du temps, il nous est possible de représenter la figure suivante (fig. 35)

Figure 35 : Activité & polydispersité



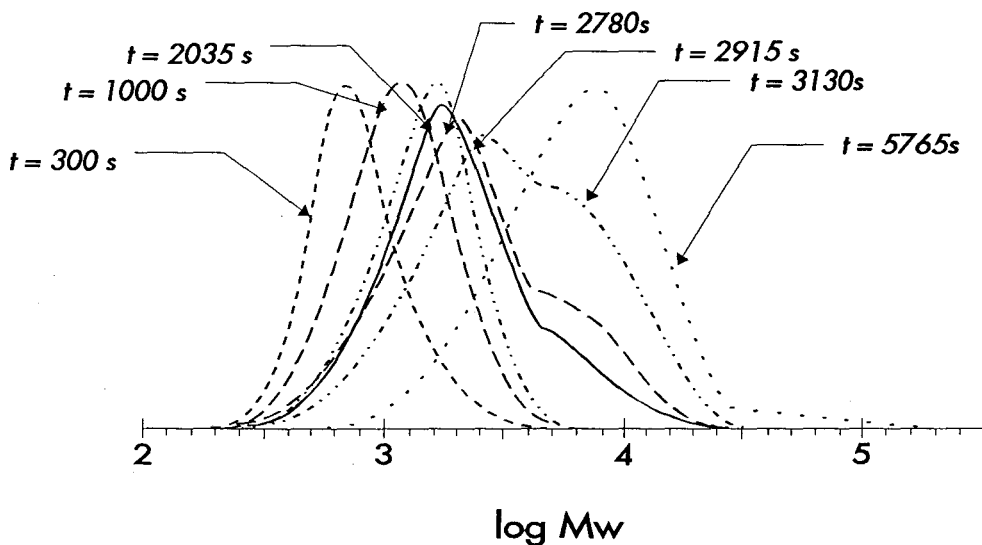
Avant précipitation, la polydispersité reste étroite et constante ($\sim 1,3$), ceci signifie que nous sommes bien dans une phase de polymérisation de type vivant. Après précipitation, \bar{M}_w / \bar{M}_n augmente fortement.

Le calcul de rapport $N_{exp.} / N_{th.}$ traduit le même type d'évolution qu'avec le samarium (fig. 36).



Nous pouvons néanmoins remarquer que l'évolution du rapport $N_{exp.} / N_{th.}$ entre le stade I et II est beaucoup moins marquée qu'avec le samarium. Ceci s'explique par le fait que l'activité après précipitation est très élevée dans le cas du néodyme. Ainsi, la production de polyéthylène (seconde distribution) sera très rapide, et la distribution GPC lui correspondant viendra masquer très vite le signal de MgP_2 . Ainsi, les paramètres GPC ne correspondront plus à MgP_2 mais au polyéthylène alors produit, et évolueront en conséquence. Ce phénomène peut être illustré par la figure 37.

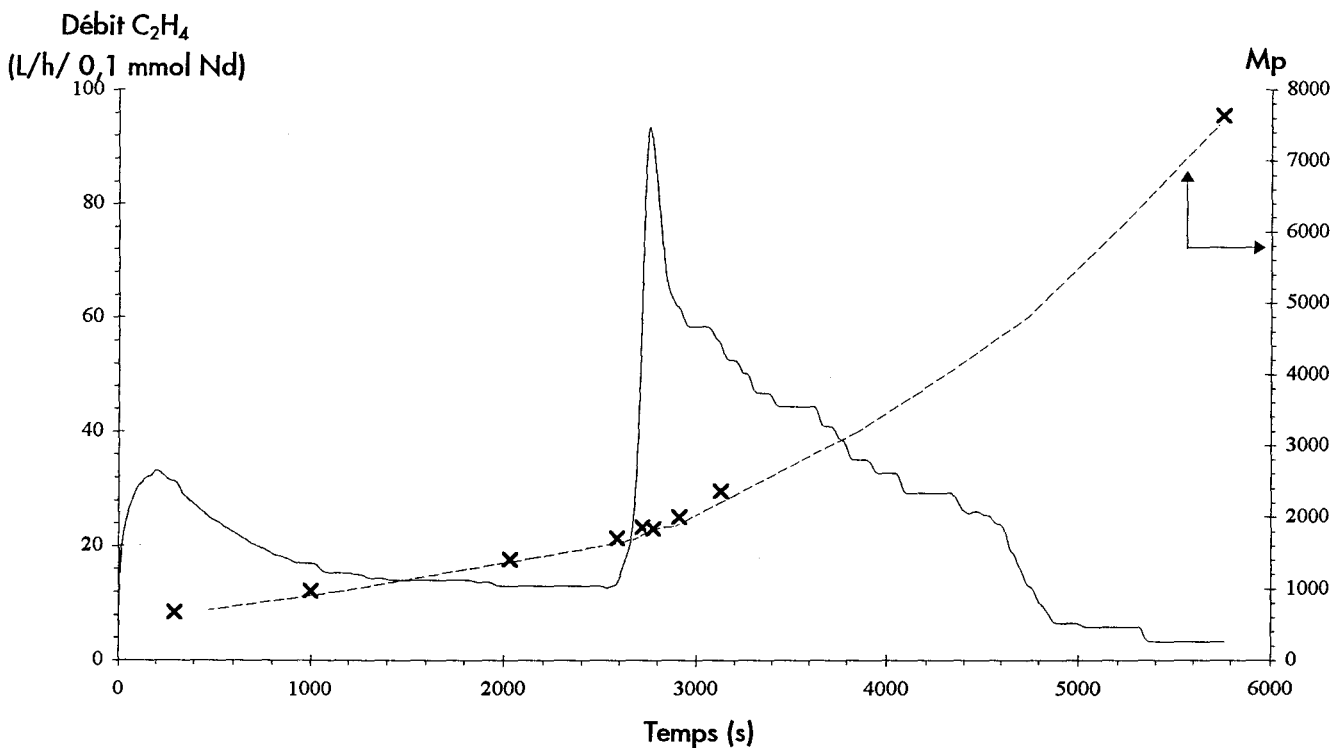
Figure 37 : Evolution des signaux GPC en fonction du temps



Il apparaît clairement qu'une fois la précipitation survenue, la distribution correspondant au polyéthylène ne cesse de grandir jusqu'à englober MgP_2 . Néanmoins, nous pouvons remarquer que toutes les masses moléculaires augmentent ce qui laisserait penser que même après précipitation MgP_2 continuerait à grandir (précipitation d'une espèce complexée ou recomplexation d'un MgP_2 précipité ?)

De ce fait, si nous observons l'évolution de la masse au pic, il ne nous est pas possible de visualiser l'état stationnaire comme pour le samarium, car M_p traduit alors les caractéristiques du polyéthylène (fig. 38).

Figure 38 : Evolution de M_p en fonction du temps



Comme dans le cas du samarium, il est possible de déterminer la masse moléculaire maximale du dialkylmagnésien précipitant à l'aide de la masse au pic à la précipitation.

En effet, M_p ne restant pas constant après précipitation, nous devons nous limiter aux valeurs fournies par l'échantillon prélevé juste avant la précipitation.

Ainsi, $M_{p_{max}} = 1850$ g / mol ce qui correspond à environ 130 carbones

soit



Remarque : La différence de temps de précipitation générant des chaînes plus longues dans le cas de Nd, pourrait être liée à l'équilibre I. Néanmoins, aucune explication n'a encore pu être donnée concernant ce phénomène.

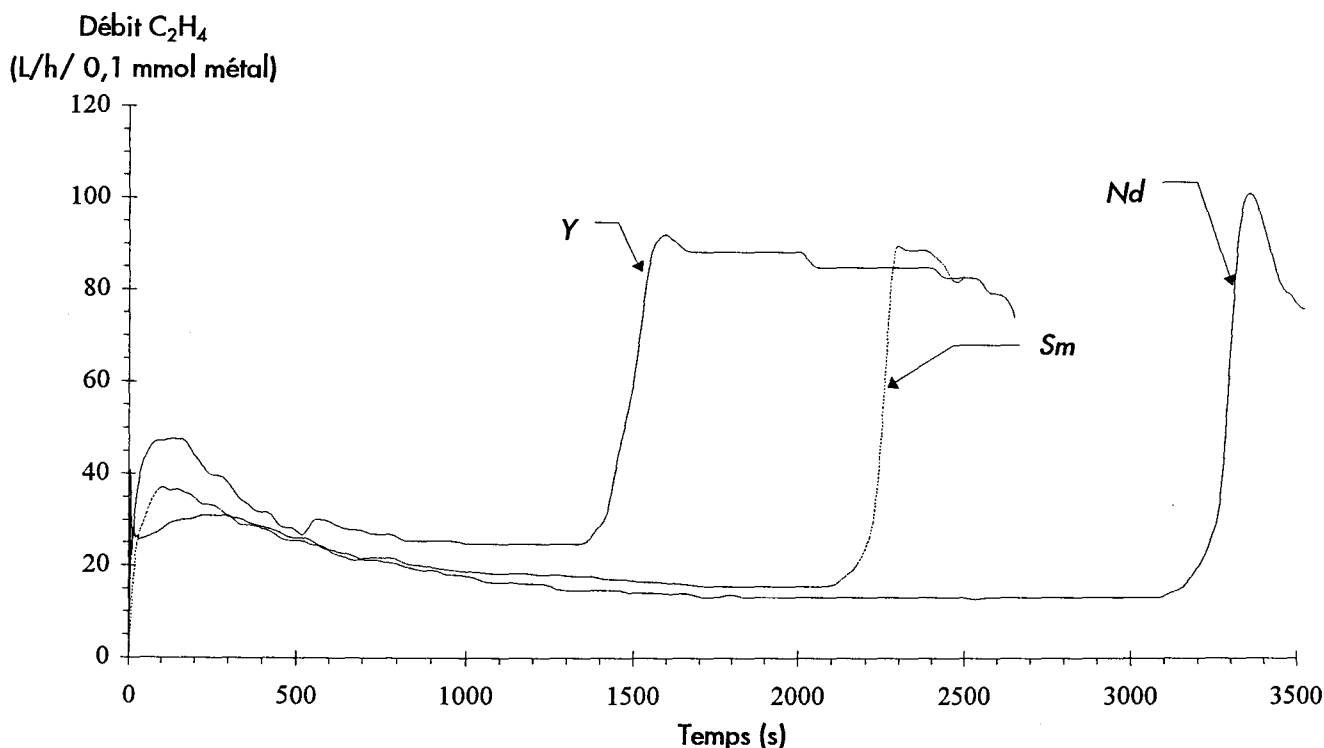
C.II.2- $\text{Cp}^*_2\text{YCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$

En dehors des lanthanides, l'yttrium possède un comportement proche des complexes au samarium ou au néodyme.

Un test de polymérisation, identique à ceux effectués avec Sm et Nd, a donc été réalisé.

La courbe d'activité est présentée par la figure 39.

Figure 39 : Sm, Y & Nd



Nous pouvons remarquer que les profils sont similaires et donc que l'yttrium est apte à synthétiser des dialkylmagnésiens lourds.

Un seul prélèvement a été effectué juste avant la précipitation ($t = 1380$ s). Son analyse GPC nous a fourni les résultats suivants :

Tableau 28 : Caractéristiques GPC des dialkylmagnésiens synthétisés à l'aide du complexe à l'Yttrium

\bar{M}_n	Mp	\bar{M}_w	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Rdt (g)	$N_{exp.} / N_{th.}$
1080	1360	1650	1,5	13,5	0,992

Le calcul du $N_{exp.} / N_{th.}$ nous permet d'observer que nous sommes en régime pseudo-vivant.

Ainsi, à l'aide du complexe $Cp^*_2YCl_2Li(OEt_2)_2$ il est possible de synthétiser des dialkylmagnésiens lourds de masse moléculaire moyenne égale à 1360 g / mol, soit 97 carbones environ :



C.II.3- Conclusion

L'ensemble de cette étude montre donc, que la synthèse de dialkylmagnésiens lourds par réactions d'échanges en polymérisation pseudo-vivante de l'éthylène est possible à l'aide des complexes du type $Cp^*_2MCl_2Li(OEt_2)_2$ alkylé par un dialkylmagnésien de départ.

Les travaux concernant l'yttrium peuvent être généralisés, dans un premier temps, au Groupe III. Ainsi, les lanthanides et les métaux du Groupe III répondant à la formule $Cp^*_2MCl_2Li(OEt_2)_2$ peuvent permettre la synthèse de dialkylmagnésiens à longues chaînes (MgP_2)

Tableau 29 : Récapitulatif sur l'influence du métal concernant les caractéristiques de MgP_2

Métal	Temps Polym. (s)	Qté C_2H_4 consom. (g)	\bar{M}_n	Mp	\bar{M}_w	\bar{M}_w / \bar{M}_n
Sm	1325	13,5	1130	1240	1710	1,5
Nd	2780	17,4	1750	1840	2670	1,5
Y	1360	13,5	1080	1360	1650	1,5

Nous remarquons que les magnésiens synthétisés appartiennent tous à une même gamme de masse moléculaire. Les caractéristiques peuvent donc être modulées en fonction du rapport et du temps de polymérisation.

C.III- De 40 à 100°C

C.III.1- Influence de la température

En procédé solution, les phénomènes de précipitation des chaînes de polymère sont donc régis par les constantes de solubilité du dit produit vis-à-vis du solvant utilisé. Le paramètre pouvant modifier les caractéristiques du produit lors de sa précipitation est, hormis la nature du solvant, la température.

Ainsi, en ce qui concerne la précipitation de MgP_2 , nous avons vu que dans des conditions de température constante (80°C), les polymères possèdent tous les mêmes longueurs de chaînes (~ 100 carbones). Le système catalytique utilisé ne provoque aucune variation de température durant le stade I (cf. fig. 30 p 79), une fois le système à l'état stationnaire.

En outre, lors de la précipitation, l'exothermicité de la réaction se fait rapidement ressentir, pouvant atteindre un $\Delta T = 10^\circ C$. De ce fait, le choix du moment de la prise d'échantillon par rapport à la précipitation est très important. En effet, nous avons pu observer (fig. 30 p 79) que quelques secondes suffisent pour que la température du milieu s'élève de 3 ou 4 °C. Ceci aura pour conséquence d'augmenter la constante de solubilité du polymère et donc de solubiliser des chaînes d'une longueur supérieure.

Ainsi, les légères différences du nombre de carbones par chaînes observé dans les caractéristiques des MgP_2 analysés sont dues à des variations de température du milieu réactionnel dans la zone de précipitation.

Si ce paramètre peut provoquer des évolutions accidentelles, il est tout à fait possible de le faire varier volontairement afin de synthétiser des dialkylmagnésiens possédant de nouvelles caractéristiques.

C.III.2- Des conditions douces

Trois autres températures ont été étudiées 40, 60 et 100°C.

➤ 40°C :

La courbe d'activité et les résultats des analyses GPC sont respectivement présentés par la figure 40 et le tableau 30.

Figure 40 : Activité à 40°C

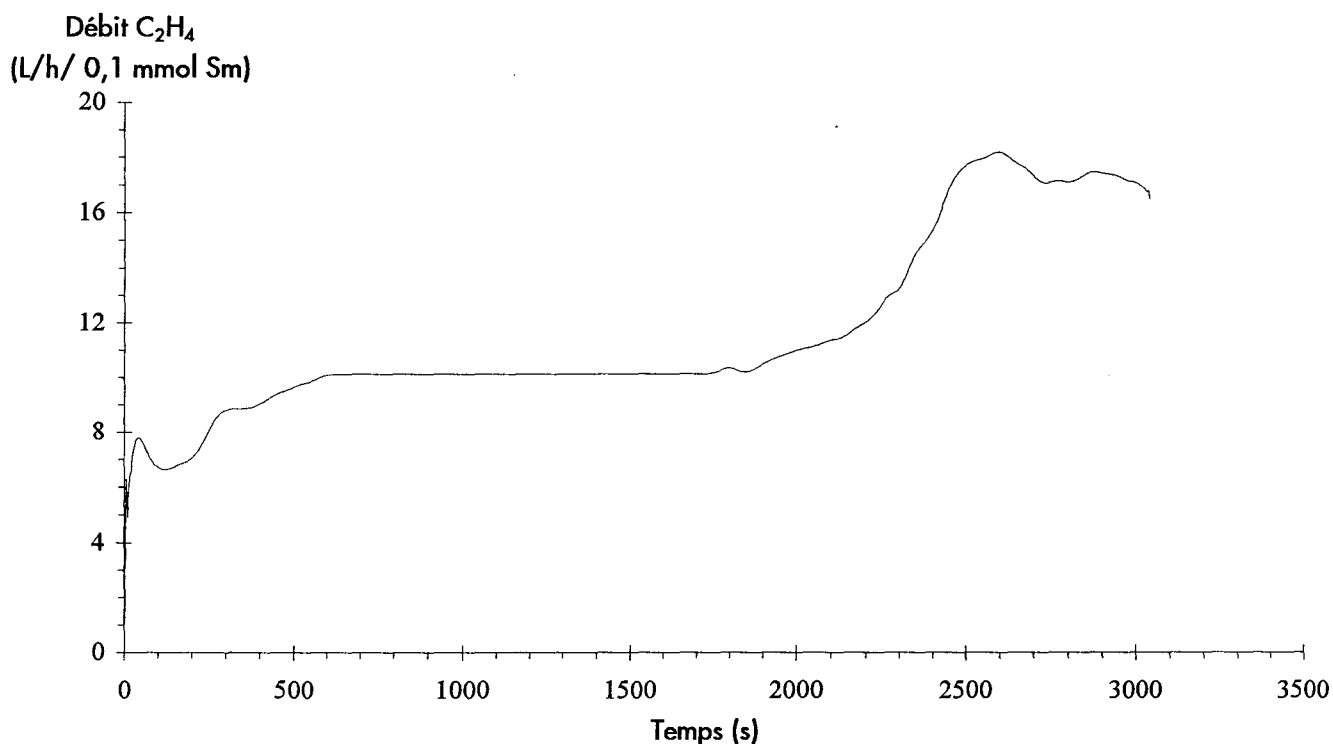


Tableau 30 : GPC des polymères synthétisés à 40°C

Echan. N°	Tps (s)	Qté C ₂ H ₄ consom. (g)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Mp	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Stade
A1	480	1,3	740	890	700	1,2	I
B1	1865	5,8	1050	4640	970	4,4	II
C1	2750	9,9	1560	33500	1100	22,5	II

^a Conditions : Cp*₂SmCl₂Li(OEt)₂ : 0,1 mmol, Mg / Sm : 50, solvant : Isopar L (500 cm³), volume de chaque prélèvement : 20 cm³

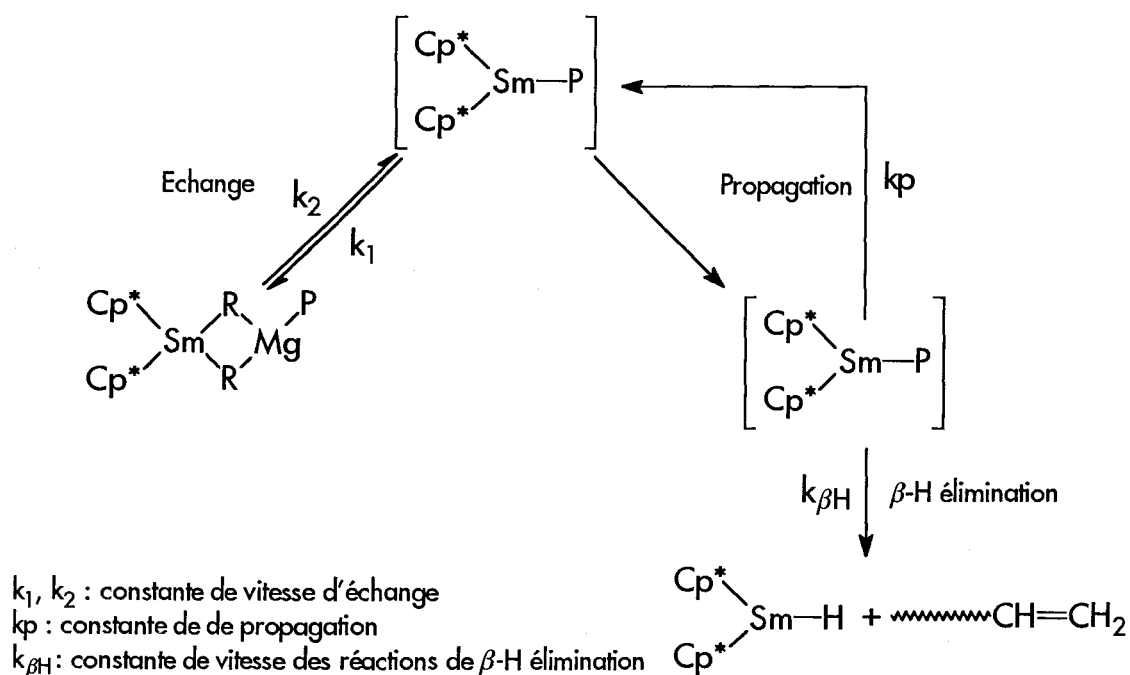
Nous avons pu observer l'apparition très rapide d'un trouble du milieu (~ 550 s). Le passage progressif du stade I au stade II ne permet pas de le localiser précisément. Nous pouvons remarquer de même, que la polydispersité augmente très fortement au fur et à mesure que la précipitation se précise.

Une étude intéressante concerne l'évolution du nombre de chaînes expérimental en fonction du temps. Compte tenu des volumes d'éthylène consommés, nous avons calculé le nombre de chaînes de polymère au temps considéré. Nous pouvons observer que lors de l'arrêt de la réaction, le nombre de chaînes de polymère produites n'est que de 7,5 mmol. Or, d'après les conditions expérimentales utilisées, le nombre de sites porteurs de chaînes est de 10 mmol.

De ce fait, à l'arrêt de la réaction, tous les sites ne sont pas pourvus d'une chaîne dont la croissance est terminée. Il est aussi important de noter que les distributions GPC deviennent bimodales (annexe 16 p XVI).

Cette observation nous permet de dire que deux types de chaînes sont présentes dans le milieu. La fréquence d'apparition des réactions de β -H élimination diminue lorsque la température baisse ²¹. De plus, la constante de vitesse k_1 de l'équilibre I se voit aussi ralentie. En outre, si la vitesse de propagation k_p des alkylanthanides est elle aussi diminuée par la température, elle n'en reste pas moins élevée ²¹. k_1 et k_2 étant faibles, les chaînes croissent plus rapidement ($\overline{M}_w = 33500$), les échanges Ln / Mg étant plus lents. L'élimination des dites chaînes intervient ensuite pour une longueur de chaîne qui est fonction de la température.

L'apparition d'un trouble est une conséquence de l'insolubilité des chaînes obtenues à la température de travail ici 40°C. Ainsi, les échanges $\text{Ln} \leftrightarrow \text{Mg}$ ayant tout de même lieu, nous sommes bien en présence d'un mélange de PMgP' et de polyéthylène, d'où une forte polydispersité.

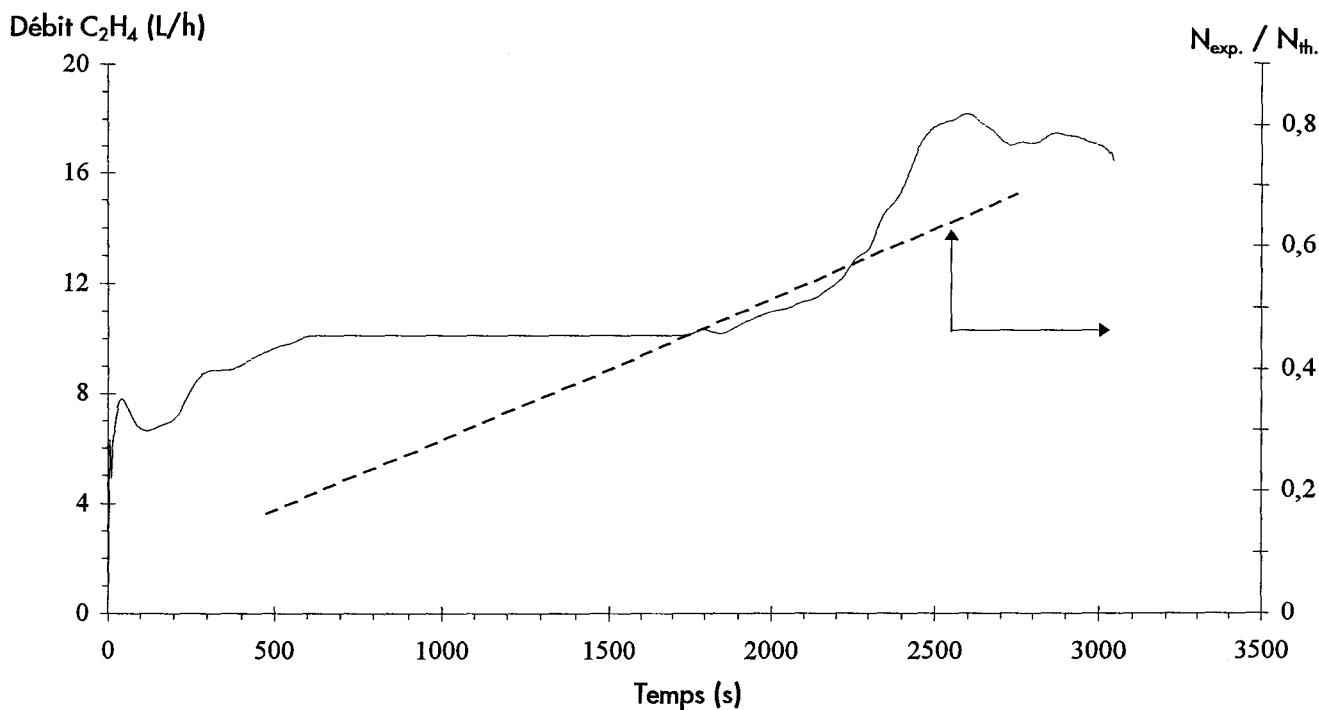


L'analyse des spectres IR de ces polymères vient confirmer cette hypothèse. En effet, il est possible de visualiser la présence croissante des bandes vinyliques ($\sim 912 \text{ cm}^{-1}$). Malheureusement, la faible quantité de polymère ainsi que la présence de résidus catalytiques n'ont pas permis de

déterminer les teneurs relatives. Nous pouvons néanmoins observer que le taux d'insaturations est relativement faible avant le trouble puis augmente progressivement.

Nous avons porté sur la figure 41 la courbe d'activité et l'évolution du $(N_{exp.} / N_{th.})$, en fonction du temps.

Figure 41 : Activité, $(N_{exp.} / N_{th.})$ en fonction du temps



Il apparaît donc délicat de synthétiser des dialkylmagnésiens exempts de polyéthylène à 40°C.

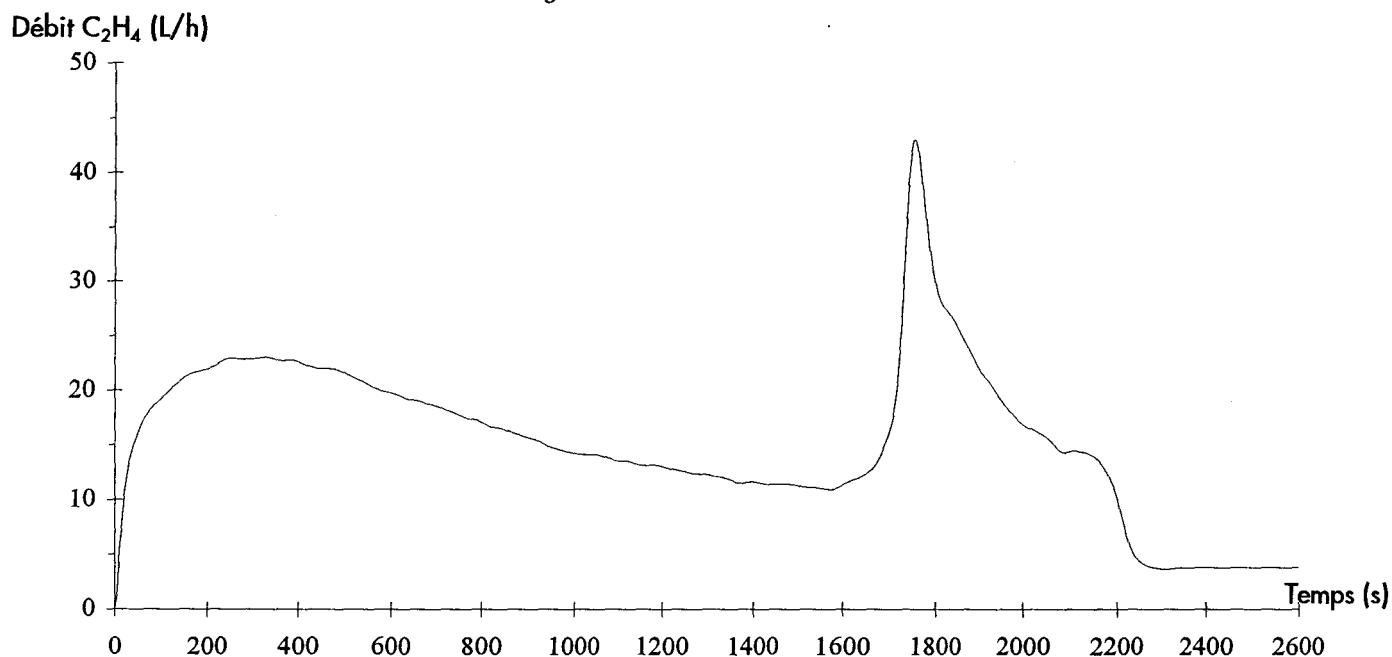
Néanmoins au vu des analyses GPC, il est possible de synthétiser des composés du type MgP_2 pouvant compter jusqu'à 50 carbones par chaîne liée au magnésium, soit



➤ 60°C :

L'évolution des débits en fonction du temps est reporté sur la figure 42 :

Figure 42 : Activité à 60°C



Les analyses GPC (tableau 31) nous fournissent les résultats ci-dessous :

Tableau 31 : 60°C - Analyses GPC

Echan. N°	Tps (s)	Qté C ₂ H ₄ consom. (g)	\bar{M}_n	Mp	\bar{M}_w / \bar{M}_n	N _{exp.} / N _{th.}	Stade
A2	300	1,93	760	720	1,2	0,25	I
B2	1000	6,11	910	910	1,3	0,69	I
C2	1280	7,26	990	1025	1,3	0,79	I
D2	1725	8,70	980	1110	1,3	1,00	I
E2	1890	9,37	1050	1120	1,4	1,05	I
F2	2065	10,76	1200	1200	3,8	1,11	II
G2	2505	12,97	1400	1200	8,1	1,21	II

^a Conditions : Cp* $2SmCl_2Li(OEt)_2$: 0,1 mmol, Mg / Sm : 50, solvant : Isopar L (500 cm³), volume de chaque prélèvement : 20 cm³

Nous pouvons tout d'abord observer que la transition stade I, stade II est bien visible par rapport à 40°C.

L'évolution de la polydispersité se fait beaucoup plus lentement que précédemment, vis-à-vis de l'apparition de la précipitation. Ainsi, si nous effectuons le calcul du nombre de chaînes expérimental, il apparaît que beaucoup plus de chaînes sont en croissance au même moment, ce qui se traduit par un $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ étroit. En effet, pour $\overline{M}_n = 1050 \text{ g/mol}$, nous retrouvons une quantité d'éthylène consommée supérieure à 60°C qu'à 40°C , mais surtout une polydispersité de 1,4 à 60°C contre 22,5 à 40°C . Néanmoins, le rapport $N_{\text{exp.}} / N_{\text{th.}}$ présente encore une valeur ~ 1 lors de la précipitation. Toutes les chaînes ne sont toujours pas en croissance au même instant, et ceci malgré la production de polyéthylène (GPC bimodales).

Les dosages IR des insaturations n'ont pas permis de quantifier de manière précise l'augmentation des fonctions insaturées. En effet, les signaux étant trop proches les uns des autres, les déconvolutions n'ont pas pu être effectuées. Néanmoins, d'après les spectres infrarouges, nous pouvons observer que l'augmentation du nombre de fonctions vinyliques apparaît après précipitation (comme à 40°C).

Compte tenu de l'ensemble de ces informations, il est possible de synthétiser des composés du type MgP_2 possédant environ 86 carbones

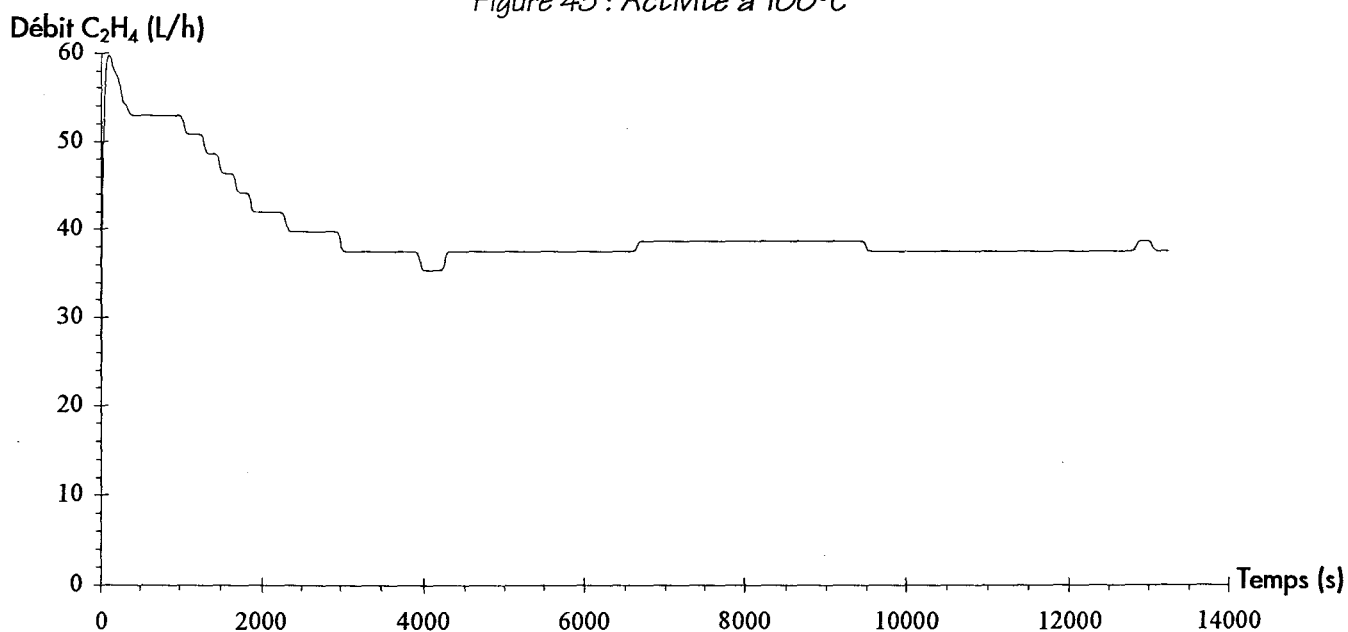
soit



➤ 100°C :

Le phénomène observé est le suivant (fig. 43) :

Figure 43 : Activité à 100°C



La polymérisation a été menée durant 3^h 40min. .

Tout au long de ce temps, le milieu réactionnel est resté limpide et aucune augmentation de débit significative n'a pu être enregistrée.

L'analyse GPC du polymère obtenu donne les renseignements suivants (tableau 32) :

Tableau 32 : GPC du polymère synthétisé à 100°C

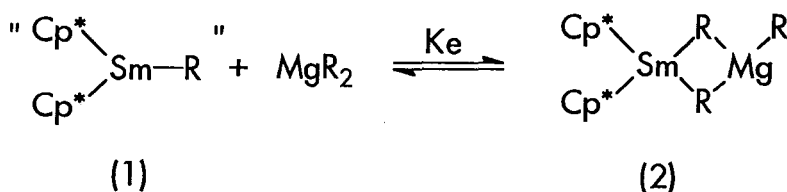
\bar{M}_n	\bar{M}_w	M_p	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Qté C ₂ H ₄ consom. (g)	N _{exp.} (mmol)	N _{exp.} / N _{th.}
2110	4320	3470	2	177	84	8,4

La courbe de distribution des masses moléculaires est homodisperse. L'analyse IR indique une très forte teneur en composés vinyliques n'ayant pu être déterminée (limite de l'étalonnage).

Le calcul du N_{exp.} montre que nous sommes en présence de 84 mmol de chaînes pour 10 mmol de sites porteurs. Ceci confirme donc que le taux de composés vinyliques est très élevé.

A cette température, et compte tenu des caractéristiques du polymère obtenu, toutes les chaînes formées, libres ou non, sont solubles, ce qui explique qu'aucune précipitation n'ait été observée. Toutefois certaines questions demeurent :

- A-t-on un échange $Ln \leftrightarrow Mg$ pour former MgP_2 ?
- L'équilibre I est-il influencé par la température ?



- Les réactions de β -H élimination ne deviennent-elles pas prépondérantes vis-à-vis des réactions d'échanges $Ln \leftrightarrow Mg$?

[Ces problèmes seront traités au cours du chapitre D concernant le mécanisme.]

Quelles que soient les réponses pouvant être apportées à ces questions, il semble très difficile de concevoir une méthode de synthèse de dialkylmagnésiens lourds exempts de polyéthylène à cette température, à l'aide de ce catalyseur.

En outre, les oléfines ainsi obtenues peuvent apporter un certain intérêt industriel du fait de leurs basses masses moléculaires.

C.III.3- Conclusion

Tableau 33 : Tableau récapitulatif sur l'influence de la température ^a

Temp. (°C)	\bar{M}_n	Mp	\bar{M}_w	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Nbre moyen d'atomes de carbone de chaque chaîne liée à Mg
40	740	700	890	1,2	53
60	1050	1120	1440	1,4	75
80	1130	1240	1710	1,5	81
100	2110	3470	4320	2	151

^a Conditions : $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$: 0,1 mmol, alkylant : BEM, Mg/Sm : 50, solvant : Isopar L (500 cm³)

Au vu de tous ces résultats, il apparaît que la température de polymérisation permet de modifier les spécifications des MgP₂ produits (tableau 33).

Ainsi, en plus du rapport Mg / Sm et du temps de réaction, il est possible de faire varier la température de polymérisation afin de synthétiser des dialkylmagnésiens de structure préalablement déterminée. Néanmoins, la synthèse de dialkylmagnésiens exempts de polyéthylène n'est possible qu'à des températures voisines de 80°C.

T° ~ 40°C	Production simultanée de MgP ₂ et PE (de très haute masse moléculaire $\bar{M}_w = 33500$)
De 60°C à ~80°C	Synthèse de MgP ₂ avec plus ou moins de PE suivant la température requise
T° ~100°C	Production simultanée de MgP ₂ et PE (de basse masse moléculaire $\bar{M}_w = 4320$) car $k_{\beta H}$ est très élevée.

$k_{\beta H}$: constante de vitesse des réactions de β -H élimination.

C.IV- Influence du solvant

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la nature du solvant joue un rôle important sur les constantes de solubilité. Ainsi, cet autre paramètre a fait l'objet d'une étude attentive afin d'augmenter les masses moléculaires des dialkylmagnésiens synthétisés.

Jusqu'à maintenant, les tests effectués ont été mis en oeuvre dans l'Isopar L qui est une coupe pétrolière d'alcanes linéaires saturés en C₉ - C₁₂.

La littérature présente un certain nombre de solvants des polyéthylènes. Compte tenu des exigences de notre système catalytique, nous nous sommes préoccupés en priorité des solvants hydrocarbonés aromatiques.

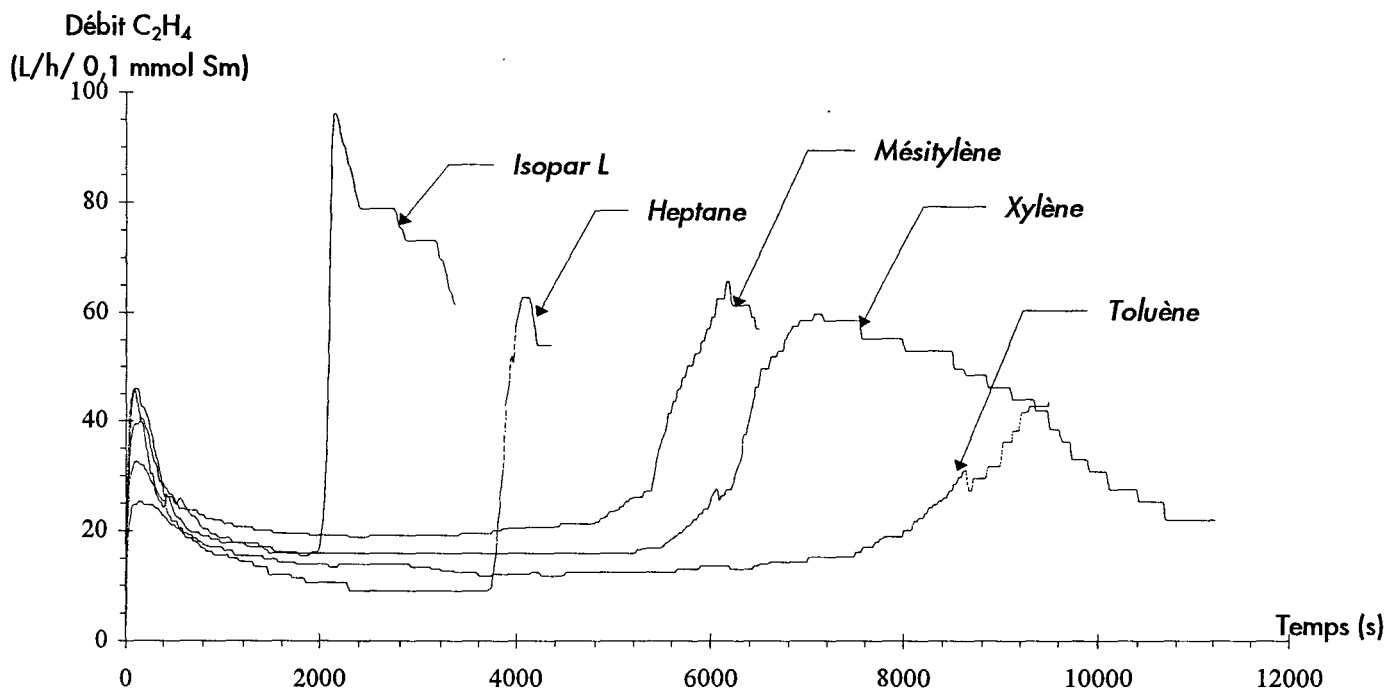
Le tableau 34 décrit l'ensemble des solvants testés ainsi que les analyses GPC des polymères obtenus à la précipitation, et la figure 44 les courbes d'activités.

Tableau 34 : Influence de la nature du solvant ^a

Solvant	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Mp	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Nbre moyen d'atomes de carbone de chaque chaîne liée à Mg	Vol. C ₂ H ₄ cons. A la précipitation (L)
Heptane	1030	1240	1220	1,2	73	14,7
Isopar L	1130	1720	1240	1,5	81	12,3
Toluène	2930	3850	4100	1,3	210	29,8
Xylène	3070	4530	4900	1,5	220	23,3
Mésitylène	3830	5750	4810	1,5	274	32,2

^a Conditions : Cp^{*}₂SmCl₂Li(OEt)₂ : 0,1 mmol, alkylant : BEM, Mg / Sm = 50, solvant : 500 cm³, température 80°C

Figure 44 : Courbes d'activités des différents solvants étudiés



Nous pouvons remarquer que l'influence du solvant est très forte. C'est le mésitylène qui semble être le plus adéquat pour la synthèse de dialkylmagnésiens lourds, permettant l'obtention de MgP_2 pouvant comporter jusqu'à 274 carbones par chaîne liée au magnésium, soit



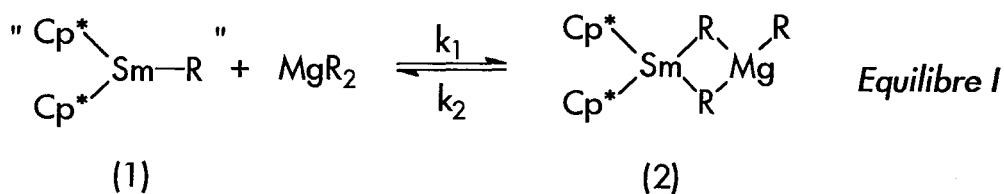
D'autres solvants, de type chlorés, pourraient être envisagés. Du fait de la réactivité de notre précurseur catalytique vis-à-vis de ce type de composé, leur utilisation semble délicate. Néanmoins, il serait très intéressant de réaliser quelques essais avec le trichlorobenzène notamment.

C.V- Synthèse de dialkylmagnésiens lourds exempts de catalyseur (Sm)

L'ensemble des résultats présentés précédemment fait état de dialkylmagnésiens lourds isolés par évaporation du solvant de polymérisation. De ce fait, le produit obtenu contient le catalyseur.

Afin de s'affranchir des réactions parasites issues de la présence de ce métal lors d'étapes de valorisation de MgP_2 , nous avons tenté d'isoler par filtration un dialkylmagnésien dépourvu du samarium.

Au vu des courbes d'activités, détaillées au cours du § Chap. II.A.V (p 52), nous avons montré que durant le stade I, nous étions en présence d'une réaction d'échange de chaînes entre Ln et Mg (Equilibre I) et que durant le stade II, le composé actif était un alkylsamarium Cp^*_2SmR .



La polymérisation a été arrêtée au début du stade II afin de s'affranchir au maximum de la formation de polyéthylène, et de sorte que MgP_2 est bien précipité.

Le milieu réactionnel a alors été filtré. Une solution orangée limpide a ainsi été extraite (présence de samarium de couleur orange) et un produit blanchâtre (MgP_2) recueilli.

Une repolymérisation a ensuite été tentée sur le filtrat. Une brusque consommation fut observée durant ~ 20 s. Un polymère a été obtenu après hydrolyse.

Les analyses GPC de MgP_2 hydrolysé, ainsi que du polymère issu de la repolymérisation, n'ont pas permis de mettre en évidence une différence significative des caractéristiques des deux polymères.

Néanmoins, la couleur orangée de la solution filtrée ainsi que la présence d'une seconde distribution sur la courbe GPC du polymère issu de la repolymérisation de cette solution, attestent de la présence de samarium au sein du filtrat. Le MgP_2 filtré est donc dépourvu d'un maximum de samarium.

Un test similaire pour un temps de polymérisation inférieur au temps de précipitation, a permis d'observer que la solution filtrée, la précipitée ayant préalablement été provoquée par une légère diminution de la température (du fait de l'évaporation de l'éthylène), est totalement incolore, ce qui signifie donc que le samarium est resté fixé sur MgP_2 .

Ces deux observations permettent de confirmer l'étape de complexation Sm-Mg lors du stade I et sa décomplexation au stade II.

Ainsi, l'obtention de dialkylmagnésiens de type MgP_2 exempts du complexe catalytique ainsi que de polyéthylène semble très difficile par filtration.

Des méthodes par lavages successifs à l'aide de solvants appropriés apparaissent comme les plus efficaces.

C.VI- Modélisation de la distribution des masses moléculaires

Les mécanismes de polymérisation vivante sont régis par une loi statistique qui est la loi de Poisson^{44, 45}.

Dans le cas de mécanismes utilisant des réactions de transferts de chaînes, le modèle mathématique intervenant est celui de Schulz - Flory⁴⁶

Ces deux lois sont les plus couramment utilisées pour la modélisation de distribution de masses moléculaires.

Nous avons donc entrepris de modéliser nos distributions.

Dans ce but, nous avons réalisé la synthèse de dialkylmagnésiens dont la distribution des masses moléculaires est centrée sur C_{12} , afin de permettre l'analyse de l'hydrolysat par GC.

Les conditions de synthèse ont été les suivantes :

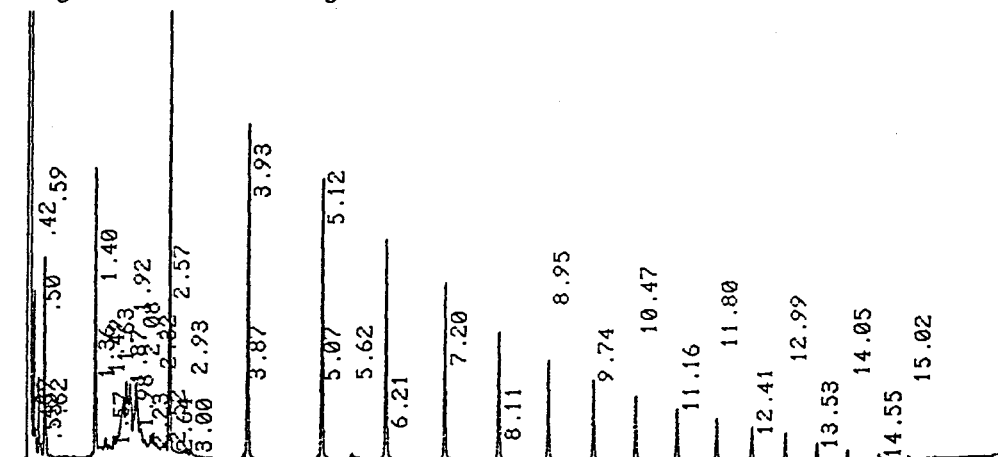
- $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$: 0,1 mmol
- Magnésien : **di-n-hexylmagnésium**
- Mg / Sm : 134
- Solvant : heptane (500 cm^3)
- Température de polymérisation : 80°C
- Durée de polymérisation : 9 min.
- Quantité de C_2H_4 consommée : 3,2 g

L'utilisation d'un dialkylmagnésien symétrique permet de se dispenser des problèmes engendrés par les différences de réactivité de chacun des groupements alkyles.

A l'issue de la polymérisation, l'heptane est évaporé pour laisser place à un gel. Un échantillon, prélevé sous argon, est ensuite hydrolysé à -20°C dans du pentane désoxygéné.

L'hydrolysate est analysé en GC. Nous obtenons les résultats suivants (fig. 45).

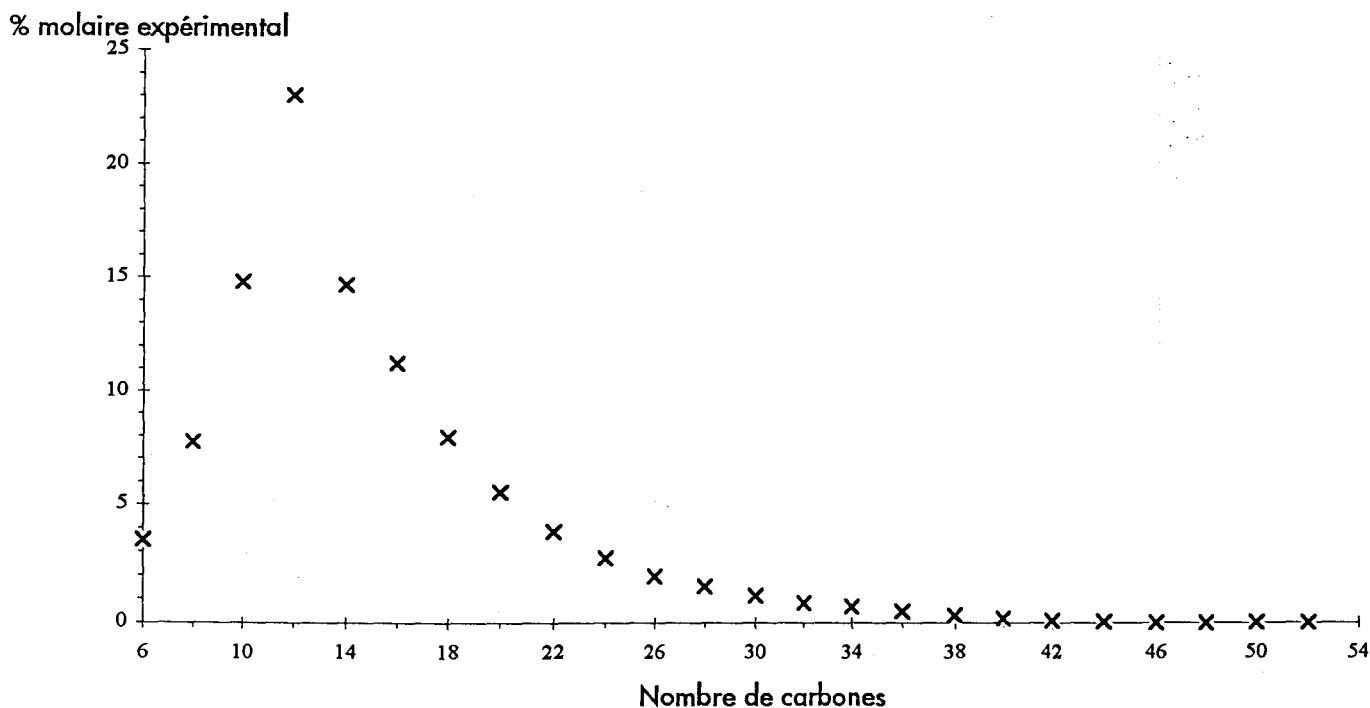
Figure 45 : Chromatogramme de la distribution des masses moléculaires



Les produits analysés appartenant tous à la famille des alcanes linéaires, le coefficient de réponse peut être considéré comme constant pour tous.

Ainsi, nous pouvons exprimer le pourcentage molaire de chacun des constituants (cf. annexe 8 p VIII, % molaire expé.). L'évolution du pourcentage molaire expérimental (PME) en fonction du nombre de carbone nous permet de tracer la distribution suivante (fig. 46).

Figure 46 : Distribution expérimentale des masses moléculaires



Nous avons alors entrepris de comparer ces résultats à ceux pouvant être obtenus à l'aide des modèles de Poisson et de Schulz - Flory.

➤ *Modèle de Poisson :*

La loi de Poisson s'exprime par

$$P(x) = \frac{e^{-\lambda} \cdot \lambda^x}{x!}$$

où

- x représente l'évènement, soit l'insertion d'une molécule d'éthylène dans une liaison Mg -C,
- λ l'espérance mathématique, à savoir le rapport molaire de la quantité d'éthylène consommée / Nombre de liaison Mg-C,

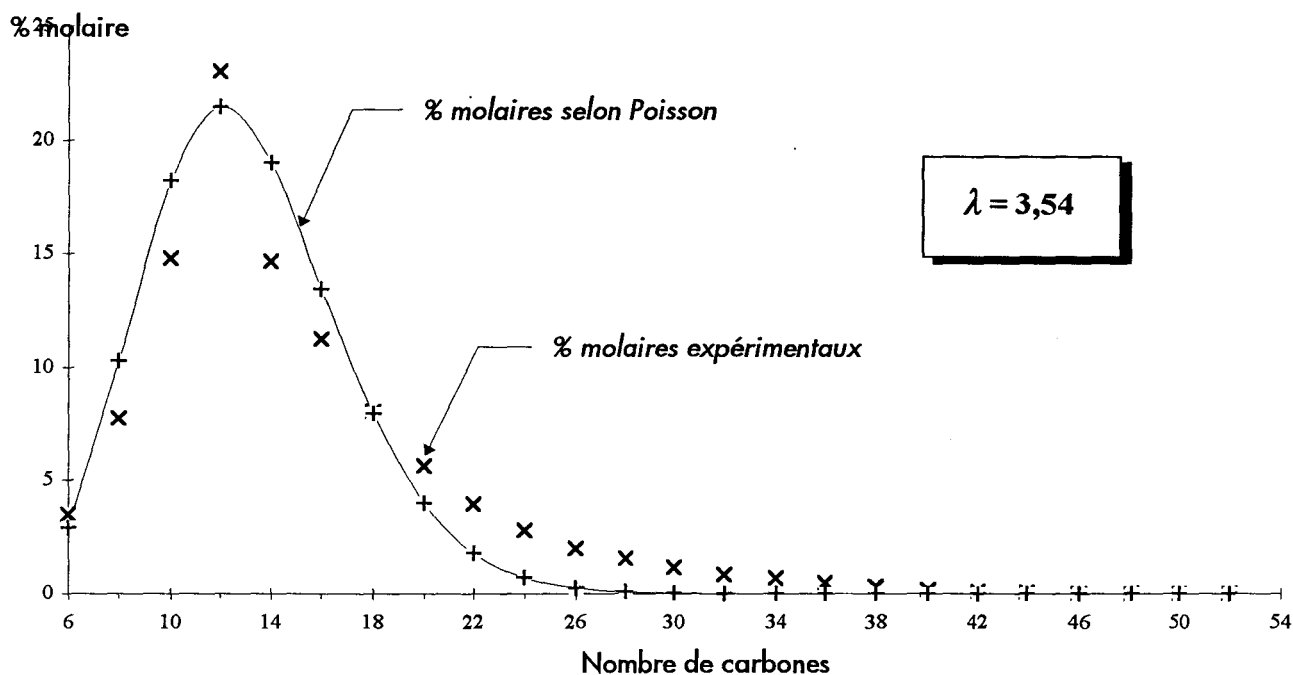
et

- P(x) : la probabilité qu'un évènement se produise suivant la loi de Poisson.

Le résultat ainsi obtenu représente la probabilité pour que x insertions d'un motif éthylène aient lieu.

Cette loi statistique appliquée à notre exemple, nous permet d'observer les résultats contenus dans le tableau de l'annexe 9 (p |X). La figure 47 résume la comparaison que nous avons pu effectuer entre nos résultats et les pourcentages molaires théoriques (PMT) obtenus à l'aide de la loi de Poisson.

Figure 47 : Comparaison PME / PMT suivant Poisson



La figure 47 illustre la comparaison de nos résultats expérimentaux à ceux issus de la loi de Poisson compte tenu de nos conditions expérimentales.

Il s'avère que les deux profils sont très proches l'un de l'autre (les écarts pouvant être observés sont dus aux erreurs de mesures expérimentales).

Il semble donc que nos distributions de masses moléculaires soient régies par une loi statistique de type Poisson.

Avant de conclure, il est nécessaire d'étudier le modèle de Schulz - Flory.

➤ Modèle de Schulz - Flory :

Un grand nombre d'expressions de la loi de Schulz - Flory est disponible suivant les paramètres dont on dispose.

Dans le cas qui nous concerne, nous avons opté pour la formule utilisée par l'Ethyl Corporation dans l'illustration de son brevet concernant la synthèse de trialkylaluminiums lourds à partir de complexes de l'uranium ($Cp^*_2UCl_2$)³⁷.

La loi se présente donc sous la forme :

$$P'(x) = \frac{\beta}{(1 + \beta)^{x+1}}$$

où

- x représente l'évènement, dans notre cas l'insertion d'une molécule d'éthylène dans une liaison Mg -C

et

- β le coefficient de Schulz - Flory.

Le coefficient β est défini par le rapport $k_{\text{élimination}} / k_{\text{propagation}}$.

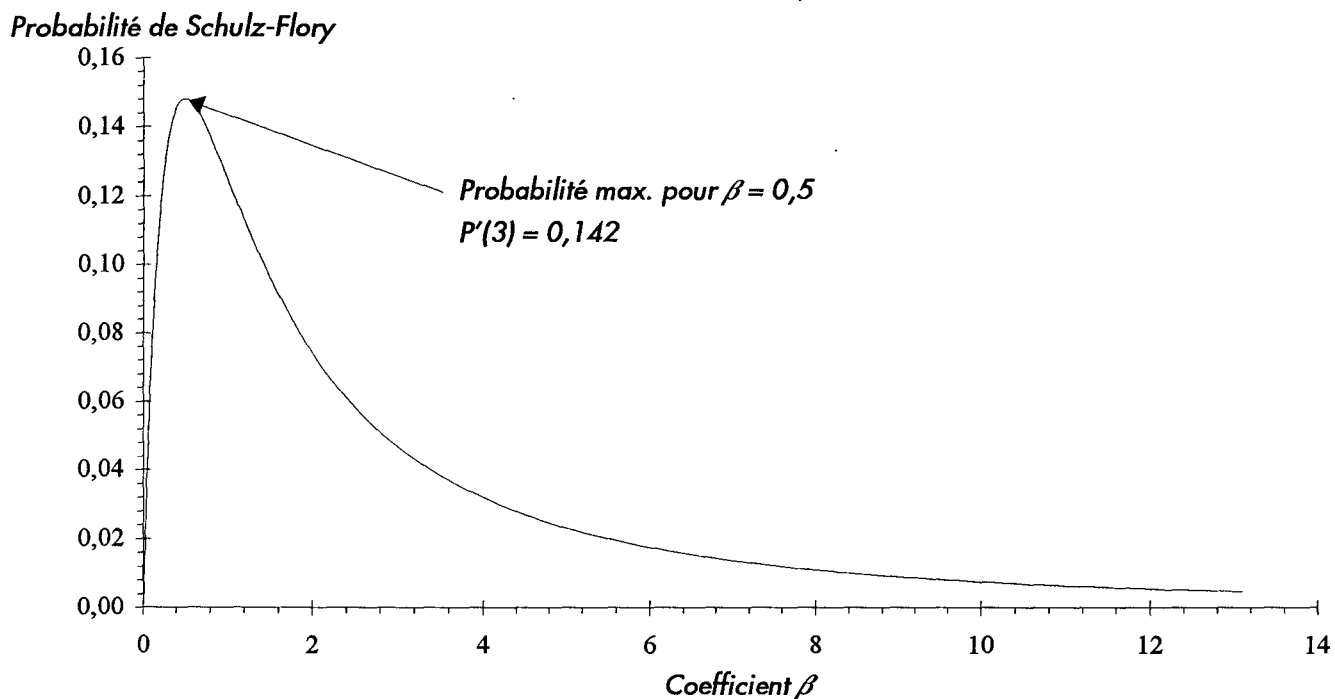
Les différentes constantes régissant notre mécanisme, nous avons supposé que β était constant comme le fait l'Ethyl Corporation.

Si nous observons l'expression de la probabilité $P'(x)$, avec β constant, nous pouvons d'ores et déjà dire que l'allure générale de la distribution sera globalement décroissante. En effet, lorsque x augmente (x = nombre d'insertion), le dénominateur augmente aussi et donc la probabilité diminue.

Néanmoins, le maximum de notre distribution étant centré sur C_{12} avec un PME = 23 %, nous avons tenté d'ajuster malgré tout, le coefficient β nécessaire pour que la distribution de Schulz-Flory passe en ce point.

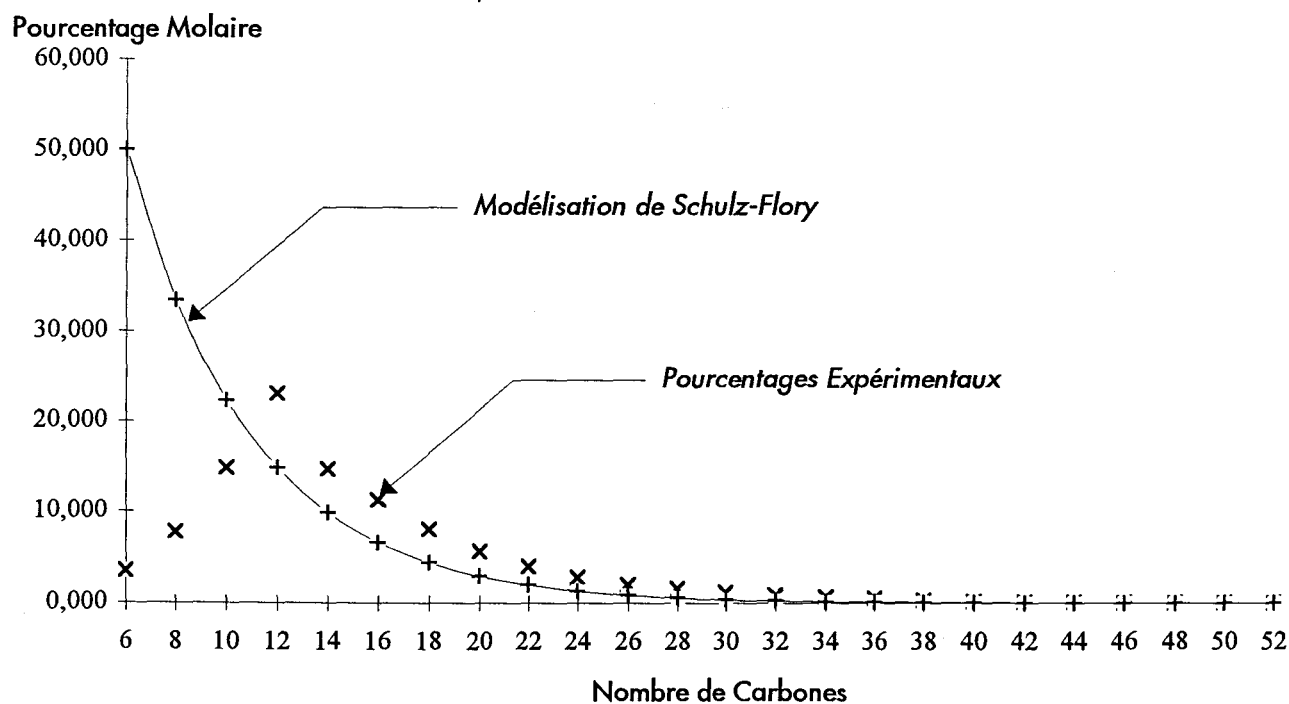
Le système d'équations alors obtenu n'est résoluble qu'à l'aide de solutions complexes.

Une étude de l'évolution de $P'(x)$ en fonction de β , pour $x = 3$, donne la figure suivante :

Figure 48 : $P'(x) = f(\beta)$ pour $x = 3$ 

Il apparaît donc que la probabilité maximale $P'(x)$ pour que trois événements aient lieu, est égale à $P'(x) = 0,148$, et correspond à $\beta = 0,5$. La figure 49 présente la comparaison entre nos résultats expérimentaux et ceux obtenus à l'aide du modèle de Schulz - Flory pour $\beta = 0,5$.

Figure 49 : Comparaison PME / PMT suivant Schulz - Flory



Le modèle de Schulz - Flory ne régit pas notre distribution.

C.VII- Conclusion

A l'issue de tous ces travaux, les métaux du Groupe III, y compris les lanthanides, pouvant répondre à la formule $Cp^*_2MCl_2Li(OEt_2)_2$, sont aptes à synthétiser des dialkylmagnésiens lourds de type MgP_2 .

Outre le rapport Mg / Sm et le temps de polymérisation, la nature du solvant ainsi que la température de réaction sont des paramètres rendant flexibles, dans une large gamme, les spécifications des dialkylmagnésiens pouvant être synthétisés.

Enfin, la modélisation des distributions des masses moléculaires répond à une loi de Poisson. Cet aspect est très important dans l'optique d'une application industrielle de ce procédé.

Effectivement, il est ainsi possible de réaliser des simulations de réactions pour la synthèse de dialkylmagnésiens de structure bien déterminée.

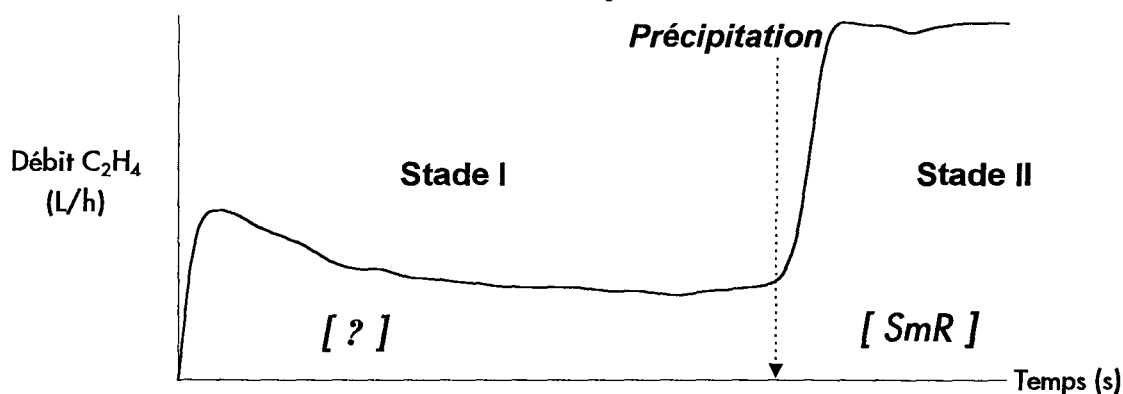
Un certain nombre de questions reste en suspens concernant le mécanisme mis en oeuvre. Nous allons essayer d'éclaircir ces différents points au cours du chapitre suivant.

D- A propos du mécanisme

D.I- Introduction

Le profil d'activité présenté par le système catalytique $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$ est donc peu commun (fig. 50).

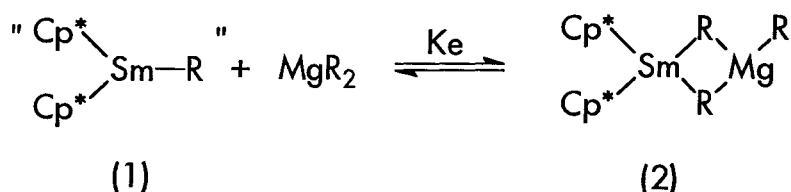
Figure 50 : Courbe d'activité globale du système $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$ en polymérisation de l'éthylène



L'étude de deux stades de polymérisation dont le second possède une activité très supérieure au premier, n'a encore jamais été développée précisément jusqu'à aujourd'hui.

Durant ce chapitre, nous allons aborder les questions mécanistiques qui se posent.

Le mécanisme ainsi que l'ensemble des interrogations qu'il suscite, sont issus de l'équilibre I :



Cette équation sera donc, avec toutes les observations présentées précédemment, notre point de départ.

Nous avons montré durant le § Chap.II.B.III.1 (p 67) que l'espèce active au stade II est du type Sm-R. De ce fait, notre étude portera essentiellement sur le stade I.

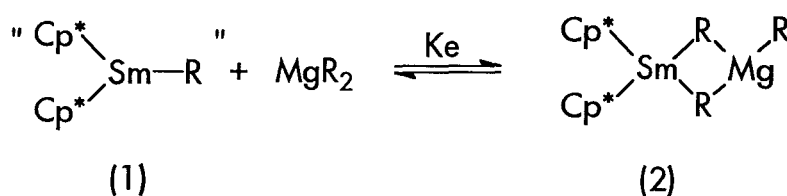
D.II- Mg / Sm, un rôle capital

D.II.1- Analysons les faits

Nous pouvons donc raisonnablement dire que notre système catalytique met en présence deux types d'espèces actives, l'une travaillant avec une cinétique kp_2 déterminée par le palier du stade I, et la seconde avec une constante kp_1 correspondant au plafond du stade II.

D'après l'équilibre I, plus la concentration en MgR_2 augmente, plus l'équilibre se trouve déplacé vers l'espèce complexée (2).

Equilibre I



Comme nous l'avons déjà remarqué, lors de la précipitation, le palier du stade II se trouve au même niveau (~ 100 L / h) que dans le cas où $Mg / Sm = 2$, pour lequel l'équilibre I se trouve préférentiellement déplacé vers l'espèce libre (1). Les travaux de Watson²⁰ et de Marks¹⁹ ont montré la très forte activité des alkyllanthanides en polymérisation de l'éthylène. De ce fait, il nous est possible de dire que l'espèce catalytique travaillant au stade II est un alkylsamarium [espèce (1)].

Si nous poursuivons notre raisonnement, cette augmentation d'activité intervient après précipitation. Ceci correspondrait donc, à l'apparition brutale de la forme libre (1), suite à un déplacement de l'équilibre I vers l'espèce alkylsamarium. Ainsi, aurions-nous une forte variation, à la baisse, de la quantité de MgR_2 accessible dans le milieu réactionnel.

Effectivement, si MgR_2 venait à précipiter pour une raison particulière, l'espèce catalytique se trouverait soudainement dépourvue de magnésium et libre de travailler sous sa forme alkyle (1). Ces deux espèces actives diffèrent seulement l'une de l'autre par le composé précipitant.

Compte tenu des observations effectuées sur les courbes d'activités lors de l'utilisation de Mg / Sm élevés (40 à 100), où la cinétique de l'espèce active tend vers une limite nulle, et sachant que nous ne sommes en présence que du complexe $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt_2)_2$ et de n-butyléthylmagnésium, nous nous sommes demandés si le BEM ne pouvait pas avoir une autre

influence sur notre précurseur catalytique que celle permettant la génération de l'alkyllanthanide initiateur de la polymérisation.

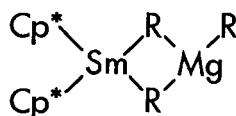
Ainsi, trois hypothèses sont à étudier :

➤ *Hypothèse I :*

Le système catalytique ne comporte qu'un seul type de centre actif à savoir Sm-R, qui se complexe avec Mg uniquement pour échanger son alkyle.

➤ *Hypothèse II :*

Le système catalytique ne comporte qu'un seul type de centre actif à savoir



qui se décomplexe et se complexe avec un autre Mg de façon à faire croître tous les MgR₂ en même temps, la forme libre Sm-R n'existant pas.

➤ *Hypothèse III :*

Le système catalytique comporte deux types de centres actifs (libre et complexé), avec un mécanisme de croissance commun aux deux hypothèses ci-dessus.

Nous allons étudier la validité de ces trois hypothèses dans les paragraphes suivants.

D.II.2- Etude à l'état stationnaire

Au cours du § Chap.II.B.II.1 (p 57), nous avons remarqué que le débit de l'état stationnaire du stade I tendait vers une limite nulle.

A la suite de ceci, nous avons entrepris d'observer la variation de débit à l'état stationnaire (stade I) en fonction de Mg / Sm. Les résultats sont rapportés dans le tableau 35 et la figure 51.

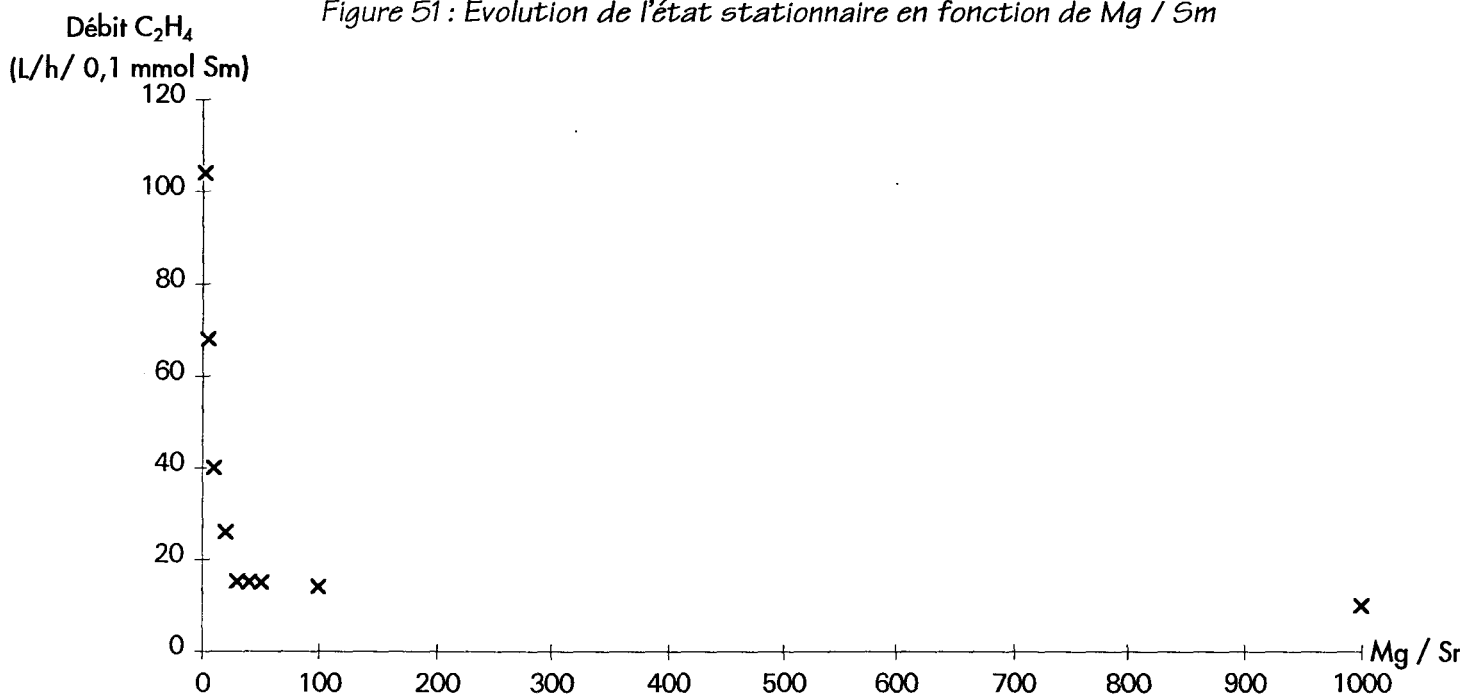
Tableau 35 : Débit de C_2H_4 à l'état stationnaire en fonction de Mg / Sm ^a

Mg / Sm	Temps (s)	$v = \text{Débit } C_2H_4$ ^b
2	150	104
5	65	68
10	170	43
20	500	26
30	1005	15,3
40	1520	15,1
50	1700	15
100	3505	14
1000	38330	10

^a Conditions : $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$: 0,1 mmol, alkylant : BEM, solvant : Isopar L (500 cm³), température de polym. : 80°C, ^b débit C_2H_4 à l'état stationnaire (L/h/0,1 mmol Sm)

Il est important de préciser que le relevé des débits au cours de la polymérisation est assez subjectif. En effet, les lectures sont réalisées sur les rotamètres préalablement étalonnés. Néanmoins, le débit n'étant pas forcément stable, la précision de sa valeur est fonction de l'appréciation du manipulateur. De plus, une fois les profils tracés, la présence de la "bosse" rend difficile la détermination du palier de l'état stationnaire.

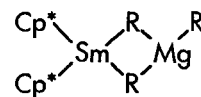
Figure 51 : Evolution de l'état stationnaire en fonction de Mg / Sm



Examinons maintenant les différentes hypothèses.

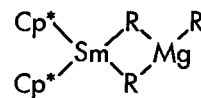
D.III- Un centre actif

Le type d'évolution illustré par la figure 51 semble caractéristique d'un mécanisme à un centre actif. En effet, lorsque R augmente l'équilibre I se trouve déplacé vers l'espèce



et la quantité de samarium libre dans le milieu diminue donc en conséquence.

Nous allons tenter de démontrer dans ce chapitre, l'hypothèse selon laquelle, l'espèce

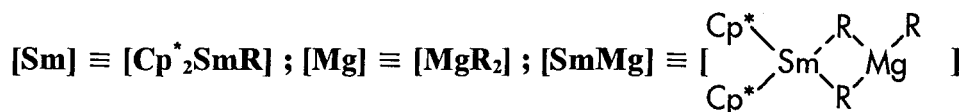


est inactive.

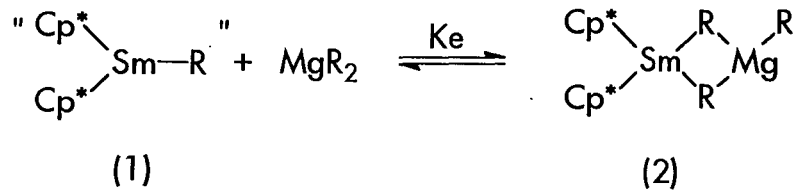
Afin de simplifier les écritures mathématiques, nous adopterons les conventions suivantes :

- SmR représentera l'espèce (1)
- Mg représentera MgR₂
- SmMg représentera l'espèce (2).

D'où

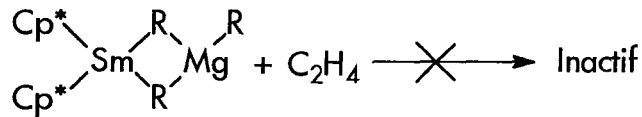
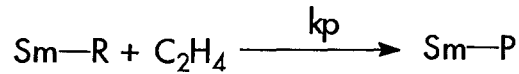


➤ L'équilibre mis en jeu est :



➤ Les équations disponibles sont :

En régime stationnaire :



d'où

$$v = Q / V = k_p \cdot [\text{Sm}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_4] \quad (\text{éq. 1})$$

[v : vitesse globale de polymérisation, [C₂H₄] : concentration en éthylène de la phase liquide]

Expression de Q / V :

Equation aux dimensions

$$Q / V = \frac{\text{Débit C}_2\text{H}_4 \text{ mesuré (L.h}^{-1}\text{)}}{\text{Temps (s)} \cdot \text{Volume molaire de C}_2\text{H}_4 \text{ (L.mol}^{-1}\text{)} \cdot \text{Volume réactionnel (L)}}$$

soit

$$Q / V = \frac{\text{Débit C}_2\text{H}_4 \text{ mesuré (L.h}^{-1}\text{)}}{3600 \cdot 25 \cdot 0,5}$$

Les concentrations sont exprimées en mol.L^{-1} , les vitesses en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et la constante de propagation k_p en $\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$. L'indice T identifie les concentrations totales.

$$K_e = \frac{[\text{SmMg}]}{[\text{Sm}] \cdot [\text{Mg}]} \quad (\text{éq. 2})$$

$$[\text{Sm}_T] = [\text{Sm}] + [\text{SmMg}] \quad (\text{éq. 3})$$

$$[\text{Mg}_T] = [\text{Mg}] + [\text{SmMg}] \quad (\text{éq. 4})$$

$$R = \frac{[\text{Mg}_T]}{[\text{Sm}_T]} \quad (\text{éq. 5})$$

Afin de pouvoir exprimer k_p et K_e en fonction des termes connus, nous allons devoir effectuer certaines approximations que nous vérifierons par la suite.

Approximations:

- k_p et K_e sont supposées constantes durant toute la réaction, quelle que soit la longueur de la chaîne de polymère.

- Le procédé mis en oeuvre fait intervenir une régulation de pression en éthylène. De ce fait, la température de réaction et le volume réactionnel restant constants, nous avons supposé que la concentration en éthylène dans le milieu était constante quel que soit le temps de réaction et nous l'avons mesurée. Pour cela, nous avons déterminé le volume d'éthylène solubilisé par le milieu à l'aide d'un débitmètre massique, puis en fonction des conditions de température et de pression, nous avons calculé la concentration, soit $[\text{C}_2\text{H}_4] = 9,14.10^{-2} \text{ M}$.

A l'aide des différentes équations ainsi que des approximations que nous venons d'effectuer, nous allons tenter de déterminer k_p et K_e .

Donc

$$(\text{éq. 1}) \Rightarrow v = Q / V = k_p \cdot [Sm] \cdot [C_2H_4]$$

Dans le cas de rapport Mg / Sm élevés ($Mg / Sm > 10$) :

$$[Mg] \equiv [Mg_T] \quad (\text{éq. 6})$$

Soit, d'après (éq. 3)

$$[Sm] = \frac{[SmMg]}{K_e \cdot [Mg]} \quad (\text{éq. 7})$$

d'après (4) :

$$[SmMg] = [Sm_T] - [Sm]$$

(éq. 6) + (éq. 3) + (éq. 7) :

$$\Rightarrow [Sm] = \frac{[Sm_T] - [Sm]}{K_e \cdot [Mg_T]}$$

$$\Rightarrow [Sm] \cdot K_e \cdot [Mg_T] = [Sm_T] - [Sm]$$

soit

$$[Sm] = \frac{[Sm_T]}{1 + [Mg_T] \cdot K_e} \quad (\text{éq. 8})$$

Or

$$(\text{éq. 1}) \Rightarrow V / Q = \frac{1}{k_p} \cdot \frac{1}{[Sm]} \cdot \frac{1}{[C_2H_4]}$$

d'où

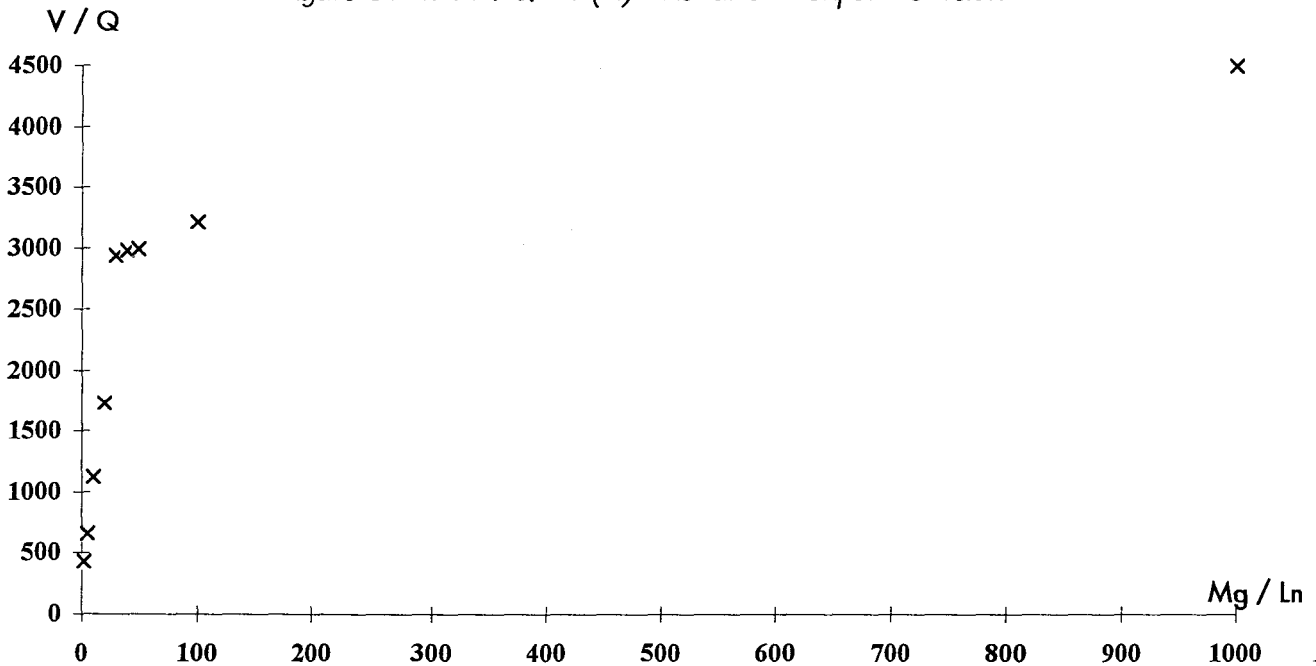
$$V / Q = \frac{1}{k_p} \cdot \frac{1 + [Mg_T] \cdot K_e}{[Sm_T]} \cdot \frac{1}{[C_2H_4]}$$

soit

$$V / Q = R \cdot \frac{K_e}{k_p \cdot [C_2H_4]} + \frac{1}{k_p \cdot [Sm_T] \cdot [C_2H_4]} \quad (\text{éq. 9})$$

Ainsi, au vu de l'équation 9, nous pouvons constater que l'évolution de V / Q en fonction de R devrait suivre une fonction linéaire.

Figure 51 bis : $V / Q = f(R)$ - Résultats expérimentaux



Si nous comparons cette équation avec la variation de V / Q en fonction de R à l'aide de nos résultats expérimentaux (fig. 51 bis), il apparaît clairement qu'elle ne régit pas le phénomène observé. Nous pouvons donc conclure que le mécanisme mis en jeu durant la polymérisation n'est très certainement pas à un centre actif. Ainsi, l'hypothèse I ne peut être retenue.

D'autre part, au vu de l'activité présentée pour le rapport $Mg / Sm = 2$, similaire à celui de l'espèce libre "Sm-R" après précipitation, nous pouvons aussi conclure que l'hypothèse II semble très peu probable.

Étudions maintenant l'hypothèse III : mécanisme à deux centres actifs.

D.IV- Deux centres actifs

D.IV.1- Introduction

L'hypothèse mécanistique qui pourrait être avancée dans le cas nous concernant, serait que le cocatalyseur BEM se complexe avec le lanthanide afin de permettre un transfert de **chaîne très rapide et réversible** entre le lanthanide et le magnésium. Ainsi la chaîne nouvellement transférée sur le lanthanide pourrait croître, alors que celle sur le magnésium serait en attente d'un nouveau transfert. Ce type de mécanisme faisant intervenir une espèce à quatre centres se rapproche fortement, de par son principe, de celui proposé par Cossée-Arlman avec, de plus, la particularité développée par Rodriguez et Van Looy concernant le titane et l'aluminium dans la polymérisation du propylène. En effet, ce mécanisme fait intervenir un modèle de sites actifs à deux lacunes avec participation de l'alkylaluminium occupant une des deux lacunes du titane. En outre, le mécanisme que nous envisageons ferait intervenir une espèce à quatre centres incluant une lacune car le magnésium ne serait complexé que lors du transfert de chaîne et non lors de l'insertion des motifs éthylène (schéma 6).

Néanmoins, nous pouvons aussi envisager une espèce active sous la forme complexée Sm-C-Mg ou Sm-Mg. En effet, suivant le modèle de Lauher & Hoffman, le motif Cp^*_2M possède trois orbitales frontières ($1a_1$, b_2 , $2a_1$) pouvant permettre une complexation de $RMgR'$ d'une part, et d'autre part de l'éthylène comme dans les exemples connus avec les alkylaluminiums⁵¹. Cette seconde étape demanderait beaucoup d'énergie. C'est pour cette raison que cette éventualité est moins probable que la première possibilité présentée.

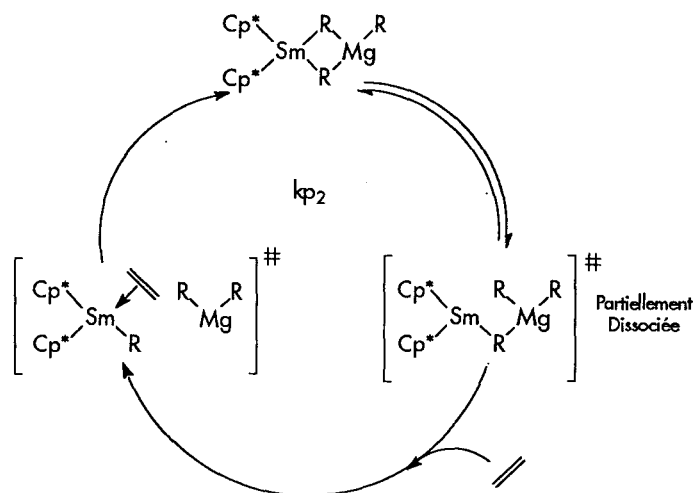


Schéma 6

L'augmentation du rapport Mg / Sm provoque donc une baisse de l'activité à l'état stationnaire durant le stade I.

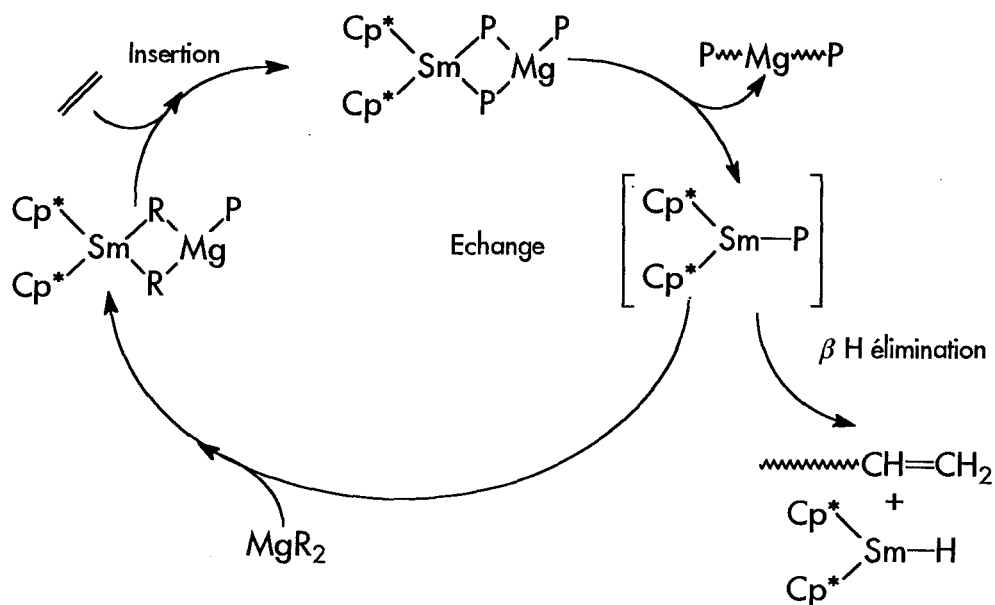
Cette caractéristique, associée à l'équilibre I permet de remarquer que ce dernier se trouve alors déplacé vers l'espèce complexée (2) avec une forte diminution de l'activité.

Ainsi, l'activité globale du système équivaut à la somme de celles des deux espèces (1) et (2) dont les rapports respectifs sont fonction de Mg / Sm. Pour Mg / Sm faible (Mg / Sm = 2), l'activité du système catalytique est très élevée et voisine de celle obtenue lors du stade II, soit celle de l'espèce (1). Lorsque Mg / Sm augmente, la forme libre (1) se fait de plus en plus minoritaire, l'activité diminue progressivement et tend vers celle de l'espèce (2). Il semblerait que l'évolution de l'activité soit plus lente à partir de Mg / Sm = 30 (fig 51).

Nous pouvons donc conclure que, quel que soit le rapport, le mécanisme mis en oeuvre est très probablement à deux centres actifs du fait de l'existence de l'équilibre, mais qu'au-delà de Mg / Sm = 30, l'espèce libre n'est quasiment plus présente au profit de la forme complexée.

Toutefois, nous pouvons noter la présence de réactions de transferts générant des chaînes insaturées détectées par analyse IR.

Ces α -oléfines peuvent être produites par réactions de β -H élimination lors de l'étape d'échange entre Ln et Mg. En effet, ces réactions de β -H élimination pourraient se manifester transitoirement avant qu'une nouvelle molécule de MgR_2 ne se recomplexé au samarium (schéma 7).



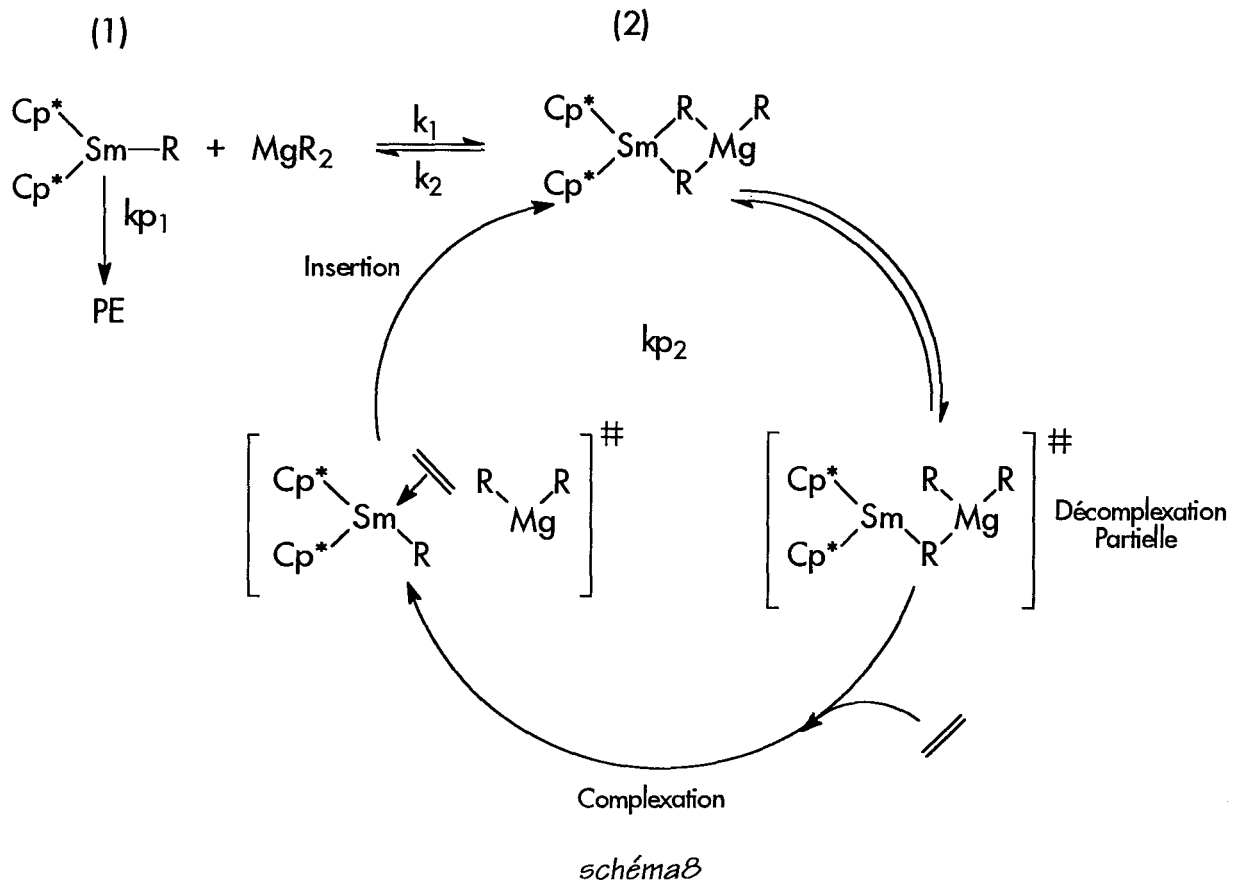
Suite à ces observations, nous avons entrepris la modélisation d'un mécanisme à deux centres actifs.

D.IV.2- Un mécanisme à deux centres actifs

Le mécanisme catalytique que nous proposons, fait intervenir une forme libre

de type Sm-R et une espèce complexée $\begin{array}{c} \text{Cp}^* \\ \diagdown \\ \text{Sm} \text{---} \text{R} \\ \diagup \\ \text{Cp}^* \end{array} \text{---} \text{Mg} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{---} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$, toutes deux en compétition, et présentant des activités différentes.

Le schéma réactionnel pouvant être envisagé serait le suivant :



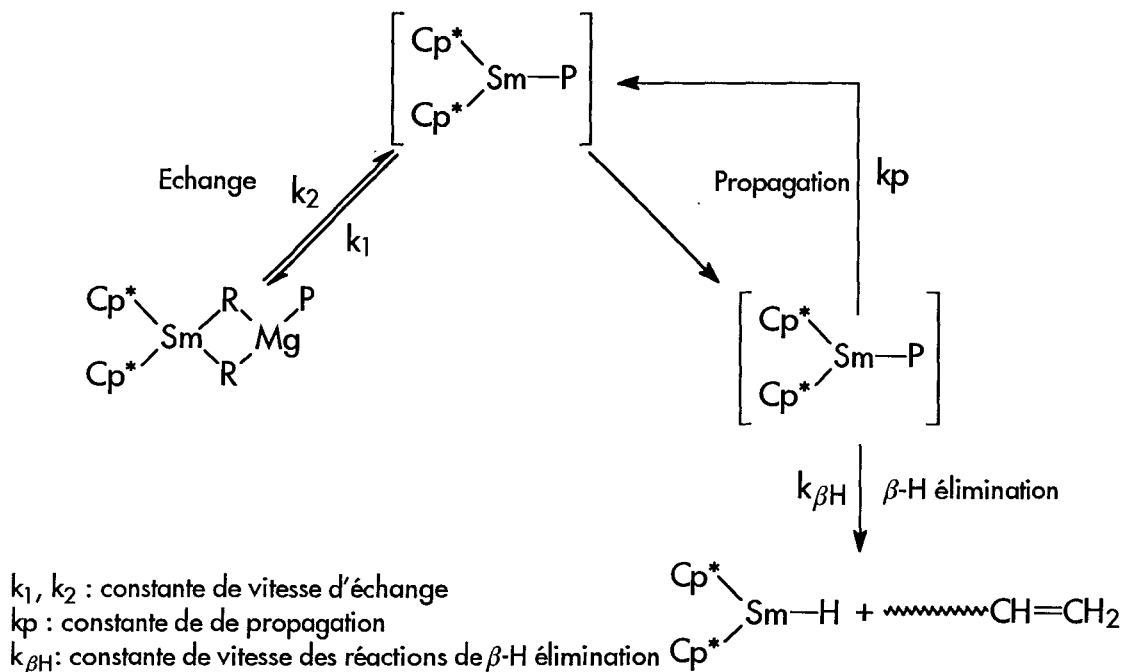
Pour ce qui est du mécanisme, le schéma 8 illustre convenablement l'ensemble des observations effectuées jusqu'à présent. En effet, l'espèce complexée serait active en polymérisation de l'éthylène suivant un mécanisme faisant intervenir une étape de décomplexation.

Nous avons observé que l'insertion d'une molécule d'éthylène ne peut se réaliser que par l'intermédiaire d'une liaison Sm-C (dans les conditions utilisées). De ce fait, au sein de l'espèce (2), il est nécessaire de procéder à une dissociation du complexe afin de permettre au samarium de jouer pleinement son rôle catalytique : complexation / insertion d'un nouveau motif éthylène. Cette étape serait précédée d'un état intermédiaire présentant une situation de décomplexation partielle générée par la température.

Une fois l'insertion réalisée et le samarium recomplexé avec une nouvelle molécule de MgR_2 , la constante d'équilibre K_e jouerait alors son rôle, libérant ainsi Sm-R et MgR_2 .

Sm-R se trouve alors face à deux alternatives :

- Si $\text{Mg} / \text{Sm} < 30$, l'espèce libre (1) est présente en quantité notable, et peut évoluer de deux manières au cours de la polymérisation :



- Si k_1, k_2 et $k_p \gg k_{\beta H}$ => peu d' α -oléfines
 - Si $k_1, k_2 \gg k_p$ => synthèse de MgP_2 avec une polydispersité étroite
 - Si $k_p \gg k_1, k_2$ => synthèse simultanée de polyéthylène et de MgP_2
- produit par la forme (2) (si $k_{\beta H} < k_p$).

- Si $Mg / Sm > 30$, la recomplexation de $Sm-R$ avec un MgR_2 différent, est fortement probable.

Ainsi, les dialkylmagnésiens croissent simultanément. Le choix du $RMgR'$ à complexer est lié aux différences de réactivités générées par la longueur des chaînes alkyles portées par le magnésium.

La production de polyéthylène, dans le cas de $Mg / Sm > 30$, se situe dans un laps de temps très réduit lorsque Sm et Mg se dissocient et avant que Sm soit de nouveau complexé par un autre Mg . L'ensemble repose donc uniquement sur les vitesses de complexation / décomplexation entre Sm et Mg , ainsi que sur la très forte activité des alkylanthanides en polymérisation de l'éthylène.

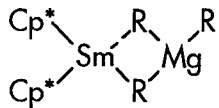
Cette proposition mécanistique semble tout à fait raisonnable et concorder avec la globalité des observations effectuées au cours de nos travaux.

D.IV.3- Modélisation

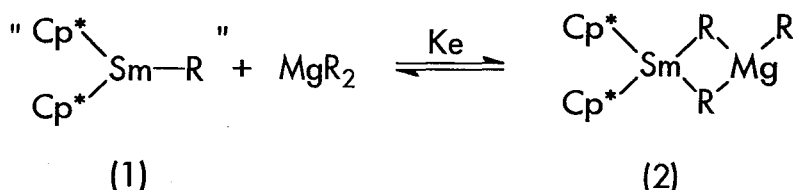
Afin de simplifier les écritures mathématiques, nous adopterons les conventions utilisées lors de la modélisation à un centre actif :

- SmR représentera l'espèce (1)
- Mg représentera MgR₂
- SmMg représentera l'espèce (2).

D'après l'ensemble des résultats exposé au cours du chapitre II.B (p 56), et l'aspect des courbes cinétiques Débit C₂H₄ = f (temps) pour différents rapports Mg / Sm, nous venons de montrer que le mécanisme mis en jeu est très probablement à deux centres actifs. Effectivement, il existe une très forte présomption pour que le système catalytique fasse intervenir deux espèces polymérisant simultanément avec plus ou moins d'efficacité suivant le rapport Mg / Sm. Les deux espèces en questions sont : Cp*₂SmR possédant une constante de vitesse de propagation kp₁

supérieure à celle de la seconde espèce  (kp₂).

Les proportions relatives de ces deux espèces sont régies par l'équilibre I :



La constante d'équilibre Ke s'exprime par :

$$K_e = \frac{[\text{SmMg}]}{[\text{Sm}] \cdot [\text{Mg}]}$$

L'étude des courbes d'activité (§ Chap.II.B p 56) a montré que le rapport Mg / Sm avait une très forte influence sur l'activité des espèces polymérisant.

- A faible rapport Mg / Sm, nous pouvons admettre que la vitesse de polymérisation globale correspond à celle de l'espèce (1). De même, dès lors que la précipitation a eu lieu, la concentration en magnésium dans le milieu diminue fortement, et le samarium en solution se trouve sous sa forme alkyle soit Cp*₂Sm-R. Ainsi, les vitesses de polymérisations globales après précipitation doivent être équivalentes à celles obtenues pour de faibles rapports Mg / Sm (R = 2). L'observation des courbes

de la figure 15 (p 53) montre que cette interprétation est correcte. Néanmoins, les débits enregistrés lors du stade II, pour de forts rapports Mg / Sm sont légèrement plus bas que pour Mg / Sm faible. Ceci s'explique par le fait que le stade II, pour Mg / Sm élevé, est atteint après un temps de polymérisation relativement long. La quantité de dialkylmagnésiens lourds (MgP_2) qui précipite est alors importante. Il se peut donc qu'elle entraîne une fraction de samarium, diminuant ainsi la concentration en espèce libre (1) et donc la vitesse de polymérisation. Un autre facteur pouvant intervenir est la solubilité de l'éthylène dans le milieu car plus le rapport est élevé, plus la quantité de polymère en solution est importante, et donc plus l'accès aux centres actifs devient difficile.

- A fort rapport Mg / Sm, nous pouvons admettre que la concentration en SmMg est très nettement supérieure à celle de Sm. De ce fait, la vitesse de polymérisation est alors celle de SmMg.

Ainsi en effectuant plusieurs approximations, nous allons tenter de donner une *valeur approchée* de k_{p1} , k_{p2} ainsi que de K_e .

➤ 1^{ère} approximation :

Nous avons vu que la croissance des chaînes se réalisait globalement sur les dialkylmagnésiens via la participation du samarium suivant un mécanisme d'échange de chaînes. Ainsi, les dialkylmagnésiens MgR_2 de départ se transforment progressivement en $[R-(CH_2-CH_2)_n]_2-Mg$ au cours de la polymérisation (n augmentant).

Dans l'expression de K_e , MgR_2 représente donc le dialkylmagnésien lourd $[R-(CH_2-CH_2)_n]_2-Mg$. Nous supposons alors que la valeur de K_e n'est pas modifiée lorsque n varie.

➤ 2^{nde} approximation :

Nous avons remarqué que lors des stades I et II, le débit d'éthylène restait respectivement constant (présence d'un état stationnaire à chaque stade).

Ainsi, la vitesse globale de polymérisation v peut être exprimée par la relation :

$$v = Q / V$$

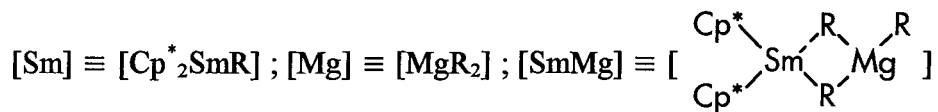
$$[v : mol.L^{-1}.s^{-1} ; Q : mole C_2H_4.s^{-1} ; V : volume réactionnel L]$$

Néanmoins, plus le rapport Mg / Sm augmente, plus la "bosse" est présente et importante. Q ne devient alors stable qu'aux alentours de la précipitation. Nous supposons que la valeur du débit au palier n'est pas entâchée par ce phénomène.

D.IV.4- Traitements mathématiques

D.IV.4.α- Equations disponibles

Rappels :



Exprimons v :

$$v = (kp_1 \cdot [\text{Sm}] + kp_2 \cdot [\text{SmMg}]) \cdot [\text{C}_2\text{H}_4] \quad (\text{éq. 10})$$

$[v]$: vitesse globale de polymérisation, $[\text{C}_2\text{H}_4]$: concentration en éthylène de la phase liquide]

Les concentrations sont exprimées en mol.L^{-1} , les vitesses en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et les constantes de propagations kp_1 et kp_2 en $\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$. L'indice T identifie les concentrations totales.

$$K_e = \frac{[\text{SmMg}]}{[\text{Sm}] \cdot [\text{Mg}]} \quad (\text{éq. 2})$$

$$[\text{Sm}_T] = [\text{Sm}] + [\text{SmMg}] \quad (\text{éq. 3})$$

$$[\text{Mg}_T] = [\text{Mg}] + [\text{SmMg}] \quad (\text{éq. 4})$$

$$R = \frac{[\text{Mg}_T]}{[\text{Sm}_T]} \quad (\text{éq. 5})$$

D.IV.4.β Méthode I : Traitement suivant les approximations énoncées ci-dessus

Il ne nous est pas possible d'exprimer $v = f(R)$ sans effectuer d'approximations. Nous pouvons cependant déterminer K_e en fonction de R , $[Sm_T]$, kp_1 , kp_2 et $[C_2H_4]$.

$$Q / V = (kp_1.[Sm] + kp_2.[SmMg]).[C_2H_4] \quad (\text{éq. 11})$$

→ *Estimation de kp_1*

Pour Mg / Sm faible, $[Sm] \equiv [Sm_T]$, et l'activité peu être assimilée à celle de l'espèce lanthanide libre Sm .

Soit

$$Q_1 / V = kp_1.[Sm].[C_2H_4] \quad [Sm] \equiv [Sm_T]$$

d'où

$$kp_1.[C_2H_4] = \frac{Q_1 / V}{[Sm_T]} = A$$

→ *Estimation de kp_2*

Le débit au palier du stade I lorsque Mg / Sm est élevé permet d'assimiler Sm_T à $SmMg$.

Soit

$$Q_2 / V = kp_2.[SmMg].[C_2H_4] \quad [SmMg] \equiv [Sm_T]$$

d'où

$$kp_2.[C_2H_4] = \frac{Q_2 / V}{[Sm_T]} = B$$

Ainsi, d'après (11) :

$$Q / V = [\text{Sm}].A + [\text{SmMg}].B$$

$$(3) \Rightarrow Q / V = A.([\text{Sm}_T] - [\text{SmMg}]) + B.[\text{SmMg}]$$

$$Q / V = A.[\text{Sm}_T] - A.[\text{SmMg}] + B.[\text{SmMg}]$$

$$Q / V = A.[\text{Sm}_T] + [\text{SmMg}] (B-A)$$

soit

$$[\text{SmMg}] = \frac{(Q / V) - (A.[\text{Sm}_T])}{(B-A)} \quad (\text{éq. 12})$$

→ (2) + (3) + (4) ⇒

$$K_e = \frac{[\text{SmMg}]}{([\text{Sm}_T] - [\text{SmMg}]).([\text{Mg}_T] - [\text{SmMg}])}$$

$$K_e = \frac{[\text{SmMg}]}{[\text{Sm}_T].[\text{Mg}_T] - [\text{SmMg}].([\text{Sm}_T] + [\text{Mg}_T]) + [\text{SmMg}]^2}$$

soit

$$1 / K_e = \frac{[\text{Sm}_T].[\text{Mg}_T]}{[\text{SmMg}]} - ([\text{Sm}_T] + [\text{Mg}_T]) + [\text{SmMg}]$$

$$\rightarrow (12) \Rightarrow 1 / K_e = \frac{[\text{Sm}_T].[\text{Mg}_T]}{\frac{(Q / V - A.[\text{Sm}_T])}{(B-A)}} - ([\text{Sm}_T] + [\text{Mg}_T]) + \frac{(Q / V - A.[\text{Sm}_T])}{(B-A)}$$

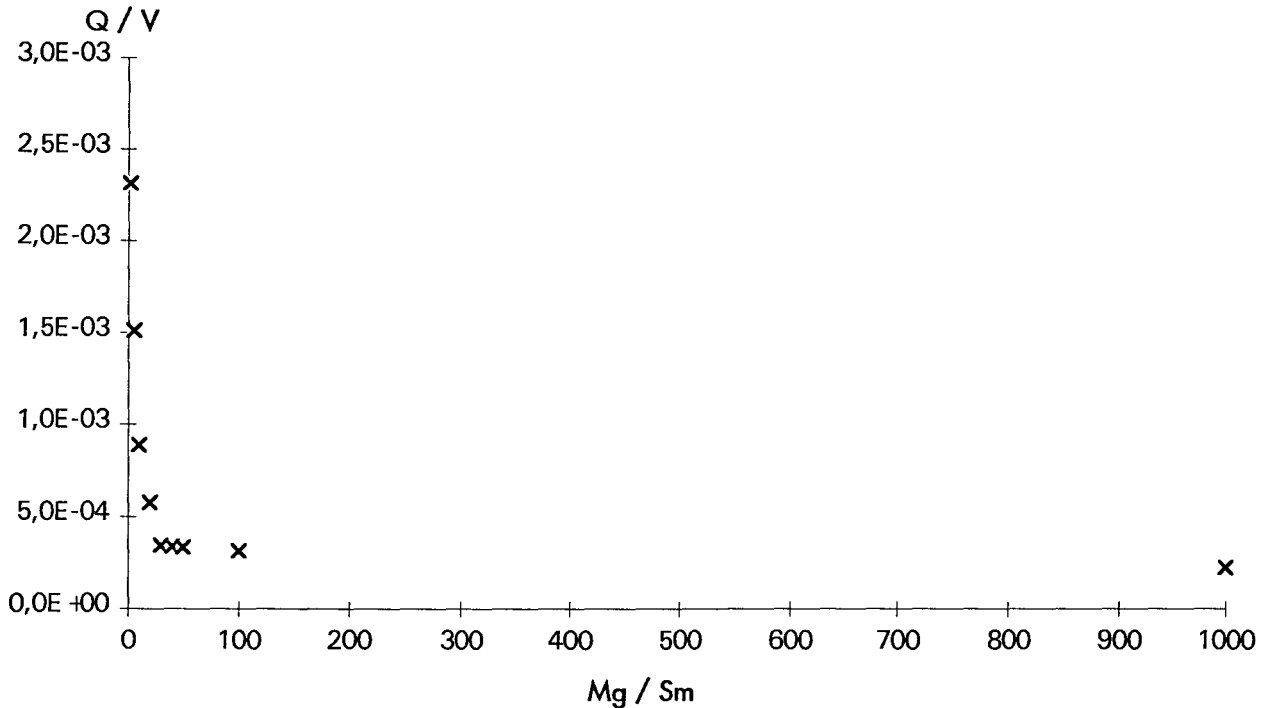
$$+ (5) \Rightarrow \boxed{1 / K_e = \frac{R.[\text{Sm}_T]^2}{\frac{(Q / V - A.[\text{Sm}_T])}{(B-A)}} - [\text{Sm}_T].(R+1) + \frac{(Q / V - A.[\text{Sm}_T])}{(B-A)}} \quad (\text{éq. 14})$$

La détermination de A et B pour chaque valeur de Q / V , donc de Mg / Sm , nous permettra de calculer K_e .

→ **Détermination de A et B**

Traçons la courbe des Q / V à l'état stationnaire en fonction de R.

Figure 52 : Méthode I - $Q / V = f(R)$



Lorsque $R \rightarrow 0$, on détermine la valeur de Q_1 / V

Lorsque $R \rightarrow \infty$, on détermine la valeur de Q_2 / V .

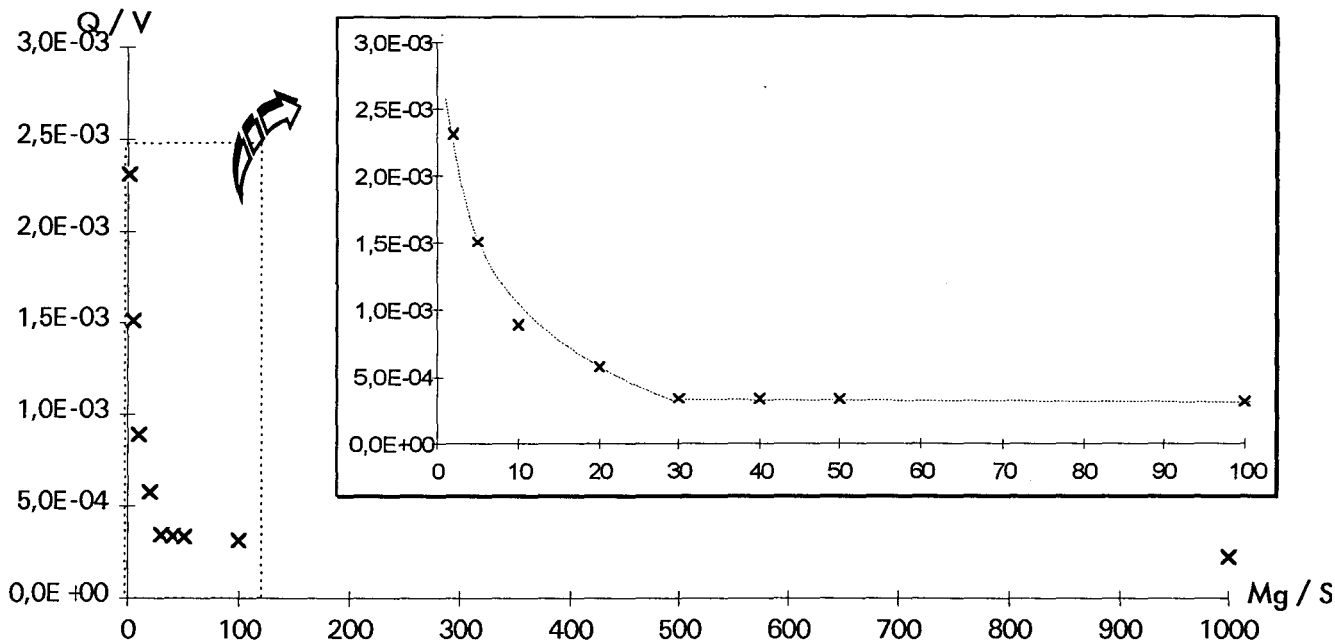
d'où, ramené à 1 mole

$$A = kp_1 \cdot [C_2H_4] = (Q_1 / V) \cdot 10^4$$

et

$$B = kp_2 \cdot [C_2H_4] = (Q_2 / V) \cdot 10^4$$

Q_1 / V et Q_2 / V sont déterminés par interpolation de la courbe $Q / V = f(R)$. Nous pourrions ensuite calculer K_e .

Figure 53 : $Q / V = f(R)$ - Interpolation Graphique

L'interpolation graphique nous a permis d'estimer Q_1 comme étant égale à 116 L.h^{-1} ($A = 25,77$).

$$Q_1 = 116 \text{ L.h}^{-1} ; A = 25,77 ; k_{p1} = 281,9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L.s}^{-1}$$

Du fait de l'absence d'asymptote horizontale lorsque Mg / Sm tend vers l'infini, il ne nous est pas possible de déterminer k_{p2} à l'aide d'une méthode graphique. De ce fait, nous devons faire appel à de nouvelles approximations.

D.IV.4.γ- Méthode II : Modélisation à l'aide d'approximations supplémentaires

Par l'intermédiaire de la méthode précédente, il nous a été possible de déterminer $A = k_{p1} \cdot [\text{C}_2\text{H}_4]$. Nous allons exprimer maintenant B , k_{p1} / k_{p2} et K_e en fonction de v et R . Nous comparerons ensuite les deux méthodes.

➤ 1^{ère} approximation :

Pour Mg / Sm élevé : $[\text{Mg}] \equiv [\text{Mg}_T]$

or

$$[\text{Sm}_T] = [\text{SmMg}] + [\text{Sm}]$$

et

$$K_e = \frac{[\text{SmMg}]}{[\text{Sm}] \cdot [\text{Mg}]}$$

d'où

$$[\text{SmMg}] = \frac{[\text{Sm}_T]}{1 + \frac{1}{K_e \cdot [\text{Mg}_T]}} \quad \text{et} \quad [\text{Sm}] = \frac{[\text{Sm}_T]}{1 + K_e \cdot [\text{Mg}_T]}$$

Ainsi

$$Q/V = \left(k_{p1} \cdot \frac{[\text{Sm}_T]}{1 + \frac{1}{K_e \cdot [\text{Mg}_T]}} + k_{p2} \cdot \frac{[\text{Sm}_T]}{1 + \frac{1}{K_e \cdot [\text{Mg}_T]}} \right) \cdot [\text{C}_2\text{H}_4]$$

$$\Rightarrow Q/V = \frac{\frac{k_{p1} \cdot [\text{Sm}_T]}{K_e \cdot [\text{Mg}_T]} + k_{p2} \cdot [\text{Sm}_T]}{\frac{1 + K_e \cdot [\text{Mg}_T]}{K_e \cdot [\text{Mg}_T]}}$$

$$\Rightarrow Q/V = \frac{k_{p1} \cdot [\text{Sm}_T] + k_{p2} \cdot [\text{Sm}_T] + K_e \cdot [\text{Mg}_T]}{1 + K_e \cdot [\text{Mg}_T]}$$

➤ 2nd approximation :

$$K_e \cdot [\text{Mg}_T] > 1$$

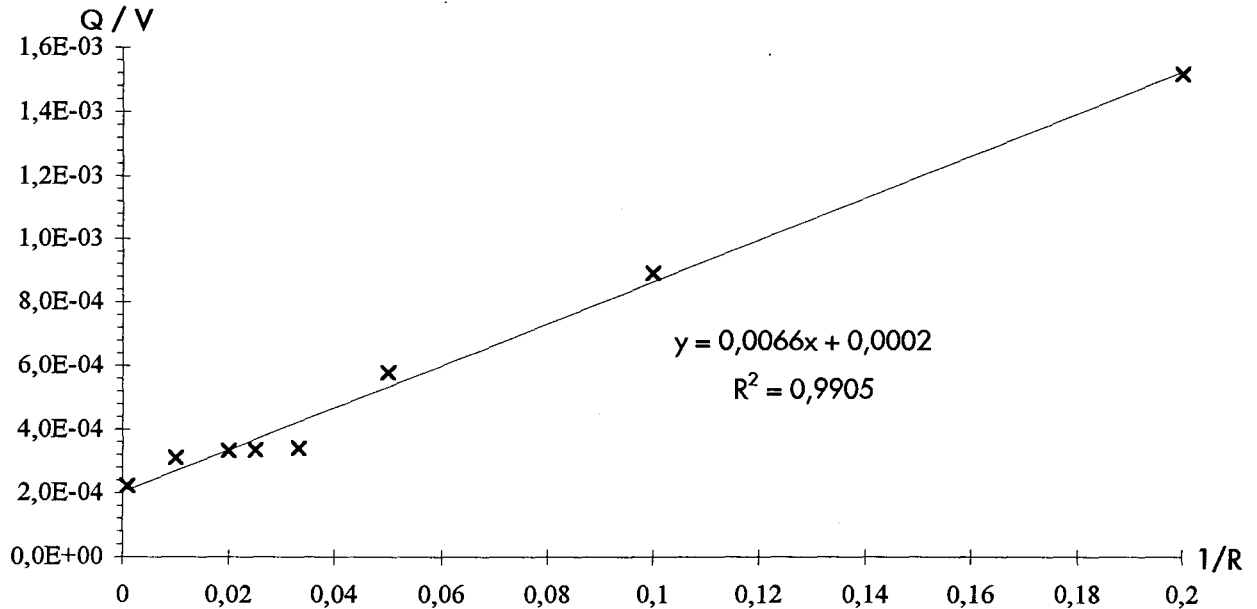
d'où

$$Q/V = \left(\frac{k_{p1} \cdot [\text{Sm}_T]}{K_e \cdot [\text{Mg}_T]} + k_{p2} \cdot [\text{Sm}_T] \right) \cdot [\text{C}_2\text{H}_4]$$

$$\Rightarrow Q/V = \frac{k_{p1} \cdot [\text{C}_2\text{H}_4]}{K_e} \cdot 1/R + k_{p2} \cdot [\text{Sm}_T] \cdot [\text{C}_2\text{H}_4]$$

Traçons $Q / V = f(1 / R)$

Figure 54 : $Q / V = f(1 / R)$



L'ordonnée à l'origine nous permet de déterminer $kp_2 \cdot [Sm_T] \cdot [C_2H_4]$ d'où l'on extrait B :

$$B = kp_2 \cdot [C_2H_4]$$

La pente représente $(kp_1 \cdot [C_2H_4]) / Ke$. Connaissant $kp_1 \cdot [C_2H_4]$ à l'aide de la première méthode, on détermine Ke :

$$Ke \approx 4000$$

Nous pouvons alors vérifier les deux approximations effectuées, à savoir qu'à rapport Mg / Sm élevé $[Mg] \equiv [Mg_T]$, ce qui est toujours vrai, mais surtout que $Ke \cdot [Mg_T] > 1$.

Rappels : $Ke = \frac{[SmMg]}{[Sm] \cdot [Mg]}$; $[Mg_T] = [Mg] + [SmMg]$; $[Sm_T] = [Sm] + [SmMg]$

D'où

$$Ke = \frac{[Sm_T] - [Sm]}{[Sm] \cdot ([Mg_T] - [SmMg])} = \frac{[Sm_T] - [Sm]}{[Sm] \cdot ([Mg_T] - [Sm_T] + [Sm])}$$

$$\Rightarrow K_e.[Sm].[Mg_T] - K_e.[Sm].[Sm_T] + K_e.[Sm]^2 = [Sm_T] - [Sm]$$

$$\Rightarrow K_e.[Sm]^2 + [Sm].(K_e.[Mg_T] - K_e.[Sm_T] + 1) - [Sm_T] = 0$$

soit

$$\Delta = (K_e.[Mg_T] - K_e.[Sm_T] + 1)^2 + 4.K_e.[Sm_T]$$

$$[Sm] = \frac{K_e.[Sm_T] - 1 - K_e.[Mg_T] \pm \sqrt{\Delta}}{2.K_e}$$

Validité de la seconde approximation :

• Pour $R = 5$: $[Sm_T] = 2.10^{-4}$ M; $[Mg_T] = 10^{-3}$ M; $K_e = 4000$

$[Sm] = 4,56.10^{-5}$ M d'où $[SmMg] = 15,44.10^{-5}$ M et $[Mg] = 84,56.10^{-5}$ M

mais $K_e.[Mg_T] = 4$.

4 n'est pas négligeable devant 1.

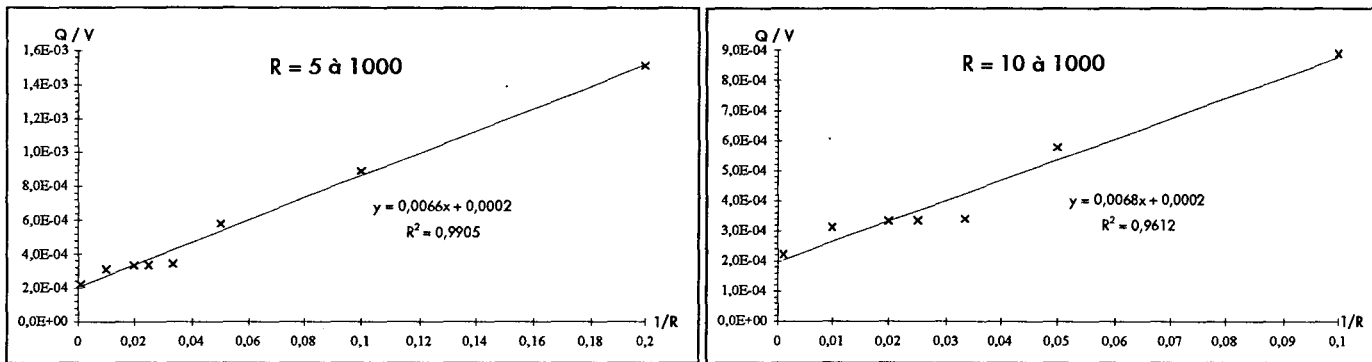
• Pour $R = 10$: $[Sm_T] = 2.10^{-4}$ M; $[Mg_T] = 2.10^{-3}$; $K_e = 4000$

$[Sm] = 2,41.10^{-5}$ M d'où $[SmMg] = 17,59.10^{-5}$ M et $[Mg] = 1,82.10^{-3}$ M

mais $K_e.[Mg_T] = 8$.

La seconde approximation n'est valable que pour les rapports supérieurs ou égaux à 10.

Nous pouvons remarquer que le coefficient de corrélation de la droite $Q / V = f(1 / R)$, excellent pour $R = 5$ à 1000, diminue de manière non-négligeable pour le domaine de validité de cette méthode ($R = 10$ à 1000, fig. 55).

Figure 55 : $Q / V = f(1/R)$ - Domaines de validité

En outre, quelle que soit la plage de Mg / Sm observée, l'ordonnée à l'origine reste constante et égale à 0,0002. Ainsi, nous pouvons déterminer la valeur de B , Q_2 / V et donc de kp_2 :

$$B = 1 ; Q_2 = 4,5 \text{ L.h}^{-1} ; kp_2 = 10,94 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L.s}^{-1}$$

La validité de cette méthode étant restreinte à un domaine de Mg / Sm spécifique, il nous est apparu judicieux de combiner les deux méthodes présentées afin d'estimer kp_1 / kp_2 et Ke .

Remarque : La méthode II permet de déterminer les concentrations relatives de chaque espèce suivant le rapport Mg / Sm étudié. Ainsi, pour $R = 2$, nous pouvons calculer les concentrations suivantes :

$$\text{Pour } R = 2 : [Sm_T] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}; [Mg_T] = 4 \cdot 10^{-4} ; Ke = 4000$$

$$[Sm] = 9,22 \cdot 10^{-5} \text{ M d'où } [SmMg] = 10,78 \cdot 10^{-5} \text{ M et } [Mg] = 29,22 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Nous pouvons remarquer que la proportion de $SmMg$ est encore non-négligeable bien que Mg / Sm soit égal à 2.

Par ailleurs, $kp_1 / kp_2 = 25,77$ soit $kp_1 \gg kp_2$. Ainsi, nous pouvons conclure que la vitesse de polymérisation est principalement due à $[Sm]$.

La méthode de détermination de A et Q_1 / V utilisée dans la méthode I peut donc être considérée comme fiable.

D.IV.4.δ- Modélisation à l'aide d'une combinaison des méthodes I et II.

Comme nous venons de le voir au cours des paragraphes précédents, A et Q_1 peuvent raisonnablement être estimés par interpolation graphique de la courbe $Q / V = f(R)$ (méthode I). Ainsi, $A = 25,77$, $Q_1 = 116 \text{ L.h}^{-1}$ et $kp_1 = 281,9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L.s}^{-1}$.

En ce qui concerne Q_2 et B, nous avons aussi vu que des approximations supplémentaires étaient nécessaires, mais que leur détermination est simplifiée et plus fiable (méthode II). B a alors été estimé à 1, Q_2 à $4,5 \text{ L.h}^{-1}$ et $kp_2 = 10,9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L.s}^{-1}$.

Ces valeurs déterminées nous pouvons réutiliser la méthode I avec une incertitude minimisée.

Calculons K_e (équation 14).

Tableau 36 : Calcul de K_e

Mg / Sm	Q (L.h ⁻¹)	Q / V	K_e^{-1}	K_e
5	68	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	1790
10	40	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	2640
20	26	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	2760
30	15,3	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	5500
40	15,1	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	4235
50	15	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	3430
100	14	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	2060
1000	10	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	1061

$$\bar{K}_e = 2935$$

$$\sigma^2 = 1426$$

Du fait des incertitudes expérimentales, essentiellement sur la mesure des débits, ainsi que des approximations effectuées, il nous est uniquement possible de donner un ordre de grandeur de K_e et kp_1 / kp_2 , à savoir :

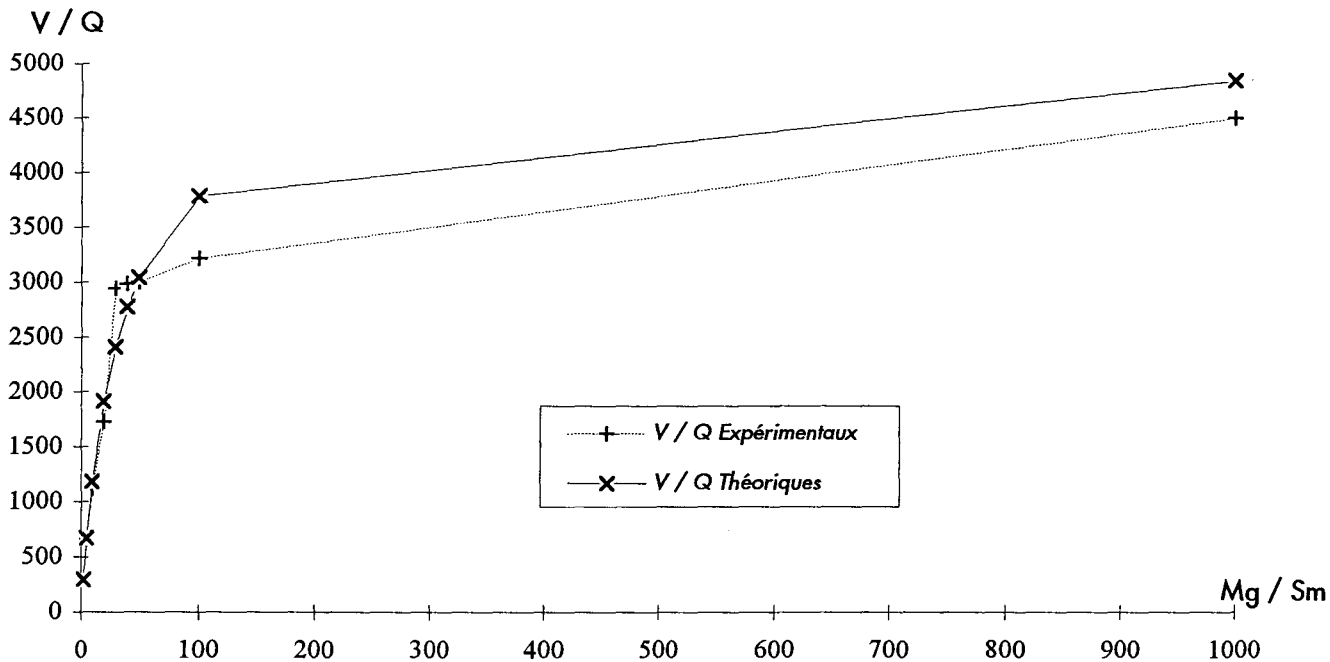
$$2000 < K_e < 4000$$

$$kp_1 / kp_2 \approx 26$$

Comparons l'évolution de $Q / V_{\text{thé.}}$, obtenus à l'aide des paramètres que nous venons de déterminer, à $Q / V_{\text{exp.}}$, en fonction de Mg / Sm (figure 56).

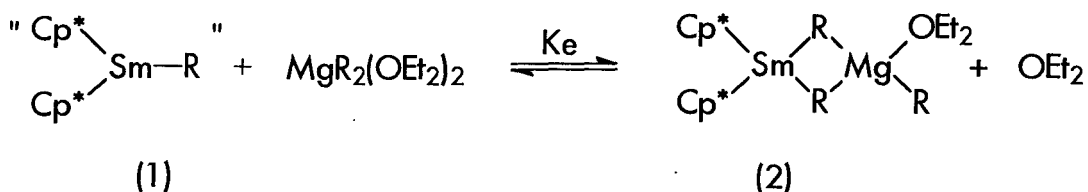
Figure 56 : Comparaison de la modélisation à deux centres actifs et des valeurs exp.

$$V / Q = f(R)$$



Il apparaît que globalement, le modèle proposé correspond à nos résultats expérimentaux. Un certain décalage peut néanmoins être observé. En effet, comme nous l'avons déjà souligné, l'incertitude sur la lecture des débits est assez importante, malgré toutes les précautions prises, et surtout du fait de la présence de la "bosse" qui perturbe le palier au stade I et rend difficile l'appréciation de l'état stationnaire (cf. fig. 18 p 58).

Ainsi, afin de réduire au maximum les erreurs expérimentales, il serait bon de procéder en présence d'éther éthylique de manière à stabiliser les débits et d'éliminer la "bosse". De plus, pour minimiser les incertitudes, il serait souhaitable de doubler voire tripler les tests pour chaque point et de ne prendre en compte que la moyenne. Le Ke alors déterminé ne correspondra plus à celui estimé ici, puisqu'il représentera l'équilibre :

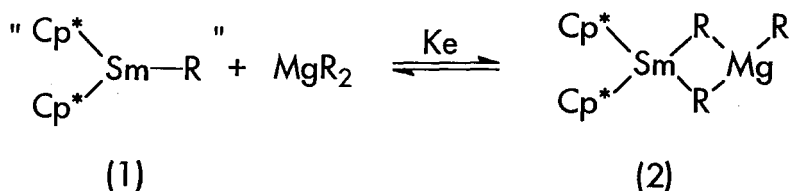


A l'aide de ces résultats, il devrait être possible d'obtenir une représentation suffisamment fiable pour pouvoir conclure sur l'hypothèse que nous venons d'émettre.

D.V- Conclusion

Le schéma mécanistique (8) et la figure 51 nous ont permis de montrer que ce système catalytique possède très certainement deux espèces actives en concurrence durant le stade I.

La modélisation de l'équilibre I, avec ou sans éther éthylique, donnerait donc l'expression de la constante d'équilibre K_e , permettant ainsi de simuler les réactions de polymérisation en jouant sur différents paramètres : température, Mg / Sm et concentration en catalyseur.



Il sera alors possible de dimensionner précisément les conditions de synthèse afin de produire des dialkylmagnésiens de spécifications imposées.

E- Extension du mécanisme aux alkyllithiums

Les différents tests de polymérisation faisant intervenir des cocatalyseurs comportant d'autres métaux que le magnésium (tableau 6 p 31) laissent apparaître que seuls les alkyllithiums sont capables d'alkyler le précurseur $\text{Cp}^* \text{LnCl}_2 \text{Li}(\text{OEt}_2)_2$.

Les tests préliminaires qui ont été menés en vue de faire croître une chaîne de polyéthylène sur un site lithium, n'ont pas permis de conclure.

En effet, le pouvoir alkylant des lithiens est très supérieur à celui des magnésiens. Néanmoins, quelles que soient les conditions utilisées, la précipitation survient très rapidement. De plus, il n'a pas été possible d'utiliser de rapport Li / Ln supérieurs à 10 pour observer une polymérisation. Des travaux de la Philips Petroleum^{47, 48, 49} font état de polymérisation en présence de Li / Ln = 30, à l'aide du complexe au néodyme, ce que nous n'avons pas su reproduire.

Par ailleurs, les analyses GPC des polymères obtenus sont bimodales, ce qui laisse une possibilité au phénomène d'échange d'exister.

Il semble toutefois que les problèmes d'alkylation et de complexation des métaux alkylants avec le centre lanthanide soient régis par l'électronégativité du dit métal. Le tableau 37 rassemble ces données :

Tableau 37 : Comparaison Activité / Electronégativité du métal du cocatalyseur

Alkylant	Estimation de l'activité	Electronégativité
$\text{Al}(\text{isoBu})_3$		
AlEt ₃	Pas actif	1,5
MAO		
LiAlH ₄		
ZnEt ₂	Pas actif	1,6
BuLi	Très actif	1
PhLi	Peu actif	
BuMgEt	Très actif	1,2
$\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}^b$	Peu actif	

Nous pouvons constater que seul le magnésium possède une électronégativité égale à celle du samarium (1,2).

En conclusion, il semblerait intéressant de poursuivre les travaux sur le lithium du fait de sa grande réactivité pour des réactions de valorisations.

D'autres métaux pourraient aussi présenter un intérêt tels que le titane. En effet, les travaux actuellement connus sur ce métal font apparaître une réaction d'échange avec l'aluminium notamment. Il serait alors intéressant de reconsidérer ces résultats avec pour objectif de visualiser cette réaction d'échange. Ainsi, de nouvelles réactions pourraient être envisagées à partir d'alkylaluminiums lourds.

F- Conclusion

Le système $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$ offre un grand nombre d'opportunités du fait du mécanisme de polymérisation qu'il met en oeuvre.

La synthèse de dialkylmagnésiens lourds, impossible jusque là, devient ainsi aisée notamment de part les conditions expérimentales requises (80°C, 1 bar).

La modélisation du mécanisme de croissance permet d'optimiser les conditions de synthèses et de prévoir la structure des composés produits.

Une ombre persiste malgré tout : les réactions de transferts.

Même si nous avons montré qu'elles sont très minoritaires, la présence de l'équilibre I fait qu'elles existent tout de même.

Cette étude approfondie, sur la synthèse de polyéthylène à l'aide du système $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$, a permis de montrer qu'il est possible de réaliser une polymérisation pseudo-vivante par échange de chaînes.

Associée à la synthèse de dialkylmagnésiens lourds, l'approche de l'étape suivante, consistant à réaliser des copolymères bi-séquencés d'éthylène et de comonomères polaires, nous est simplifiée.

Références bibliographiques

Chapitre II

- 1- Olonde, X.; Mortreux, A.; Petit, F.; Bujadoux, K.
J. Mol. Cat. **1992**, 1-2, 75.
- 2- Yasuda, H.; Furo, M.; Yamamoto, H.
Macromolecules **1992**, 25, 5115.
- 3- Webster, O.W.
Science **1991**, 2, 887.
- 4- Yasuda, H.; Shirahama, H.; Yamashita, M.; Takemoto, Y.; Furo, M.
"Unique Catalysis or Organolanthanide Complexes in Polymerizations of Polar monomers", p 218, Rare Earth's92, Kyoto, June 1-5, **1992**, The Rare Earth Society of Japan.
- 5- Furo, M.; Kibino, N.; Yasuda, H.
"Unique Catalytic Behavior of Organolanthanide Complexes in Polymerization of Ethylene and in Copolymerization of Ethylene with Polar Monomers", p 226, Rare Earth's 92, Kyoto June 1-5, **1992**, The Rare Earth Society of Japan.
- 6- Jpn. Patent to *Kabushibi Kaisha Nippon Shokubai*, H4 114 029, **1992**.
- 7- Eur. Patent to *Showa Denko Kabushibi Kaisha*, 442 476, **1994**.
- 8- Ballard, D.G.H.; Cout, N.; Halton, J.; McMeeking, J.; Pearce, R.
J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1978**, 995.
- 9- Burns, C.
Energy Res. Abstr. **1988**, 13, 6189.
- 10- a) Jeske, G.; Lauer, H.; Mauermann, H.; Swepston, P.N.; Schumann, H.; Marks, T.J.
J. Am. Chem. Soc. **1985**, 107, 8091.
- b) Jeske, G.; Mauermann, H.; Marks, T.J.
J. Am. Chem. Soc. **1985**, 107, 8111.
- 11- Olonde, X.
Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, **1992**.
- 12- Ramirez, F.; Deschowitz, S.
J. Organomet. Chem. **1957**, 22, 43
- 13- WO. Patent to *ECP EniChem Polymères France*, 94 09044, **1994**..
- 14- Keim, W.; Behr, A.; Gruber, B.; Hoffman, B.; Kowaldt, F.H.; Krüschner, U.; Limbäcker, B.; Sistig, F.
Organometallics **1986**, 5, 2356.
- 15- Carneiro, T.M.G.; Dupont, J.; Lube, M.; Matt, D.
Quimica Nova **1988**, 11 (2), 5.
- 16- Keim, W.; Kowaldt, F.; Goddard, R.; Krüger, C.
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1978**, 17, 6, 466.
- 17- Keim, W.
New J. Chem. **1987**, 11, 7, 531.
- 18- Keim, W.
J. Mol. Cat. **1989**, 52, 19.
- 19- Müller, U.; Keim, W.; Krüger, C.; Betz, P.
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1989**, 28, 8, 1011.
- 20- Behr, A.; Keim, W.; Thelen, G.
J. Organomet. Chem. **1983**, 249, C38.

- 21- Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Swepson, P.N.; Schumann, H.; Marks, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091.
- 22- Watson, P.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 337.
- 23- Akzo Chemicals Inc., *Notice Commenrciale*, **1988**.
- 24- Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *"Advanced Inorganic Chemistry"*, Fifth Edition, **1988**, John Wiley and Sons.
- 25- Bogdanovic, B.; Bons, P.; Konstantinovic, S.; Schwickardi, M.; Westeppe, U. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1371.
- 26 - Chapman, J.R. *"Practical Organic Mass Spectrometry"*, **1985**, Wiley Interscience.
- 27- Burger, B.J.; Thompson, M.E.; Cotter, W.D.; Bercaw, J.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1566.
- 28- Coates, G. E.; Wade, K. *"Organometallic Compounds"*, p 98, Vol. 1 in *"The main Group Elements"*, Third Ed., **1969**, Methuen and Co. Ltd.
- 29- Weiss, E. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 314. *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 101.
- 30- Kamienski, C.W. *"Dialkylcompounds, Versatile Catalysts for Polymerization"*, North Carolina, September, **1979**, Lithium Corporation of America.
- 31- Weiss, E. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 134.
- 32- Weiss, E. *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 101.
- 33- Malpass, D.B.; Fannin, L.W. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 1.
- 34- Malpass, D.B.; Fannin, L.W.; Ligi, J.J. Kirk-Othmer *"Encyclopedia of Chemical Technology"*, Third Edition, Vol. 16, 555, **1981**, Wiley Interscience.
- 35- Kamienski, C.W.; Eastman, J.F. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1116.
- 36- U.S. Patent to *Lithium Corp. Of America*, 4 069 267, **1978**.
- 37- Andersen, R.A.; Wilkinson, G. *J.C.S. Dalton Trans.* **1977**, 809.
- 38- March, J. *"Advanced Organic Chemistry"*, Third Edition, **1985**, Wiley Interscience.
- 39- U.S. Patent to *Continental Oil Compagny*, 3 450 735, **1969**.
- 40- Eur. Patent to *Ethyl Corporation*, 0 574 854, **1993**.
- 41- Malpass, D.B. *J. Organomet. Chem., Library* **1980**, *9*, 1.
- 42- Richey, H.G. *"Inorganic Reactions and Methods"*, A.P. Hogen Ed., **1989**, VCH.
- 43- Evans, W.J.; Keyer, R.A.; Ziller, J.W. *J. Am. Soc. Chem.* **1990**, *394*, 87.
- 44- Gold, L. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 91.

45- Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R.
J. Am. Chem. Soc. **1956**, *78*, 2656.

46- Flory, P.J.
"Principles of Polymer Chemistry", Third
Printing, **1962**, Cornell University Press.

47- Petitjohn, T.M.; Hsieh, H.L.
*"Rare Earth Metallocene Polymerization
Catalysts"*, Metcon'93, Houston, May 26-
28, **1993**, Worlwide Metallocene
Conference.

48- U.S. Patent to *Phillips Petroleum
Compagny*, 5 109 085, **1992**.

49- U.S. Patent to *Phillips Petroleum
Compagny*, 5 239 999, **1993**.

50- a) Meyer, V.K.; Reichert, K.H.
Die Angew. Makromol. Chem. **1970**, *12*,
175

b) Cihlar, J.; Mejzlik, J.; Hamrik, O.;
Hudec, P.; Majer, J.
Makromol. Chem. **1980**, *181*, 2549.

51- Elschenbroich, Ch.; Salzer, A.
Organometallics, p 78, Second Revised
Edition, **1992**, Wiley Interscience.

Chapitre III

Application du système

$\text{Cp}^*{}_{2}\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$

à la copolymérisation bi-séquencées

éthylène / comonomères polaires

I- De nouveaux catalyseurs pour de nouveaux polymères

I.1- Introduction

Les copolymères ne sont pas nouveaux en eux-mêmes. Ce qui a évolué et différencié les copolymères actuels, est essentiellement les caractéristiques physiques ainsi que les types de monomères pouvant être copolymérisés de manière contrôlée. Le tableau 38 rapporte quelques exemples de ces comonomères (basés sur des exemples brevetés) ¹.

Tableau 38 : Exemples de comonomères polymérisables par des catalyseurs métallocéniques

Acétylène		
Oléfines et dioléfines		
Ethylène	1-Hexène	3-Méthyl-1-Butène
Propylène	1,3-Butadiène	1,5-Hexadiène
Octadécène	1,4-Hexadiène	1,4-Dodecadiène ...
Aromatiques		
Styrène	Vinylpyrène	Vinylfluorène
o,m,p, Méthylstyrène	Indène	Vinylchrysène
m,p Chlorostyrène	Acenaphtylène	Vinylanthracène ...
Oléfines cycliques et dioléfines		
Cyclopentène	4-Vinylbenzocyclobutane	...
5-Vinyl-2-Norbornène	Tetracyclododécène	
Esters, silanes, boranes ...		
Méthylméthacrylate	Triméthylallylsilane	Méthacrylonitrile
Vinyl silane	Acrylonitrile	...
Acide methacrylique	Maleimide	

Il existe différents types de copolymères :

- alterné : ABABABABAB...
- statistique : AAABBAABBBBA...
- bloc : AAABBBBBBAAAAA.....
- "Tapered" : AAAAABAAAABBA.....BBBABBAABBBBBB

La copolymérisation alternée ² et statistique a été réalisée pour la première fois à l'aide de catalyseurs Ziegler - Natta. Les propriétés des copolymères dépendent largement de la teneur globale en comonomère, du type d'insertion du comonomère, ainsi que des longueurs de chaînes. La

structure d'un copolymère est contrôlée expérimentalement par les conditions opératoires, la composition chimique du catalyseur ainsi que la structure du comonomère employé. Le plus utilisé des copolymères est celui de l'éthylène et du propylène³.

D'autres combinaisons binaires ont été étudiées, produisant des copolymères amorphes ou cristallins.

Les catalyseurs à base de titane ou vanadium ont été très utilisés dans la synthèse de copolymères statistiques, alternés ou blocs.

Lors de copolymérisations mettant en jeu plusieurs comonomères, une compétition s'établit entre les différents participants vis-à-vis des sites actifs disponibles. Cette compétition a pour conséquence les caractéristiques physiques et chimiques du copolymère. Une approche relative du comportement d'un monomère en copolymérisation peut être effectuée en réalisant une réaction d'homopolymérisation de celui-ci dans les mêmes conditions que lors de la copolymérisation.

Les études des réactions de copolymérisation ont beaucoup apporté à la compréhension de la catalyse Ziegler - Natta. Le principal désir des industriels est de disposer de catalyseurs permettant de contrôler l'activité et l'enchaînement du copolymère. Un grand nombre de publications a fait état de ces recherches sur la copolymérisation^{4 à 11}.

La versatilité des catalyseurs Ziegler - Natta a montré qu'ils étaient aptes à réaliser des réactions de copolymérisation. Ainsi, un grand nombre de nouveaux polymères ont pu voir le jour. Malheureusement, le contrôle des caractéristiques de ces polymères n'est pas parfait du fait essentiellement de l'hétérogénéité des systèmes catalytiques.



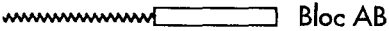







I.2- De nouvelles architectures

L'apparition des catalyseurs homogènes est en train de révolutionner les copolymères. Comme nous l'avons vu en homopolymérisation des oléfines, ces catalyseurs possèdent un seul site actif (Single Site Catalysts - SSCs). Les comportements catalytiques seront alors totalement différents des catalyseurs Ziegler - Natta et les propriétés des polymères obtenus également. Ceci confère de nouvelles propriétés aux polymères.

Il est clair que l'apparition des catalyseurs métallocéniques provoque un bouleversement de la structure même des polymères, dans le sens où ces catalyseurs permettent désormais de contrôler l'architecture du polymère¹².

Un grand nombre de structures polymériques est actuellement accessible. Elles sont résumées dans le tableau suivant avec leur secteur d'application principal (tableau 39).

Tableau 39 : Structure et applications de différents polymères fonctionnalisés et copolymères blocs

Polymères	Applications
 ω fonctionnalisé	Agents dispersants Synthèse de macromonomères
 α, ω fonctionnalisé	Synthèse d'élastomères Extension de chaînes Agent de "Cross-Linking"
 Bloc AB	Agents dispersants Compatibilisants
 Bloc ABA	Elastomères thermoplastiques
 Greffé	Elastomères Adhésifs
 Peigne	Elastomères Adhésifs
 Etoile	Contrôle rhéologique Agents de consolidation
 Echelle	Plastiques thermorésistant Membranes Elastomères
 Cyclique	Contrôle rhéologique
	Polymères biocompatibles

L'ensemble de ces polymères fait appel à une méthode de polymérisation très spécifique : la polymérisation vivante.

La polymérisation vivante est une réaction de croissance de chaîne dépourvue de toute réaction d'élimination. L'aspect vivant est essentiellement dû aux conditions expérimentales et permet notamment la synthèse de copolymères blocs.

Le premier exemple de polymérisation vivante est dû à Szwarc ¹³ en 1956 qui utilisa un naphtéate de sodium comme initiateur de polymérisation anionique du styrène et de l'isoprène. Depuis, d'autres copolymères blocs spécifiques ont été synthétisés, en général à l'aide d'alkyllithiums qui sont d'excellents initiateurs ^{14, 15}.

Ce type de copolymère n'a pu être directement synthétisé à partir d'oléfines à l'aide de catalyseur Ziegler - Natta en dépit des nombreux efforts des laboratoires de recherches et développement, jusqu'à l'arrivée des lanthanides (dans le cas de Zr et Ti les mécanismes ne sont pas vivants).

En 1992, Yasuda & Coll. ¹⁶ montrent que les complexes de type Marks (Cp^*_2Ln-R) sont capables de copolymériser de manière bi-séquencée l'éthylène et les comonomères polaires avec des masses moléculaires moyennes et des polydispersités encore jamais atteintes ($\overline{M}_w > 100\ 000$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n < 1,05$).

Les copolymères bi-blocs (A-B) difficilement synthétisables par les méthodes classiques, présentent alors des potentialités industrielles très intéressantes (compatibilisant).

Compte tenu des connaissances sur notre système catalytique, $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt_2)_2 + BEM$, nous nous sommes intéressés à la synthèse de ce type de copolymère.

II- Les copolymères bi-séquencés éthylène / comonomères polaires - De la catalyse hétérogène par transferts de chaînes à la catalyse homogène

Malgré leurs vastes domaines d'applications, les polyoléfinés présentent un inconvénient majeur, leur manque de réactivité ou de compatibilité avec les autres matériaux. Cette nature inerte limite de manière significative leur utilisation en particulier en ce qui concerne les adhésifs, les compatibilisants ou encore en tant que polymères de spécialité. Les mélanges de deux polymères incompatibles produisent des systèmes très hétérogènes (bi-phasiques) dont les propriétés sont le plus souvent indésirables. En revanche, il est connu que l'adjonction de leurs copolymères blocs ou greffés en tant que compatibilisants ¹⁷, modifie la morphologie de ces mélanges en réduisant énormément la taille des nodules et en augmentant les surfaces d'interactions (homogénéisation). Malgré l'importance des applications, la disponibilité de ces produits est limitée du fait des difficultés de synthèse ¹⁸.

II.1- Les copolymères blocs A-B en catalyse Ziegler - Natta

Rempp & Franta ¹⁹ ont montré en 1972 que la synthèse de copolymères bi-séquencés par voie purement radicalaire est difficilement envisageable et que l'ensemble des techniques utilisées relèvent de la polymérisation anionique. L'avantage de cette technique, est qu'elle conduit en général à des produits "modèles". Néanmoins, son emploi est très délicat et la plupart des copolymères obtenus sont du type amorphe - amorphe. De plus, la synthèse de copolymères possédant une séquence polyoléfinique n'est pas possible par cette technique. On définit ainsi une séquence oléfinique comme étant issue de la polymérisation d'une oléfine, alors qu'une séquence vinylique est, elle, issue de la polymérisation d'un comonomère polaire présentant une liaison vinylique.

Depuis le début de la catalyse Ziegler - Natta, de nombreux travaux ont consisté en la synthèse de copolymères séquencés oléfinique - oléfinique, soit oléfinique - vinylique, dans le cas où le monomère polaire est compatible avec les catalyseurs. Malgré la somme de travaux réalisés et de très nombreux brevets, cette catalyse n'a pas permis la synthèse de copolymères blocs comparables aux copolymères styrène - méthacrylate de méthyle obtenus par voie anionique. Les réactions de copolymérisations séquencées réalisées en catalyse Ziegler - Natta produisent un mélange du copolymère et des deux homopolymères correspondants. Ceci provient certainement d'une part, que

le temps de vie moyen d'une chaîne en croissance est très court, et d'autre part, que les monomères vinyliques polaires polymérisent très mal à l'aide des catalyseurs Ziegler actifs envers les oléfines.

Dans les années 70²⁰, la synthèse de copolymères bi-blocs de type oléfinique - vinylique a été réalisée en introduisant après polymérisation Ziegler - Natta d'une oléfine, un initiateur radicalaire et un comonomère vinylique.

Le protocole expérimental a été établi par Agouri²¹ permet la préparation de copolymères blocs et / ou greffés avec d'excellents rendements. Le procédé consiste à polymériser lors d'une première étape l'oléfine en présence d'un catalyseur Ziegler - Natta et d'un autre composé organométallique tel que du dialkylzinc ($ZnEt_2$) ou du diéthylcadmium ($CdEt_2$).

En effet, durant les années 60, Natta & Coll.²² avaient montré que la présence de $ZnEt_2$ dans un système $TiCl_3 + TEA$ polymérisait le propylène et permettait d'obtenir 80 % de chaînes possédant une liaison M-C ($M = Zn, Cd, \dots$).

Agouri réalise alors avec le polyéthylène un transfert de chaîne sur le zinc au même titre que Natta avec le polypropylène (schéma 9).

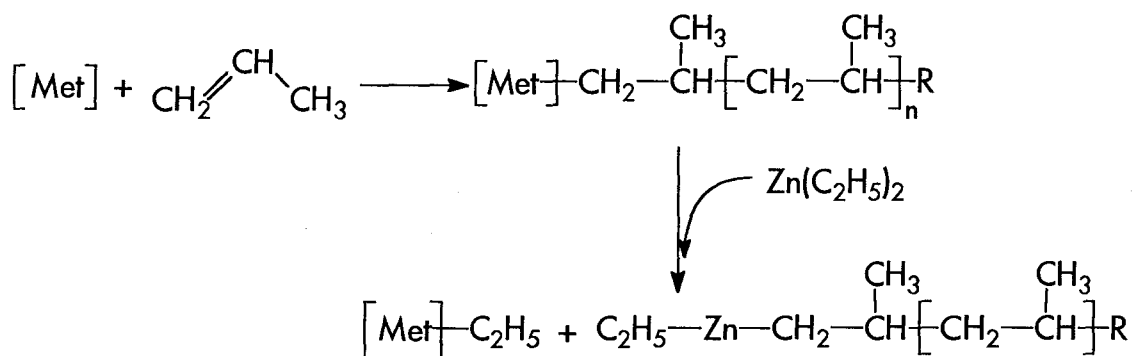


Schéma 9

La seconde phase consiste à activer cette liaison Zn-C située sur le polymère, par un agent oxydant afin d'initier la polymérisation du comonomère. Les liaisons Zn-C peuvent donner naissance à des radicaux libres, à température ambiante sous l'action d'agents tels que des peroxydes ou l'oxygène²³. D'après la littérature²⁴, le mécanisme relatif à l'oxydation de $ZnEt_2$ par l'oxygène est le suivant :

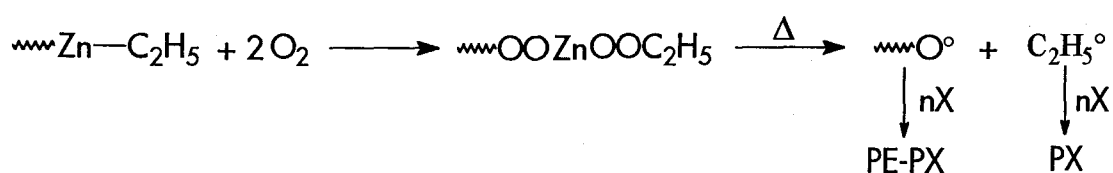


Schéma 10

Un grand nombre de copolymères a pu ainsi être synthétisé (tableau 40).

Tableau 40 : Exemples de copolymères biséquencés

Polyéthylène	→	Polyméthylméthacrylate
ou	→	Polyacrylonitrile
Polypropylène	→	Polystyrène
ou	→	Copolymère acrylonitrile-styrène
Polybutène	→	Polyacétate de vinyle
ou	→	Polychlorure de vinyle
Copolymère éthylène-propylène	→	Polyvinyle carbazole
ou	→	Polyvinyle pyridine
Polystyrène isotactique	→	Polydiméthyl aminoéthyl-méthacrylate
	→	Polyacrylate de méthyle
	→	Copolymère acrylonitrile-isobutylène
	→	Copolymère acrylonitrile-butadiène

La formation de copolymères greffés a été observée mais leurs pourcentages sont très faibles, voire nuls dans certains cas ²⁵.

Afin d'obtenir uniquement des copolymères bi-séquencés, il faudrait éliminer l'excès de composés organométalliques solubles dans le milieu après polymérisation Ziegler - Natta. Les réactions d'homopolymérisation des comonomères seraient alors réduites, voire éliminées, ainsi que celles de greffages. En ce qui concerne la synthèse de copolymères bi-séquencés éthylène / lactone, le procédé énoncé ci-dessus peut être appliqué. En effet, les lactones telles que l' ϵ -caprolactone s'homopolymérisent aisément de manière anionique ²⁶ ou cationique ²⁷. Cette polymérisation peut être initiée par des composés du type ZnR_2 ou MgR_2 ²⁸.

Ces méthodes de préparation de copolymères bi-séquencés associent une réaction de polymérisation Ziegler - Natta, un transfert de chaînes et une réaction de copolymérisation radicalaire ²⁹ ou anionique ³⁰ du comonomère sur la chaîne oléfinique activée.

II.2- Les lanthanides en copolymérisation bi-blocs éthylène / comonomères polaires

En 1992, Yasuda ³¹ publie ses travaux sur l'utilisation de complexes d'organolanthanides en copolymérisation bi-séquencées de l'éthylène et de comonomères polaires. Il met ainsi en évidence le premier système catalytique homogène à base de lanthanides permettant une copolymérisation

vivante d'éthylène et de comonomère polaire, assurant un contrôle des masses moléculaires et de la polydispersité.

Si les systèmes catalytiques Cp^*_2Ln-R ³², employés ne sont pas nouveaux, cette utilisation est une innovation. Connus pour polymériser les α -oléfines, ils n'avaient jamais été appliqués à la synthèse d'homo et de copolymères de comonomères polaires.

Les polymères ainsi obtenus, présentent des spécificités exemplaires quant à leur structure (tacticité), leurs masses moléculaires et leur polydispersité.

La synthèse de polymères de hauts poids moléculaires avec une polydispersité étroite est sans précédent dans l'histoire de la polymérisation des monomères polaires. Bien que plusieurs systèmes de polymérisation vivante aient été mis au point, aucun, aussi bien anionique³³, cationique³⁴, par transfert de chaînes³⁵, ou initié par un complexe métal - carbène³⁶ n'était parvenu à produire de tels polymères. Différents catalyseurs ou initiateurs ont été étudiés en homopolymérisation du MMA (tableau 41).

Tableau 41 : Caractéristiques des homopolymères en fonction de l'initiateur^{a, 61}

Catalyseur	Température (°C)	\bar{M}_n (10^3)	\bar{M}_w / \bar{M}_n	% Syndio.	Conversion (%)
$[Cp^*_2SmH]_2$ ^a	0	58	1,20	82,4	99
$Cp^*_2Yb(CH_3)(THF)_2$ ^a	0	48	1,04	84,8	99
$Cp^*_2Lu(\mu-CH_3)_2Al(CH_3)_2$ ^a	0	51	1,04	83,2	98
$[Cp^*_2YH]_2$ ^a	0	82	1,02	76,3	100
$CH_3(CH_2)_4CPh_2Li$ ^b	-78	10	1,18	83,8	12
$iBuMgBr$ ^{b,c}	-110	15	1,84	94,3	70
$Ph_3PAI(CH_3)_3$ ^b	-93	28	1,63	94,9	89
$AlEt_3 \cdot TiCl_4$ ^b	-78	109	4,58	90,3	98

^a Conditions : $[Catalyseur] / [Monomère] = 0,2 \text{ mol}\%$, $[solvant] / [Monomère] = 10 \text{ vol} / \text{vol}$, solvant : toluène, temps de réaction 2 h, ^b 24 h dans le toluène, ^c solvant = THF

Les complexes d'organolanthanides de degré III, du type $(Cp^*_2Ln-H)_2$ ou $Cp^*_2YbCH_3(OEt_2)$, ont été décrits comme étant les catalyseurs idéaux pour la polymérisation vivante du méthacrylate de méthyle (MMA). Ils permettent la synthèse d'un polymère linéaire vivant de haut poids moléculaire avec une polydispersité très étroite ($\bar{M}_w / \bar{M}_n < 1,05$). Il apparaît aussi que la température n'est pas un paramètre primordial influant sur les masses moléculaires ou sur la tacticité. Quelques exemples sont présentés dans le tableau 42 :

Tableau 42 : Influence de la température sur les caractéristiques d'un polyMMA synthétisé par $(Cp^*_2SmH)_2^a$

Temp. (°C)	MMA/Sm (mol/mol)	\bar{M}_n (10^3)	\bar{M}_w / \bar{M}_n	% Syndio.	Convers. (%)
40	500	55	1,03	77,3	99 (1h)
0	500	58	1,02	82,4	99 (1h)
0	1500	215	1,03	82,9	93 (2h)
0	3000	563	1,04	82,3	98 (3h)
-78	500	82	1,04	93,1	97 (18h)
-98	1000	187	1,05	95,3	82 (60h)

^a Conditions : solvant = toluène, [Monomère] / solvant = 5 (vol / vol)

En plus d'une polydispersité encore jamais rencontrée, la stéréorégularité du polyMMA synthétisé est très bonne même à 40°C où 77 % du polymère est syndiotactique.

La masse moléculaire moyenne augmente linéairement en fonction du rapport MMA / Sm.

Un cristal de l'espèce active complexée à deux motifs monomères MMA a été identifié par spectrométrie des rayons X, permettant ainsi de mieux comprendre le mécanisme de polymérisation mis en jeu ³⁷.

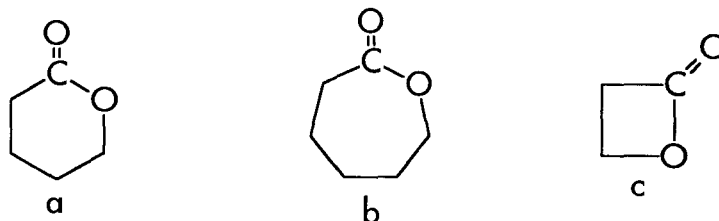
D'autres acrylates ont été polymérisés avec de très bons rendements :

Tableau 43 : Polymérisation d'alkylacrylates par des complexes d'organolanthanides^a

Catalyseur	Monomères	\bar{M}_n (10^3)	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Syndio. (%)	Conv. (%)
$(Cp^*_2SmH)_2$	Méthacrylate d'éthyle	57	1,03	82,4	98
	Méthacrylate d'isopropyle	80	1,03	80,9	98
	Méthacrylate de méthyle	70	1,03	77,3	90
$Cp^*_2Lu(CH_3)(THF)$	Méthacrylate de méthyle	61	1,04	83,7	98
	Méthacrylate d'éthyle	55	1,03	81,0	64
	Méthacrylate d'isopropyle	42	1,05	80,0	63
	Méthacrylate de <i>tert</i> -butyle	52	1,53	79,5	20

^a Conditions : toluène à 0°C, [Monomère] / solvant = 5 (vol / vol), [Monomère] / [catalyseur] = 0,2 mol%

Concernant l'homo et la copolymérisation des lactones, telles que la δ -valérolactone (VL) (a), l' ϵ -caprolactone (ϵ CL) (b) ou la β -propiolactone (PL) (c), le même procédé a été utilisé avec succès.



Les polydispersités obtenues sont, elles aussi sans précédent de par leur étroitesse. Les études mécanistiques ont montré que la polymérisation se faisait par rupture de la liaison O-CO du monomère pour former un alkoxy métal.

Quelques résultats sont présentés dans le tableau 44.

Tableau 44 : Polymérisation de lactones par des lanthanocènes^a

Catalyseur	Monomères	Temp. (°C)	\bar{M}_n (10^3)	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Conversion (%)
$(Cp^*_2SmH)_2$	CL	20	78,0	1,15	93,0 (7h)
$Cp^*_2Yb(CH_3)$	CL	20	75,2	1,07	80,1 (5h)
	VL	0	86,9	1,09	80,3 (7h)
	VL	20	109,4	1,10	92,0 (7h)
$Cp^*_2Sm(CH_3)(THF)$	CL	0	4,0	1,04	7,2 (5h)
	CL	20	71,1	1,19	28,7 (5h)
	PL	0	18,3	1,29	4,6 (5h)

^a Conditions : toluène à 0°C, $[Monomère] / solvant = 10$ (vol / vol), $[Monomère] / [catalyseur] = 0,5$ mol%

Pouvant homopolymériser les monomères polaires acrylates ou lactones, de nouveaux copolymères ont pu ainsi être synthétisés, à savoir des copolymères d'acrylates, de lactones ou d'acrylates et de lactones³⁸ (tableaux 45 à 47).

Tableau 45 : Copolymères du MMA synthétisés à l'aide de $(Cp^*_2SmH)_2^a$

Copolymères blocs	Bloc MMA			Bloc monomère			
	$\bar{M}_n (10^3)$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	n	$\bar{M}_n (10^3)$	m	\bar{M}_w / \bar{M}_n Total	n : m
MMA-EtMA	64	1,04	639	81	710	1,08	1 : 1,1
MMA-iPrMA	78	1,04	779	31	287	1,07	1 : 0,37
MMA-tBuMA	68	1,04	679	2	14	1,06	1 : 0,02

^a Conditions : Pré-polymérisation : $[Catalyseur] / [Monomère] = 0,2 \text{ mol}\%$, $[solvant] / [Monomère] = 10 \text{ vol} / \text{vol}$, solvant : toluène, temps de réaction 2 h ; Copolymérisation : le comonomère est ajouté dans les mêmes rapports que le monomère initial, la polymérisation durant ici 30 min. à 0°C.

Tableau 46 : Copolymères de lactones obtenus à l'aide de $Cp^*_2Sm(CH_3)(THF)^a$

Monomères A-B	Polymère A		Polymère B		Rapport Unitaire
	$\bar{M}_n (10^3)$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	$\bar{M}_n (10^3)$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	
CLVL ^b	59,4	1,07	-	-	17 : 83
VL-CL ^c	11,0	1,39	22,1	1,54	53 : 47
CL-VL ^c	16,1	1,2	19,5	1,28	81 : 19

^a Conditions : toluène à 0°C, $[Monomère] / solvant = 10 \text{ (vol / vol)}$, $[Monomère] / [catalyseur] = 0,5 \text{ mol}\%$

^b statistique, ^c bloc.

Tableau 47 : Copolymères MMA / lactone^a

Monomères A-B	Poly(MMA)		Copolymère A-B		Rapport Unitaire A : B
	$\bar{M}_n (10^3)$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	$\bar{M}_n (10^3)$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	
MMA - PL	14,8	1,03	23,1	1,32	5,6 : 4,4
MMA - VL	16,8	1,05	30,0	1,11	5,6 : 4,4
MMA - CL	15,8	1,05	36,1	1,34	4,7 : 5,3

^a Conditions : Catalyseur : $Cp^*_2Sm(CH_3)(THF)$, toluène à 0°C, $[Monomère] / solvant = 10 \text{ (vol / vol)}$, $[Monomère] / [catalyseur] = 0,5 \text{ mol}\%$

Ainsi, la synthèse de polyoléfines de hautes performances contenant un groupement fonctionnel polaire terminal est une des applications la plus importante. Un nouveau type de copolymère d'éthylène et de comonomère polaire utilisant $Cp^*_2SmCH_3(THF)$ en tant que catalyseur homogène a permis d'obtenir des copolymères blocs éthylène / lactone ou acrylate dans des conditions douces (tableau 48) :

Tableau 48 : Copolymères éthylène / acrylate ou lactone synthétisés par $Cp^*_2Sm(CH_3)(THF)^a$

Monomère	Bloc PE		Bloc comonomère		Rapport Unitaire n : m
	$\overline{Mn} (10^3)$	n	$\overline{Mn} (10^3)$	m	
VL	5,6	200	0,64	6	100 : 3,2
CL	13,7	489	4,20	37	100 : 7,5
CL	24,1	860	6,20	55	100 : 6,4
MA	18,7	668	2,23	23	100 : 3,2
EA	7,9	282	7,06	71	100 : 25
EA	23,7	846	0,70	7	100 : 0,8

^a Conditions : Catalyseur : 0,05 mmol, solvant : toluène, température : 20°C.

Conclusion

Les complexes de type Marks (Cp^*_2Ln-R) permettent la synthèse de nouveaux copolymères bi-séquencés par catalyse homogène en polymérisation vivante.

Si ces réactions sont nouvelles ^{38(b)}, les polymères le sont tout autant notamment de par leurs caractéristiques ($\overline{Mw} > 10^5$, $\overline{Mw} / \overline{Mn} < 1,05$).

III- Des mécanismes ioniques ou radicalaires aux lanthanides

III.1- Les copolymères bi-séquencés de type Agouri

La méthode de synthèse de copolymères bi-blocs développée par Agouri en 1970²¹ est donc basée sur un mécanisme à deux étapes faisant intervenir deux types de polymérisations classiques. La première est une croissance de chaîne de polyéthylène ou d'oléfine à l'aide d'un catalyseur Ziegler - Natta usuel à base de titane, vanadium ou zirconium. Comme nous l'avons énoncé au cours du chapitre [Chap.I.B (p 19)] concernant l'homopolymérisation de l'éthylène en catalyse Ziegler - Natta, le mécanisme intervenant au cours de cette réaction (insertion notamment) n'est pas encore parfaitement connu et plusieurs modèles sont proposés. Nous le résumerons par le schéma suivant :

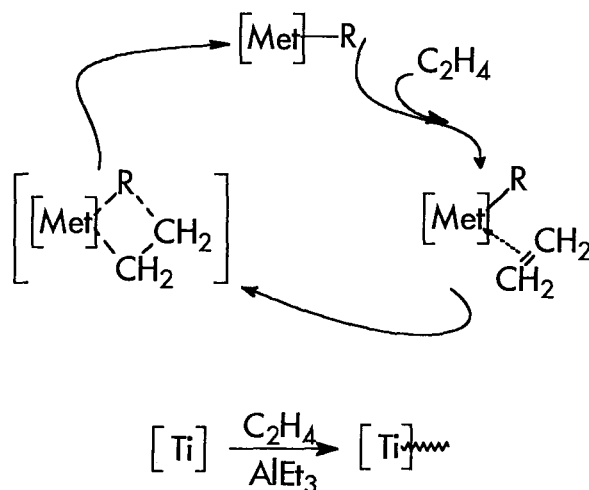


Schéma 11

A l'issue de cette étape, la chaîne oléfinique est synthétisée. L'originalité du mécanisme intervient alors. Les chaînes de polyoléfines sont transférées sur un agent organométallique afin de les activer. Ces agents de transferts sont des alkyles métalliques du type ZnR_2 ou CdR_2 ayant aussi la propriété d'initier des réactions de polymérisations radicalaires ou ioniques.

Compte tenu de certains travaux³⁹, le mécanisme de transfert peut être résumé comme suit :

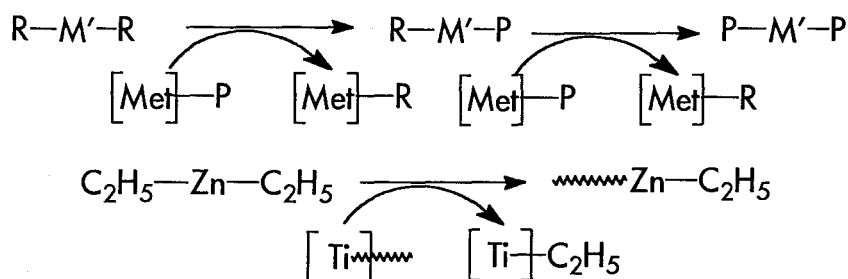


Schéma 12

De cette manière, les chaînes oléfiniques sont activées par liaison avec un métal et aptes à réagir avec des comonomères polaires suivant les mécanismes appropriés à chacun.

III.2- Les copolymères bi-séquencés : Synthèses non-métallo-céniques

Les copolymères blocs AB sont le fruit d'une polymérisation vivante. Leur synthèse peut être réalisée à l'aide des méthodes de polymérisations classiques (anionique, cationique, radicalaire). Les réactions mises en oeuvre peuvent appartenir à une seule et même famille, (anionique-anionique), ou bien à deux familles distinctes (anionique-cationique, anionique-radicalaire).

III.2.α- Copolymérisation anionique

Cette méthode de polymérisation est connue depuis fort longtemps, (bien avant la seconde guerre mondiale) et est utilisée en particulier dans la synthèse d'élastomères. L'essor important que connaît cette méthode date des années 56. A la suite des travaux de Szwarc⁴⁰, les mécanismes, la cinétique et le rôle fondamental du solvant sur la réactivité des espèces propageantes ont été établis. Au cours de cette réaction, la polymérisation s'effectue par croissance de chaîne sur une espèce active anionique associée à un contre-ion métallique positif.



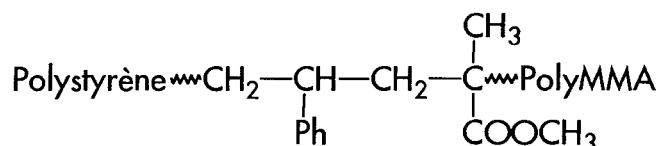
L'addition séquencée de deux monomères lors d'une polymérisation anionique vivante est la méthode la mieux adaptée pour la synthèse de copolymères blocs bien définis⁴¹. Un copolymère bi-blocs AB est donc obtenu par polymérisation du monomère A initié par un composé organométallique approprié tel que le butyllithium (BuLi). Le monomère B est ensuite additionné sur l'homopolyA carbanion vivant afin de polymériser à son tour, suivant un mécanisme similaire. La copolymérisation est ensuite arrêtée à l'aide d'un agent de terminaison tel que l'eau et le copolymère AB est alors isolé⁴².



Schéma 13

Cette méthode est applicable pour la synthèse de copolymères bi, tri, tétra, penta ou multi-blocs. Pour cela, il est nécessaire de respecter les séquences d'additions appropriées de sorte que le carbanion propageant soit apte à initier le comonomère suivant.

En effet, le polystyryl-carbanion initie la polymérisation du MMA alors que l'inverse n'est pas réalisable. Ainsi, la synthèse du copolymère bi-bloc styrène - MMA débute toujours par la polymérisation du styrène.



En outre, la synthèse des copolymères blocs styrène - isoprène ou 1,3 butadiène ne pose pas de problème.

Des initiateurs tels que le naphtyl-sodium sont utilisés dans la synthèse de copolymères ABA, BABAB, CABAC ou d'autres copolymères blocs symétriques ⁴³. Leur efficacité est supérieure à la méthode conventionnelle consistant à réaliser l'addition successive des différents monomères dans l'ordre désiré.

Les monomères pouvant être incorporés dans des copolymères blocs par polymérisation anionique vivante ne sont pas seulement ceux comportant une fonction C=C. Effectivement, certains monomères cycliques tels que l'oxyde d'éthylène, les lactones, les lactames, les siloxanes cycliques ou encore le sulfide de propylène peuvent être envisagés.

L'amorceur est en général choisi de façon à ce que la réaction d'amorçage soit rapide et totale devant la réaction de propagation. Ceci est souvent réalisé lorsqu'on opère en milieu homogène (organométallique, transfert électronique) et polaire (THF, ...). On obtient ainsi des distributions de masses moléculaires très étroites. La propagation s'effectue en fonction de la réactivité des anions propageants, de la nature du monomère, du solvant et de la température.

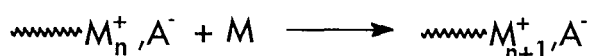
Les anions (carbanions, oxanions, ...) sont des espèces relativement stables. De ce fait, dans un milieu convenablement choisi et suffisamment pur (absence d'impuretés protiques, technique vide / gaz inerte), il est possible d'éviter les réactions de terminaisons. Ainsi, les polymérisations anioniques sont capables de réaliser des polymérisations vivantes de comonomères polaires.

III.2.β- Copolymérisation cationique

Comme la polymérisation anionique, il s'agit d'un type de polymérisation connu depuis longtemps. Cependant, les mécanismes réactionnels sont beaucoup moins bien établis. La raison essentielle en est la grande instabilité des centres actifs et le court temps de vie qui en résulte.

En général, il est difficile, d'une part, d'établir la nature de ces espèces cationiques propageantes et leur mécanisme de formation, et d'autre part de suivre l'évolution de leur concentration au cours de la polymérisation.

Cette polymérisation s'effectue par insertion du monomère entre un groupement polarisé ou ionisé positivement, porté par l'extrémité de la chaîne en croissance, et un groupement associé polarisé ou ionisé négativement :



L'enchaînement se fait par un mécanisme d'ouverture électrophile de la double liaison ou du cycle du monomère entrant.

Du fait de la présence d'un contre-ion associé à la chaîne en croissance, il existe de nombreuses caractéristiques communes aux polymérisations anioniques et cationiques (polarité, pouvoir solvant, rayon ionique ...).

Les applications industrielles de ce mécanisme sont peu nombreuses. En effet, l'importance et la diversité des réactions de transferts et de terminaisons en polymérisation cationique conduisent à des distributions larges des masses moléculaires.

De plus, l'extrême instabilité des espèces cationiques compromet la duplication des réactions. Il est souvent difficile d'obtenir des conversions constantes et des caractéristiques moléculaires (masses moléculaires, branchements, ...) reproductibles.

Cette polymérisation n'est en fait utilisée à l'échelle industrielle que pour la synthèse de polyisobutène, et plus précisément des caoutchoucs Butyl[®] 44.

Les polybutènes ont des masses moléculaires faibles ($\overline{M}_n < 3000$), et contiennent 80% d'isobutène et 20% d'autres butènes, essentiellement du but-1-ène. Ils sont ainsi utilisés en tant qu'adhésifs, scellants, lubrifiants, plastifiants et additifs de fluides mécaniques.

Les polyisobutènes ont des masses moléculaires élevées ($\overline{M}_w > 10^5$). Ils sont appliqués en fabrication d'adjuvants de thermoplastiques pour la modification de leurs comportements à l'impact.

Ces polyisobutènes sont obtenus dans des conditions extrêmes à -100°C .

Le caoutchouc Butyl est un copolymère d'isobutène et d'isoprène (initié par AlCl_3) [2,5 Mt sont produites annuellement aux U.S.A.]. C'est l'application industrielle la plus importante pour laquelle la polymérisation cationique est utilisée ⁴⁵.

D'autres produits sont toutefois concernés. Des résines hydrocarbonées de basses masses moléculaires sont ainsi produites et utilisées en tant qu'encre, adhésifs, additifs ... ⁴⁵.

On trouve aussi les dérivés de la chimie pétrolière : alcènes, isoprènes, styrène, vinyl-toluène ...

La polymérisation d'alkylvinyl-éthers fait intervenir uniquement la polymérisation cationique pour l'obtention d'adhésifs, plastifiants ou revêtements ⁴⁶.

III.2.γ- Copolymérisation radicalaire

De par le type de mécanisme qu'elle génère, la copolymérisation radicalaire n'est pas apte à engendrer des copolymères bi-séquencés. Seuls des copolymères alternés ou statistiques pourront ainsi être synthétisés.

III.2.δ- Combinaisons des mécanismes anionique, cationique et radicalaire

Ces mécanismes de base peuvent être combinés les uns aux autres afin de produire de nouveaux copolymères. Ceci n'est réalisable que dans le strict respect des règles d'initiation et de propagation des chaînes vis-à-vis des monomères utilisés.

III.2.ε- Copolymérisation bi-séquencée par réactions de "transformations"

Une autre approche de la synthèse de copolymères blocs AB consiste à modifier la nature du centre propageant en cours de synthèse par l'intermédiaire d'une réaction de "transformation" ⁴⁸.

➤ Anionique - Cationique

En effet, après homopolymérisation anionique du monomère A, le carbanion peut être transformé en carbocation par réaction d'un excès de phosgène, par exemple, suivi de l'addition d'AgSbF₆ (hexafluoroantimonate d'argent). L'anion propageant devient cation.

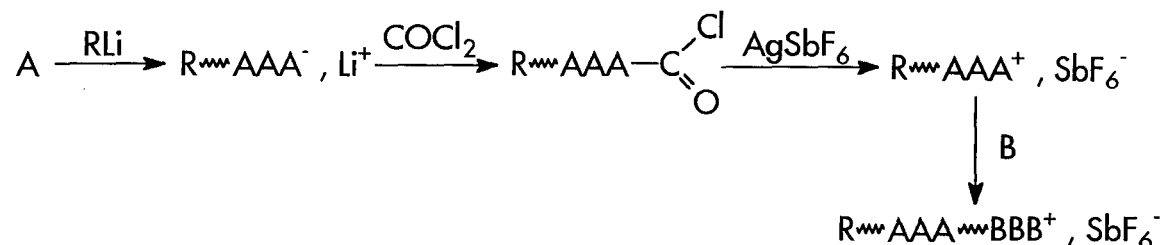


Schéma 14

Cette réaction est rencontrée dans la synthèse de copolymères à base de styrène ou d'oxyde de tétraméthylène⁴⁷.

➤ Anionique - Radicalaire

Outre une polymérisation cationique, il est possible d'initier une polymérisation radicalaire.

Le centre anionique propageant est alors transformé en radical sous l'action de chlorure de triméthyle-plomb par exemple.

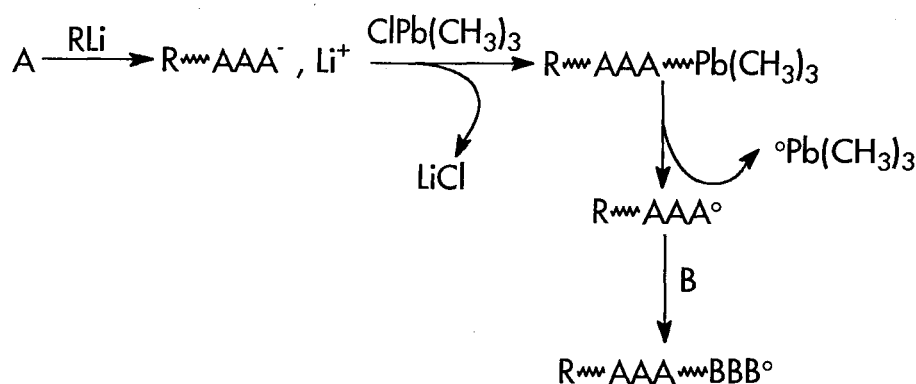


Schéma 15

Ce type de transformation est rencontré dans le cas de copolymérisation mettant initialement en oeuvre un monomère dont l'anion présente un caractère moins basique que celui du monomère suivant à polymériser⁵⁰. C'est le cas de certains copolymères de l'isoprène⁴⁹.

➤ Cationique - Radicalaire

La combinaison de polymérisations cationique et radicalaire peut être observée lors de la synthèse de copolymères d'éther vinylique avec les acrylates, l'acétate de vinyle ou bien l'anhydride maléïque⁵¹.

III.2.χ- Copolymérisation par transferts de groupes

Les polymérisations par transfert de groupes permettent la synthèse de copolymères blocs AB de différents méthacrylates et acrylates tels que le MMA ou l'allylméthacrylate⁵². Ces mécanismes imposent de faire réagir en premier le comonomère le moins réactif. Dans le cas d'un copolymère méthacrylate - acrylate, il faudra commencer la polymérisation par le méthacrylate. Les initiateurs utilisés sont du type silyl-mono,(ou di)-alkylcétène acétal ou encore 1,4 bis (méthoxytriméthylsiloxyméthylène) cyclohexane⁵³.

III.2.ξ- Copolymérisation à l'aide de polymères téléchéliques

Les polymères téléchéliques sont des polymères contenant un ou plusieurs groupements terminaux réactifs vis-à-vis d'autres molécules. Ils permettent ainsi la synthèse de copolymères de type blocs ou autres⁵⁴.

Les polymères vivants anioniques peuvent être terminés par un agent électrophile formant ainsi des polymères téléchéliques⁵⁵. Le schéma réactionnel alors mis en oeuvre est :

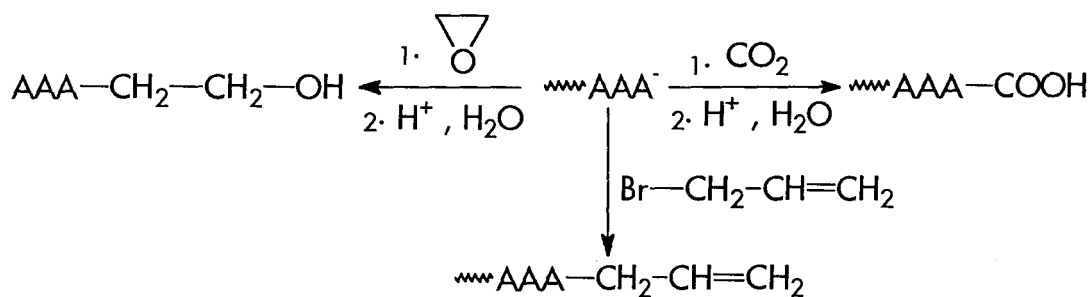


Schéma 16

Les homopolymères d'oléfine synthétisés par voie métallocénique sont souvent vinyliques. Brut, ils sont inertes vis-à-vis de bon nombre de composés, ce qui fait d'eux des produits à très faible valeur ajoutée. Néanmoins, leur réaction avec des réactifs appropriés, permet de les fonctionnaliser et ainsi d'obtenir des polymères téléchéliques⁵⁶, donc plus facilement valorisables.

Ces polymères fonctionnalisés peuvent alors réagir sur un autre comonomère B, afin de synthétiser des copolymères blocs AB. Suivant les groupements fonctionnels, il est possible de faire réagir deux homopolymères téléchéliques pour obtenir un copolymère⁵⁷.

Il existe donc une panoplie de réactions relativement grande concernant la synthèse de copolymères bi-blocs. Nous pouvons remarquer que, malgré tout, la synthèse de copolymères blocs AB contenant une séquence polyoléfinique est difficilement réalisable par l'intermédiaire de tous ces mécanismes.

III.3- Les mécanismes proposés pour les complexes d'organolanthanides III

Les mécanismes proposés pour l'homo et la copolymérisation d'acrylates et de lactones mettant en jeu des lanthanocènes de degré III, sont ceux établis uniquement par YASUDA⁵⁸.

Concernant les acrylates, l'étude a été faite avec le MMA. Des analyses par spectrométrie de diffraction des rayons X ont permis d'établir les étapes d'insertion et de propagation. Le schéma proposé est le suivant :

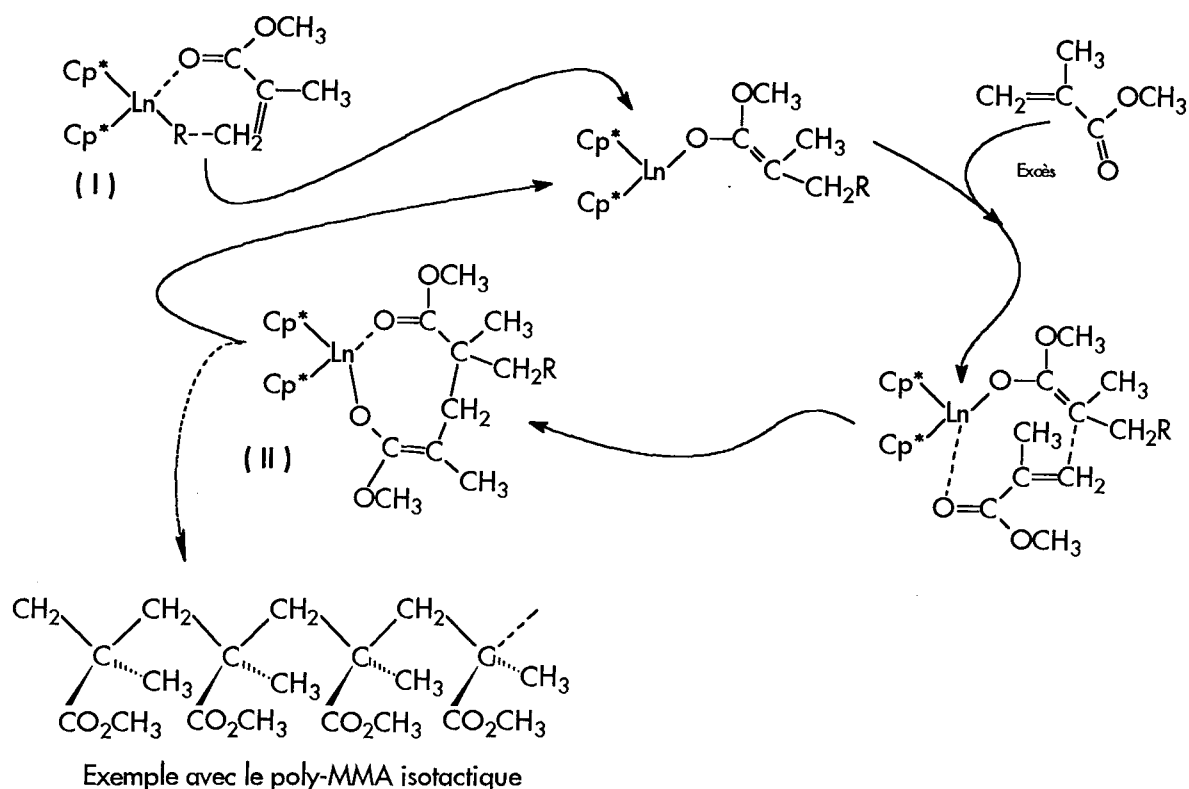


Figure 57 : Homopolymérisation du MMA à partir d'un alkyl lanthanide

Ce mécanisme fait intervenir une étape de complexation du motif MMA par l'intermédiaire de la fonction carbonyle. L'insaturation est alors délocalisée et permet l'ouverture de la liaison vinylique (I). Nous sommes en présence d'une complexation 1,4. La seconde complexation se produit suivant le même mécanisme, mais la décomplexation du motif précédent lors de la nouvelle insertion, régénère la fonction carbonyle, le carbone quaternaire se liant par ouverture de la fonction vinylique du nouveau motif inséré. L'insertion est de type 1,2 (II).

Ce modèle fait donc intervenir un mécanisme concerté d'une complexation 1,4 et d'une insertion 1,2.

Les caractéristiques des catalyseurs utilisés permettent d'obtenir des polymères de très hautes masses moléculaires (> 100 000) avec des polydispersités très étroites (~ 1,05). La stéréorégularité peut être contrôlée par le biais de la température (95% de syndio à -95°C). Néanmoins, des structures rigides chirales permettraient cette maîtrise indépendamment de la température.

Le mécanisme gouvernant la polymérisation des lactones est basé sur un modèle d'ouverture de cycle (Ring Opening Polymerization).

Le mécanisme proposé dans le cas de l' ϵ -caprolactone est le suivant :

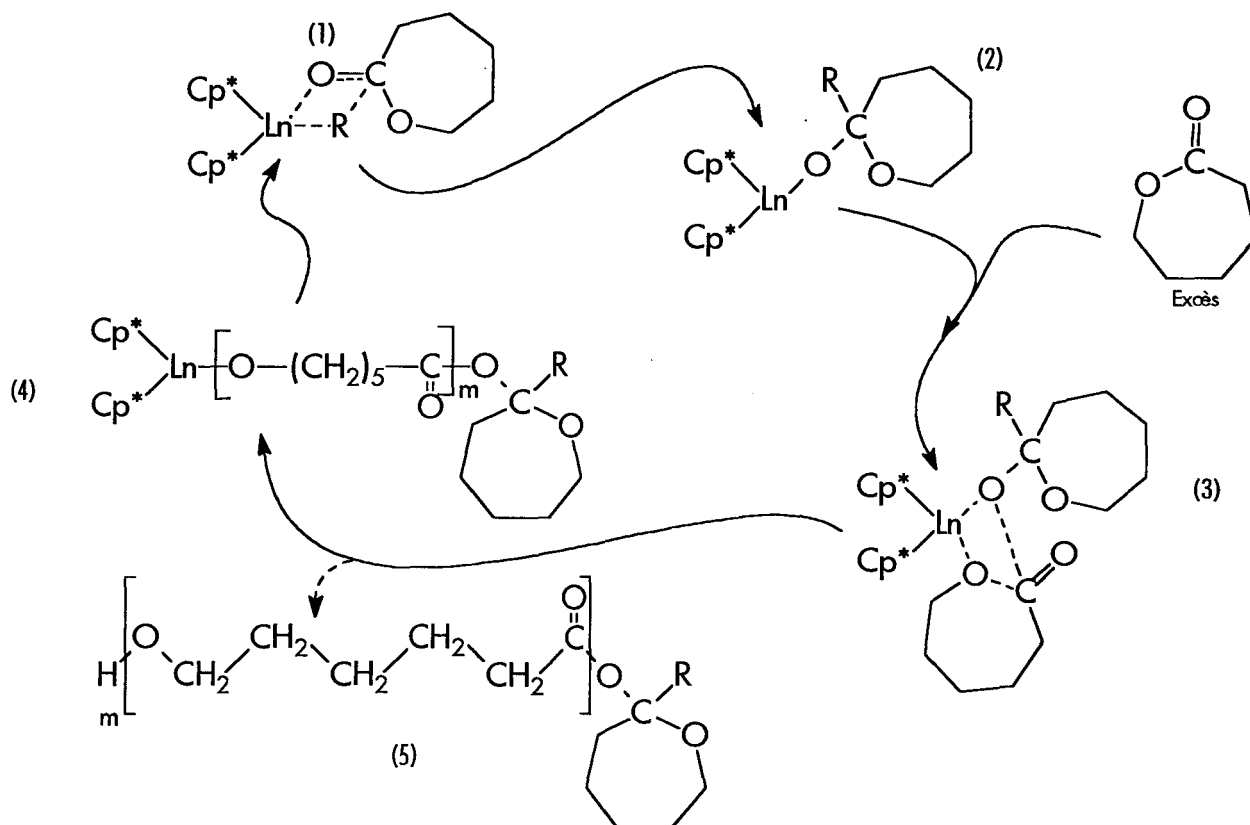
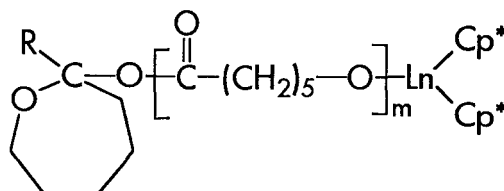


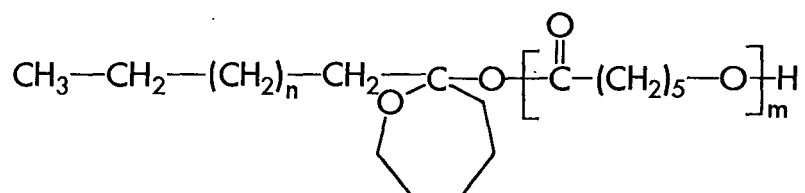
Figure 58 : Homopolymérisation de l' ϵ -caprolactone à partir d'un alkyl lanthanide

La liaison de type Ln-C présente dans (1) ne permet pas d'initier une réaction d'ouverture du cycle lactone, et de ce fait génère l'apparition d'un groupement acétal (identifié par spectroscopie RMN ^{36(b)}). Une nouvelle liaison apparaît alors : Ln-O (2). Cette dernière est alors suffisamment polarisée pour permettre une insertion par ouverture de cycle des motifs suivants.

Le polymère ainsi formé aura la structure suivante :



Ce modèle appliqué en copolymérisation avec l'éthylène, permet d'expliquer la présence d'un groupement acétal liant les deux blocs suivant la structure ci-dessous :



Les fonctions acétals sont sensibles aux milieux acides. De ce fait, des copolymères pourraient présenter une certaine fragilité. Pour s'en affranchir, il serait souhaitable de réaliser une copolymérisation anionique par ouverture de cycle à l'aide de macro-initiateur de type alkylmagnésium ou lithium, d'autant plus que des mécanismes anioniques de polymérisation des acrylates sont aussi connus et mettent en oeuvre des initiateurs de type Grignard ou dialkylmagnésium^{59,60}.

Compte tenu des résultats observés en homopolymérisation de l'éthylène par le système $\text{Cp}^* \text{LnCl}_2 \text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$, et des travaux de YASUDA & Coll, nous nous sommes intéressés à la polymérisation de comonomères polaires à l'aide de ce système catalytique.

Références bibliographiques
Chapitre III

- 1- Sinclair, K.B.,
"Metallocenes : Catalysts for the Next Polyolefin Generation", private multiclient study, SRI International, 1994.
- 2- Luback, C.A.; Spurlin, H.M.
"Copolymerisation", G.E. Ham Ed., *Chap. IV.A*, 1964, Wiley Interscience.
- 3- Bier, G; Lehmann, G.
"Copolymerisation", G.E. Ham Ed., *Chap. IV.B*, 1964, Wiley Interscience.
- 4- Crespi, G.; Valvassori, A.; Sartori, G.
"Copolymerisation", G.E. Ham Ed., *Chap. IV.B et IV.C*, 1964, Wiley Interscience.
- 5- Natta, G.; Crespi, G.; Valvassori, A.; Sartori, G.
Rubber Chem. Technol. 1963, 36, 1583.
- 6- Natta, G.
SPE trans. 1963, 3, 99.
- 7- Pasquons, I.; Valvassori, A.; Sartori, G.
"The stereochemistry of Macromolecules", A.D. Kettey Ed., *Chapter IV*, 1967, Marcel Dekker.
- 8- Boor, J.
Macromolecules 1967, 2, 115.
- 9- Natta, G.; Valvassori, A.; Sartori, G.
"Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers", J.P. Kennedy and E.G.M. Törnqvist Eds, *Part. II, Chap. 23, p 679*, 1969, Wiley Interscience.
- 10- Natta, G.; Porri, L.
"Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers", J.P. Kennedy and E.G.M. Törnqvist Eds, *Part. II, Chap. 23, p 597*, 1969, Wiley Interscience.
- 11- Baldwin, F.P.; Verstrate, G.
Rubber Chem. Technol. 1972, 45, 3, 709.
- 12- Montagna, A.A.; Floyd, J.C.
Hydrocarbon Processing 1994, 3, 57.
- 13- Szwarc, M.
Nature 1956, 178, 1168.
- 14- Natta, G.
Chim. Ind. 1960, 42, 1207.
- 15- Otsu, T.; Akimoto, A.; Aoki, S.
J. Appl. Polym. Sci. 1968, 12, 1477.
- 16- Yasuda, H.; Shirahama, H.; Yamashita, M.; Takemoto, Y.; Furo, M.
"Unique Catalysis or Organolanthanide Complexes in Polymerizations of Polar monomers", p 218, Rare Earth's 92, Kyoto, June 1-5, 1992, The Rare Earth Society of Japan.
- 17- a) Reiss, G.; Periard, J.; Banderet, A.
"Colloidal and Morphological Behavior of Block and Graft Copolymers", 1971, Plenum Press.
 b) U.S. Patent to Epstein, 4 174 358, 1979.
- 18- Chung, T.C.
Macromolecules 1978, 21, 865.
- 19- Remp, P.; Franta, I.
Pure and Appl. Chem. 1972, 30, 1-2, 229.
- 20- a) U.S. Patent to Grace Co W.-R, 3 277 210, 1966.
 b) Jezl, J.L.
155ème Congrès de l'A.C.S., San Francisco.
- 21- Agouri, E.; Parlant, C.; Mornet, P.; Rideau, J.; Teitgen, J.F.
Makromol. Chem. 1970, 137, 229.
- 22- a) Natta, G.
J. Polym. Sci. 1959, 34, 531.
 b) Natta, G.
Chim. Ind. 1960, 42, 1091.

- c) Natta, G.
Chim. Ind. **1961**, *43*, 871.
- 23- Nakayama, Y.; Tsuruta, T.; Furukama, J.
Makromol. Chem. **1960**, *40*, 79.
- 24- Szwarc, M.; Rembaun, J.
J. Polym. Sci. **1956**, *22*, 189.
- 25- Agouri, E.; Favie, C.; Laputte, R.; Philardeau, Y.; Rideau, J.
Info. Chim. **1973**, *118*, 185.
- 26- a) U.S. Patent to *Union Carbade Corporation*, 3 021 317, **1962**.
b) Cherdon, V.H.; Ohse, H.; Korte, F.
Makromol. Chem. **1962**, *56*, 179.
- 27- Cherdon, V.H.; Ohse, H.; Korte, F.
Makromol. Chem. **1962**, *56*, 187.
- 28- Cox, E.F.; Hostettler, F.; Kiser, R.R.
Macromol. Synth. Vol.3, p 111, **1968**, Wiley Interscience.
- 29- a) Kine, B.B.; Novak, W.
"Acrylic and Methacrylic Ester Polymer", p 234 in *"Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"*, Vol. 1, H.F. Mark, N.H. Bikales, C.C. Overberger et G. Menges Eds., **1985**, Wiley Interscience.
b) Nemec, J.W.; Bauer, W.Jr.
"Acrylic and Methacrylic Ester Polymer", p 211 in *"Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"*, Vol. 1, H.F. Mark, N.H. Bikales, C.C. Overberger et G. Menges Eds., **1985**, Wiley Interscience.
c) Thomas, W.M.; Wang, D.W.
"Acrylamide Polymers", p 169, in *"Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"*, Vol. 1, H.F. Mark, N.H. Bikales, C.C. Overberger et G. Menges Eds., **1985**, Wiley Interscience.
- 30- a) Johns, D.B.; Lenz, R.W.; Luecke, A.
"Lactones", Chap. 7 in *"Ring-Opening Polymerization"*, Vol. 1, K.J. Ivinand and T. Saegusa Eds., **1984**, Elsevier.
- b) Lundberg, R.D.; Cox, E.F.
"Lactones", Chap. 7 in *"Ring-Opening Polymerization"*, Vol. 1, K.C. Frisch and S.L. Reegen Eds., **1969**, Marcel Dekker.
- c) Young, R.H.; Matzner, M.; Pilata, L.A.
"Ring-Opening Polymerization : Mechanism of polymerization of ϵ -caprolactone", Chap. 11 in *"Ring-Opening Polymerization"*, T. Saegusa and E. Goethals Eds, **1977**, American Chemical Society.
- 31- Furo, M.; Kibino, N.; Yasuda, H.
"Unique Catalytic Behavior of Organolanthanide Complexes in Polymerization of Ethylene and in Copolymerization of Ethylene with Polar Monomers", Rare Earth's 92, Kyoto, June 1-5, **1992**, The Rare Earth Society of Japan.
- 32- Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Swepson, P.N.; Schumann, H.; Marks, T.J.
J. Am. Chem. Soc. **1985**, *107*, 8091.
- 33- a) Szwarc, W.
Adv. Polym. Sci. **1983**, *49*, 1.
b) Nakahama, S.; Hirao, A.
Prog. Polym. Sci. **1990**, *15*, 299.
c) Hatada, K.; Kitayama, K.; Ute, K.
Prog. Polym. Sci. **1988**, *13*, 189.
d) Aida, T.; Maekawa, Y.; Asano S.; Inoue, S.
Macromolecules **1988**, *21*, 1195.
- 34- a) Sawamoto, W.; Okamoto, C.; Higashimura, T.
Macromolecules **1987**, *20*, 2693.
b) Kojima, K.; Sawamoto, M.; Higashimura, T.
Macromolecules **1989**, *21*, 1552.
- 35- a) Webster, O.W.; Hertler, W.R.; Sogah, D.Y.; Farnham, W.B.; Rajan Babu, T.V.
J. Am. Chem. Soc. **1983**, *105*, 5706.

- b) Sogah, D.Y.; Hertler, W.R.; Webster, O.W.; Cohen, G.M.
Macromolecules **1987**, *20*, 1473.
- 36- a) Gillon, L.R.; Grubbs, R.H.
J. Am. Chem. Soc. **1986**, *108*, 733.
b) Grubbs, R.H.; Tumas, W.
Science **1989**, *243*, 907.
- c) Wallace, K.C.; Schrock, R.R.
Macromolecules **1987**, *20*, 448.
d) Schrock, R.R.; Feldman, J.; Cannizzo, L.F.; Grubbs, R.H.
Macromolecules **1987**, *20*, 1169.
e) Masuda, T.; Yoshimura, T.; Higashimura, T.
Macromolecules **1989**, *22*, 3804.
f) Fujimori, J.; Masuda, T.; Higashimura, T.
Polym. Bull. **1988**, *20*, 1.
- 37- Banderet, A.
J. Polym. Sci. **1967**, *16*, 2601.
- 38- a) Yasuda, H.; Tamamoto, H.; Yamashita, M.; Yokota, K.; Nakamura, A.; Miyake, S.; Kai, Y.; Kanehisa, N.
Macromolecules **1993**, *26*, 7134.
b) Yasuda, H.; Tamaï, H.
Prog. Polym. Sci. **1993**, *18*, 1097.
- 39- Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yokota, K.; Miyake, S.; Nakamura, A.
J. Am. Chem. Soc. **1992**, *114*, 4908.
- 40- Morton, M.
"Anionic Polymerization : Principle and Practice", **1983**, Academic Press.
- 41- Morton, M.; Fretters, J.L.
"Anionic Polymerization and Block Copolymers", Chap. 9 in *"Polymerization Process"*, C.E. Schildknecht Ed., **1977**, Wiley Interscience.
- 42- Rempp, R.; Franta, E.; Herz, J.E.
Adv. Polym. Sci. **1988**, *86*, 145.
- 43- a) Benson, R.S.; Wu, Q.; Ray, R.; Lyman, D.J.
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **1985**, *23*, 399.
b) Foss, R.P.; Jacobson, H.A.; Sharkey, A.H.
Macromolecules **1977**, *20*, 287.
- 44- Kennedy, J.P.; Marechal, E.
"Carbocationic Polymerization", **1982**, Wiley Interscience.
- 45- a) Kresge, E.N.; Scharzt, R.H.; Wang, H.C.
"Isobutylene Polymers", p 423 in *"Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"*, Vol. 8, F.F. Mark, N.M. Bikals, C.G. Overberger and O. Menges Eds., **1987**, Wiley Interscience.
b) Russell, K.E.; Wilson, G.J.
"Cationic Polymerization", Chap. 10 in *"Polymerization Process"*, C.E. Schildknecht Ed., **1977**, Wiley Interscience.
- 46- a) Higashimura, T.; Sawamoto, M.
Makromol. Chem. Suppl. **1985**, *12*, 153.
Private Communication, **1989**.
b) Miyamoto, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T.
Macromolecules **1984**, *17*, 2228.
Macromolecules **1985**, *18*, 123.
- 47- Burgess, F.J.; Cunliffe, A.V.; McCallum, J.R.; Richards, D.H.
Polymers **1977**, *18*, 719.
Polymers **1977**, *18*, 726.
Polymers **1977**, *18*, 733.
- 48- Richards, D.H.
Br. Polym. J. **1980**, *12*, 537.
- 49- Souel, T.; Schue, F.; Abadie, M.; Richards, D.H.
Polymer **1977**, *18*, 1293.

50- Tung, L.H.; Lo, G.Y.S.; Griggs, J.H.
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **1985**, *23*,
1551.

51- a) Abadie, M.; Burgess, F.J.; Cunliffe,
A.V.; Richards, D.H.

J. Polym. Sci. (B) **1976**, *14*, 477.

b) Cunliffe, A.V.; Hyes, G.F.;
Richards, D.H.

J. Polym. Sci. (B) **1976**, *14*, 483.

52- Webster, O.W.; Sogah, D.Y.

"Group Transfer and Aldol Group Transfer
Polymerization", p 163 in "*Comprehensive
Polymer Science*", Vol. 4, G.C. Eastmond, A.
Ledwith, S. Russo and P. Sigwalt Eds., **1989**,
Pergamon Press.

53- a) Steinbrecht, K.; Bandermanann, F.
Macromolecules **1989**, *190*, 2183.

b) Yu, H.S.; Choi, W.J.; Lim, K.I.;
Choi, S.K.

Macromolecules **1988**, *21*, 2893.

54- Nuyken, O.; Pask, S.

"Telechelic Polymers", p 494 in
"*Encyclopedia of Polymer Science and
Engineering*", Vol. 16, H.F. Mark, N.H.
Bikales, C.C. Overberger et G. Menges Eds.,
1985, Wiley Interscience.

55- Fontanille, M.

"Carbocationic Polymerization : General
Aspects and Initiations", p 365, and
"Carbocationic Polymerization : Termination
and Functionalization", p 425 in
"*Comprehensive Polymer Science*", Vol. 4,
G.C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo and P.
Sigwalt Eds., **1989**, Pergamon Press.

56- Eur. Patent to *Mitsubishi Petrochemical
Compagny Limited*, 0 511 846, **1992**.

57- Register, R.A.; Foucart, M.; Jerome, R.;
Ding, Y.S.; Cooper, L.S.

Macromolecules **1988**, *21*, 1009.

58- a) Yasuda, H.; Shirahama, H.; Yamashita,
M.; Takemoto, Y.; Furo, M.

"Unique Catalysis or Organolanthanide
Complexes in Polymerizations of Polar
monomers", p 218, Rare Earth's 92, Kyoto,
June 1-5, **1992**, The Rare Earth Society of
Japan.

b) Yamashita, M.; Takemoto, Y.; Furo, M.

"Living Polymerization of Lactones Catalyzed
by Organolanthanide Complexes and
Mechanistic Studies", p 224, Rare Earth's 92,
Kyoto, June 1-5, **1992**, The Rare Earth
Society of Japan.

59- Joh, Y.; Kotake, Y.

Macromolecules **1970**, *3*, 3,337.

60- Hatada, K.; Nakanishi, H.; Ute, K.;
Kitayama, T.

Polymer J. **1986**, *18*, 6, 581.

61- Yasuda, H.; Tamai, H.

Prog. Polym. Sci. **1993**, *18*, 1097.

Chapitre IV

**Synthèse de copolymères bi-séquencés
éthylène / comonomères polaires en présence du
système $\text{Cp}^* \text{LnCl}_2 \text{Li}(\text{OEt})_2 + \text{BEM}$**

Nota Bene :

L'ensemble des extractions ont été réalisés à l'aide d'un appareil Kumagawa et de l'acétone comme solvant. Bien que l'acétone soit assez mauvais solvant du polyéthylène, son utilisation à sa température d'ébullition aboutit néanmoins à l'extraction de chaînes de basse masse moléculaire.

Ainsi, concernant le MMA, les extraits n'ayant pu être analysés, les pourcentages d'homopoly-MMA ont été calculés, sauf spécification, sur la base des masses de résidu.

Il est à noter, que lors des extractions, certains bilans matières (surtout concernant le MMA avec MgP_2) ne concordent pas avec les résultats GPC. Hormis les incertitudes liées aux mesures GPC ainsi qu'aux pesées des polymères, une autre hypothèse peut être envisagée. Il s'agirait donc de restes d'homopoly-comonomères polaires dont les masses moléculaires correspondraient à celles du copolymère, et donc pas visibles. Ainsi, l'écart observé par pesée à la suite de la copolymérisation (et après extraction) serait supérieur à l'élévation des masses moléculaires observée en GPC.

A- Synthèse d'homopolymères de comonomères polaires

A.I- Un système complexe

Comme nous l'avons évoqué au sujet de la polymérisation des α -oléfines, les catalyseurs à base de lanthanides ne permettent pas l'utilisation de tous types de monomères, même si ceux-ci sont réactifs.

Ainsi, afin de déterminer quels monomères nous allons étudier, il était impératif de procéder à des tests d'homopolymérisation des dits monomères.

Les mécanismes mis en oeuvre durant l'étape de copolymérisation ne nous sont pas encore familiers.

En effet, au vu de ceux utilisés durant la polymérisation de l'éthylène, polymérisation pseudo-vivante par réactions d'échanges de chaînes, il est très possible que plusieurs mécanismes en compétition interviennent durant la réaction de copolymérisation.

Nous pouvons notamment envisager :

- une polymérisation à partir du centre lanthanide,
- une polymérisation à partir du centre magnésium suivant un mécanisme ionique,
- une polymérisation par échanges de chaînes entre les centres lanthanide et magnésium.

Ainsi, des essais exploratoires ont été conduits suivant la procédure ci-dessous :

- . Test 1- Homopolymérisation à partir du système $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ + BEM en présence d'un rapport $\text{Mg} / \text{Ln} = 1$, de façon à disposer d'un alkyl lanthanide,
- . Test 2- Homopolymérisation initiée par le BEM, les conditions étant adaptées en fonction du monomère utilisé,

puis

- . Test 3- Test en conditions de copolymérisation.

Pour qu'un monomère puisse être retenu, il est impératif qu'il satisfasse, au moins, au test 1.

Différents monomères polaires ont donc été testés, dont certains n'ont pas présenté de résultat positif en homopolymérisation avec $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ (γ -butyrolactone, 2-méthylène-1,3-dioxepane, caprolactame).

Compte tenu des applications potentielles¹ et de la disponibilité des références bibliographiques² (synthèses, caractérisations, propriétés ...), nous avons décidé d'entreprendre des travaux sur la copolymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) et de l' ϵ -caprolactone (ϵ CL).

A.II- Etude à l'aide du complexe $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$

Les complexes utilisés sont ceux à base d'ytterbium et de samarium.

Afin de pouvoir observer l'aptitude du complexe $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ à polymériser le MMA ou l' ϵ CL, nous avons préconisé de travailler en présence de Mg / Ln le plus faible possible. La présence de dialkylmagnésium est impérative pour générer l'espèce lanthanide active. D'autre part, il est essentiel pour observer l'activité réelle de cette espèce, de ne pas introduire d'excès de magnésium.

Le rapport alors retenu a donc été Mg / Sm = 1.

Les polymérisations ont toutes été menées dans des conditions similaires.

A.II.1- Homopolymérisation du MMA

L'homopolymérisation du MMA a été réalisée à l'aide du précurseur à l'ytterbium : $\text{Cp}^*_2\text{YbCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$. Les conditions expérimentales utilisées ont permis d'observer une polymérisation. La réaction a été conduite à température ambiante durant trois heures. Lors de l'injection du MMA, le milieu réactionnel montre une décoloration, passant du violet au rouge. Le polymère est ensuite précipité dans l'heptane, filtré et séché à 60°C durant quatre jours.

Les analyses GPC du polymère obtenu n'ont pu être effectuées du fait de la présence d'un gel lors de la solubilisation dans le trichlorobenzène.

L'origine de ce phénomène n'est pas encore connue. Deux hypothèses peuvent néanmoins être retenues :

- La littérature montre ³ que la présence de structures hélicoïdales, générées lors de la cristallisation du polymère, provoque une solubilisation très difficile voire impossible dans les conditions usuelles, et se manifeste par la formation de grumeaux ou de gels.
- La seconde hypothèse serait liée aux masses moléculaires. En effet, si celles-ci sont très élevées ($> 10^6$), la solubilité est très fortement réduite.

Actuellement rien ne nous permet de trancher en faveur de l'une ou l'autre des hypothèses.

Néanmoins, nous pouvons conclure que les complexes $Cp^*_2YbCl_2Li(OEt_2)_2$ sont aptes à synthétiser des homopolymères du MMA.

A.II.2- Homopolymérisation de l' ϵ CL

Le catalyseur utilisé pour cette étude est celui à base de samarium : $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$. Les résultats de l'analyse GPC du polymère synthétisé sont rassemblés dans le tableau 49.

Tableau 49 : Homopolymérisation de l' ϵ CL ^a - Analyses GPC

\bar{M}_n	\bar{M}_w	Mp	\bar{M}_w / \bar{M}_n
11900	18570	20190	1,6

^a Conditions : $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$: 0,15 mmol , $Mg/Sm = 1$, solvant : toluène (50 cm³), ϵ CL : 50 mmol, Mp : Masse moléculaire au pic de la distribution principale.

Lors de l'injection de l' ϵ CL sur la solution catalytique, de couleur orangée, devient instantanément jaune.

Une gélification du milieu peut être notée au bout de 3 min., jusqu'à une prise en masse totale. La réaction a malgré tout, été menée durant 1h 30 min. Le polymère a ensuite été précipité dans l'heptane, filtré puis séché à 60°C durant quatre jours. 100% de conversion ont été observés (5 g).

L'analyse GPC fait état d'une polydispersité relativement élevée, comme dans le cas du MMA, certainement due à la présence de réactions de transferts.

Néanmoins, nous pouvons dire qu'il est possible de synthétiser des homopolymères de l' ϵ CL comportant un $\overline{M}_n = 11900$, à l'aide des complexes $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$.

A.II.3- Conclusion

Si les conditions de polymérisation ne sont pas optimales (faible conversion 31 % pour le MMA, réactions de transferts, $\overline{M}_n = 11900$ mais $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,6$), ces deux essais ont permis de montrer que les précurseurs de type $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt_2)_2$ alkylés par du n-butyléthylmagnésium en rapport

$Mg / Sm = 1$ sont aptes à polymériser le MMA et l' ϵ CL.

A.III- Etude à l'aide du BEM

Comme nous l'avons montré au cours du chapitre III, l'utilisation de dialkylmagnésiens en homopolymérisation de comonomères polaires est bien connue.

Compte tenu du fait que notre système catalytique est susceptible de mettre en oeuvre un cocatalyseur de type R-Mg-R', il nous a paru intéressant de pouvoir quantifier, en matière de longueur de chaînes, les homopolymères synthétisés à l'aide du dialkylmagnésien utilisé, à savoir le BEM.

Afin de nous placer dans des conditions de polymérisation vivante, nous nous sommes référés à des données de la littérature, faisant état d'une homopolymérisation du MMA initiée par du diéthylmagnésium⁴.

Les caractéristiques du polymère décrit sont présentées dans le tableau 50 :

Tableau 50 : Caractéristiques de l'homopoly-MMA synthétisé à l'aide de Et_2Mg ^a

\overline{M}_w	Tacticité (% en syndio.)	Conversion (%)
30000	70	47

^a Condition : $MgEt_2$: 1 mmol, MMA : 47 mmol, toluène : 50 cm³, Température : -78°C, durée de polymérisation : 1h.

Nous avons donc appliqué ces conditions expérimentales au BEM pour l'homopolymérisation du MMA et de l' ϵ CL.

A.III.1- BEM en homopolymérisation du MMA

Les conditions utilisées sont donc celles indiquées précédemment.

Il est à noter que, dans le cas qui nous concerne, la polymérisation fut très rapide. En effet, au bout de 20 min., une prise en masse du milieu a empêché toute agitation.

Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le BEM est soluble dans les hydrocarbures, alors que le diéthylmagnésium est totalement insoluble^{4,5}. La réaction concernant le BEM se déroule alors en phase homogène, activité très accrue, alors qu'avec Et_2Mg le milieu est hétérogène. Les analyses GPC et RMN ^1H du polymère synthétisé ont donné les résultats contenus dans le tableau 51.

Tableau 51 : Analyses GPC et RMN ^1H du PMMA produit à l'aide du BEM^a

GPC				RMN ^1H		
\bar{M}_n	\bar{M}_w	M_p	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Iso.	Syndio.	Atactique
6200	29800	35600	4,8	11 %	65 %	24 %

^a Conditions : BEM : 1 mmol, MMA : 50 mmol, toluène : 50 cm^3 , T° : -78°C , temps polym. : 20 min.

Ces analyses nous permettent de conclure que, dans ces conditions le BEM est capable de polymériser le MMA avec un $\bar{M}_n = 6200$.

Nous pouvons observer une polydispersité large mais la distribution des masses moléculaires présente un signal très majoritaire et très centré sur $M_p = 35600$. La polymérisation peut donc être considérée, pour partie, vivante.

A.III.2- BEM en homopolymérisation de l' ϵ -caprolactone

Appliquées à l' ϵ CL à 20°C , ces conditions expérimentales nous ont permis d'observer une gélification très importante du milieu. Malgré ceci, la polymérisation a pu être menée durant 1 h. Les résultats de l'analyse GPC sont indiqués dans le tableau 52.

Tableau 52 : Homopoly- ϵ CL - Analyse GPC

\bar{M}_n	\bar{M}_w	M_p	\bar{M}_w / \bar{M}_n
10360	47730	56420	4,6

^a Conditions : BEM : 1 mmol, ϵ CL : 50 mmol, toluène : 50 cm³, T° : 20°C, temps polym. : 60 min

La distribution des masses moléculaires laisse observer une très forte traînée vers les basses masses, d'où un \bar{M}_w / \bar{M}_n élevé (présence de réactions d'éliminations).

Un signal intense est toutefois observable, et centré sur $M_p = 56420$.

A.III.3- Conclusion

Le mécanisme mis en jeu dans les polymérisations initiées par des dialkylmagnésiens est anionique, et permet la synthèse de polymères de haut poids moléculaire compte tenu des résultats observés.

Cette étude nous procure donc un certain nombre de renseignements notamment sur les masses moléculaires ainsi que sur les polydispersités pouvant être obtenues lors de réactions conduites dans de telles conditions.

A.IV- Conclusion

L'ensemble de ces travaux nous permet d'observer l'aptitude de $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ alkylé par le BEM en présence de $\text{Mg} / \text{Ln} = 1$, ainsi que du BEM seul à polymériser le MMA et l' ϵ CL.

Compte tenu des capacités de notre système à générer des chaînes polyoléfiniques fonctionnalisées par un centre métallique réactif (Mg), nous avons entrepris l'étude de la synthèse de copolymères bi-séquencés éthylène / comonomères polaires.

Deux voies ont donc été envisagées :

- par l'intermédiaire du système $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$,
soit
- par réaction d'homopolymérisation des comonomères polaires initiées par des macroinitiateurs de type MgP_2 , synthétisés à l'aide de la méthode décrite dans les chapitres précédents.

B- Application du système $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$ à la synthèse de copolymères bi-séquencés d'éthylène et de comonomères polaires

Les observations que nous avons pu faire au sujet de l'homopolymérisation de l'éthylène et des comonomères polaires à l'aide des complexes aux lanthanides ou bien du BEM, ont montré que deux voies de synthèses pouvaient être envisagées. Toutes deux reposent sur la croissance d'une chaîne de polyéthylène par l'intermédiaire du précurseur $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$, mais l'une diffère par le fait qu'elle met en valeur l'espèce dialkylmagnésium.

Effectivement, cette dernière préconise, dans un premier temps, l'obtention d'un dialkylmagnésien du type MgP_2 qui sera isolé et caractérisé, ce composé servant ensuite de macroinitiateur dans des réactions d'homopolymérisations de comonomères polaires. Le polymère obtenu est, globalement, un copolymère éthylène / comonomère polaire.

La seconde méthode, celle par laquelle nous débuterons, consiste à réaliser, "one pot", la polymérisation de l'éthylène, suivie d'une copolymérisation. Les deux étapes ne sont séparées, que par l'arrêt de l'éthylène et l'injection du comonomère dans le milieu.

Si le produit final synthétisé est équivalent, les deux méthodes présentent des avantages et des inconvénients, que nous citerons au fur et à mesure.

Le chapitre IV.B sera donc consacré à la synthèse, "one pot", de copolymères bi-blocs éthylène / comonomères polaires par le système catalytique $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$.

Le chapitre IV.C traitera, pour sa part, des réactions d'homopolymérisation de comonomères polaires générées par macroinitiation à l'aide de MgP_2 .

B.I- Copolymérisation éthylène / MMA

B.I.1- A 80°C

Compte tenu de la sensibilité des espèces catalytiques, et de la bonne reproductibilité de nos conditions expérimentales, nous avons réalisé nos travaux en fonction de références d'homopolymères dont nous disposons.

Dans un premier temps, nous avons donc étudié ces réactions de sorte que les conditions opératoires ne soient pas modifiées entre l'étape de synthèse du polyéthylène et celle du copolymère.

Les polymères obtenus ont été analysés. Le tableau 53 rassemble les résultats.

Tableau 53 : Copolymère éthylène / MMA à 80°C^a

PE				Copolym. éthylène / MMA			
\bar{M}_n	\bar{M}_w	Mp	\bar{M}_w / \bar{M}_n	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Mp	\bar{M}_w / \bar{M}_n
400	485	525	1,3	720	920	990	1,4

^a Conditions : $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$: 0,1 mmol, Mg/Sm = 50, MMA : 50 mmol, solvant : Isopar L (500 cm³), PE : 5 min. à 80°C, Copo. E/MMA : 5 min. à 80°C, Masse de copolymère brut : 3,2 g.

Les courbes GPC sont représentées par le schéma 17.

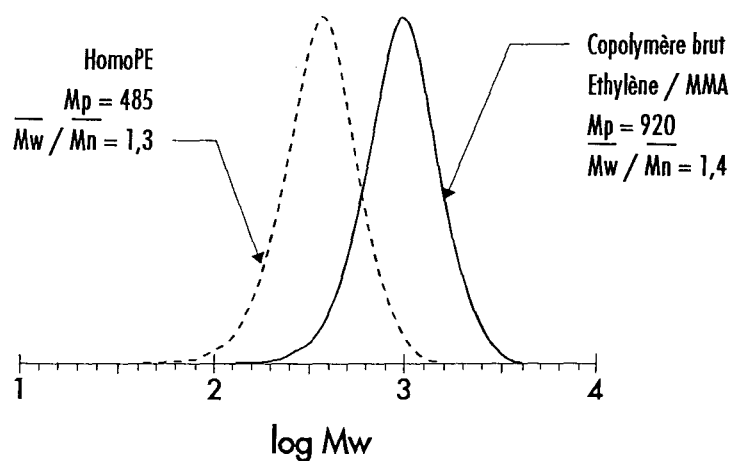


Schéma 17

Nous pouvons noter qu'un net décalage des masses moléculaires est observable. L'analyse IR du copolymère confirme la présence de groupements carbonyles des fonctions MMA.

Le polymère étudié est un brut de polymérisation. Il est donc nécessaire de réaliser une extraction de l'homopolymère potentiel pouvant être présent.

En effet, nous avons noté, au début du chapitre IV, que le samarium ainsi que le magnésium sont susceptibles d'homopolymériser le MMA, avec des réactions de transferts si les conditions de synthèses ne sont pas strictement vivantes. Le brut de copolymérisation a donc été soumis à une extraction.

Pour ceci, un appareil Kumagawa est utilisé permettant une extraction en continu par l'intermédiaire d'un solvant renouvelé cycliquement, le tout à température d'ébullition du dit solvant. Ces conditions sont optimales pour réaliser une extraction très efficace sur un produit finement broyé ou sous forme de films ou de fils. Le choix du solvant a été fonction de deux paramètres. Celui-ci doit être bon solvant de l'homopolymère du comonomère polaire, mais mauvais solvant pour ce qui est des chaînes de polyéthylène de basses masses moléculaires.

Les solvants chlorés ont donc été éliminés, et nous avons retenu l'acétone, convenant à la fois pour le MMA et pour l'ÉCL. La durée de chaque extraction a été fixée à 4 ou 5 jours.

Les résultats concernant le copolymère éthylène / MMA sont présentés dans le tableau 54.

Tableau 54 : Analyse GPC du résidu d'extraction ^a

PE				Copolym. éthylène / MMA			
\bar{M}_n	\bar{M}_w	Mp	\bar{M}_w / \bar{M}_n	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Mp	\bar{M}_w / \bar{M}_n
400	485	525	1,3	900	1090	1060	1,2

^a Caractéristiques de l'extraction : masse avant extraction : 1,77 g, masse du résidu : 0,64 g, masse de C₂H₄ polymérisée : 3 g

Nous pouvons observer une variation des caractéristiques GPC du copolymère. Ceci nous permet de dire que l'extraction a bien joué son rôle. Malheureusement, l'analyse de l'extrait d'extraction n'a pu être possible car une réaction de décomposition de ce dernier s'est produite avec l'acétone. En effet, l'évaporation à sec de cette solution nous a donné une sorte de gel dont les analyses GPC et IR n'ont pu fournir de résultats exploitables.

Ainsi, nous pouvons conclure qu'il est possible de synthétiser, à 80°C, des copolymères bi-blocs éthylène / MMA comportant 5 motifs MMA pour 14 motifs éthylène (schéma 18). L'homopoly-MMA représente 64 % du brut de copolymérisation.

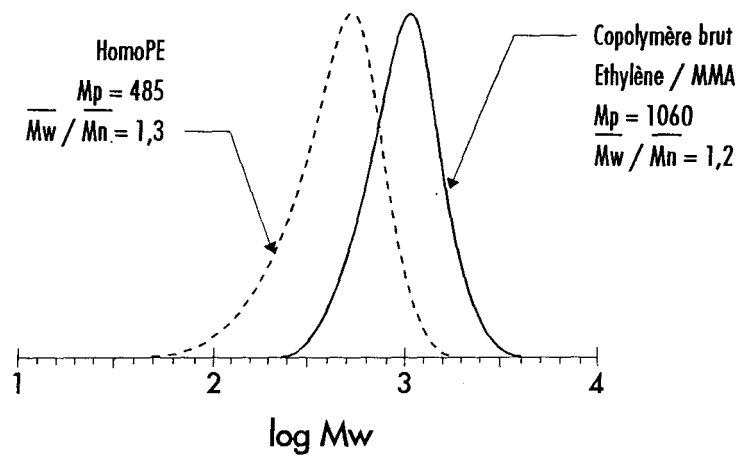


Schéma 18

1,15 g de ce copolymère ont pu être synthétisés.

B.I.2- A -78°C

Nous venons de constater qu'à 80°C, le taux d'insertions du MMA est relativement faible.

D'après la littérature ⁶, il apparaît que cette conversion est une fonction inverse de la température. Ces références ont donc retenu toute notre attention.

Comme nous avons pu le constater durant le chapitre II, il est tout à fait possible de réaliser des prélèvements de notre milieu réactionnel. Ainsi, afin de disposer d'une référence polyéthylène parfaitement représentative du polymère synthétisé, nous avons procédé à un prélèvement avant injection du comonomère.

D'autre part, le travail à basse température a deux conséquences.

La première réside dans le fait que les risques de voir apparaître des réactions de transferts ⁷ sont très amoindris, ce qui est un avantage, il est ainsi possible de minimiser la production d'homopoly-comonomère.

La seconde peut être plutôt considérée comme un inconvénient. La synthèse de la chaîne polyoléfinique se réalisant à 80°C, la polymère est alors soluble. Par contre, dès que la température du milieu diminue, celui-ci précipite. Le milieu devient alors hétérogène.

Pour pallier cet inconvénient du mieux possible, la diminution de la température (80°C à -78°C) a été réalisée de manière très progressive et sous forte agitation. Ainsi, il nous a été possible d'obtenir une très fine suspension. La synthèse se déroule donc globalement en deux temps.

Tout d'abord, la chaîne PE est obtenue par polymérisation de l'éthylène. A l'issue de ce premier temps, un échantillon est prélevé comme référence, en vue de déterminer les caractéristiques exactes du polyéthylène.

Le milieu réactionnel est ensuite amené très lentement à -78°C , conformément aux détails indiqués ci-dessus. Le MMA est alors injecté. La réaction de copolymérisation est ainsi conduite durant 2 h à -78°C .

Au bout de ce temps, le polymère est précipité dans l'heptane, filtré et séché à 60°C durant quatre jours. Un échantillon est analysé en GPC.

Tableau 55 : Analyses GPC du copolymère brut éthylène / MMA obtenu à -78°C

PE				Copolym. éthylène / MMA			
\bar{M}_n	\bar{M}_w	Mp	\bar{M}_w / \bar{M}_n	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Mp	\bar{M}_w / \bar{M}_n
445	530	490	1,2	640	875	715	1,4

^a Conditions : $\text{Cp}^*\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$: 0,1 mmol, $\text{Mg}/\text{Sm} = 50$, MMA : 150 mmol, solvant : Isopar L (500 cm^3), PE : 30 min. à 80°C , Copo. E/MMA : 120 min. à -78°C , Masse de C_2H_4 polymérisée : 12,4 g, Masse de brut de copolymérisation : 16,7 g.

Les profils GPC sont présentés par le schéma 19.

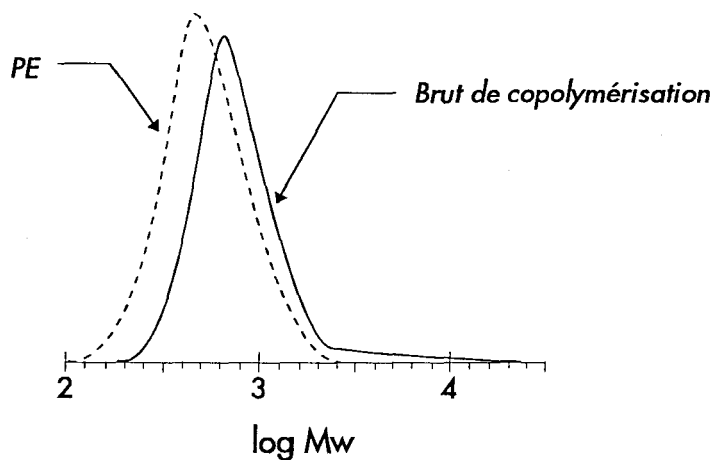


Schéma 19

Un second échantillon de ce brut de copolymérisation est soumis à une extraction suivant le processus préalablement décrit. Seul le résidu a donc pu être analysé. Les résultats GPC de ce dernier et du PE sont rassemblés dans le tableau 56.

Tableau 56 : Analyses GPC du résidu d'extraction du copolymère éthylène / MMA obtenu à -78°C

PE				Copolym. éthylène / MMA			
\bar{M}_n	\bar{M}_w	Mp	\bar{M}_w / \bar{M}_n	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Mp	\bar{M}_w / \bar{M}_n
445	530	490	1,2	890	1005	920	1,1

^a Caractéristiques de l'extraction : masse avant extraction : 15,5 g, masse du résidu : 8,32 g, masse d'extrait (par différence) : 7,2 g.

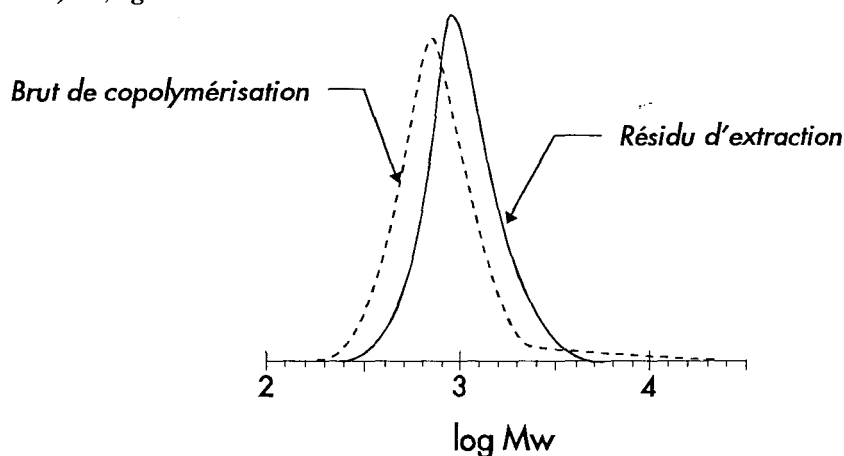


Schéma 20

Nous pouvons remarquer que l'évolution des masses moléculaires entre le brut et le résidu est très nette (schéma 20). La polydispersité passe de 1,4 à 1,1, de plus, les \bar{M}_n évoluent de 640 à 890. Ceci associé à la perte de 7,2 g de polymère du fait de l'extraction, nous permet de conclure à la présence de l'homopolymère (47 % au minimum).

L'analyse IR traduit la présence de fonctions carbonyles au sein du résidu et donc identifie ce dernier comme étant le copolymère.

La comparaison des caractéristiques GPC nous amène à calculer le nombre moyen de motifs MMA insérés par chaîne de PE égal à 4,5.

Il apparaît ainsi que le bilan matière n'est pas exact. Effectivement, si nous ramenons les résultats d'extraction à la masse de brut de copolymérisation, nous pouvons observer qu'il manque environ 4 g de polyéthylène. L'extrait n'ayant pu être analysé, ce dernier comporte très certainement un pourcentage non négligeable de copolymère de basses masses moléculaires ayant été entraîné par l'acétone. De ce fait, nos résultats sont erronés, par défaut, concernant la quantité de copolymère synthétisé.

Nous sommes donc en mesure de synthétiser, à -78°C , au moins 8,9 g de copolymère éthylène / MMA comportant 4,5 motifs MMA pour 16 motifs éthylène (schéma 21).

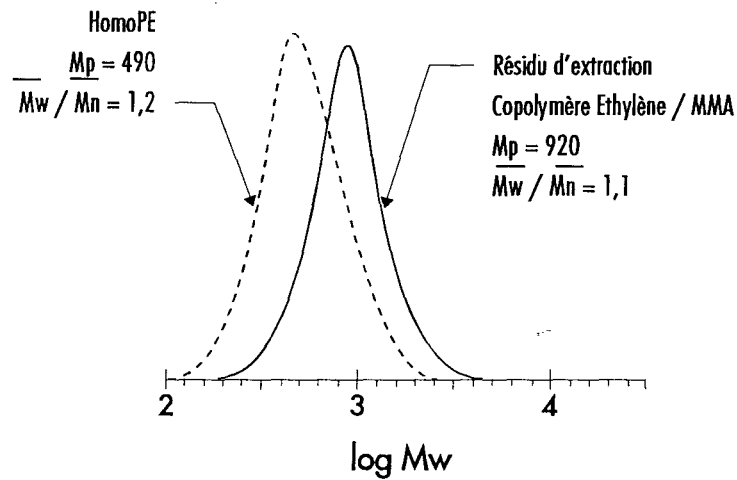


Schéma 21

B.I.3- Conclusion

Au terme de cette étude, il apparaît que notre système catalytique $\text{Cp}^* \text{LnCl}_2 \text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$ est tout à fait apte à produire des copolymères bi-séquencés d'éthylène et de méthacrylate de méthyle.

Certaines optimisations sont encore nécessaires, essentiellement sur le contrôle des réactions de transferts (à -78°C encore 47 %).

En effet, comme Yasuda le mentionne^{8,9}, la génération d'homopolymère du comonomère oblige le brut réactionnel à subir une étape d'extraction.

Néanmoins, compte tenu des protocoles expérimentaux, nous sommes en mesure de produire plusieurs grammes de ce type de copolymère, avec pour conséquence la possibilité d'analyser les propriétés de ce dernier.

B.II- Copolymérisation éthylène / ϵ -caprolactone

B.II.1- A 80°C

Le protocole expérimental employé lors de la synthèse de copolymères éthylène / MMA à -78°C a été reproduit dans le cas de l' ϵ CL.

Une polymérisation de l'éthylène est donc menée durant 22 min. à 80°C en présence de 0,1 mmole de complexe au samarium et de $Mg / Sm = 50$. Au bout de ce temps, un échantillon est prélevé pour les mêmes raisons que celles évoquées lors de la polymérisation du MMA.

L' ϵ -caprolactone est alors introduite dans le milieu réactionnel et la copolymérisation conduite durant 2 h. Le polymère est ensuite précipité dans l'heptane, filtré et séché quatre jours à 60°C. 60g de polymère ont été obtenus.

Si nous comparons les différentes distributions des masses moléculaires nous obtenons le schéma 22.

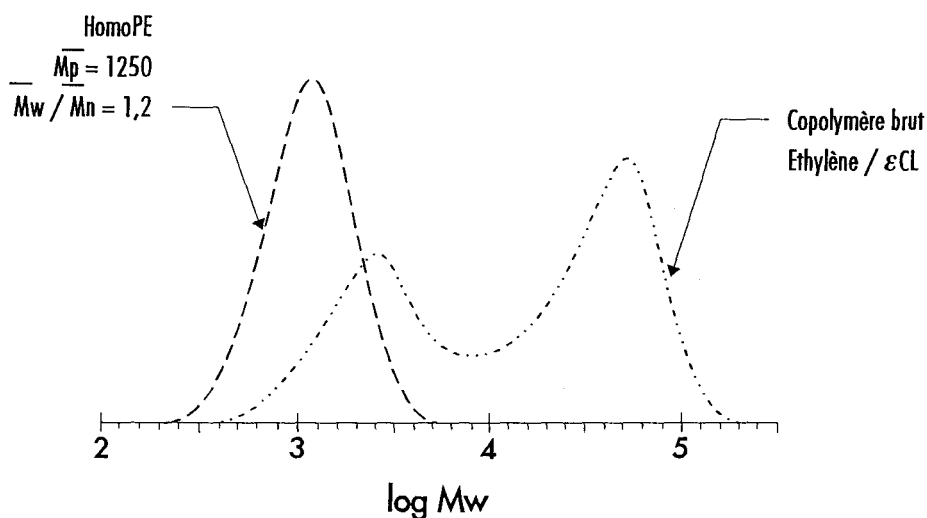


Schéma 22

Nous pouvons remarquer un déplacement global des masses moléculaires vis-à-vis du PE. Ceci signifie donc que toutes les chaînes comportent au moins un motif ϵ CL.

D'autre part, il apparaît que la distribution du copolymère brut possède un profil bimodal.

Compte tenu des masses moléculaires, ainsi que des références concernant l'homopolymère décrites au Chapitre IV.A.III (p 179), nous pouvons penser que la distribution centrée sur les hautes masses correspond à l'homopoly- ϵ CL.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé une extraction à l'acétone durant huit jours, de l'homopoly- ϵ CL du brut de copolymérisation. 7,5 g ont pu être retirés d'un échantillon de 8,5 g. L'ensemble des fractions (PE, brut de copolymérisation, résidu et extrait d'extraction) a été analysé en GPC.

L'observation des distributions des masses moléculaires nous permet d'effacer le doute qui pouvait subsister sur la présence du copolymère (schéma 23).

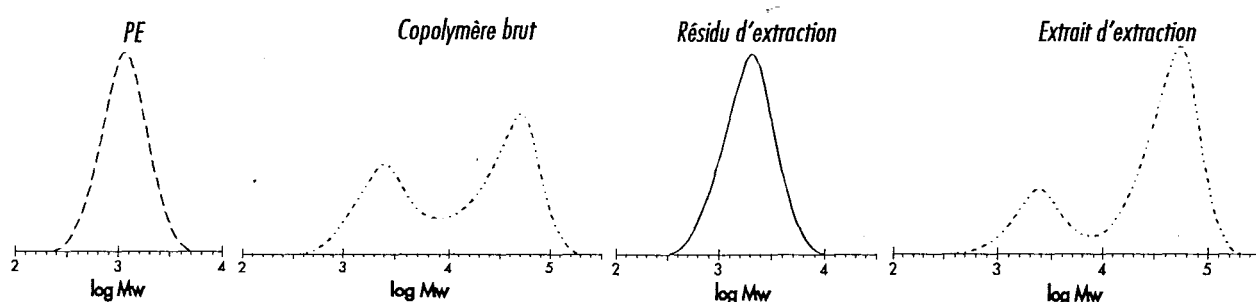


Schéma 23

Il apparaît clairement que le résidu d'extraction ne comporte plus qu'une seule distribution, différente du PE.

Par ailleurs, l'extrait présente une bimodalité. Ceci est expliqué par la durée de l'extraction (8 jours). En effet, comme pour le MMA, l'homopoly- ϵ CL a été extraite dans un premier temps. Par la suite, nous avons solubilisé les chaînes comportant une courte séquence PE (solubles) avec un certain branchement polycaprolactone.

Ainsi, l'extrait comporte un pourcentage non négligeable de copolymère. L'analyse de la courbe cumulée des masses moléculaires permet d'estimer cette fraction à 30 %.

La présence de copolymère au sein de l'extrait est confirmée par DSC. En effet, un signal appartenant au polyéthylène a été détecté.

Etudions maintenant l'évolution entre le PE et le résidu d'extraction (tableau 57).

Tableau 57 : Analyse GPC du PE et du résidu d'extraction

PE				Copolym. éthylène / ϵ -Capro.			
\bar{M}_n	\bar{M}_w	Mp	\bar{M}_w / \bar{M}_n	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Mp	\bar{M}_w / \bar{M}_n
1100	1325	1250	1,2	1760	2230	2230	1,26

^a Conditions : $Cp^*SmCl_2Li(OEt_2)_2$: 0,1 mmol, Mg/Sm = 50, ϵ CL : 500 mmol, solvant : Isopar L (500 cm³), PE : 22 min. à 80°C, Copo. E/ ϵ CL : 60 min. à 80°C, Masse de C₂H₄ polymérisée : 11,3 g, Masse de brut de copolymérisation : 60 g, Caractéristiques de l'extraction : masse avant extraction : 8,5 g, masse du résidu : 1 g, masse de l'extrait : 7,5 g.

Le schéma 24 illustre ces variations.

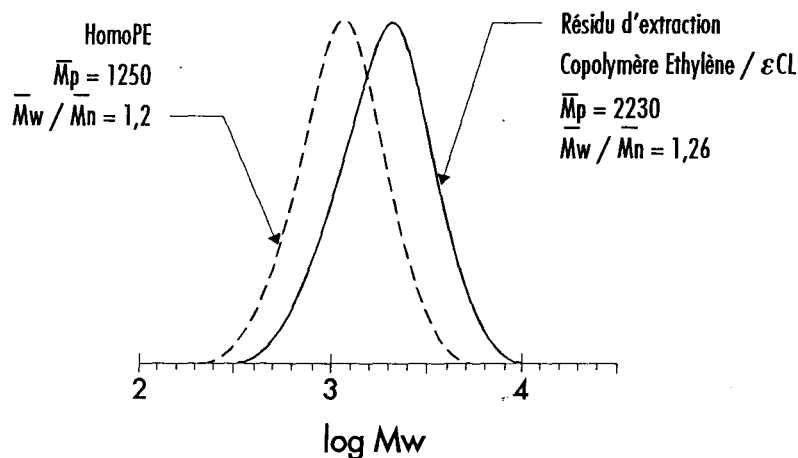


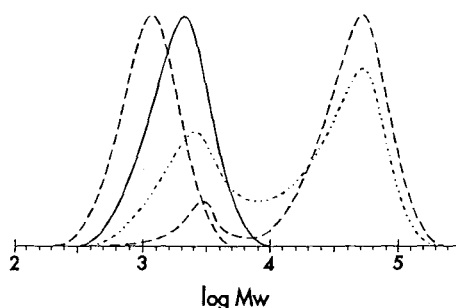
Schéma 24

Les analyses IR et DSC du résidu témoignent de la présence d' ϵ CL. La synthèse de copolymères bi-blocs éthylène / ϵ CL est donc possible. Il s'avère tout de même que les réactions de transferts sont très présentes.

En effet, lors de l'extraction, 8,6 g de polymère ont été initialement introduits. La masse de résidu recueillie ne représente que 1 g contre 7,6 g pour l'extrait. Ainsi, si nous tenons compte du pourcentage de copolymère présent au sein de l'extrait (~30%), nous pouvons estimer que globalement 23g de copolymère éthylène / ϵ CL ont pu être synthétisés. L'homopoly- ϵ CL représente donc 61 % du brut de copolymérisation.

Il semble donc souhaitable de minimiser ces réactions parasites, et donc de travailler dans un premier temps à température plus basse.

Nous pouvons néanmoins conclure qu'à 80°C, le taux d'insertions dans ces conditions est de 6 motifs ϵ CL pour 39 motifs éthylène.



B.II.2- A 15°C

Pour les raisons que nous avons évoquées ci-dessus, nous avons réalisé un test de copolymérisation identique au précédent mis à part que la température de copolymérisation est de 15°C.

La première observation que nous devons noter est que la quantité trop importante d' ϵ CL injectée a provoqué un rapide arrêt de l'agitation par prise en masse du milieu. La réaction n'a pu ainsi être menée que durant 20 min..

Néanmoins, l'analyse GPC de l'ensemble des échantillons prélevés (PE, copolymère brut, résidu et extrait d'extraction) nous a permis de tirer les conclusions suivantes.

En comparant le PE et le brut de copolymérisation nous observons les profils suivants (schéma 25) :

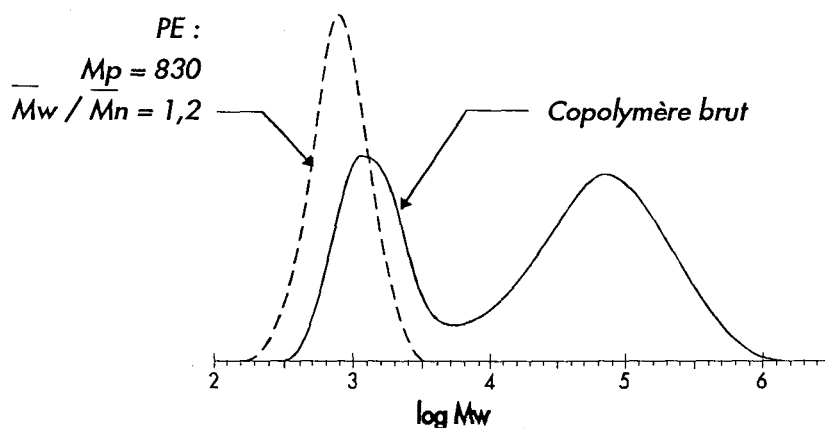


Schéma 25

Après extraction, les caractéristiques GPC du résidu sont les suivantes :

Tableau 58 : Analyse GPC du PE et du résidu d'extraction

PE				Copolym. éthylène / ϵ -Capro.			
\bar{M}_n	\bar{M}_w	M_p	\bar{M}_w / \bar{M}_n	\bar{M}_n	\bar{M}_w	M_p	\bar{M}_w / \bar{M}_n
720	880	830	1,2	1875	57290	1050	30,5

^a Conditions : $Cp^*SmCl_2Li(OEt_2)_2$: 0,1 mmol, $Mg/Sm = 50$, ϵ CL : 150 mmol, solvant : Isopar L (500 cm³), PE : 21 min. à 80°C, Copo. E/ ϵ CL : 60 min. à 80°C, Masse de C_2H_4 polymérisée : 10,2g, Masse de brut de copolymérisation : 25 g, Caractéristiques de l'extraction : masse avant extraction : 10,6 g, masse du résidu : 2,5 g masse de l'extrait : 8,1 g.

Comme précédemment notons l'évolution des masses moléculaires (annexes 10 p X). En outre, nous pouvons remarquer, que la proportion d'homopoly- ϵ CL dans le résidu a diminué, mais est encore importante. L'extraction n'a donc pas été conduite suffisamment longtemps (schéma 26).

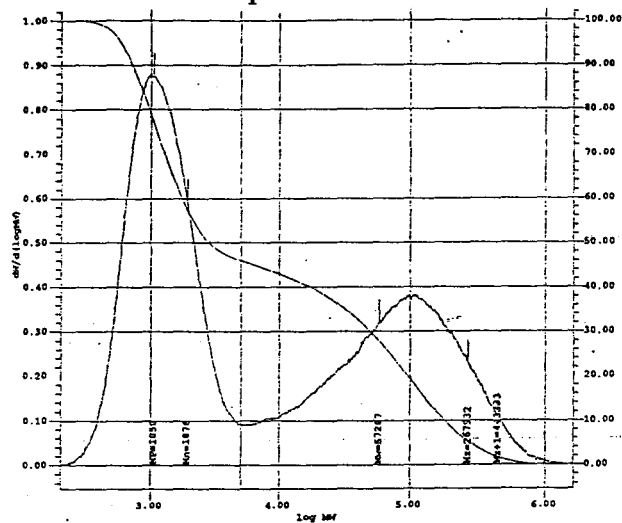


Schéma 26

Néanmoins, la proportion d'homopoly- ϵ CL représente ici 62 % du brut contre 61 % à 80°C. Ceci a été confirmé lors de l'extraction. Les analyses IR et DSC montrent que l'extrait comporte du PE. L'extraction de l'homopoly- ϵ CL du copolymère semble donc très délicate à réaliser du fait des faibles masses moléculaires.

Il apparaît donc, néanmoins, que la température est un paramètre relativement peu efficace pour le contrôle des réactions de transferts.

Afin de pouvoir comparer les caractéristiques du polyéthylène de référence et du copolymère obtenu, nous avons procédé à un retraitement de la courbe GPC en ne tenant compte que du signal principal (correspondant au copolymère). Les résultats sont rapportés dans le tableau suivant :

Tableau 59 : Analyse GPC du PE et du résidu d'extraction - Retraitement

PE				Copolym. éthylène / ϵ -Capro.			
\bar{M}_n	\bar{M}_w	M_p	\bar{M}_w / \bar{M}_n	\bar{M}_n	\bar{M}_w	M_p	\bar{M}_w / \bar{M}_n
720	880	830	1,2	1015	1300	960	1,3

^a Conditions : $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$: 0,1 mmol, Mg/Sm = 50, ϵ CL : 150 mmol, solvant : Isopar L (500 cm³), PE : 21 min. à 80°C, Copo. E/ ϵ CL : 60 min. à 80°C, Masse de C₂H₄ polymérisée : 10,2g, Masse de brut de copolymérisation : 25 g, Caractéristiques de l'extraction : masse avant extraction : 10,6 g, masse du résidu : 2,5 g masse de l'extrait : 8,1 g.

Le copolymère synthétisé à 15°C, comporte donc 2,6 motifs ϵ CL pour 26 motifs éthylène (schéma 27).

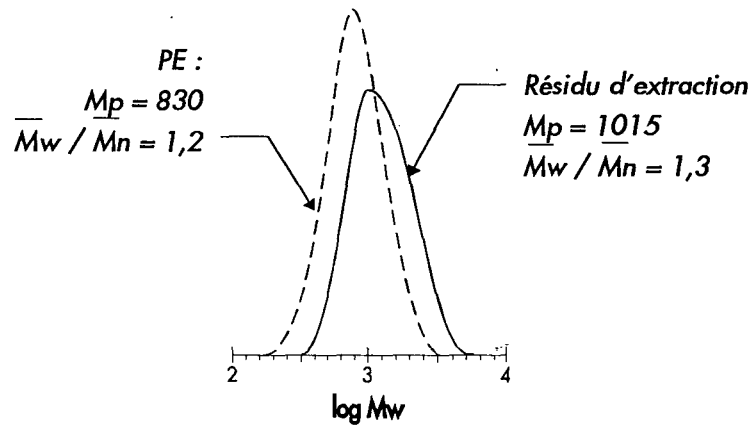


Schéma 27

B.II.3- Conclusion

Il apparaît donc que notre système catalytique $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt_2)_2 + BEM$ est tout à fait apte à produire des copolymères bi-séquencés d'éthylène et d' ϵ -caprolactone.

Si les conditions de synthèse peuvent encore être améliorées, surtout en ce qui concerne les réactions de transferts, il nous est malgré tout possible d'obtenir ces copolymères (schéma 29).

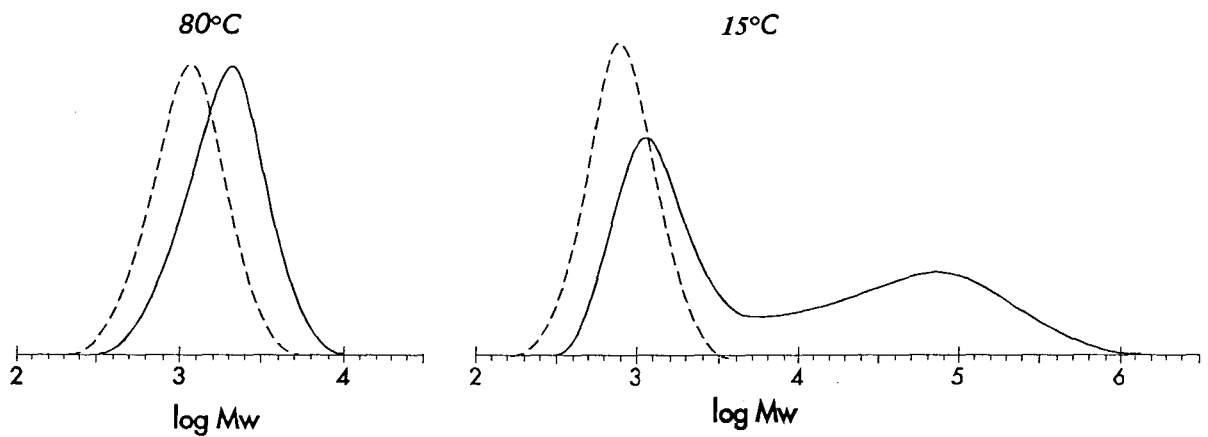


Schéma 29

B.III- Conclusion

L'obtention de copolymères bi-séquencés éthylène / MMA ou ϵ CL par synthèse "one pot" à l'aide du système $\text{Cp}^*\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$ est donc possible.

Les rendements en copolymères sont fortement dépendants de la température, ainsi que du temps de réaction.

Néanmoins, dans des conditions faiblement optimisées, les quantités obtenues sont au minimum de l'ordre du gramme, ce qui est parfaitement quantifiable.

Il apparaît que les protocoles expérimentaux demandent à être reconsidérés dans le but de mieux maîtriser les réactions de transferts, à l'origine de la production des homopolymères.

Un autre paramètre semble aussi influencer la conversion : la concentration en comonomère. Il est impératif que le milieu demeure en permanence soumis à une vive agitation, donc liquide, afin de ne pas générer de croissance désordonnée.

Compte tenu de tout ceci, une synthèse à grande échelle de ce type de copolymère semble parfaitement réalisable.

C- Utilisation des composés MgP_2 en tant que macroinitiateur de polymérisation

Par la méthode "one pot", nous avons vu que les copolymères contenaient une fraction non négligeable d'homopolymère du comonomère polaire. Le samarium étant initiateur de ces réactions et susceptible d'engendrer des réactions de transferts, nous avons décidé de travailler en présence d'un dialkylmagnésien isolé et caractérisé.

Il est bien connu que bon nombre de monomères polaires peuvent être homopolymérisés de manière anionique à l'aide d'initiateurs de type $RMgR'$ ¹⁰. Compte tenu de ces travaux, nous avons entrepris des réactions de valorisations des composés MgP_2 par initiation de réactions d'homopolymérisations du MMA et de l' ϵ CL, afin de produire des copolymères bi-séquencés éthylène / comonomères polaires.

C.I- Rappel sur la synthèse des MgP_2

Cette voie de synthèse des copolymères bi-blocs, se déroule donc suivant deux étapes distinctes :

- Synthèse de MgP_2
- puis
- Réaction d'homopolymérisation à l'aide de MgP_2 .

Concernant la synthèse de MgP_2 , plusieurs paramètres vont permettre de prévoir le type de dialkylmagnésiens désirant être produits, conformément aux études du chapitre II.C (p 84).

Afin de nous affranchir au mieux du samarium à l'origine de réactions d'échanges ou de transferts, nous avons opté pour la préparation de MgP_2 par filtration. Le catalyseur $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$ + BEM a été utilisé en présence d'un rapport $Mg / Sm = 100$. De ce fait, nous pouvons supposer que la présence de samarium est minime. Néanmoins, cela ne signifie pas qu'il ne

sera pas actif. De plus, nous ne savons pas quelle est l'activité du samarium par rapport à celle du magnésium en homopolymérisation du MMA ou d' ϵ CL.

Ainsi, afin d'être certains de sa faible contribution, il nous a fallu isoler MgP_2 dépourvu au mieux du complexe au samarium.

Nous avons donc reproduit fidèlement le test du chapitre II.B.III.3 (p 74), où MgP_2 est filtré puis lavé à l'Isopar L.

Les caractéristiques des chaînes de polyéthylène portées par Mg ont été déterminées par analyse GPC après hydrolyse (tableau 60).

Tableau 60 : Caractéristiques GPC du MgP_2 utilisé en tant que macroinitiateur ^a

\overline{Mn}	\overline{Mw}	Mp	$\overline{Mw} / \overline{Mn}$
1170	1510	1270	1,3

^a Conditions : $Cp^*SmCl_2Li(OEt)_2$: 0,2 mmol , $Mg/Sm = 100$,
solvant: toluène (500 cm^3), Température : 80°C , temps de polym. : 3260 s

C'est donc ce MgP_2 , isolé et caractérisé (annexe 11 p XI), qui sera utilisé en tant que macroinitiateur au cours des études suivantes.

C.II- Synthèse d'homopoly-MMA initiée par MgP_2

Afin de nous placer dans les conditions d'une polymérisation anionique vivante, nous avons reproduit le protocole expérimental développé dans le cas du BEM (§ Chapitre IV.A.III p 179). Ces conditions sont très souvent rencontrées dans la littérature ¹¹.

C.II.1- Homopolymérisation du MMA à -78°C

Rappelons que la polymérisation anionique du MMA est très influencée par la température. Ainsi, le pourcentage de conversion est-il très fortement diminué lorsque la température augmente ¹². A l'issue de la réaction, le polymère est précipité dans l'heptane, filtré et séché quatre jours à 60°C .

Un échantillon est ensuite soumis à une extraction de l'homopolymère ayant pu être généré à la suite de réactions de transferts.

Les résultats des analyses GPC du polyéthylène et du résidu d'extraction sont reportés dans le tableau 61.

Tableau 61 : Copolymère éthylène / MMA issu d'une réaction de macroinitiation à -78°C ^a

PE				Copolym. éthylène / MMA			
\overline{M}_n	\overline{M}_w	Mp	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	\overline{M}_n	\overline{M}_w	Mp	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
1170	1510	1270	1,3	1320	1750	1350	1,3

^a Conditions : $\text{MgP}_2 = 1 \text{ mmol}$, $\text{MMA} = 50 \text{ mmol}$, toluène 100 cm^3 , 3h à -78°C , Masse de brut de copolymérisation : 2,3 g, Caractéristiques de l'extraction : masse avant extraction : 1,2 g, masse du résidu : 0,91 g.

Nous pouvons remarquer une évolution globale des masses moléculaires (annexe 12 p XII). Les analyses IR confirment la présence du copolymère.

Le calcul du $\Delta\overline{M}_n$ nous amène à déterminer le nombre de motifs MMA insérés, soit 1,5 pour 45 motifs éthylène. 1,75 g de "copolymère" ont été obtenus.

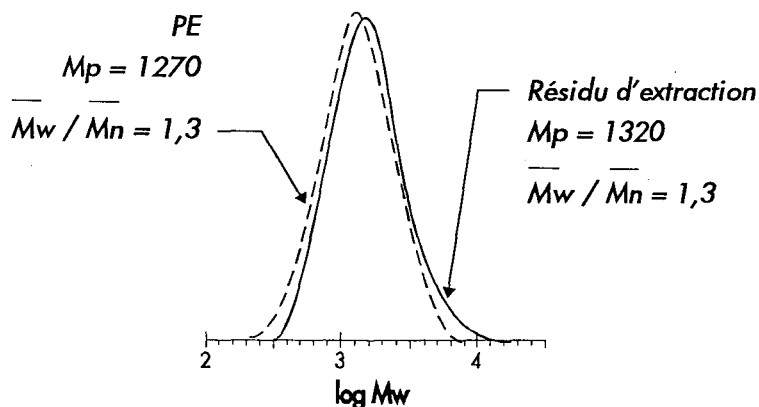


Schéma 29

Le polymère isolé n'est pas vraiment un copolymère mais plutôt un polymère fonctionnalisé du fait du taux d'insertion.

C.II.2- Homopolymérisation du MMA à -30°C dans le toluène

Un test a été conduit à -30°C durant 48 h, suivant le même protocole que précédemment, en présence de 200 mmol de MMA.

Le brut de copolymérisation ainsi que le résidu d'extraction présente des distributions GPC bimodales (cf. Schéma 30). Ceci montre donc que l'extraction n'a pu être totale. De ce fait, afin de pouvoir poursuivre nos calculs, nous avons retraité la distribution concernant le résidu, afin de connaître les paramètres (\overline{M}_n , \overline{M}_w , M_p , $\overline{M}_w / \overline{M}_n$) du signal principal. Le tableau 62 rassemble donc les caractéristiques GPC (annexe 13 p XIII) concernant MgP_2 et le résidu d'extraction (signal retraité).

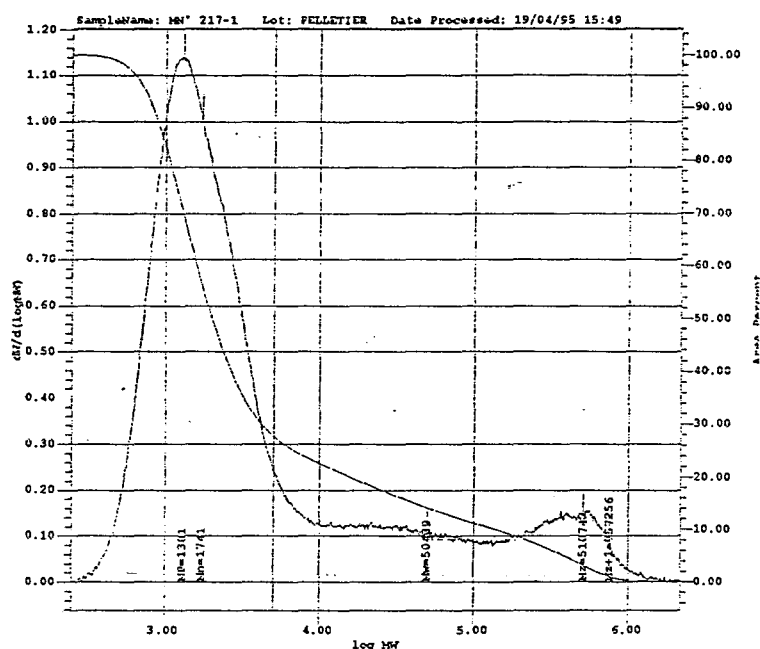


Schéma 30

Tableau 62 : Copolymère éthylène / MMA à $-30^{\circ}C$ dans le toluène^a

PE				Copolym. éthylène / MMA			
\overline{M}_n	\overline{M}_w	M_p	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	\overline{M}_n	\overline{M}_w	M_p	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
1170	1510	1270	1,3	1270	1760	1215	1,4

^a Conditions : $MgP_2 = 2 \text{ mmol}$, $MMA = 98 \text{ mmol}$, toluène 100 cm^3 , $48h$ à $-30^{\circ}C$, Masse de brut de copolymérisation : $8,4 \text{ g}$, Caractéristiques de l'extraction : masse avant extraction : $7,72 \text{ g}$, masse du résidu : $7,16 \text{ g}$.

La présence de la bande carbonyle, observée en IR, nous renseigne sur l'existence du copolymère. Compte tenu des résultats de l'extraction, nous pouvons déterminer que 7 % du brut de polymérisation est formé par de l'homopolymère du MMA.

L'ensemble de ces résultats nous a permis de déterminer le nombre de motifs MMA insérés, à savoir 1 pour 45 motifs éthylène.

Il nous a été possible d'obtenir $7,8 \text{ g}$ de ce "copolymère".

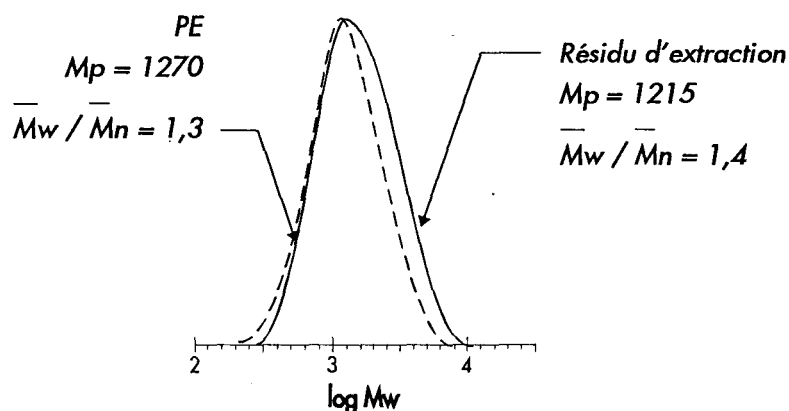


Schéma 31

Il apparaît donc que les réactions d'homopolymérisation du MMA initiées par des dialkylmagnésien à longues chaînes ont une cinétique très lente, et que de ce fait le nombre de motifs insérés sur les dites chaînes est faible. Les polymères obtenus appartiennent eux aussi à la famille des polymères fonctionnalisés.

C.III- Synthèse d'homopoly- ϵ caprolactone initiée par MgP_2

C.III.1- A 20°C dans le toluène

L'ensemble des observations faites sur le MMA, nous a permis de minimiser certains effets (réactions de transferts, prise en masse) lors de l'étude de l' ϵ CL. Les conditions expérimentales appliquées au MMA ont donc été rapportées à la lactone.

Compte tenu de la forte réactivité des dialkylmagnésiens vis-à-vis des lactones, nous avons préconisé de ne pas travailler à trop basse température (20°C) afin de conserver un milieu fluide.

Ainsi, 53 mmol d' ϵ CL ont été ajoutées à 2 mmol de MgP_2 en solution dans le toluène et la réaction conduite durant 2 h.

Le polymère est précipité dans l'heptane, filtré, séché quatre jours à 60°C puis soumis à une extraction durant 72 h.

Nous pouvons remarquer que de nouveau, le résidu d'extraction présente des distributions GPC bimodales (cf. Schéma 32).

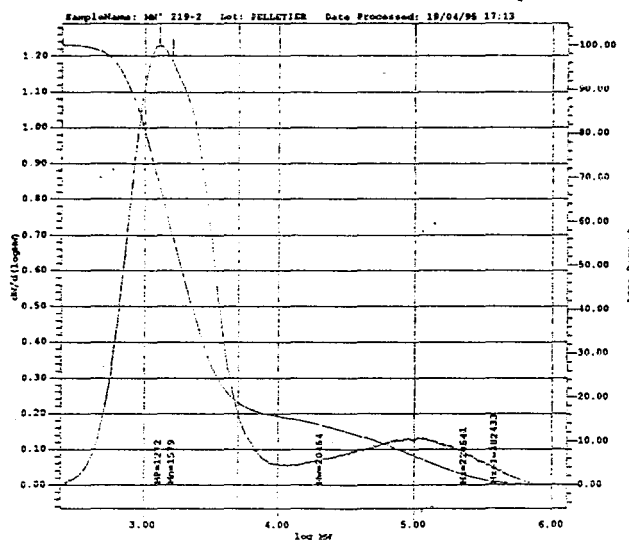


Schéma 32

Ceci montre donc que l'extraction n'a pu être totale. De ce fait, afin de pouvoir poursuivre nos calculs, nous avons retraité cette distribution, afin de connaître les paramètres (\overline{M}_n , \overline{M}_w , M_p , $\overline{M}_w / \overline{M}_n$) du signal principal.

Les analyses GPC du résidu retraité sont présentés dans le tableau 63. L'ensemble des résultats GPC sont disponible à l'annexe 14 p XIV.

Tableau 63 : Copolymère éthylène / ϵ CL à 20°C initié par MgP_2

PE				Copolym. éthylène / ϵ CL			
\overline{M}_n	\overline{M}_w	M_p	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	\overline{M}_n	\overline{M}_w	M_p	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
1170	1510	1270	1,3	1325	1830	1270	1,4

^a Conditions : $MgP_2 = 2 \text{ mmol}$, ϵ CL = 53 mmol, toluène : 100 cm³, 48h à 20°C, résidu d'extraction, Masse de brut de polymérisation : 7,7 g, Caractéristiques de l'extraction : masse avant extraction : 5,8 g, masse du résidu : 3,06 g, masse de l'extrait : 2,74 g.

Nous pouvons observer une évolution très nette des masses moléculaires entre MgP_2 et le résidu d'extraction.

Les analyses IR et DSC confirment la présence de motifs lactones au sein du résidu d'extraction.

L'homopoly ϵ CL représente 47 % du brut de polymérisation.

Nous pouvons ainsi déterminer un taux d'insertions de 1,35 motifs d' ϵ CL pour 45 motifs éthylène (schéma 33). 4,1 g de polymère fonctionnalisé ont été obtenus.

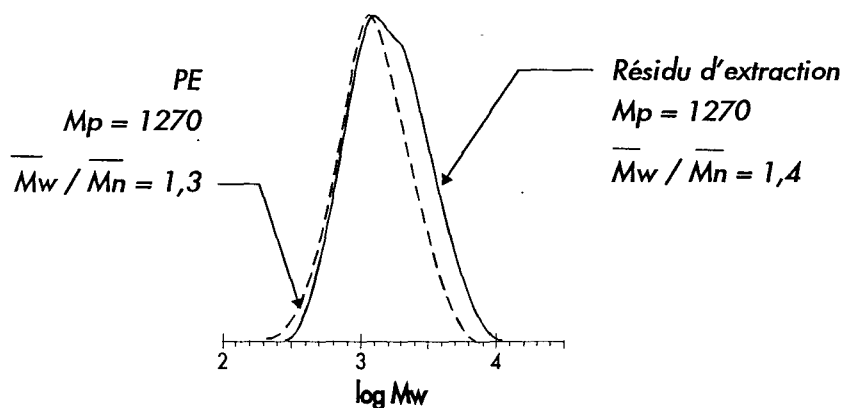


Schéma 33

C.III.2- A 20°C dans le THF

A 20°C dans le THF durant 2 h, dans des conditions de concentrations identiques, le polymère extrait présente les caractéristiques suivantes (tableau 64) :

Tableau 64 : Copolymère éthylène / ϵ CL à 20°C dans le THF^a

PE				Copolym. éthylène / ϵ CL			
\overline{M}_n	\overline{M}_w	M_p	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	\overline{M}_n	\overline{M}_w	M_p	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
1170	1510	1270	1,3	1555	2230	1490	1,4

^a Conditions : $MgP_2 = 2$ mmol, ϵ CL = 53 mmol, THF : 100 cm³, 48h à 20°C, résidu d'extraction, Masse de brut de polymérisation : 6,8 g, Caractéristiques de l'extraction : masse avant extraction : 6 g, masse du résidu : 3,9 g, masse de l'extrait : 2,05 g.

A l'aide des caractérisations IR, DSC et GPC (annexe 15 p XV), il nous a été possible d'identifier le copolymère éthylène / ϵ CL possédant 3,4 motifs ϵ CL pour 45 motifs éthylène (schéma 34).

Il apparaît de plus, que 2,85 g d'homopoly- ϵ CL ont pu être extraits et identifiés en DSC, ce qui représente un taux de réactions de transferts égal à 34 %.

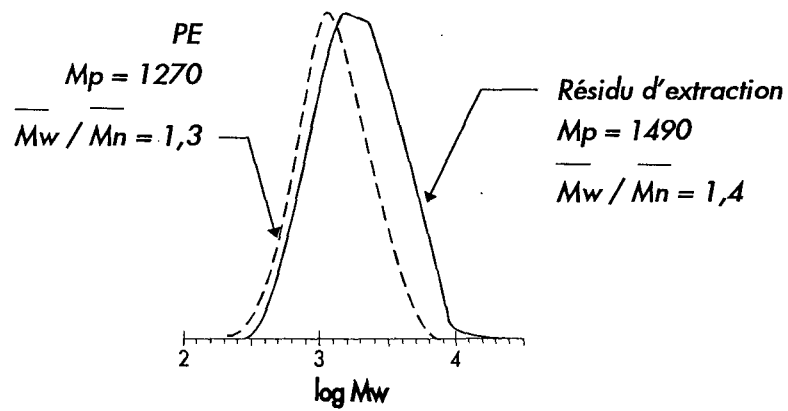


Schéma 34

C.III.3- Conclusion

Nous pouvons ainsi conclure qu'il est possible d'initier des réactions d'homopolymérisations de l' ϵ -caprolactone à l'aide de dialkylmagnésiens lourds. Ces réactions permettent l'obtention de polymères fonctionnalisés éthylène / ϵ -caprolactone. Le nombre de motifs insérés est alors, au minimum, de 1,35 pour 45 motifs éthylène dans les conditions utilisées. Il apparaît de plus, qu'au même titre que pour le MMA, le choix du solvant, ainsi que de la température est crucial, en vue de minimiser les réactions de transferts. Ce choix peut aussi influencer très fortement sur la conversion.

C.IV- Conclusion

L'ensemble de ce chapitre nous a permis de montrer qu'il était possible de synthétiser des copolymères éthylène / comonomères polaires suivant deux schémas réactionnels différents.

L'un fait intervenir le complexe $\text{Cp}^*\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$, avec une réaction de prépolymérisation de l'éthylène, suivant un système "one pot".

Le second est basé sur l'action d'un dialkylmagnésien lourd, préalablement synthétisé, isolé et caractérisé. Ce composé est alors utilisé en tant que macroinitiateur de réaction d'homopolymérisation du comonomère polaire. Le produit finalement obtenu correspond à un polymère fonctionnalisé. Néanmoins, l'optimisation des conditions de synthèses pourrait permettre l'obtention de copolymère du même type que ceux produits suivant le schéma "one pot".

Les caractéristiques des copolymères sont fonctions d'un choix approprié de la température de réaction et / ou du solvant. Il est ainsi possible d'obtenir, dans les conditions étudiées, plusieurs grammes de copolymères pouvant comporter quelques motifs MMA, ou ϵCL pour 45 motifs éthylène.

Il semble aussi que l'utilisation d'alkoxy-métaux soit une possibilité intéressante

Références bibliographiques

Chapitre IV

- 1- ECP EniChem Polymères France, Note Interne, **1994**.
- 2- a) Yasuda, H.; Shirahama, H.; Yamashita, M.; Takemoto, Y.; Furo, M.
"Unique Catalysis of Organolanthanide Complexes in Polymerizations of Polar monomers", p 218, Rare Earth's 92, Kyoto, June 1-5, **1992**, The Rare Earth Society of Japan.
- b) Furo, M.; Kibino, N.; Yasuda, H.
"Unique Catalytic Behavior of Organolanthanide Complexes in Polymerization of Ethylene and in Copolymerization of Ethylene with Polar Monomers", p 226, Rare Earth's 92, Kyoto, June 1-5, **1992**, The Rare Earth Society of Japan.
- c) Yamashita, M.; Takemoto, Y.; Furo, M.
"Living Polymerization of Lactones Catalyzed by Organolanthanide Complexes and Mechanistic Studies", p 224, Rare Earth's 92, Kyoto, June 1-5, **1992**, The Rare Earth Society of Japan.
- d) Yasuda, H.; Furo, M.; Yamamoto, H.
Macromolecules **1992**, *25*, 5115.
- 3- a) Berghmans, M.; Thijs, S.; Cornette, M.; Berghmans, H.; De Schryver, F.C.; Moldenaers, P.; Mewis, J.
Macromolecules **1994**, *27*, 7669.
- b) Dybal, J.; Spevacek, J.; Shneider, B.
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Part B **1986**, *24*, 657.
- c) Sedlacek, B.; Spevacek, J.; Mrkvickova, L.; Stejskal, J.; Horska, J.; Baldiran, J.; Quadrat, O.
Macromolecules **1984**, *17*, 825.
- d) Spevacek, J.
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **1978**, *16*, 523.
- 4- Joh, Y.; Kotake, Y.
Macromolecules **1970**, *3,3*,337.
- 5- Akzo Chemicals Inc., *Notice Commerciale*, **1988**.
- 6- Teyssie, P.; Tayt, R.; Hautekeer, J.P.; Jacobs, C.; Jerome, R.; Leemans, L.; Varshney, S.K.
Makromol. Symp. **1990**, *32*, 61.
- 7- Fayt, R.; Forte, R.; Jacobs, C.; Jerome, R.; Ouhadi, T.; Teyssie, P.; Varshney, S.K.
Macromolecules **1987**, *20*, 1444.
- 8- Jpn. Patent to *Kabushibi Kaisha Nippon Shokubai*, H4 114 029, **1992**.
- 9- Eur. Patent to *Showa Denko Kabushibi Kaisha*, 442 476, **1994**.
- 10- Hatada, K.; Nakanishi, H.; Ute, K.; Kitayama, T.
Polymer J. **1986**, *18*, 6, 581.
- 11- Hatada, K.; Nakanishi, H.; Ute, K.; Kitayama, T.
Polymer J. **1986**, *18*, 581.
- 12- Joh, Y.; Kotake, Y.
Macromolecules **1970**, *3,3*,337.
- 13- Fouga, C.
Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Rapport Interne, **1995**.

Chapitre V

Partie Expérimentale

I- Introduction

La chimie organométallique est un domaine de la chimie où il est souvent recommandé de travailler sous atmosphère inerte. Trois techniques sont utilisables, chacune ayant ses avantages et ses inconvénients. Celle de Schlenk est la plus répandue et est souvent associée à une boîte à gants, les deux étant complémentaires. Le summum en la matière est la technique de la ligne à haut vide développée au cours des quinze dernières années par le groupe de Bercaw¹.

Bien souvent le terme "sensible à l'air" ne fait pas la distinction entre la réactivité vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau. Certains composés ne réagissent qu'avec l'eau (ex : TiCl_4) d'autres qu'avec l'oxygène (ex : $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$) mais la plupart sont sensibles aux deux (ex : $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$). Le degré de sensibilité est un paramètre important qu'il faut apprécier à sa juste valeur. En effet, la grande majorité des composés organométalliques sont manipulables par la technique de Schlenk sous azote, ou en boîte à gants ne possédant pas d'unité de recirculation de gaz. Malheureusement dans notre cas, les organolanthanides ainsi que les composés organométalliques des métaux alcalins, alcalinoterreux et du groupe III sont extrêmement sensibles envers l'eau et l'oxygène.

Le développement d'une technique de ligne à haut vide n'est pas concevable dans l'optique actuelle du laboratoire. Elle demande un investissement financier important ainsi qu'une très bonne expérience. Par conséquent, l'utilisation d'argon très pur avec la technique de Schlenk s'avère nécessaire et la possession d'une boîte à gants de haute performance (avec recirculation de gaz sur catalyseurs) est fort appréciée. La manipulation de ces produits demande donc des techniques un peu spéciales². L'apprentissage, la patience et la méticulosité permettent alors leur maîtrise.

II- Appareillage

II.1- La rampe

Elle est d'une conception très simple (schéma 36) avec un minimum de raccords entre les divers éléments afin d'obtenir un vide d'au moins 10^{-2} mmHg.

Les seules connexions en tuyaux à vide sont les raccords pompe-rampe et argon-rampe (20 cm maximum) ainsi que les quatre tuyaux de travail. Le barboteur à huile ainsi que le manomètre à mercure pour le vide ont été éliminés. Les robinets trois voies parallèles à fond sous vide sont graissés avec de l'apiézon H (Prolabo). La rampe est alimentée par de l'argon N 56 (air liquide) passant au préalable sur un filtre à eau et à oxygène (oxisorb) sous une pression absolue de 4 à 5 bars. La pompe à vide primaire (10^{-4} mmHg en sortie) de marque Alcatel est placée sur la paillasse pour minimiser les pertes de charge. Elle est vidangée régulièrement tous les six mois.

Lorsqu'ils ne sont pas utilisés, les quatre tuyaux de travail sont branchés sur une petite rampe contenant du P_2O_5 le tout étant purgé quotidiennement. A chaque arrêt le vide est cassé à l'aide d'argon et la rampe reliée à un bulleur à mercure indépendant par l'un des quatre tuyaux.

Un nettoyage à l'heptane des robinets est réalisé environ tous les quinze jours. Le piège à azote liquide de la rampe sert, d'une part à maintenir un bon vide et d'autre part à protéger la pompe à vide. Il ne doit en aucun cas être utilisé pour évaporer des solvants.

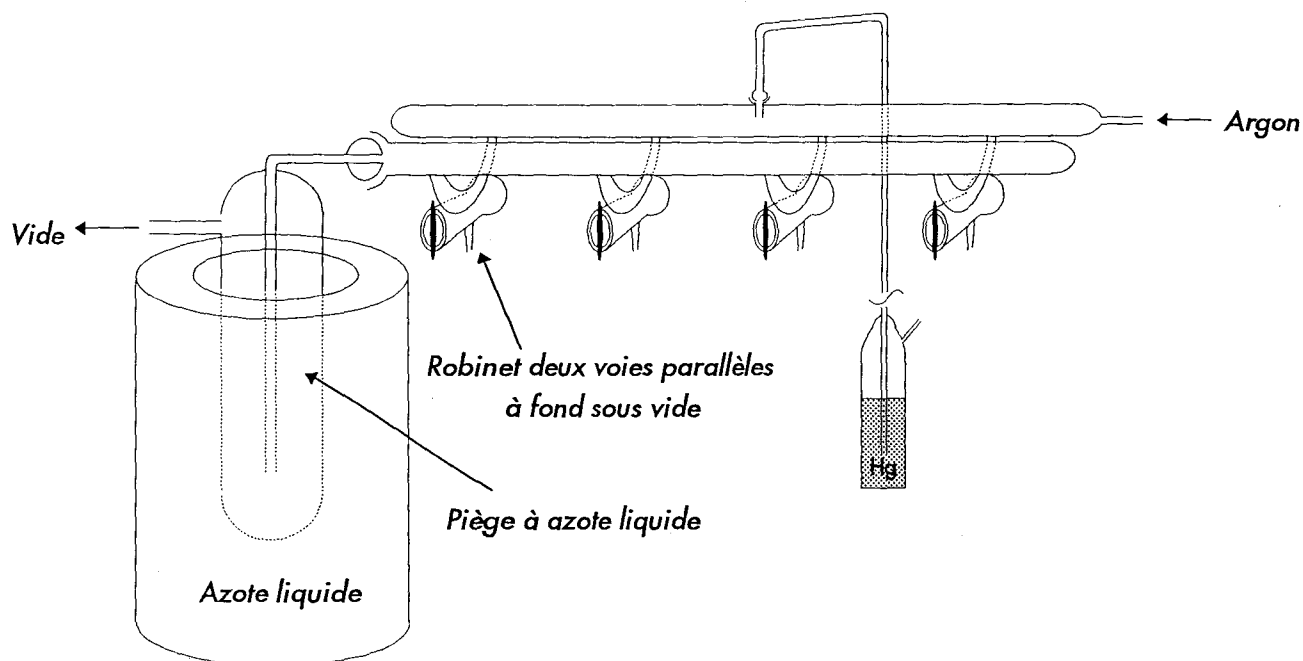


Schéma 36

II.2- Les gaz

- L'argon (N56) pour la rampe a des teneurs en oxygène et en eau respectivement inférieures à 0,5 et 2 ppm. Ce gaz traverse un filtre à eau (oxisorb) puis à oxygène (oxisorb). La concentration limite d'O₂ atteinte est d'environ 0,1 ppm; en dessous de cette valeur, l'oxygène diffuse à travers les joints, les septums et les tuyaux en caoutchouc.

- La boîte à gants est alimentée par de l'azote N60 (O₂ < 0,1 ppm ; H₂O < 6 ppm). Le gaz de régénération des catalyseurs est un mélange azote / hydrogène à 7 % en hydrogène.

- L'éthylène (N26, Air liquide) contient moins de 10 ppm en O₂ et moins de 5 ppm en eau. Il est passé sur un filtre à eau (oxisorb) puis sur KOH. L'élimination de l'oxygène peut être réalisée à l'aide d'un catalyseur composé de MnO déposé sur silice³. L'utilisation de vanadium ou de chrome (oxisorb) est à proscrire, car ils provoquent une polymérisation de l'éthylène pouvant conduire à une explosion du filtre. Une méthode simple de purification pour supprimer d'un seul coup l'oxygène, l'eau et le dioxyde de carbone, consiste à faire circuler l'éthylène sur une solution d'alkylaluminium. Elle présente toutefois l'inconvénient, outre d'être relativement dangereuse, de contaminer l'éthylène par des vapeurs d'alkylaluminium.

II.3- La boîte à gants

De marque MBraun, modèle MB 150, 2 postes, elle est équipée d'un congélateur, de deux sas de 75 L et de 9 L, ainsi que d'une circulation interne des gaz (30 m³ / h). Ceux-ci sont purifiés sur tamis moléculaire et sur catalyseur de désoxygénation au cuivre qui sont régénérés environ tous les mois. Elle permet de travailler avec une atmosphère ayant des concentrations en eau et oxygène, mesurées en permanence, inférieures au ppm.

L'ensemble des pesées, des cristallisations et des transferts de solide sont effectués dans la boîte. Les introductions de produits doivent nécessairement passer par un stade sous vide (dans le sas) et de ce fait, les tubes de Schlenk fermés **doivent être préalablement mis**

sous vide. Pour ce qui est des solvants, ces derniers sont transvasés dans des ballons fermés par des Rotaflo[®], conçus pour supporter, sans aucun risque, ce type de contraintes.

II.4- Méthode et limite de détection des concentrations d'eau et d'oxygène

La boîte à gants est équipée de deux bancs de mesure. L'un d'eau, le second d'oxygène. Les limites de détection se situent respectivement à 0,05 et 0,5 ppm. Il est généralement admis que seul l'indicateur d'eau suffit car celle-ci est plus difficilement éliminable que l'oxygène. Néanmoins notre expérience nous a montré que ce raisonnement est inadéquat et qu'il est dangereux de s'y référer.

Plusieurs méthodes chimiques peuvent également être utilisées. L'eau, à partir de 10 ppm peut être détectée par apparition d'un film blanc sur les parois d'un tube contenant une solution de $TiCl_4$ ou d' $AlMe_3$.

De la même manière une concentration d'oxygène de 5 ppm est mise en évidence avec une solution de diéthylzinc. Un test simple et efficace, applicable dans les boîtes à gants et sur les rampes, consiste à utiliser une solution de $(Cp_2TiCl)_2 ZnCl_2$ ⁴ lequel est insensible à l'eau mais change de couleur (vert \rightarrow marron) dès que la concentration en oxygène devient supérieure à 5 ppm.

II.5- La verrerie

Elle est régulièrement nettoyée à l'aide d'un mélange sulfochromique. Les robinets utilisés sont des interkey de voie 4 mm et les rodages du type 19 / 26. Ils sont nettoyés à l'heptane afin d'éliminer correctement la graisse. Avant toute utilisation, la verrerie est rincée à l'acétone, séchée à 140°C puis purgée une fois à chaud, refroidie sous vide et enfin redégazée deux fois.

III- Purification des solvants

Les solvants sont distillés sous azote pendant deux heures juste avant utilisation⁵. Ils sont prélevés à l'aide de seringues puis impérativement désoxygénés suivant la méthode du point de congélation qui permet d'obtenir des concentrations en oxygène inférieure au ppm.

Leur stockage peut éventuellement se faire sur du titanocène ⁶. Les peroxydes sont éliminés par percolation sur alumine basique superactivée Woelm (OSI) avant distillation.

- L'éther éthylique et le THF sont séchés sur CaCl₂ puis distillés sur alliage sodium-potassium (1 / 3).

- Le toluène est séché sur CaCl₂ et distillé sur sodium.

Ces trois solvants sont distillés en présence de benzophénone (complexe benzophénone - Na).

- Le pentane est vigoureusement agité en présence d'acide sulfurique concentré durant 24 heures, puis à nouveau pendant 24 heures avec une solution acide (H₂SO₄ 3M) de permanganate de potassium (0,1M) est ensuite lavé à l'eau distillée et déperoxydé. Après un séchage sur sulfate de magnésium anhydre, il est distillé sur alliage Na / K (1 / 3).

- Les solvants deutériés sont déperoxydés et séchés par agitation sur alliage Na / K, 1 / 3 puis distillés par cryodistillation.

- Les solvants de polymérisation sont séchés sous vive agitation sur CaH₂ et sous argon durant 48 heures puis distillés toujours sous argon. Ils sont ensuite dégazés trois fois et utilisés très rapidement (dans les 24 à 48 heures).

IV- Les réactifs

- Le pentaméthylcyclopentadiène (Aldrich) est mis en solution dans l'éther éthylique et séché sur tamis moléculaire 4 Å.

- Les trichlorures de lanthanide anhydres (Strem Chemical) sont utilisés sans purification sauf LaCl₃ qui est traité par SOCl₂ dans le THF.

- Le butyléthylmagnésium (Texas alkyl) est livré à 20 % dans l'heptane.

- Le di-n-hexylmagnésium (Texas alkyl) est livré à 20 % dans l'heptane.

- Les comonomères MMA et ϵ CL (Janssen) sont séchés sur CaH_2 sous argon et forte agitation durant quatre jours. Ils sont ensuite distillés et conservés, sous argon, à l'abri de la lumière et à -40°C pour le MMA.

Tous les autres monomères testés ont été purifiés suivant le même procédé.

V- Techniques opératoires

Les détails des manipulations sous atmosphère inerte sont remarquablement décrits par Ellis ⁷. Nous nous contenterons donc de présenter les diverses méthodes utilisées. Nous pouvons tout de même noter que les erreurs de manipulation les plus communes sont : (i) de purger un tube pour la première fois, tandis qu'un autre tube se trouve en communication avec la ligne à vide. Si ce dernier contient des produits hautement réducteurs (ex : métaux carbonyles, hydrures...), ceux-ci sont oxydés et dans certains cas une explosion peut avoir lieu même si une faible quantité d'air pénètre. (ii) de travailler en présence de bouchons percés.

V.1- La séparation solide-liquide

La filtration peut s'effectuer soit par transfert sous azote de la suspension sur un verre fritté N°4, soit en utilisant un montage comprenant un fritté sur lequel sont fixés deux tubes de Schlenk aux extrémités. La filtration nécessite alors une rotation de 180° de l'appareillage (schéma 37). Pour certains précipités trop fins tels que le LiCl, la méthode de décantation sera préférée (schéma 38).

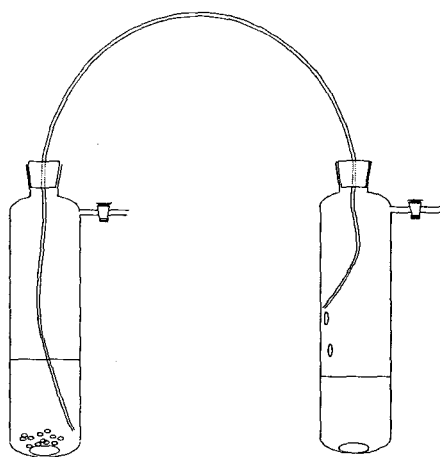


Schéma 38

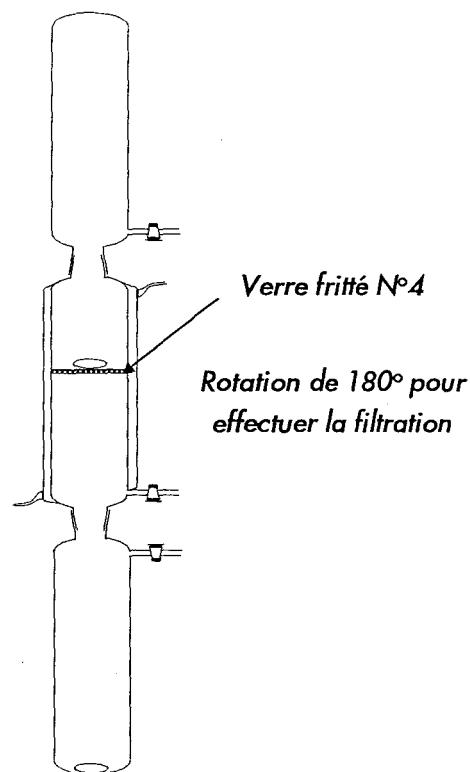


Schéma 37

V.2- La cristallisation

Elle se réalise par stockage du tube de Schlenk au congélateur pendant plusieurs jours. Les cristaux sont ensuite séparés des eaux mères par décantation, lavés avec un peu de solvant froid puis séchés sous vide. Une précaution s'impose si nous utilisons un congélateur différent de celui de la boîte à gants. En effet, le refroidissement crée une dépression, et il est alors absolument nécessaire d'isoler le tube de Schlenk de l'air humide du congélateur. Ainsi le tube est introduit dans un sac plastique qui est soigneusement fermé après plusieurs purges vide-argon.

V.3- Les transferts de solides

En absence de robinets fiables (Rotaflo[®]), il est possible d'utiliser le montage correspondant au schéma 39. Le tube de Schlenk (1), préalablement purgé et taré est fixé sur le système de transfert. Après une nouvelle purge, on adapte la spatule puis le tube de Schlenk (2). Le système est mis à l'horizontale et le produit transvasé. Après avoir remis l'ensemble vertical, le produit se retrouve dans le tube de Schlenk (1) et ainsi de suite. Cette méthode est relativement efficace. Néanmoins, elle est très peu fiable pour le prélèvement de quantités précises.

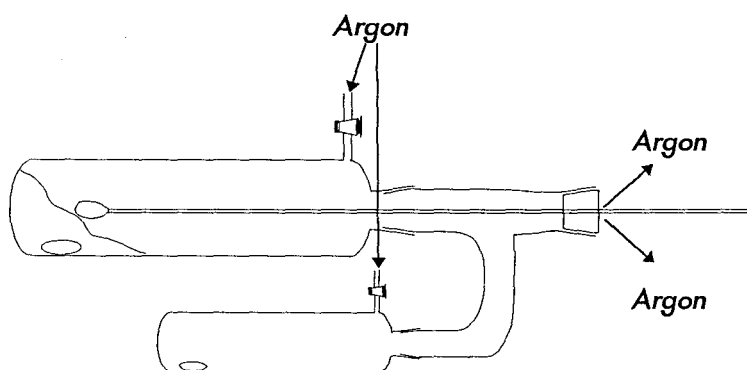


Schéma 39

V.4- L'évaporation

Elle se fait généralement à une température comprise entre 10 à 20°C. Les solvants sont condensés dans un piège (schéma 40) préalablement purgé plusieurs fois.

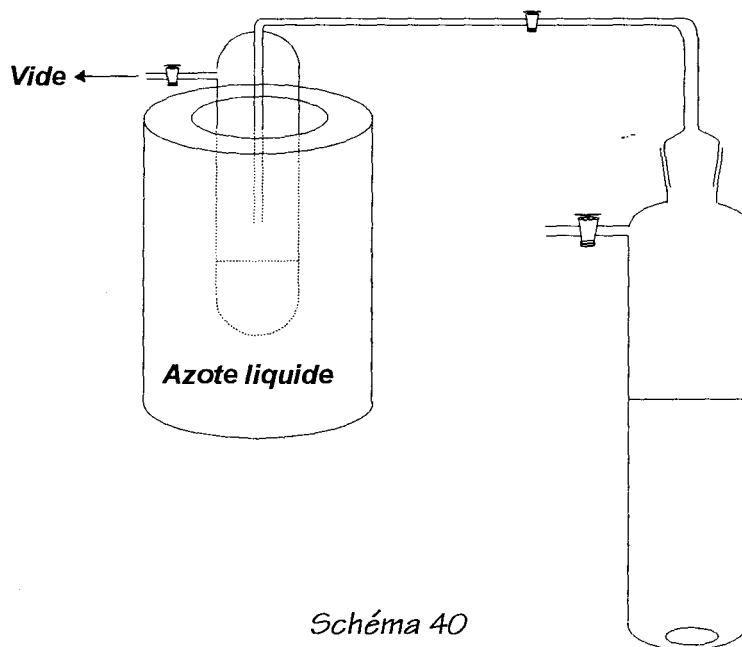


Schéma 40

V.5- Le reflux

La condensation du solvant s'effectue à l'aide d'un réfrigérant droit sous la pression du barboteur à mercure de la rampe tel qu'il est décrit dans le schéma 36. Il est déconseillé de réaliser une circulation de gaz neutre à travers l'appareillage.

La réalisation d'une manipulation à reflux à l'intérieur d'une boîte à gants est une méthode très délicate que nous n'avons pas utilisée. L'utilisation d'eau froide présente un risque très important de contamination par fuite ou diffusion. L'emploi d'un cryostat contenant du méthylcyclohexane comme liquide réfrigérant est une méthode coûteuse et déconseillée du point de vue sécurité.

Très récemment Stevens⁸ a proposé un système utilisant l'atmosphère de la boîte à gants comme moyen de refroidissement. Ce système est facilement réalisable, peu onéreux et semble relativement efficace.

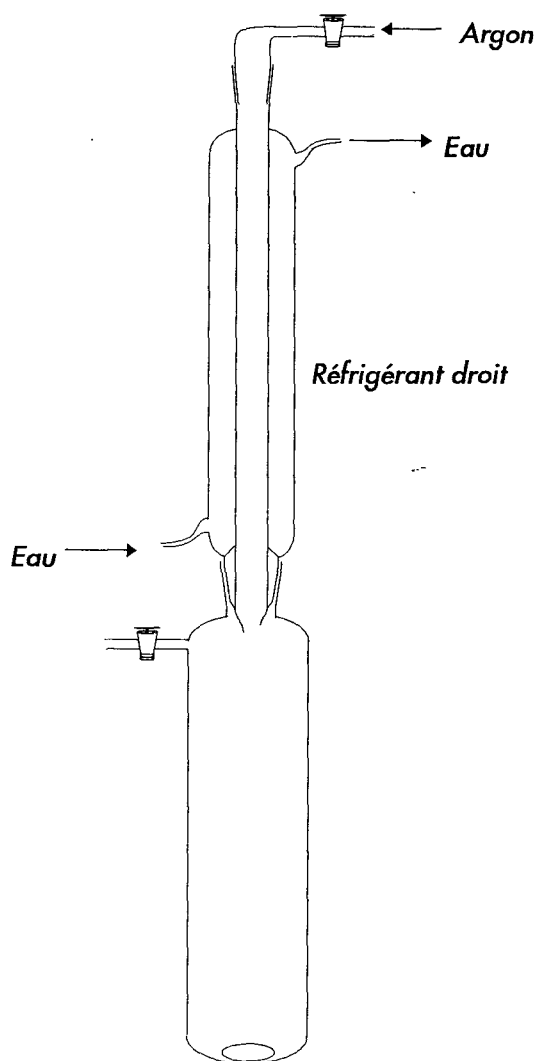


Schéma 41

VI. Synthèse

VI.1- Préparation de $\text{Cp}^*\text{Li}^{\ominus}$

Dans un tube de Schlenk d'une capacité de 300 cm^3 , on introduit $4,9\text{ g}$ de Cp^*H ($35,8\text{ mmol}$), puis 50 cm^3 de THF et 100 cm^3 de Et_2O . Le tout est refroidi à 0°C au moyen d'un bain de glace. Une solution étherée de BuLi (préparée par dilution de $3,6\text{ cm}^3$ de BuLi 10 M / hexane dans 50 cm^3 de Et_2O à 0°C) est additionnée à 0°C goutte à goutte à la précédente sous une vive agitation en 1 heure 30 min. Un précipité blanc volumineux de Cp^*Li se forme et l'agitation devient de plus en plus difficile, voire impossible. On laisse réagir à 20°C durant 3 heures, puis la suspension "gélatineuse" est filtrée.

Le précipité blanc de Cp^*Li est lavé avec 20 cm^3 de Et_2O et préséché sous courant d'argon et sous léger vide. Ensuite le produit est transféré dans un tube de Schlenk puis séché sous vide à 20°C (1 heure minimum).

Remarque : une coloration jaune indique une contamination par l'oxygène. Le filtrat est toujours plus ou moins jaune, mais le produit solide (Cp^*Li) doit être **parfaitement blanc**.

Le rendement des synthèses se situe entre 90 et 95%.

VI.2- Préparation de $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ ¹⁰

Dans un tube de Schlenk, 4,7 g de Cp^*Li (33 mmoles) et 4,31 g de SmCl_3 anhydre (16,5 mmoles) sont mis en suspension dans 170 cm^3 de THF. Un réfrigérant est alors fixé sur le tube de Schlenk. Le THF est porté à reflux pendant 12 heures. Peu après le début du reflux, les solides (SmCl_3 et Cp^*Li) se dissolvent pour donner une solution orangée limpide.

Le THF est évaporé à 20°C sous vide. Le solide obtenu est mis sous vide pendant 2 heures à 20°C , ensuite il est extrait avec 2 fois 110 cm^3 de Et_2O . Lorsque l'éther est ajouté, la solution est agitée pendant environ 1/2 heure, puis lors de la décantation, le LiCl se dépose. La solution surnageante est transférée dans un autre tube de Schlenk. Les fractions étherées sont réunies puis concentrées à 110 cm^3 par évaporation de l'éther à 20°C sous vide. La solution est alors refroidie doucement à 0°C puis à -40°C pendant 2 jours. De larges cristaux oranges [$\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$] sont récupérés.

Le rendement d'environ 50% à la première cristallisation est augmenté à 70% lors de la deuxième cristallisation.

Remarque : Si l'éther est complètement évaporé, un produit de couleur rouge apparaît. Il s'agit certainement de $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}(\text{THF})$.

Le produit $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ a été identifié par RMN ^1H et par les produits résultant de son hydrolyse (Cp^*H et Et_2O). La présence de chlorure est déterminée par précipitation avec AgNO_3 . Enfin le lithium a été détecté par spectrométrie d'émission de flamme.

La RMN ^1H du complexe $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ dans C_6D_6 à 25°C donne un singulet (30H, Cp^*) à 1,4 ppm, un singulet (8H, CH_2 éther) à 3,3 ppm et un singulet (12H, CH_3 éther) à 0,8 ppm. Le paramagnétisme induit une perte totale de la multiplicité.

Les composés similaires à l'ytterbium et au néodyme ¹⁰ ont été synthétisés suivant le même procédé que pour le samarium.

VI.3- Réaction entre $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ et $\text{Ph}_3\text{PCHCOPh}$

0,064 g de $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ (0,1 mmoles) sont dissous dans 20 cm³ de toluène. A cette solution on ajoute à 20°C, 1,14 g de benzoylméthylène triphényl phosphorane ¹¹ (0,1 mmol). La couleur de la solution vire lentement au bordeaux. Le mélange est agité durant 30 minutes à 20°C. La quantité désirée de n-butyléthylmagnésium est alors ajoutée à cette solution. L'ensemble est de nouveau agité vivement durant 1^h 30. Ce mélange est alors injecté tel quel dans le réacteur de polymérisation.

Le même protocole expérimental est utilisé pour la préparation de solutions catalytiques contenant de la déoxybenzoïne ou de la benzophénone.

VI.4- Préparation du système catalytique : alkylation de $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$

Pour les tests de polymérisation au laboratoire, la préparation du système catalytique est la suivante : le complexe $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ (0,1mmole) est dissous dans 20 cm³ de toluène. On ajoute la quantité de n-butyléthylmagnésium, ou tout autre agent alkylant MR_x convenable, correspondant au rapport M / Sm voulu. On laisse réagir environ 2 heures à 20°C contrôlés, puis la solution est injectée dans le réacteur de polymérisation à l'aide d'une seringue.

VII- Tests de polymérisations

VII.1- Test à pression atmosphérique

Un ballon à double enveloppe de 1 litre, muni d'une prise de température, d'une arrivée d'éthylène et d'un septum (schéma 42) est séché à 140°C, refroidi sous vide puis purgé trois fois à l'argon. Ce ballon est passivé avec une solution de BEM dans l'isopar L (500 cm³ à = 10 mmol / L) pendant une heure à la température de polymérisation. Ensuite cette solution est évacuée puis remplacée par 500 cm³ du solvant de polymérisation. Lorsque

celui-ci atteint la température de polymérisation voulue (80°C), le solvant est dégazé puis saturé en l'éthylène préalablement purgé pendant quelques minutes à débit maximum, sous une pression de 1,2 bar. Une fois le solvant saturé, l'agitation est arrêtée, et le milieu mis au repos. La solution catalytique est alors injectée par le septum. La consommation d'éthylène en fonction du temps est suivie par l'intermédiaire d'un rotamètre.

Pour neutraliser le catalyseur en fin de réaction, on injecte 10 cm^3 d'alcool éthylique. Le polymère est précipité dans 5 litres d'alcool éthylique ou isopropylique / HCl (5%), agité durant 12 heures, lavé à l'alcool éthylique, filtré sur fritté N°4. Le résidu est séché à 80°C pendant 48 heures, puis refroidi à température ambiante et pesé.

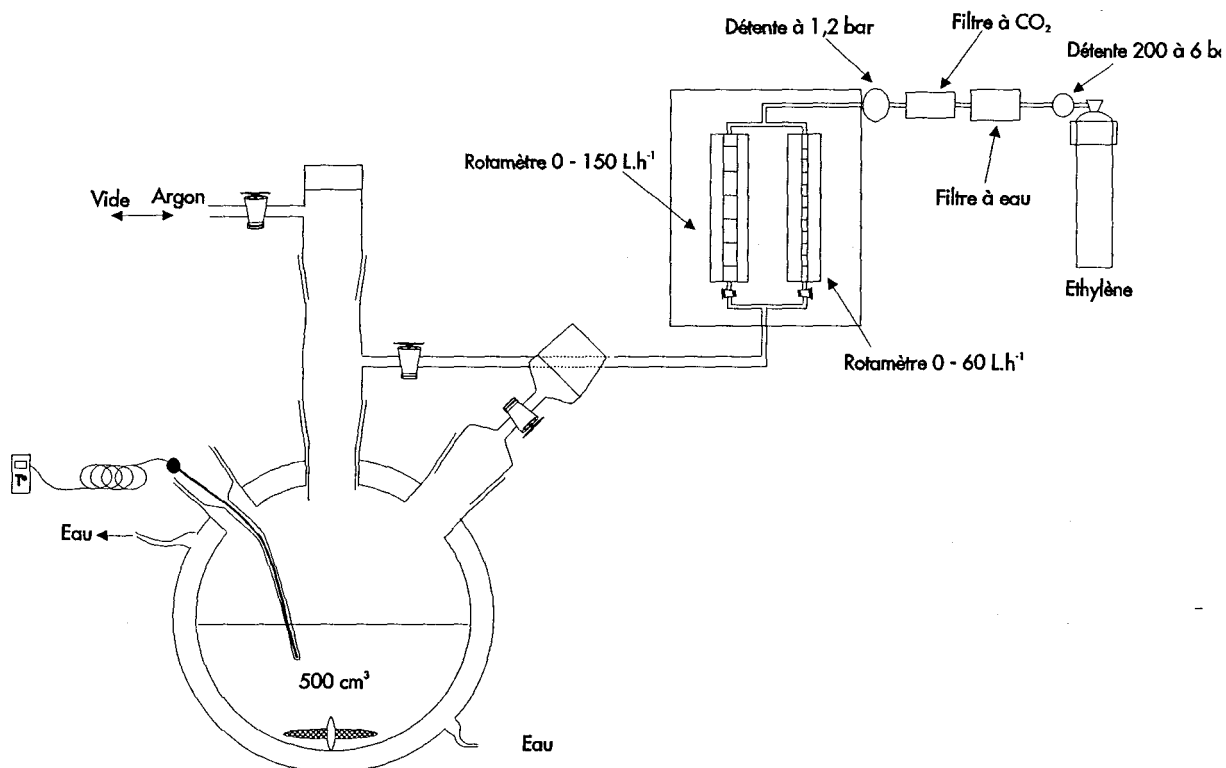


Schéma 42

VII.2- Test d'homopolymérisation de monomère polaire

Le protocole expérimental est strictement le même que pour l'éthylène. Le monomère est injecté à l'aide d'une seringue. Seul le solvant de précipitation ainsi que la température de séchage sont modifiés en fonction du monomère étudié.

VII.3- Test de copolymérisation éthylène / comonomère polaire

VII.3.α- "One Pot"

On réalise une prépolymérisation de l'éthylène dans des conditions similaires à celles décrites ci-dessus, et suivant un temps et un rapport Mg / Sm préalablement déterminé en fonction du polymère désiré.

Une fois ce temps écoulé, l'arrivée de l'éthylène est fermée, le milieu réactionnel purgé et l'atmosphère saturée en argon. Suivant la température de copolymérisation désirée, le milieu y est amené de manière très progressive, et sous très vite agitation. La température atteinte et le milieu stabilisé, le comonomère est injecté par le septum à l'aide d'une seringue, et la réaction conduite durant le temps voulu. La copolymérisation est ensuite arrêtée par introduction de quelques cm³ d'éthanol. Le polymère est précipité dans 5 L de non-solvant (l'heptane dans notre cas), filtré sur fritté N°4, séché quatre jours à 40°C, puis refroidi à température ambiante et pesé.

VII.3.β- Par macroinitiation à l'aide de MgP₂

MgP₂ est préalablement synthétisé suivant le protocole expérimental de polymérisation de l'éthylène. Le solvant de polymérisation préférentiellement utilisé est l'heptane. La réaction est arrêtée juste avant l'apparition de la précipitation. L'éthylène est évacué et l'atmosphère saturée en argon. Le milieu est ensuite légèrement refroidi (60°C) afin de faire précipiter le polymère. Ce dernier est maintenu en suspension et transféré sous atmosphère inerte sur un fritté afin de procéder à l'élimination du solvant. Cette étape effectuée, le résidu est extrait trois à quatre fois à l'aide de 100 cm³ de solvant neuf, puis séché sous vide durant trois à quatre heures. Le fritté est alors transféré dans la boîte à gants afin de récupérer MgP₂. Le dialkylmagnésien peut aussi être recueilli à l'aide de la méthode de transfert des solides présentée au paragraphe Chapitre V.V.3.

2 mmol de ce MgP₂ sont alors prélevées et solubilisées dans 100 cm³ de toluène anhydre et désoxygéné. La solution est portée à 80°C dans un ballon double enveloppe de 250 cm³. Une fois le dialkylmagnésien solubilisé, le milieu est très progressivement amené à la température de réaction sous très vive agitation. Le milieu stabilisé, le comonomère est injecté

à l'aide d'une seringue au travers du septum (schéma 43) et la réaction conduite durant le temps souhaité.

La copolymérisation est ensuite arrêtée par introduction de quelques cm^3 d'éthanol. Le polymère est précipité dans 5 L de non-solvant (l'heptane dans notre cas), filtré sur fritté N°4, séché quatre jours à 40°C , puis refroidi à température ambiante et pesé.

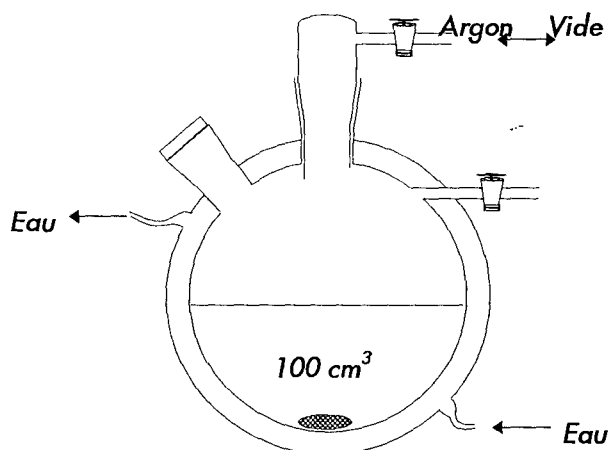


Schéma 43

VII.4- Les prélèvements

Ils représentent une étape *très délicate* qui nécessite un *grand nombre de précautions*, afin de ne pas introduire d'impuretés dans le milieu réactionnel lors du prélèvement.

Pour cela, ils sont réalisés à l'aide de seringues dont le volume doit être, de préférence très supérieur à celui prélevé (environ le double). La technique préconisant l'emploi d'une canalisation munie d'une vanne n'est pas idéale car d'une part, elle demande un montage complexe qui perturbe le milieu (l'agitation) et d'autre part chaque prélèvement devra être précédé d'une purge afin d'éliminer le volume mort. Tout ceci utilise un volume de solvant beaucoup trop important vis-à-vis des volumes réactionnels mis en oeuvre. A cela s'ajoute le risque d'obstruction de la dite canalisation.

Ainsi, les seringues permettent d'éviter tous ces tracas. Seule nécessité, il faudra autant de seringues que de prélèvements à réaliser.

Chaque seringue est donc séchée à 140°C puis refroidie en prenant soin de boucher l'aiguille à l'aide d'un morceau de caoutchouc afin que l'humidité s'adsorbe au minimum à l'intérieur de celle-ci. Juste avant de réaliser le prélèvement la seringue est dégazée plusieurs fois à l'argon puis rincée avec du toluène anhydre et désoxygéné. Le dit prélèvement est donc *effectué très rapidement* par l'intermédiaire du septum. Le volume ainsi recueilli est ensuite précipité dans un non-solvant approprié (volume de non-solvant = 10 fois le volume du prélèvement).

VII.5- Les extractions

Les extractions sont effectuées à l'aide d'un appareil Kumagawa (schéma 44). Cet appareillage permet une extraction en continu par l'intermédiaire d'un solvant entièrement renouvelé cycliquement, par l'intermédiaire d'un siphon, et le tout à la température d'ébullition du solvant d'extraction. Il est ainsi possible de réaliser des extractions dans des conditions optimales.

Une quantité précise du copolymère brut à extraire est introduite dans la cartouche d'extraction, préalablement pesée. Celle-ci est disposée dans son vase receveur qui est ensuite placé à la verticale du réfrigérant. Le solvant d'extraction, préalablement versé dans le bouilleur, est porté à ébullition sous vive agitation. Les vapeurs sont condensées par le réfrigérant, puis tombent dans la cartouche. Celle-ci se remplit au fur et à mesure jusqu'à amorçage du siphon. Le solvant est alors entièrement évacué entraînant le polymère extrait, et ainsi de suite.

Ces extractions sont réalisées, dans les cas présents, à l'aide de l'acétone comme solvant. Leur durée est de trois à quatre jours, sauf spécification. Au bout de ce temps, le milieu est refroidi, la cartouche séchée sous vide durant trois à quatre heures, puis à 40 ou 60°C pendant 48 heures. Elle est ensuite refroidie à température ambiante puis pesée et le résidu récupéré.

Le solvant est, quant à lui, évaporé pour laisser place à l'extrait sec qui sera séché sous vide puis recueilli et pesé.

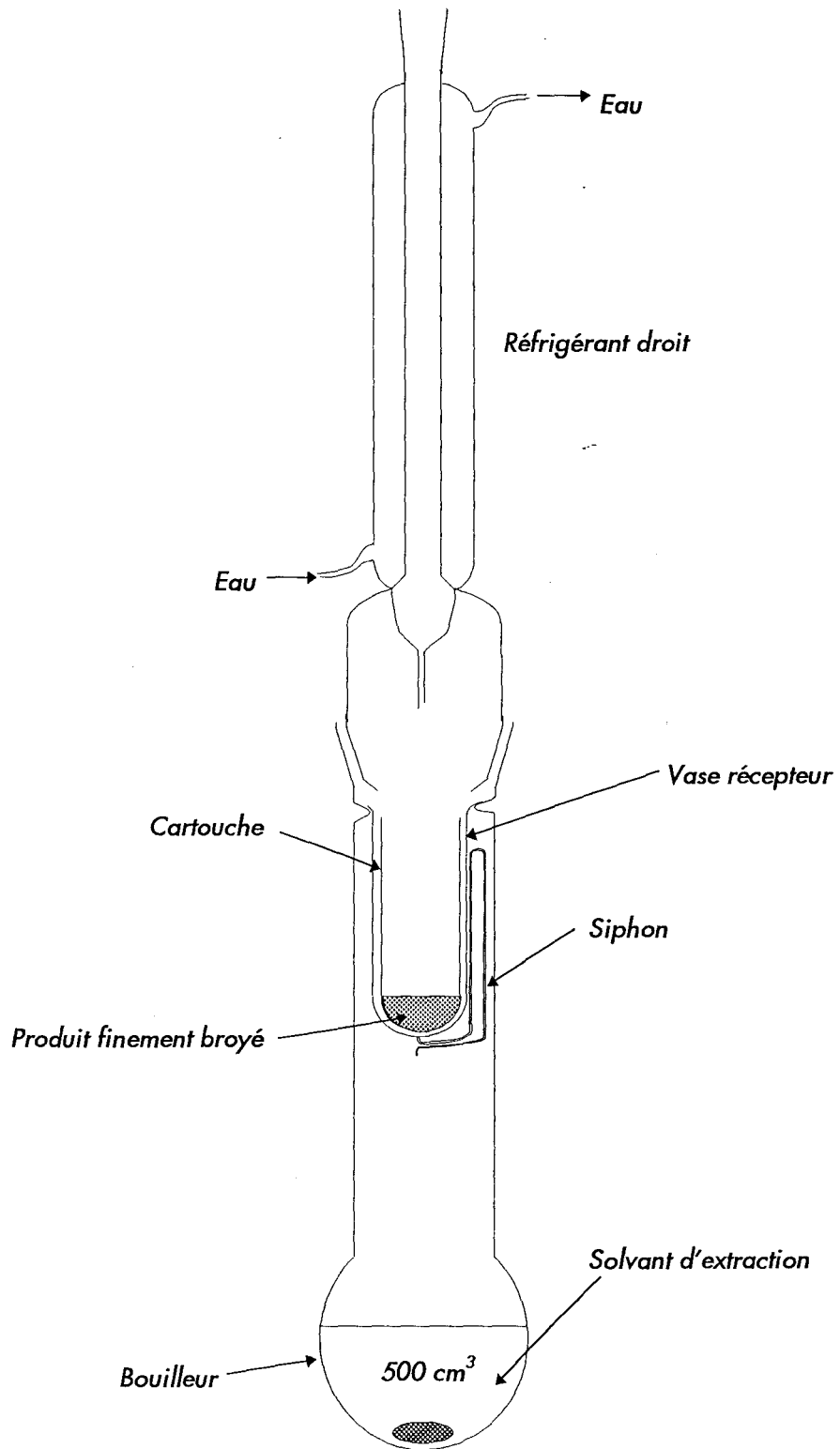


Schéma 44

VIII. Analyses

VIII.1- Analyses RMN

VIII.1.α-Appareillage

Les spectres des polymères solubles à température ambiante ont été effectués sur un spectromètre AC 300 MHz Bruker multinoyaux (^1H , ^{13}C , ^{31}P). Pour les autres, nous avons utilisé un spectromètre ASX 400 MHz Bruker à haute température (100°C).

VIII.1.β-Préparation des tubes RMN

Le polymère, *très finement broyé*, est introduit dans le tube (15 mg en ^1H et 50 mg en ^{13}C). 0,8 cm³ de trichlorobenzène sont ensuite ajoutés, et le tube porté à 120°C afin de parfaitement dissoudre le polymère. Les tubes sont préparés la veille et conservés à 100°C dans un bain sec durant une nuit afin de s'assurer qu'aucun précipité ne se forme par recristallisation. Le solvant deutérié utilisé est le tétrachloroéthane deutérié. 0,5 cm³ sont ajoutés dans le tube. Ce dernier est homogénéisé à l'aide d'une tige en inox, puis ramené à 100°C jusqu'à l'analyse. Les spectres RMN sont donc effectués à cette température.

Attention : *Dans ces conditions d'analyse, il n'est pas possible de caractériser des polymères dont la masse moléculaire est supérieure à 2000 g / mol.*

Dans le cas des polymères solubles à température ambiante, la procédure utilisée est celle employée habituellement avec tout type de composé organique en conservant les masses indiquées ci-dessus.

VII.2- Spectrométrie de masse

Les spectres de masses ont été réalisés sur un appareil F.A.B. Kratos Concept II MM.

VIII.3- Chromatographie phase gaz

Le chromatographe utilisé est un Chrompack 9001. La colonne est une WCOT SMIDIST Chrompack (Colonne test) [10 m, diam. : 0,32 mm (capillaire), T°_{max} : 400°C]. Le gaz vecteur est de l'azote U sous une pression de 0,35 bar. Les températures d'injection et de détection sont de 390°C. La programmation de température préconisée a été : T°_{ini} : 40°C (3 min.) , T°_{final} : 380°C (5 min.) , 20°C / min. Nous avons travaillé en split avec une fuite mesurée à 200 cm³.min.⁻¹ .

VIII.4- Analyses des polymères

Mis à part la RMN, toutes les analyses des polymères ont été faites par les services d'analyses du centre de recherche d'EniChem à Mazingarbe.

VIII.4.α- Infrarouge

Les analyses infrarouges sont effectuées sur un Perkin Elmer dispersif 221, après avoir transformé le polyéthylène en un film d'épaisseur précise et constante. L'infrarouge permet d'identifier et de doser la présence de branchements (méthyl, éthyl...) et de doubles liaisons (vinylique et internes). Les très faibles masses de nos polymères ont posé quelques problèmes pour la réalisation des films et les analyses quantitatives ont parfois été perturbées par la présence de résidu catalytique malgré les différents traitements et lavages effectués.

VIII.4.β- DSC

Ces analyses ont été réalisées sur spectromètre Perkin-Elmer DSC7 avec une vitesse de balayage de 10°C.min⁻¹.

VIII.4.γ- Chromatographie par perméation de gel (GPC)

La GPC donne deux valeurs moyennes de masses moléculaire:

- La masse moléculaire moyenne en nombre (fonction de distribution numérale)

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i}$$

N_i molécules de polymère de masse M_i .

- La masse moléculaire moyenne en poids (fonction de distribution pondérale)

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i}$$

- L'indice de polydispersité correspond au rapport $\overline{M}_w / \overline{M}_n$.

Toutes ces grandeurs ont été mesurées à l'aide d'un chromatographe par perméation de gel Waters CPG 150C à haute température. Les colonnes (Varian, Tosoh TSK gel série H (HT)) d'un diamètre de 7,5 mm et d'une longueur de 30 cm, sont remplies avec un polystyrène réticulé au divinylbenzène. Le solvant d'élution utilisé est le trichlorobenzène.

Références bibliographiques
Chapitre V

- 1- Burger, B.J.; and Bercaw, J.E.
"Experimental Organometallic Chemistry. A Practicum in Synthesis and Characterization", chap. 4, p 79, Wagoda, A.L.& Darensbourg, M.Y., 1987, ACS Symposium Series.
- 2- Shriver, D.F.
"Experimental Organometallic Chemistry. A Practicum in Synthesis and Characterization", chap. 1, p 1, Wagoda, A.L.& Darensbourg, M.Y., 1987, ACS Symposium Series.
- 3- Brown, T.L.; Dickerhoff, D.W.; Bafus, D.A.; Morgan, G.L.
Rev. Sci. Instr. 1992, 33, 491.
- 4- Sekutowski, D.G.; Stucky, G.D.
J. Chem. Educ. 1976, 53, 110.
- 5- Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F.
"Purification of Laboratory Chemicals", 3 rd Ed., 1988, Pergamon Press.
- 6- Bercaw, J.E.; Marvich, R.H.; Bell, L.E.; Brintzinger, H.H.
J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 1219.
- 7- Ellis, J.E.
"Experimental Organometallic Chemistry. A Practicum in Synthesis and Characterization", chap. 3, p 34, Wagoda, A.L.& Darensbourg, M.Y., 1987, ACS Symposium Series.
- 8- Stevens, J.C.
J. Chem. Educ. 1991, 68 (1), 77.
- 9- Lyle, M.A.; Stobart, A.P.; Hagen, A.P.
Inorg. Synth. 1977, 17, 178.
- 10-Tiley, T.D.; Andersen, R.A.
Inorg. Chem. 1981, 20, 3267.
- 11- Qian, C.; Xie, Z.; Huang, Y.
J. Organomet. Chem. 1987, 323, 285.

Conclusion Générale

Conclusion

De par leur versatilité les catalyseurs métallocéniques montrent des aptitudes insoupçonnées. Ainsi, il nous a été possible de mettre en évidence les capacités des métallocènes de type $Cp^*MCl_2Li(OEt)_2$ (M appartenant au groupe III) à générer un tout nouveau mécanisme de croissance de chaînes en polymérisation de l'éthylène. Cette polymérisation dite pseudo-vivante, par échanges de chaînes, apporte un très grand nombre d'opportunités de valorisation du polyéthylène (ce produit a faible valeur ajoutée voit ainsi ses applications bouleversées). Il apparaît effectivement que le mécanisme caractérisé permet la génération de dialkylmagnésiens à longues chaînes (MgP_2), molécules encore jamais synthétisées. Cette espèce ouvre ainsi au PE toute la chimie du magnésium.

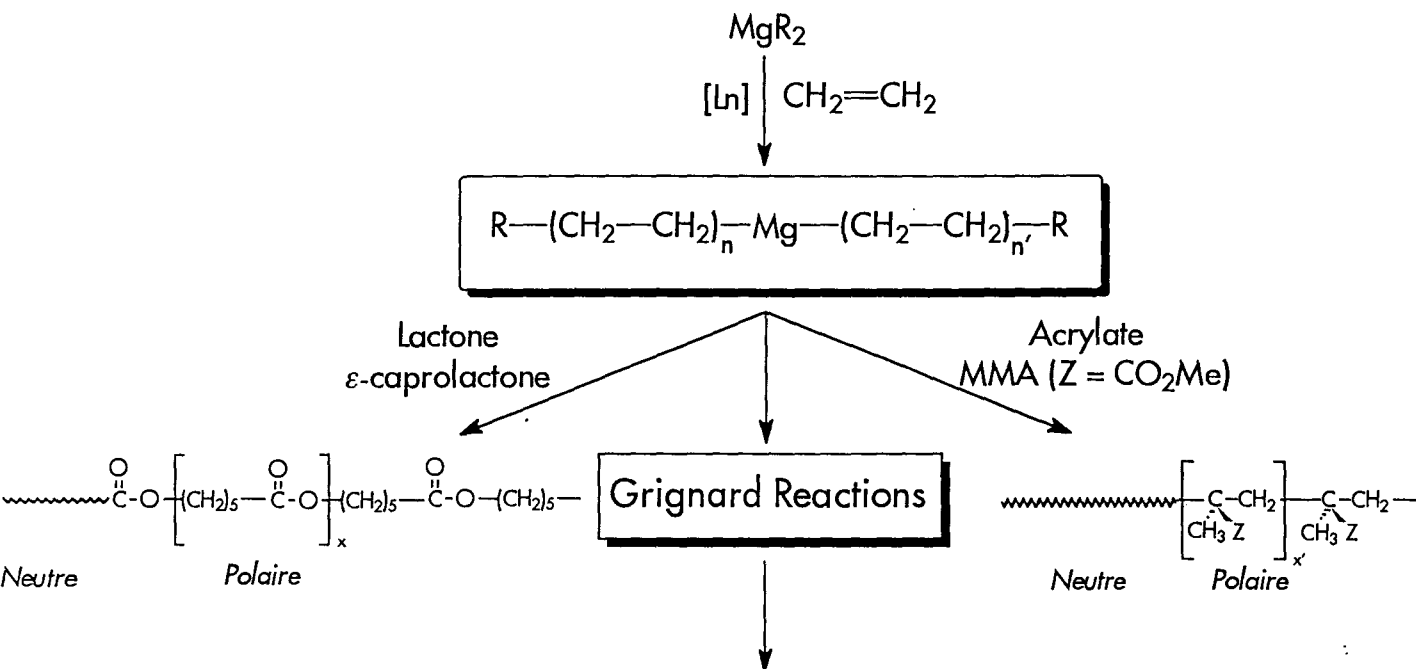
De plus, les dialkylmagnésiens étant précurseurs de tous les types de polymérisation actuellement connus, ioniques, radicalaires voire métallocéniques, les MgP_2 devraient permettre l'obtention de nouveaux polymères ou une synthèse plus aisée de copolymères déjà connus.

Le point d'orgue de ce mécanisme est la caractérisation de réactions de transferts concertés entre le métal catalyseur et son cocatalyseur, générant ainsi une polymérisation vivante.

Si les lanthanides sont, à l'origine, plutôt utilisés en recherche fondamentale, ce genre d'applications pourraient leur procurer un avenir industriel. Néanmoins, l'ensemble de ces travaux devrait permettre une nouvelle approche des mécanismes faisant intervenir Ti et Al, ou encore concernant Zr et Hf vis-à-vis de leur cocatalyseur. Un système alliant un catalyseur stéréospécifique à ce type de mécanisme pourrait marquer une nouvelle étape dans l'histoire des polymères et de la catalyse.

Quoi qu'il en soit, notre système catalytique $[C_5(CH_3)_5]_2LnCl_2Li(OEt)_2 + BEM$ permettant la synthèse de MgP_2 comportant au moins 275 carbones par chaînes, et ce dans des conditions douces (80°C, 1 bar) offre déjà bon nombre d'applications. Celles-ci concernent les

copolymères ainsi que l'industrie des détergents ou encore l'industrie bio-chimique, et pourraient apporter leur contribution à notre vie quotidienne.



Alcanes à longues chaînes, alcools gras, acides, oléfines, silanes, composés liposolubles ...

Annexes

ANNEXE 1

GPC Copolymère éthylène / MMA avec $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$ + BEM
(Mg / Sm = 1) dans des conditions de polymérisation vivante

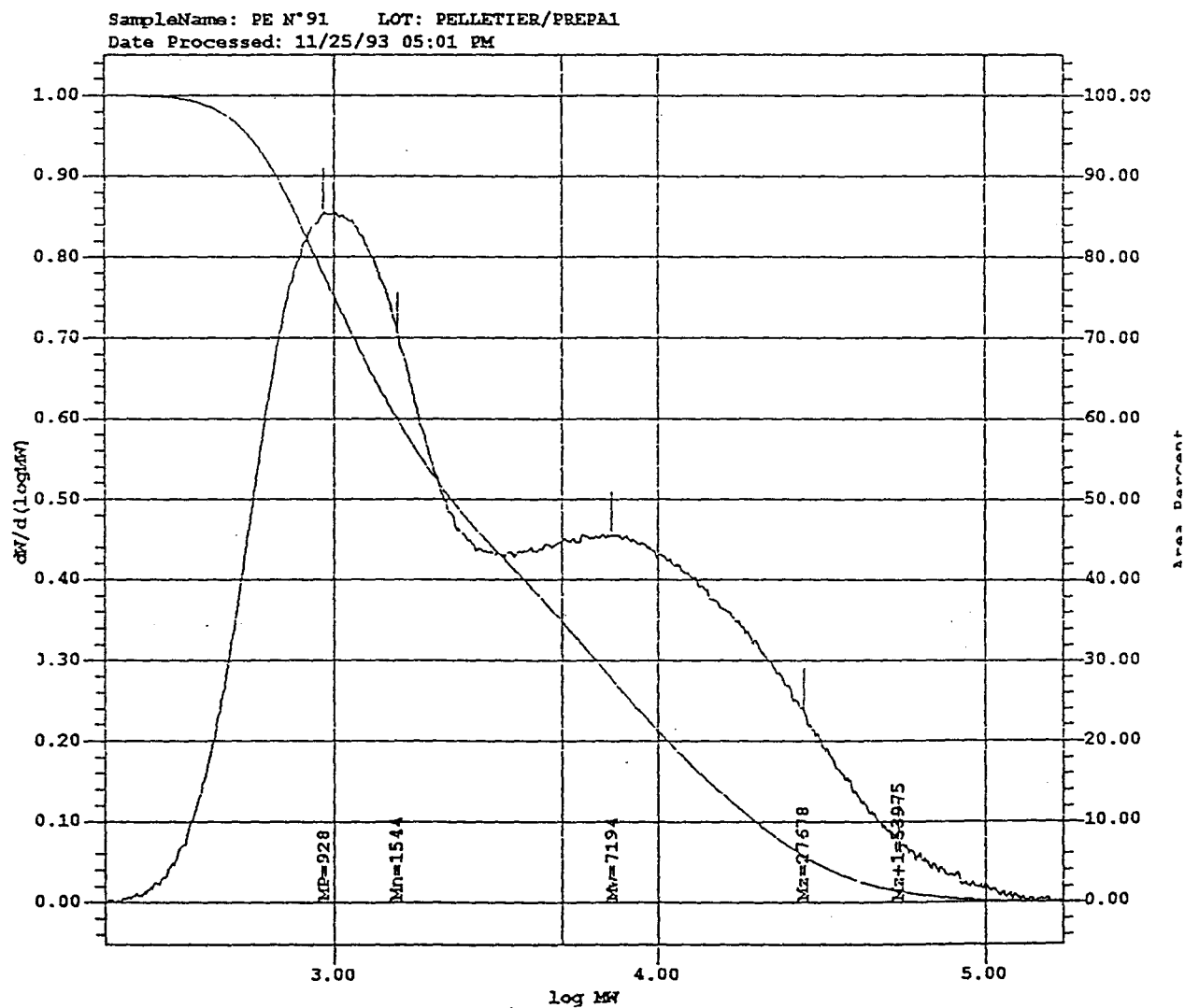


TABLEAU DE RESULTATS

#	NOM	LOT	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	PE N°91	PELLETIER/	1544	7194	27678	4.7	3.8	65.41

ANNEXE 2

GPC d'un homopolymère éthylène en croissance : Test n°23

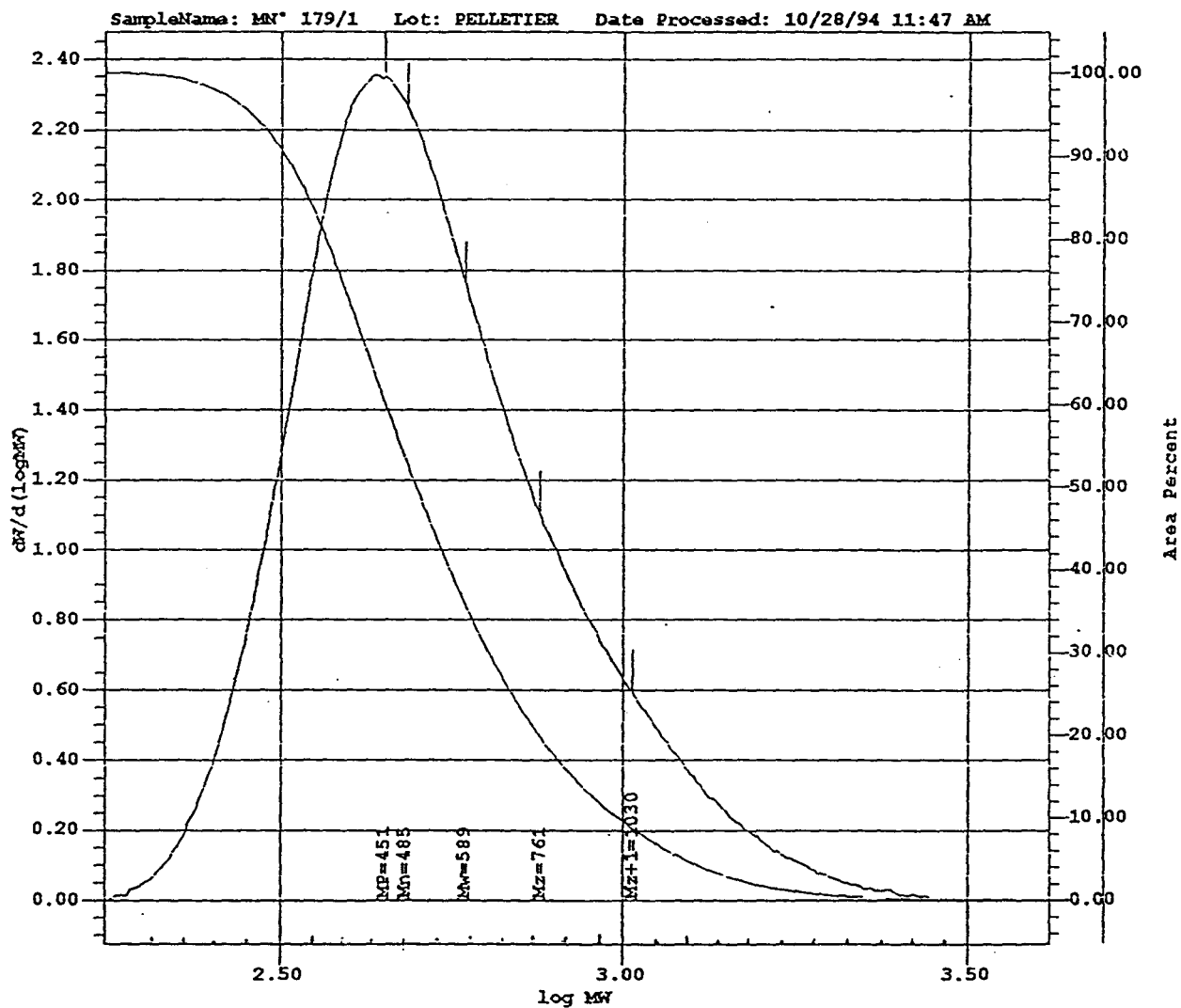


TABLEAU DE RESULTATS

#	NOM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN° 179/1	PELLETIER	485	589	761	1.2	1.3	100.00

$t = 100 \text{ s}$

SampleName: MN° 179/2 Lot: PELLETIER Data Processed: 10/28/94 11:51 AM

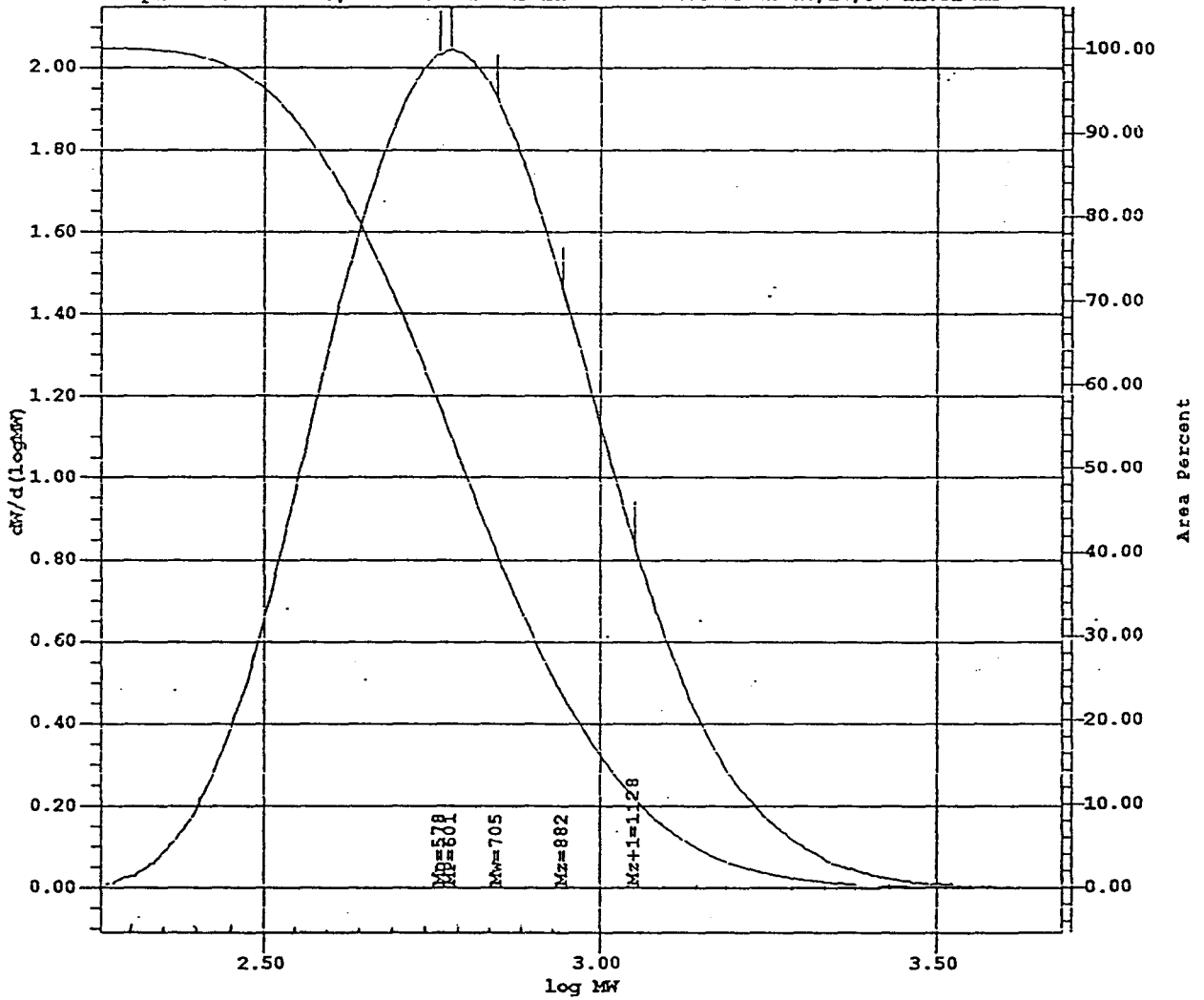


TABLEAU DE RESULTATS

#	NCM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN° 179/2	PELLETIER	578	705	882	1.2	1.3	100.00

t = 500 s

SampleName: MN^o 179/3 Lot: PELLETIER Date Processed: 10/28/94 11:56 AM

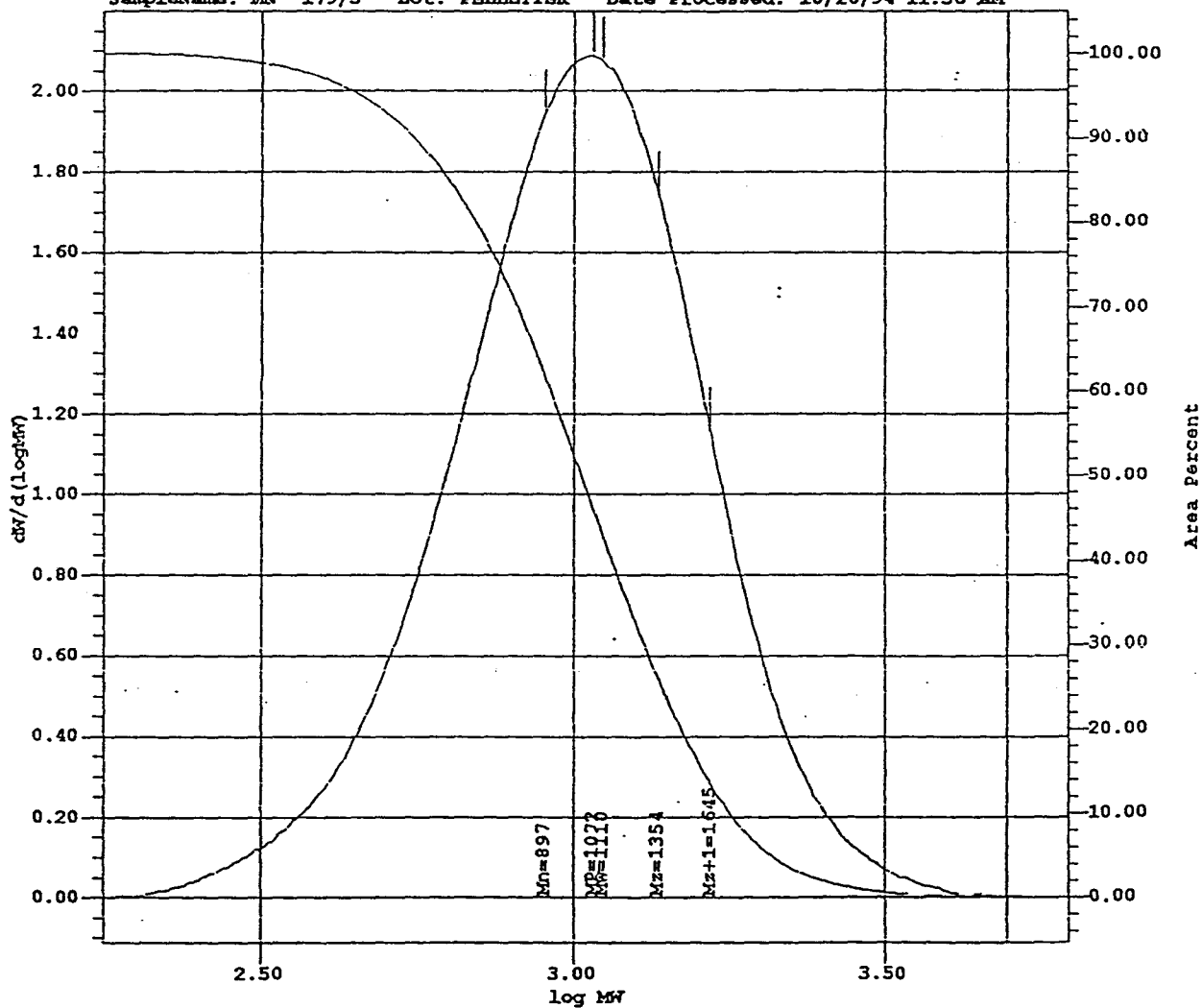


TABLEAU DE RESULTATS

#	NCM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN ^o 179/3	PELLETIER	897	1110	1354	1.2	1.2	99.98

t = 1100 s

SampleName: MN* 179/4 Lot: PELLETIER Date Processed: 10/28/94 01:09 PM

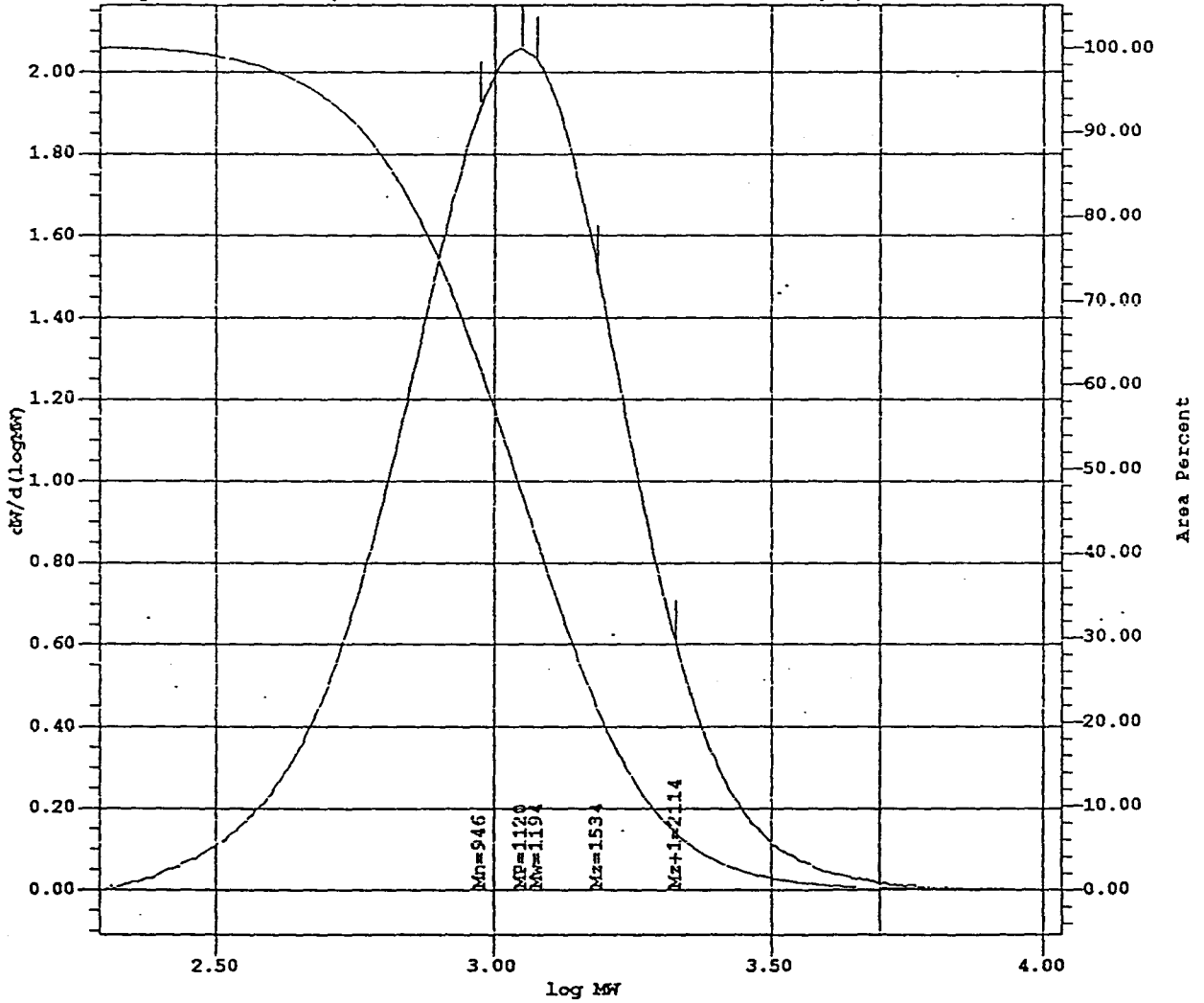


TABLEAU DE RESULTATS

#	NCM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN* 179/4	PELLETIER	946	1194	1534	1.3	1.3	99.77

t = 1220 s

SampleName: MN^o 179/5 Lot: PELLETIER Date Processed: 10/28/94 01:16 PM

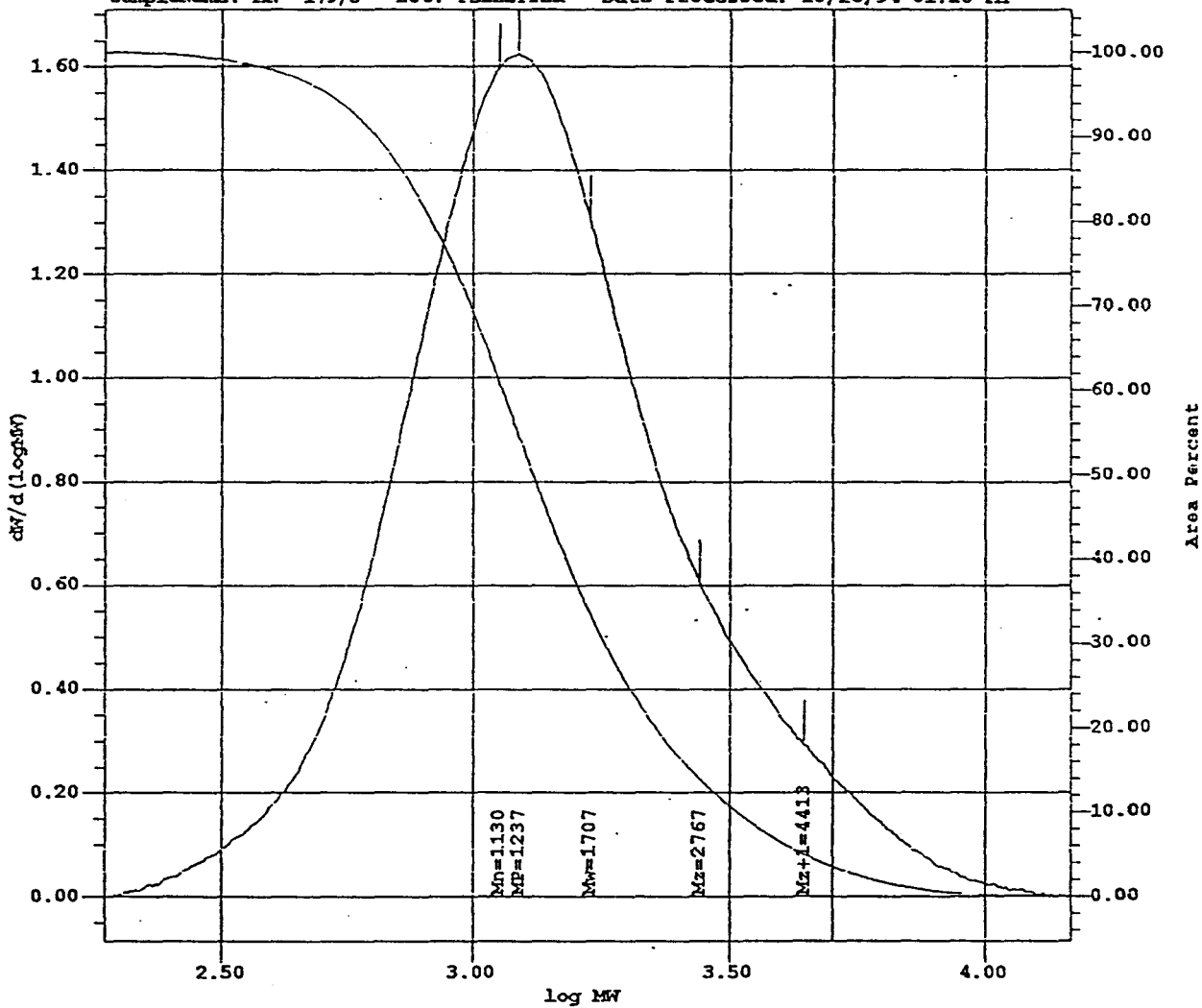


TABLEAU DE RESULTATS

#	NOM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN ^o 179/5	PELLETIER	1130	1707	2767	1.5	1.6	96.57

t = 1325 s

SampleName: MN° 179/6 Lot: PELLETIER Date Processed: 10/28/94 01:51 PM

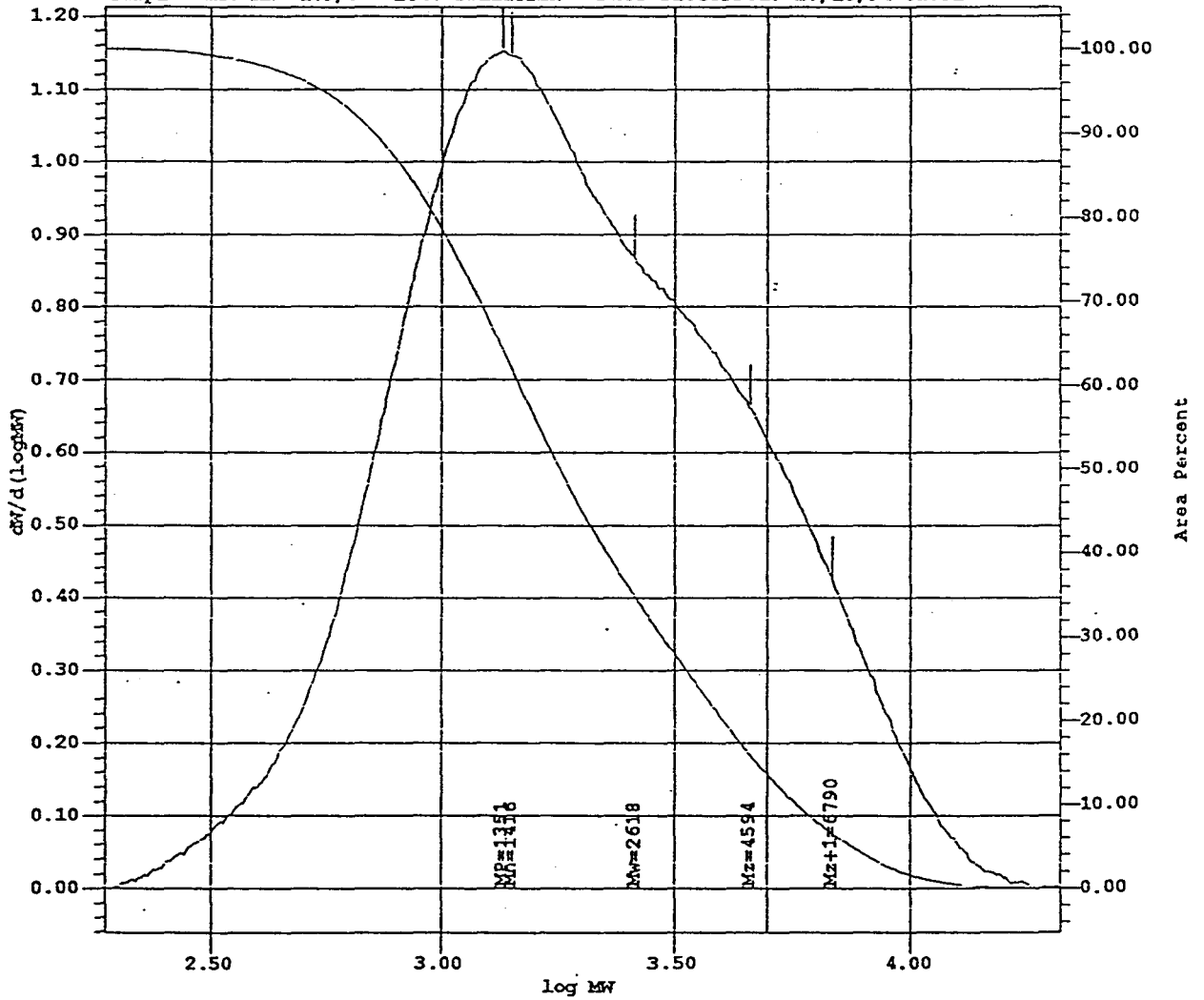


TABLEAU DE RESULTATS

#	NOM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN° 179/6	PELLETIER	1416	2618	4594	1.8	1.8	86.78

t = 1675 s

SampleName: MN^o 179/7 Lot: PELLETIER Date Processed: 10/26/94 01:56 PM

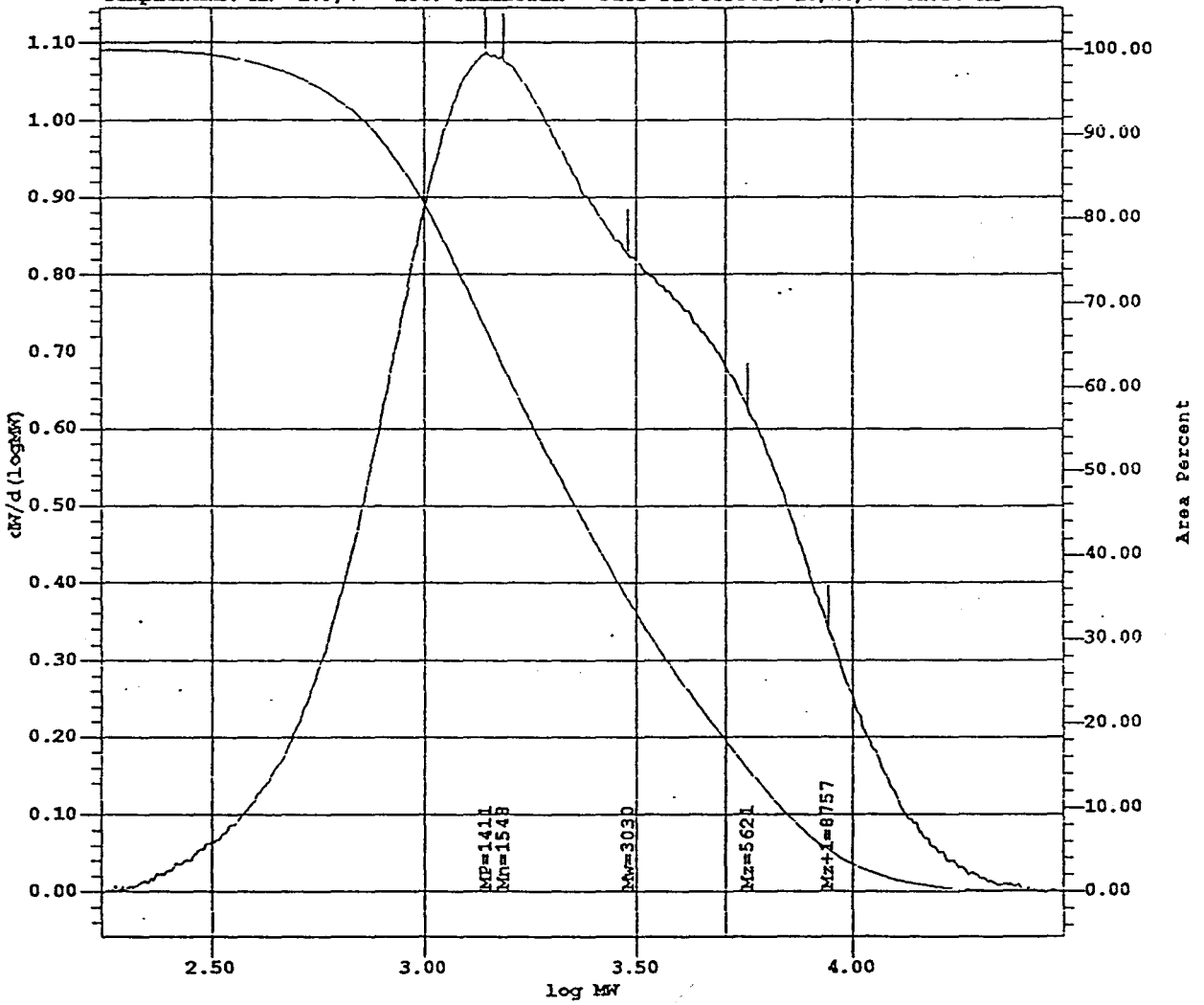


TABLEAU DE RESULTATS

#	NCM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN ^o 179/7	PELLETIER	1548	3030	5621	2.0	1.9	82.48

t = 1800 s

SampleName: MN^o 179/8 Lot: PELLETIER Date Processed: 10/26/94 02:05 PM

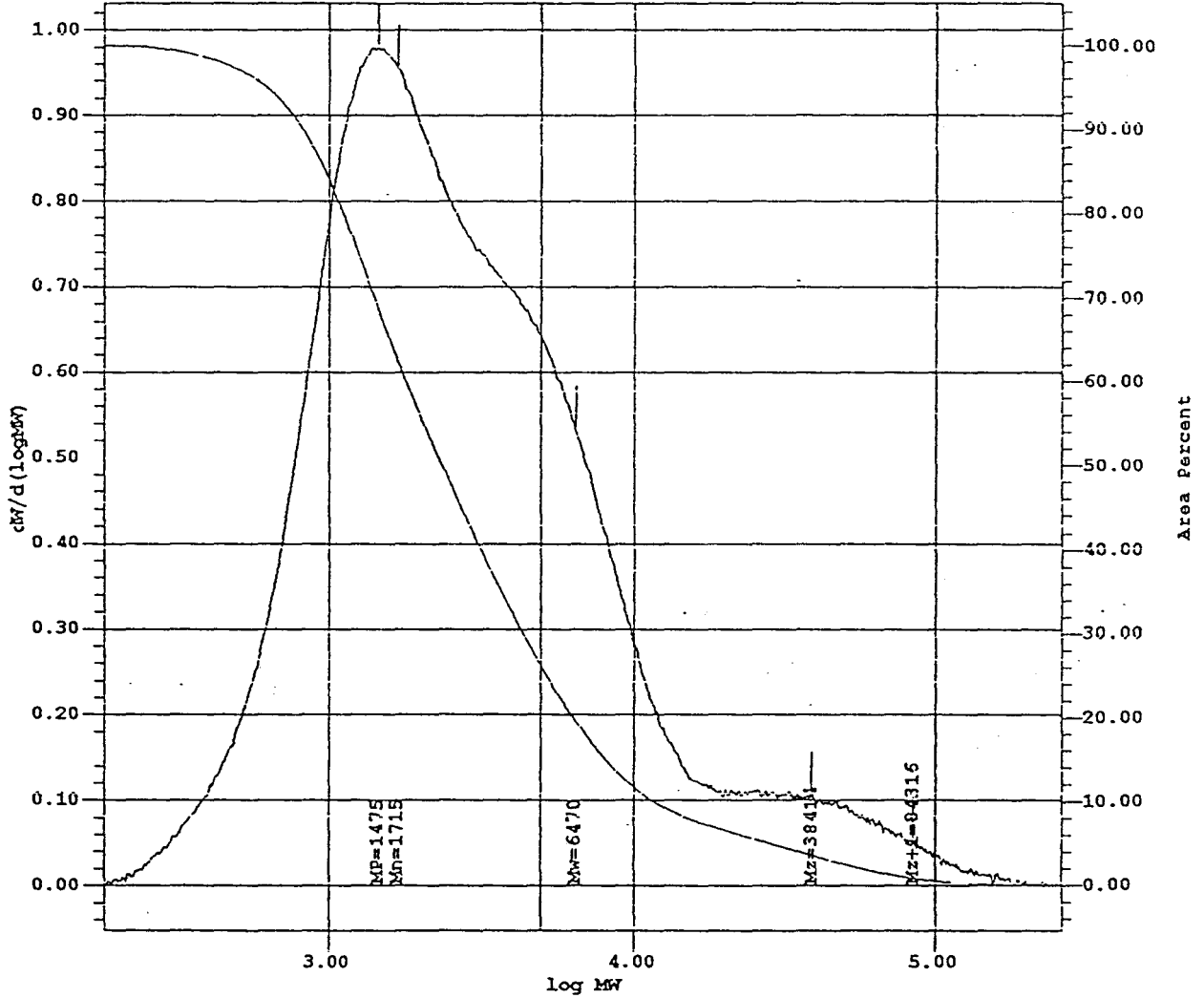


TABLEAU DE RESULTATS

#	NCM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN ^o 179/8	PELLETIER	1715	6470	38414	3.8	5.9	74.15

t = 2100 s

SampleName: MN^o 179/9 Lot: PELLETIER Date Processed: 10/28/94 02:18 PM

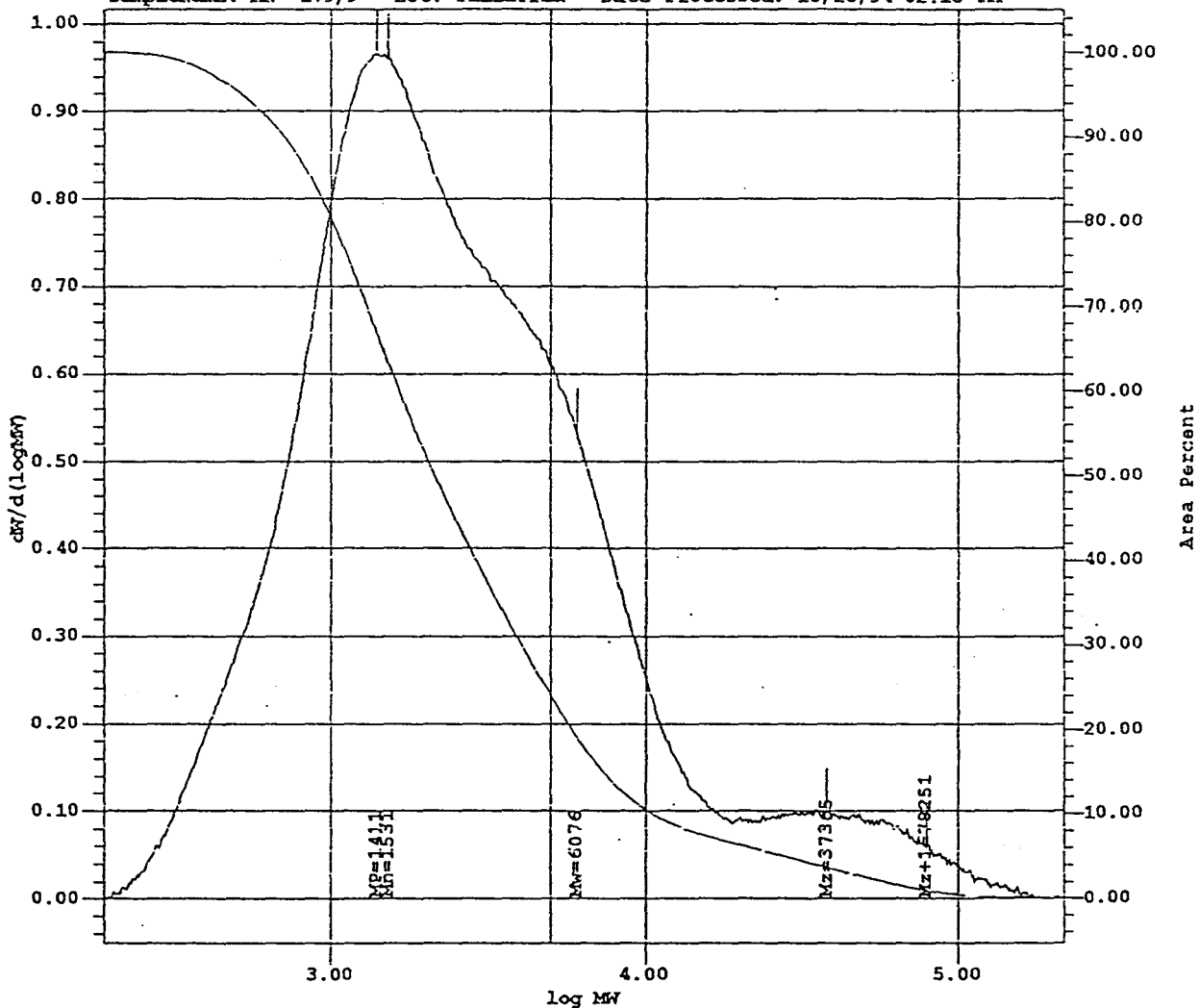


TABLEAU DE RESULTATS

#	NOM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN ^o 179/9	PELLETIER	1531	6076	37365	4.0	6.1	76.44

t = 2470 s

SampleName: MN° 179/10 Lot: PELLETIER Date Processed: 10/28/94 02:54 PM

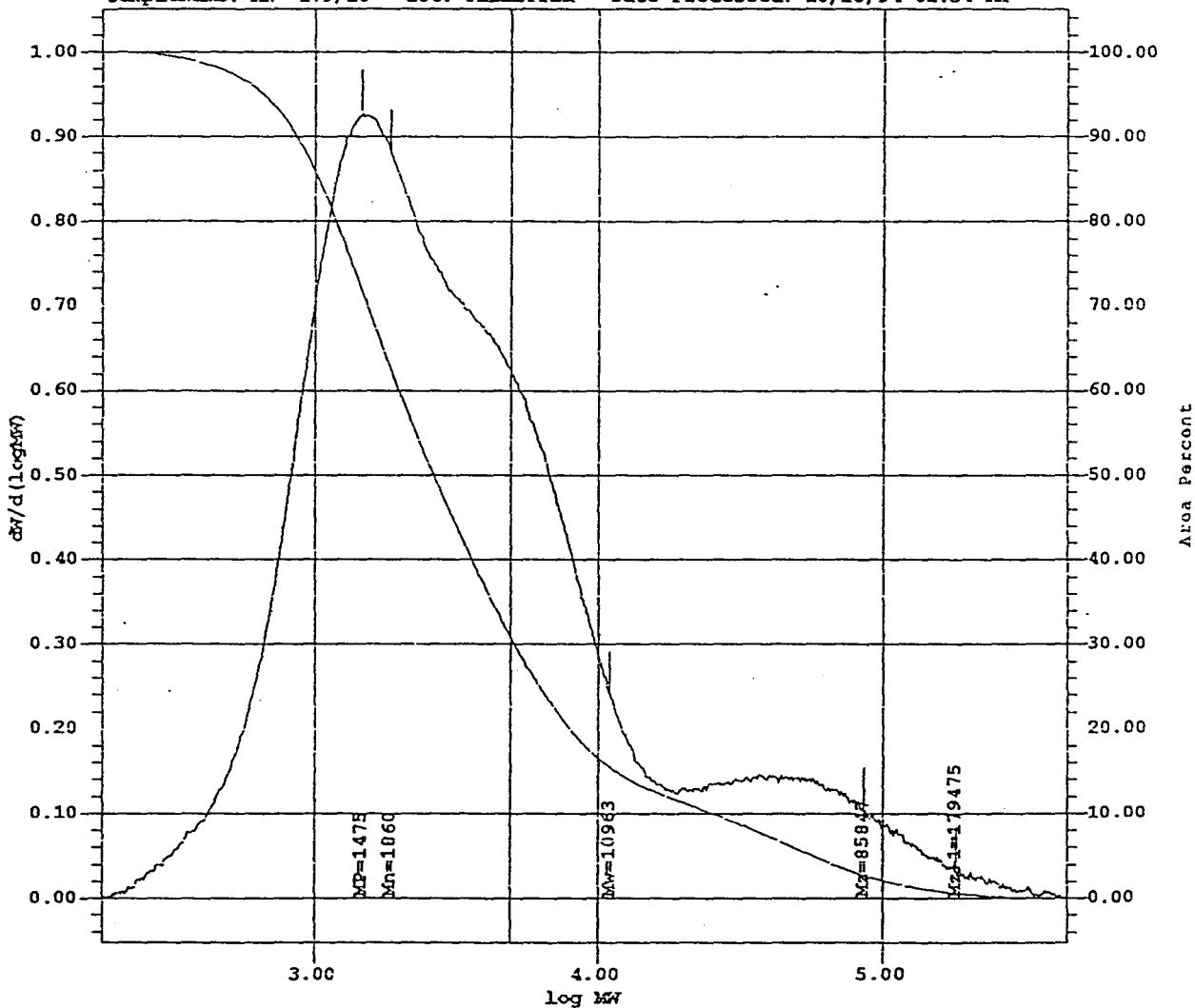


TABLEAU DE RESULTATS

#	NOM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN° 179/10	PELLETIER	1860	10963	85847	5.9	7.8	69.42

t = 3300 s

ANNEXE 3

GPC du test de transmétallation Ln - Sn
Polymère avant transmétallation

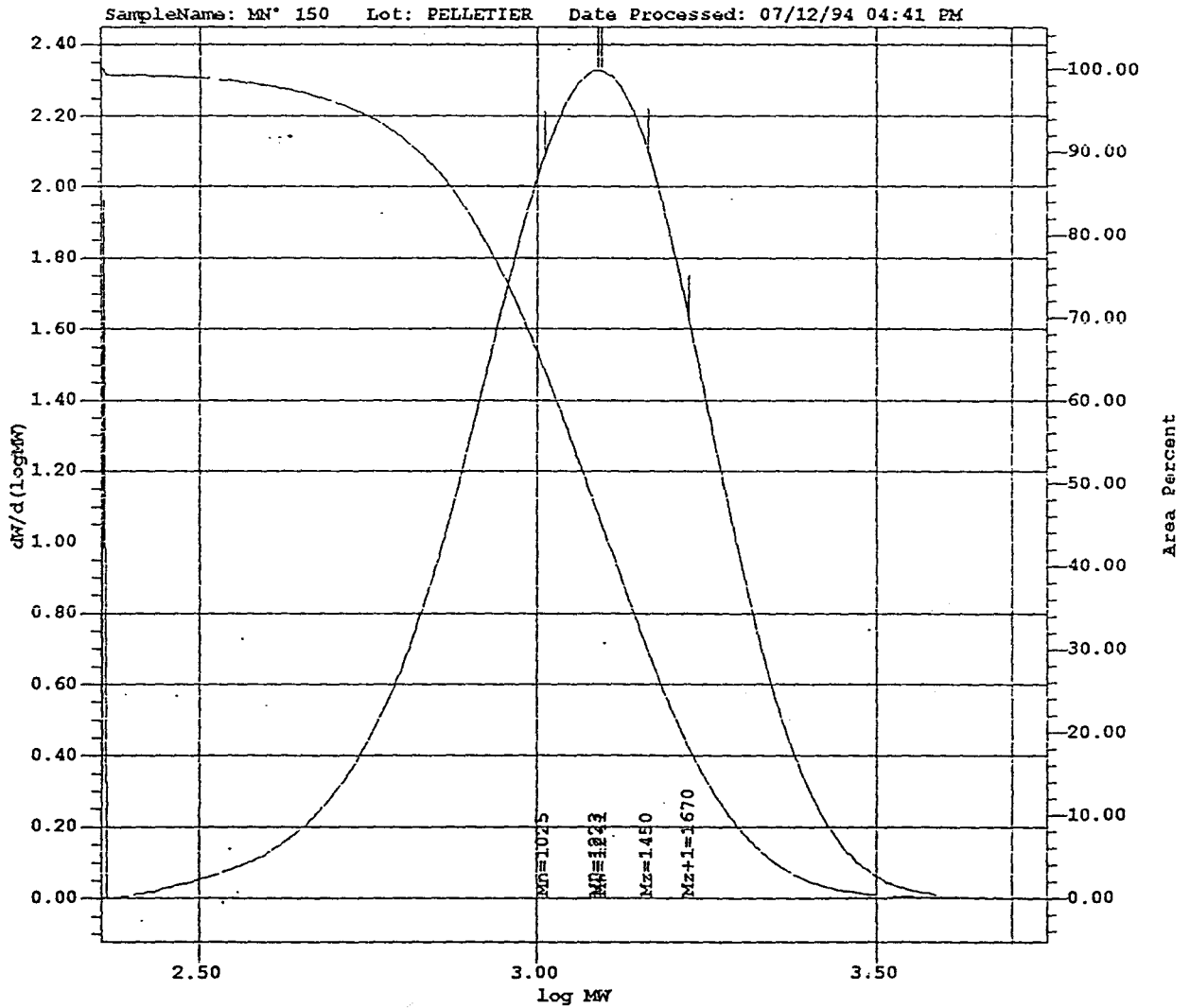


TABLEAU DE RESULTATS

#	NCM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN° 150	PELLETIER	1025	1241	1450	1.2	1.2	99.99

ANNEXE 4

GPC du test de transmétallation Ln - Sn
Polymère après transmétallation

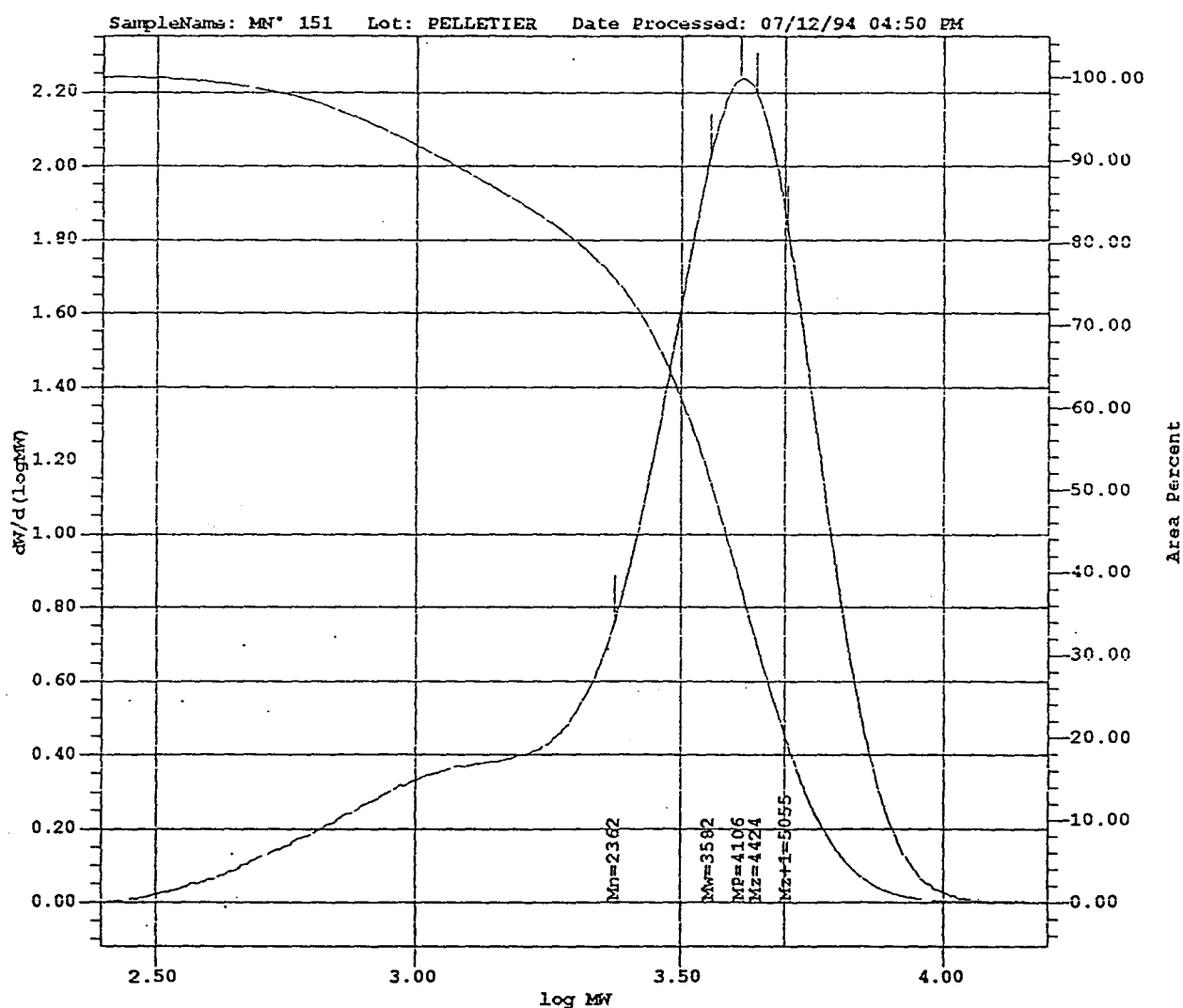
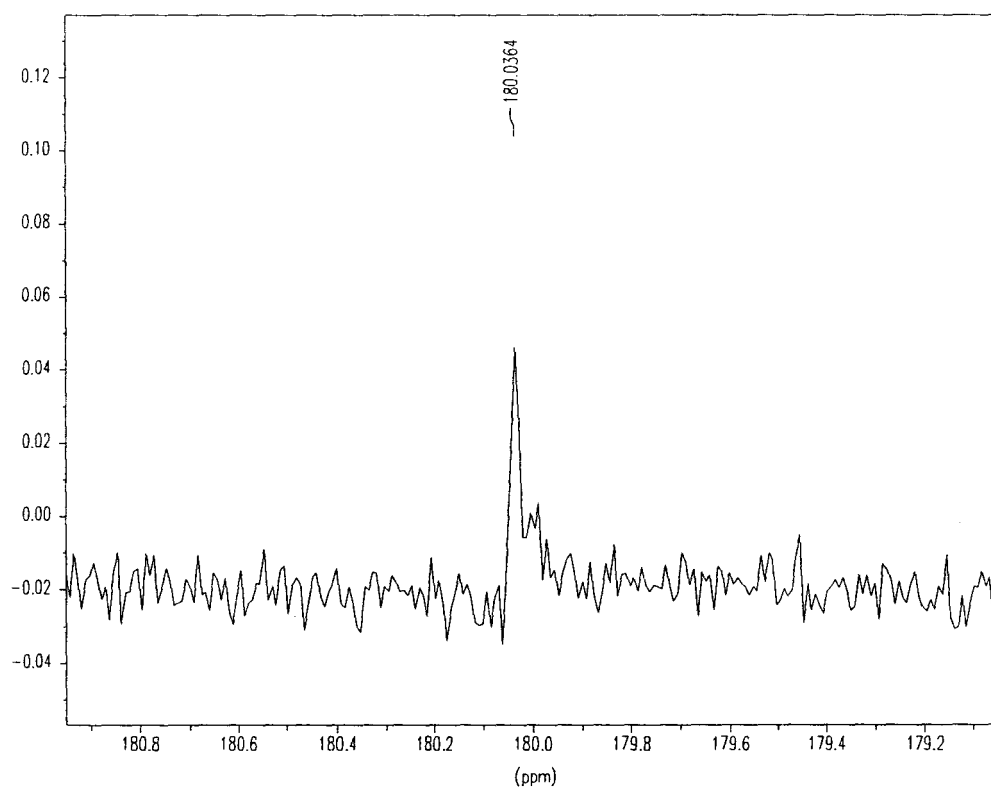


TABLEAU DE RESULTATS

#	NOM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN ⁺ 151	PELLETIER	2362	3582	4424	1.5	1.2	80.79

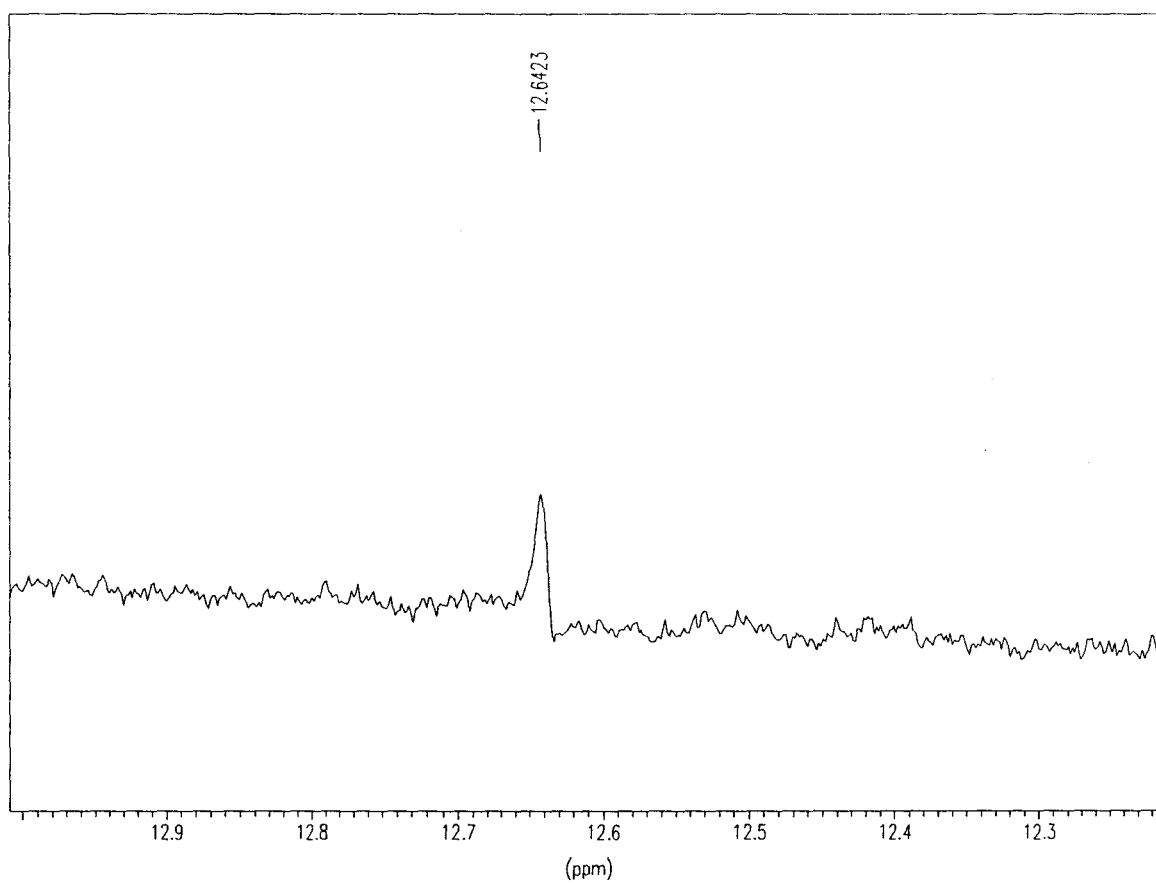
ANNEXE 5

Spectres RMN ^{13}C des acides issus de MgP_2



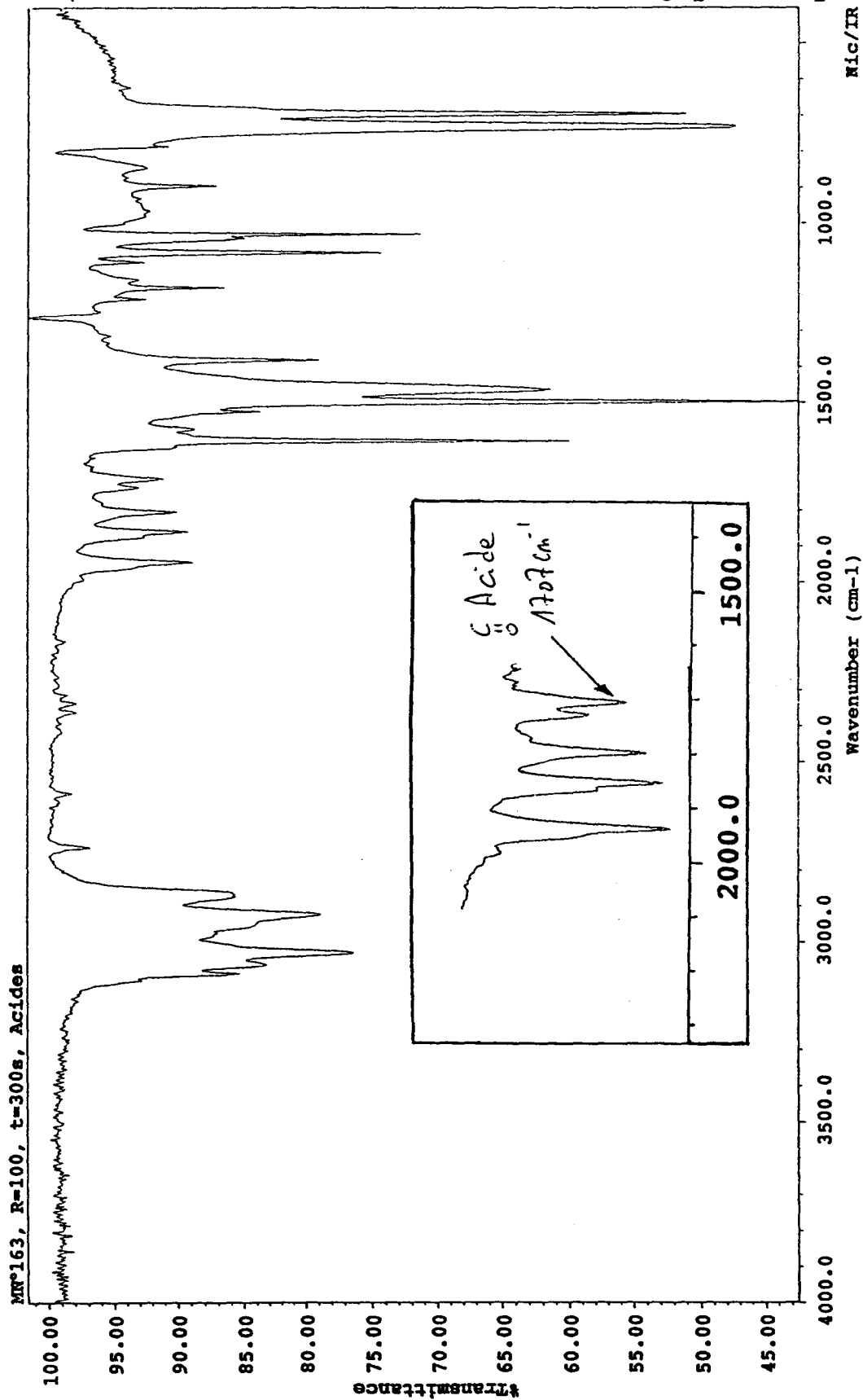
ANNEXE 6

Spectre RMN ^1H des acides issus de MgP_2



ANNEXE 7

Spectre IR des acides issus de la réaction de MgP_2 avec CO_2



ANNEXE 9

Analyse Chromatographique : Méthode de Normalisation Interne

Alcane	Masse Molaire (g/mol)	Aire	Ai / MMi	Nbre de Carbones	% molaire (expé)
C 6	86	53763	625	6	0,035
C 8	114	157280	1380	8	0,077
C 10	142	374725	2639	10	0,148
C 12	170	697358	4102	12	0,230
C 14	198	517122	2612	14	0,146
C 16	226	453278	2006	16	0,112
C 18	254	363900	1433	18	0,080
C 20	282	283051	1004	20	0,056
C 22	310	218467	705	22	0,040
C 24	338	167387	495	24	0,028
C 26	366	131020	358	26	0,020
C 28	394	108704	276	28	0,015
C 30	422	86744	206	30	0,012
C 32	450	68373	152	32	0,009
C 34	478	57208	120	34	0,007
C 36	506	44402	88	36	0,005
C 38	534	29674	56	38	0,003
C 40	562	16208	29	40	0,002
C42	590	9110	15	42	0,001
C44	618	4771	8	44	0,000
C 46	646	0	0	46	0,000
C 48	674	0	0	48	0,000
C 50	702	0	0	50	0,000
C 52	730	0	0	52	0,000
Somme Ai / MMi =			17839		1,000

ANNEXE 8

Analyse de la Distribution: Fonction de Poisson

Alcane	% molaire (expé)	% molaire Poisson	Evénement*	Probabilité
C 6	0,035	0,02901	0	0,029013
C 8	0,077	0,10271	1	0,102707
C 10	0,148	0,18179	2	0,181792
C 12	0,230	0,21451	3	0,214514
C 14	0,146	0,18985	4	0,189845
C 16	0,112	0,13441	5	0,134410
C 18	0,080	0,07930	6	0,079302
C 20	0,056	0,04010	7	0,040104
C 22	0,040	0,01775	8	0,017746
C 24	0,028	0,00698	9	0,006980
C 26	0,020	0,00247	10	0,002471
C 28	0,015	0,00080	11	0,000795
C 30	0,012	0,00023	12	0,000235
C 32	0,009	0,00006	13	0,000064
C 34	0,007	0,00002	14	0,000016
C 36	0,005	0,00000	15	0,000004
C 38	0,003	0,00000	16	0,000001
C 40	0,002	0,00000	17	0,000000
C42	0,001	0,00000	18	0,000000
C44	0,000	0,00000	19	0,000000
C 46	0,000	0,00000	20	0,000000
C 48	0,000	0,00000	21	0,000000
C 50	0,000	0,00000	22	0,000000
C 52	0,000	0,00000	23	0,000000
1,000		1,000		

* Un évènement correspond à l'insertion d'un motif éthylène

ANNEXE 10

GPC du copolymère éthylène / ϵ CL à 15°C

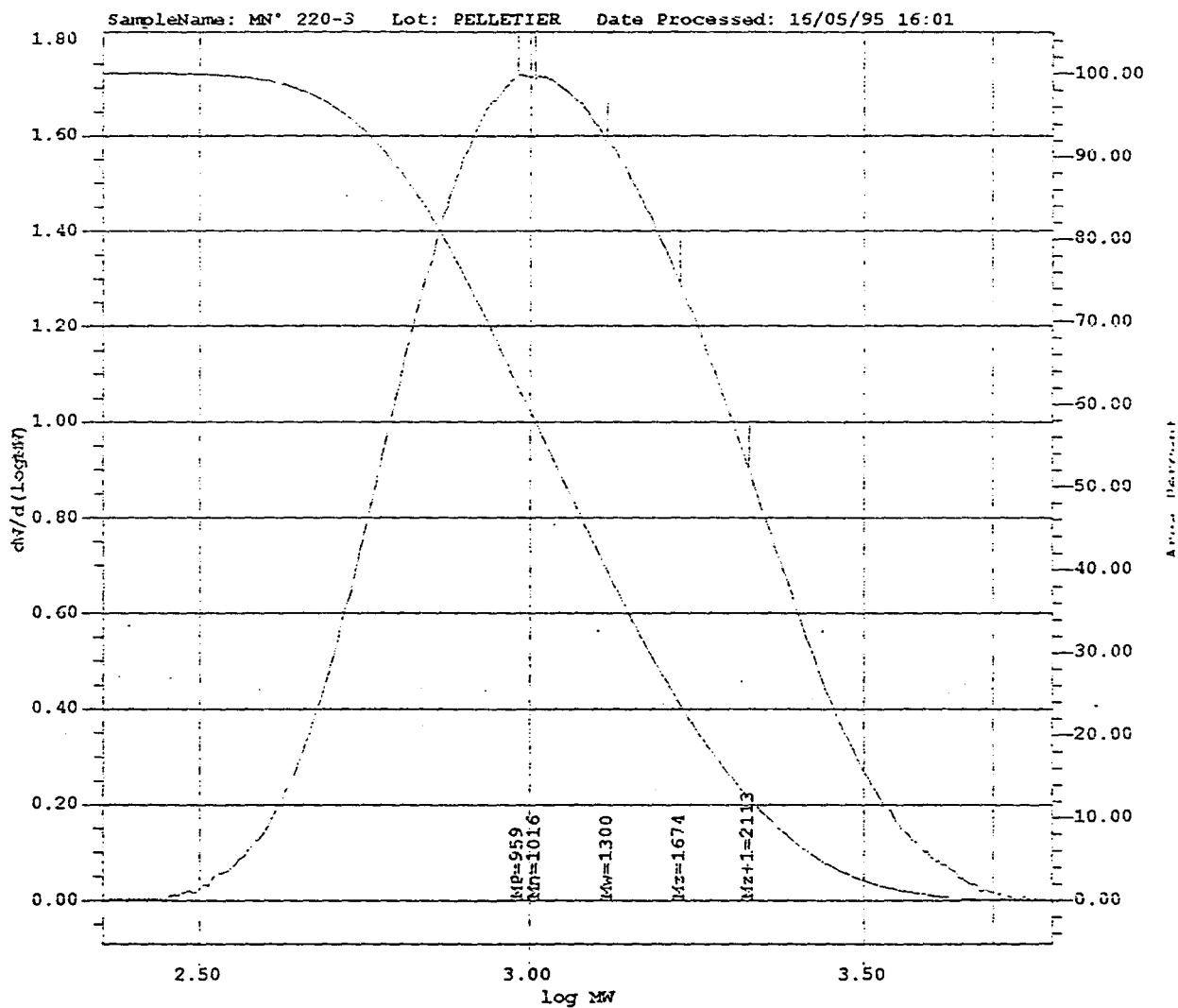


TABLEAU DE RESULTATS

#	NCM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN° 220-3	PELLETIER	1016	1300	1674	1.3	1.3	99.93

Caractéristiques GPC du signal principal du résidu d'extraction

SampleName: MN^o 220-1 Lot: PELLETIER Date Processed: 11/05/95 10:29

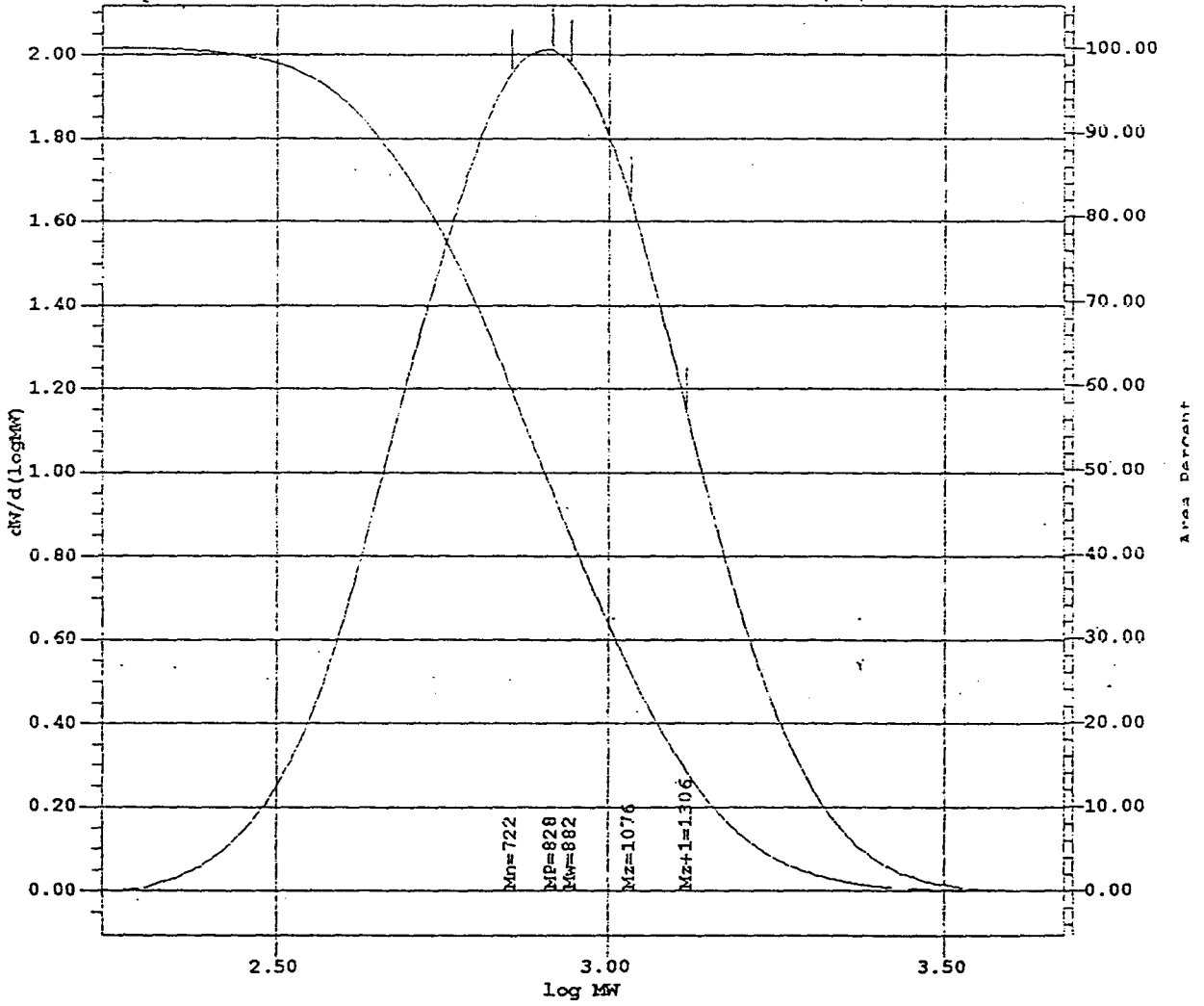


TABLEAU DE RESULTATS

#	NCM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN ^o 220-1	PELLETIER	722	882	1076	1.2	1.2	100.00

Polyéthylène

SampleName: MN° 220-2 Lot: PELLETIER Date Processed: 11/05/95 10:44

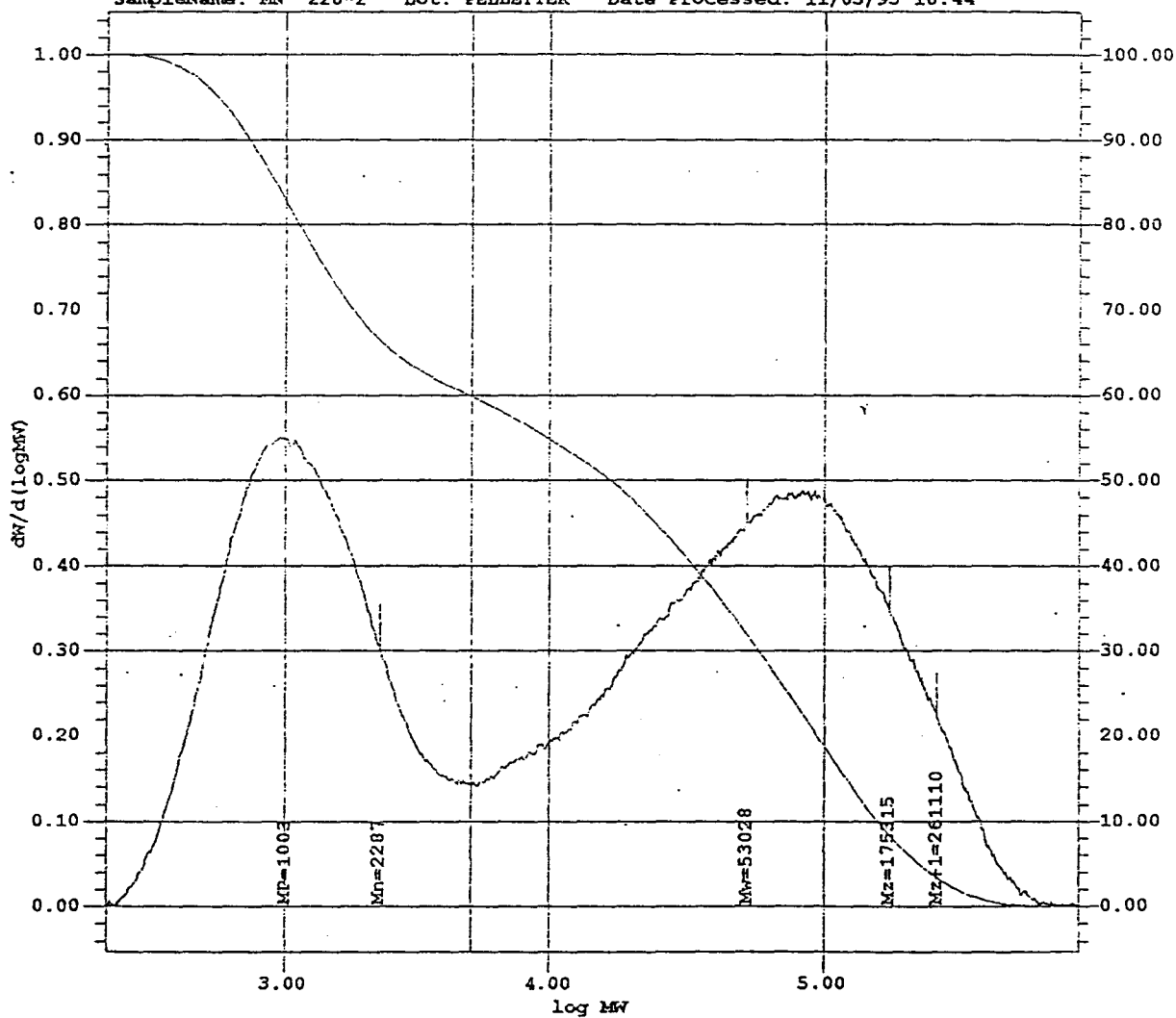


TABLEAU DE RESULTATS

#	NOM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN° 220-2	PELLETIER	2287	53028	175315	23.2	3.3	40.18

Brut de copolymérisation

SampleName: MN° 220-4 Lot: PELLETIER Date Processed: 11/05/95 11:05

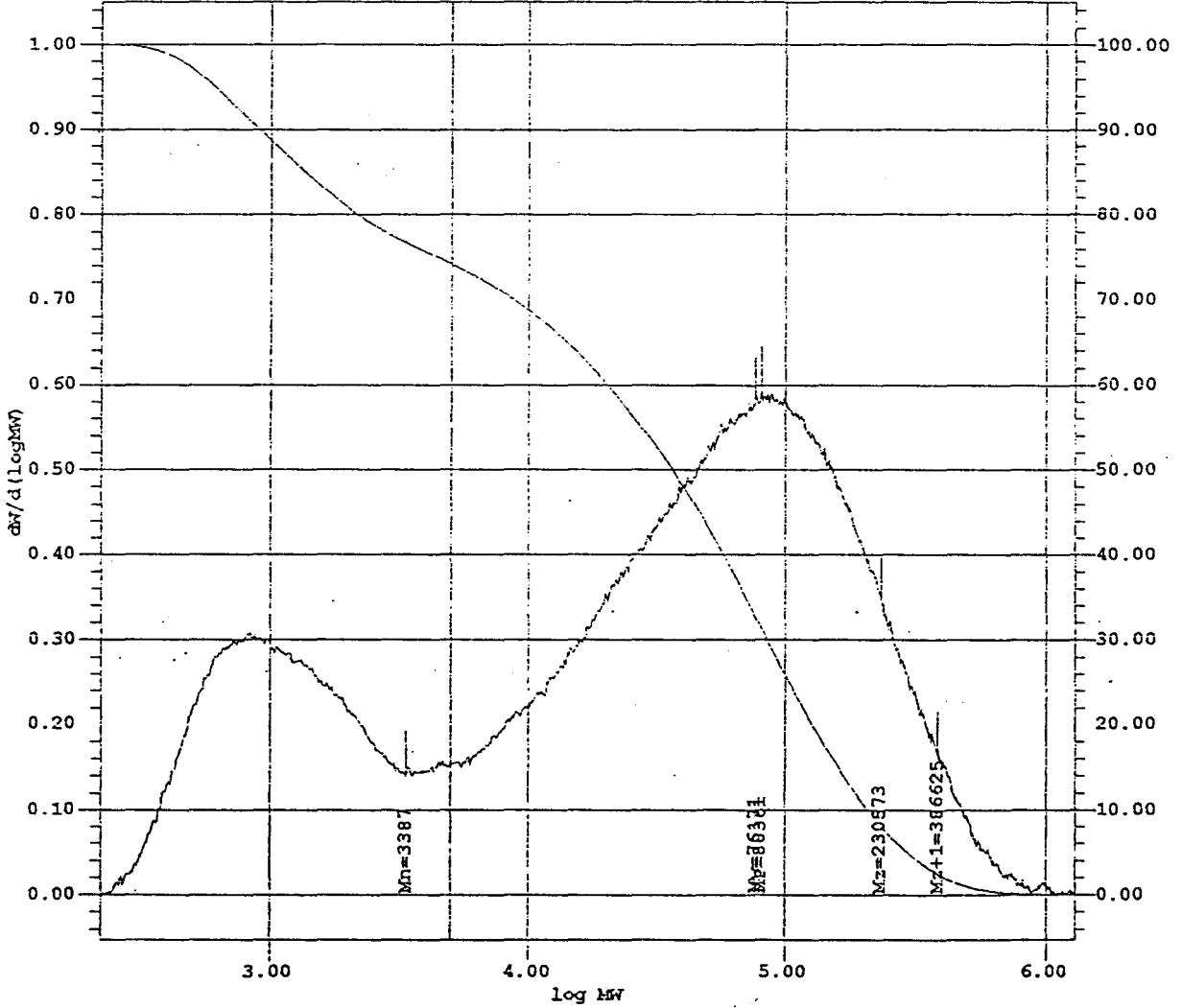


TABLEAU DE RESULTATS

#	NOM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN° 220-4	PELLETIER	3387	76171	230573	22.5	3.0	25.80

Extrait d'extraction

ANNEXE 11

GPC de référence de MgP_2

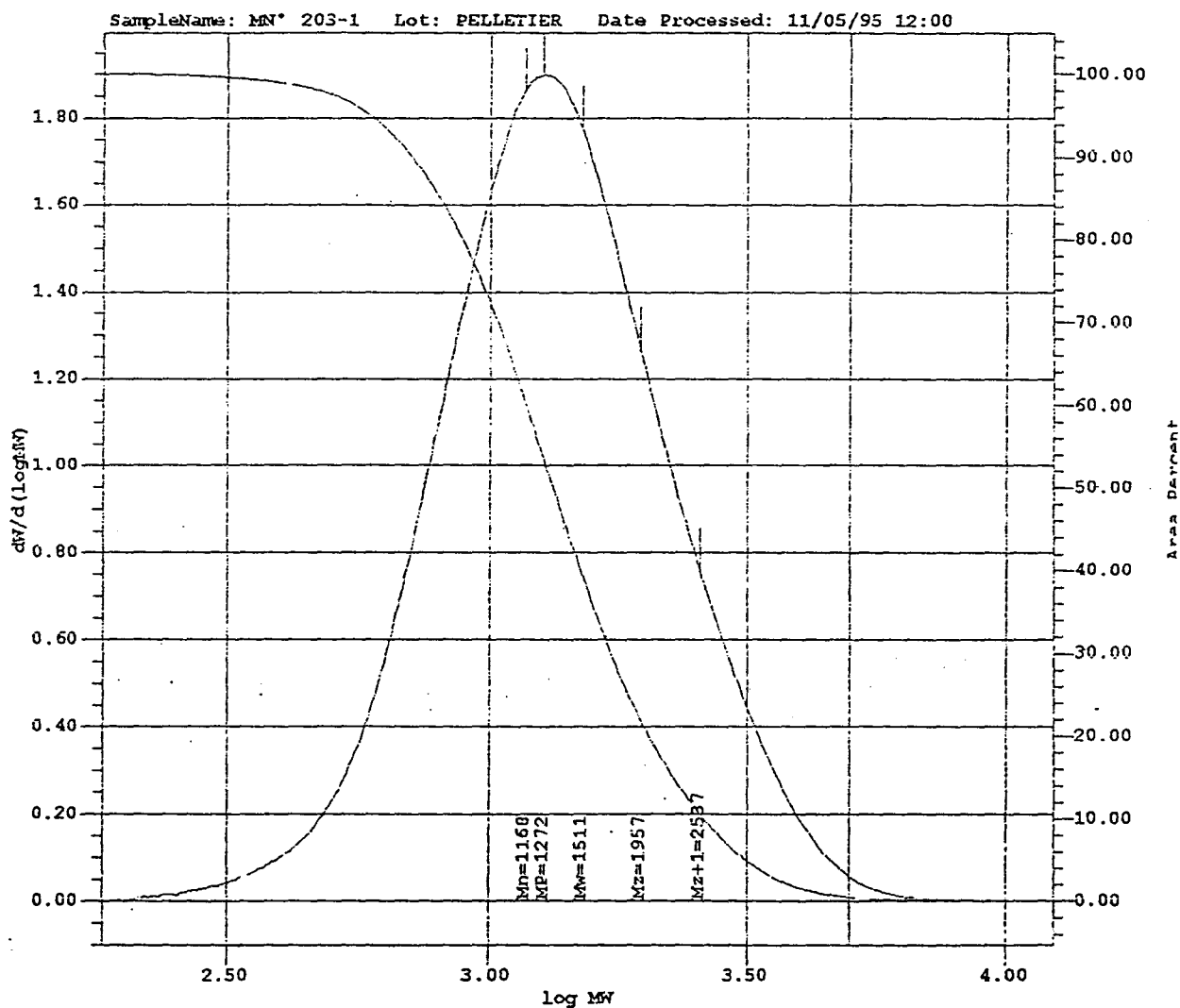


TABLEAU DE RESULTATS

#	NOM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN ^o 203-1	PELLETIER	1168	1511	1957	1.3	1.3	99.58

ANNEXE 12

GPC de l'homopolymère MMA initié par MgP_2 à $-78^\circ C$

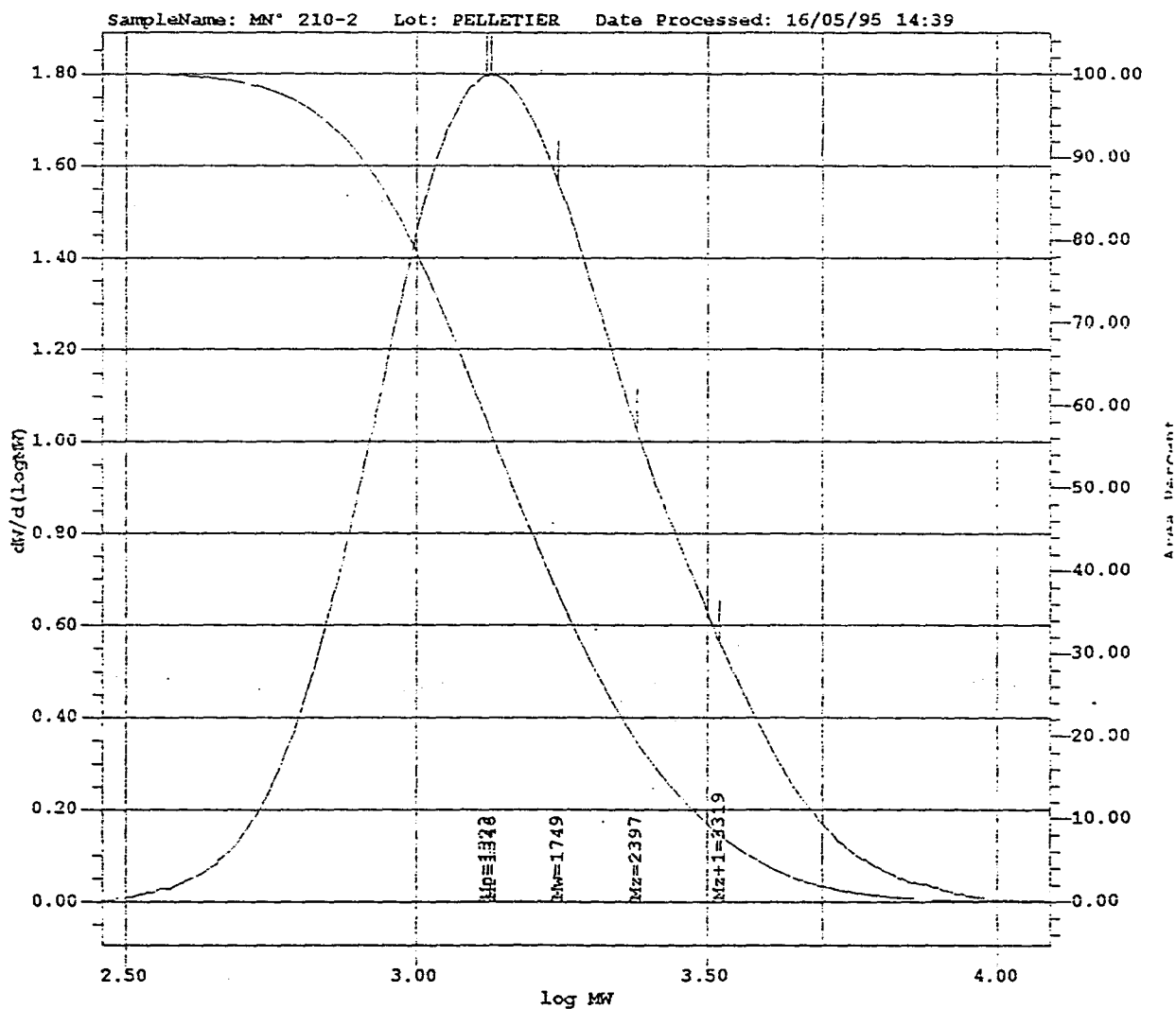


TABLEAU DE RESULTATS

#	NOM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN° 210-2	PELLETIER	1323	1749	2397	1.3	1.4	98.20

Caractéristiques GPC du signal principal du résidu d'extraction

SampleName: MN* 210 Lot: PELLETIER Data Processed: 09/03/95 16:29

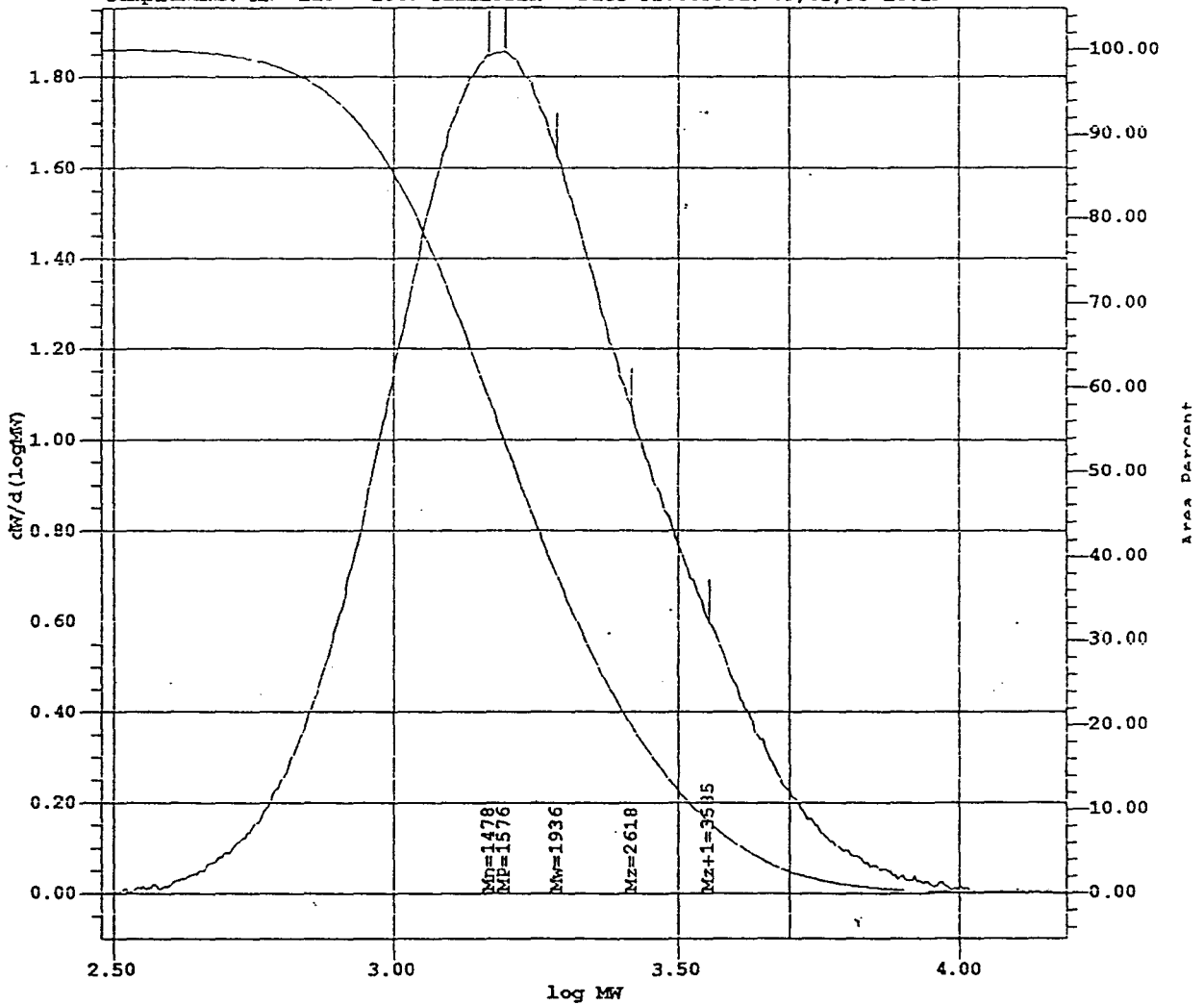


TABLEAU DE RESULTATS

#	NCM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN* 210-1	PELLETIER	1478	1936	2618	1.3	1.4	97.56

Brut de copolymérisation

ANNEXE 13

GPC de l'homopolymère MMA initié par MgP_2 à $-30^\circ C$ dans le toluène

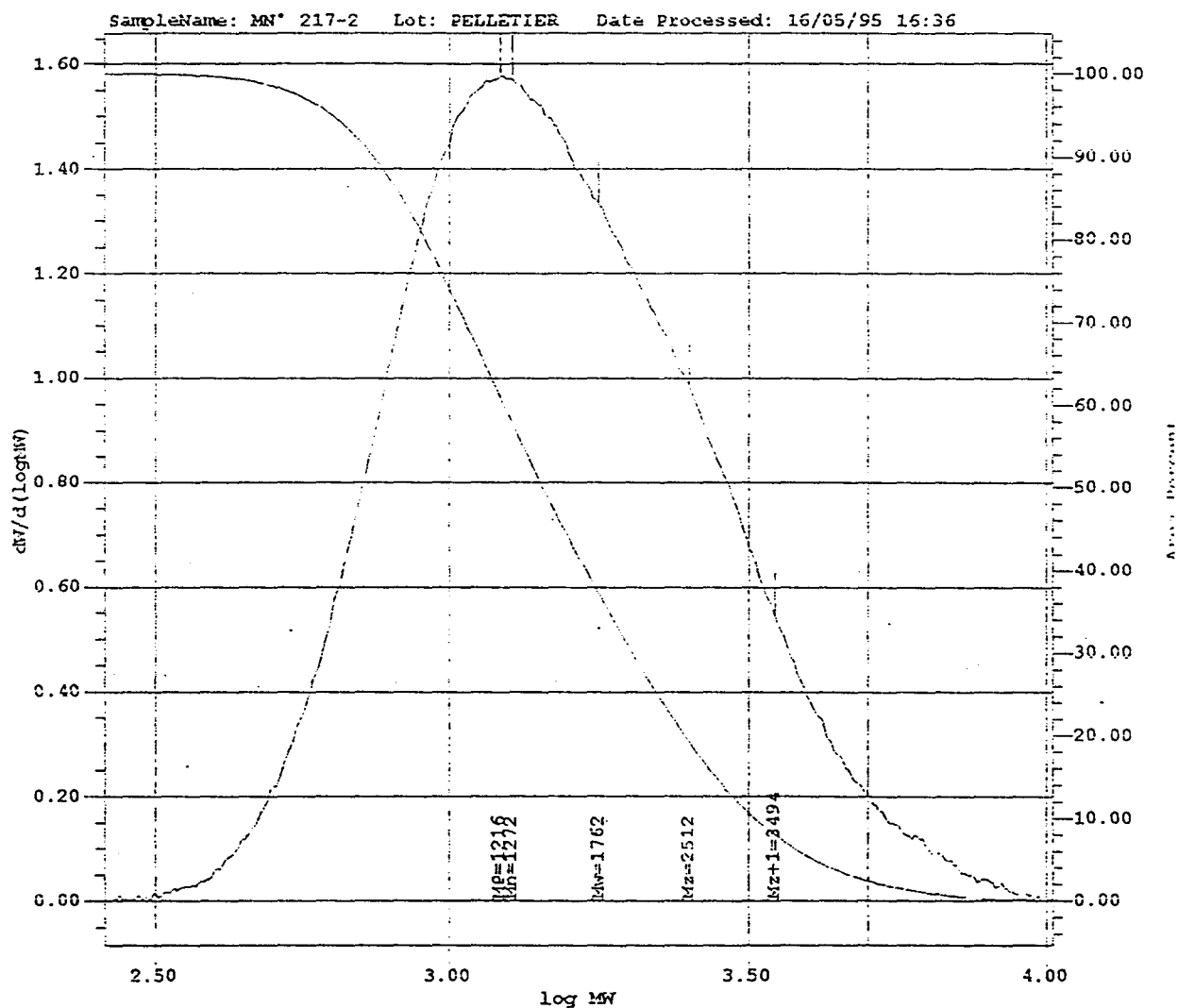


TABLEAU DE RESULTATS

#	NCM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN* 217-2	PELLETIER	1272	1762	2512	1.4	1.4	97.64

Caractéristiques GPC du signal principal du résidu d'extraction

SampleName: MN° 217-2 Lot: PELLETIER Date Processed: 19/04/95 16:47

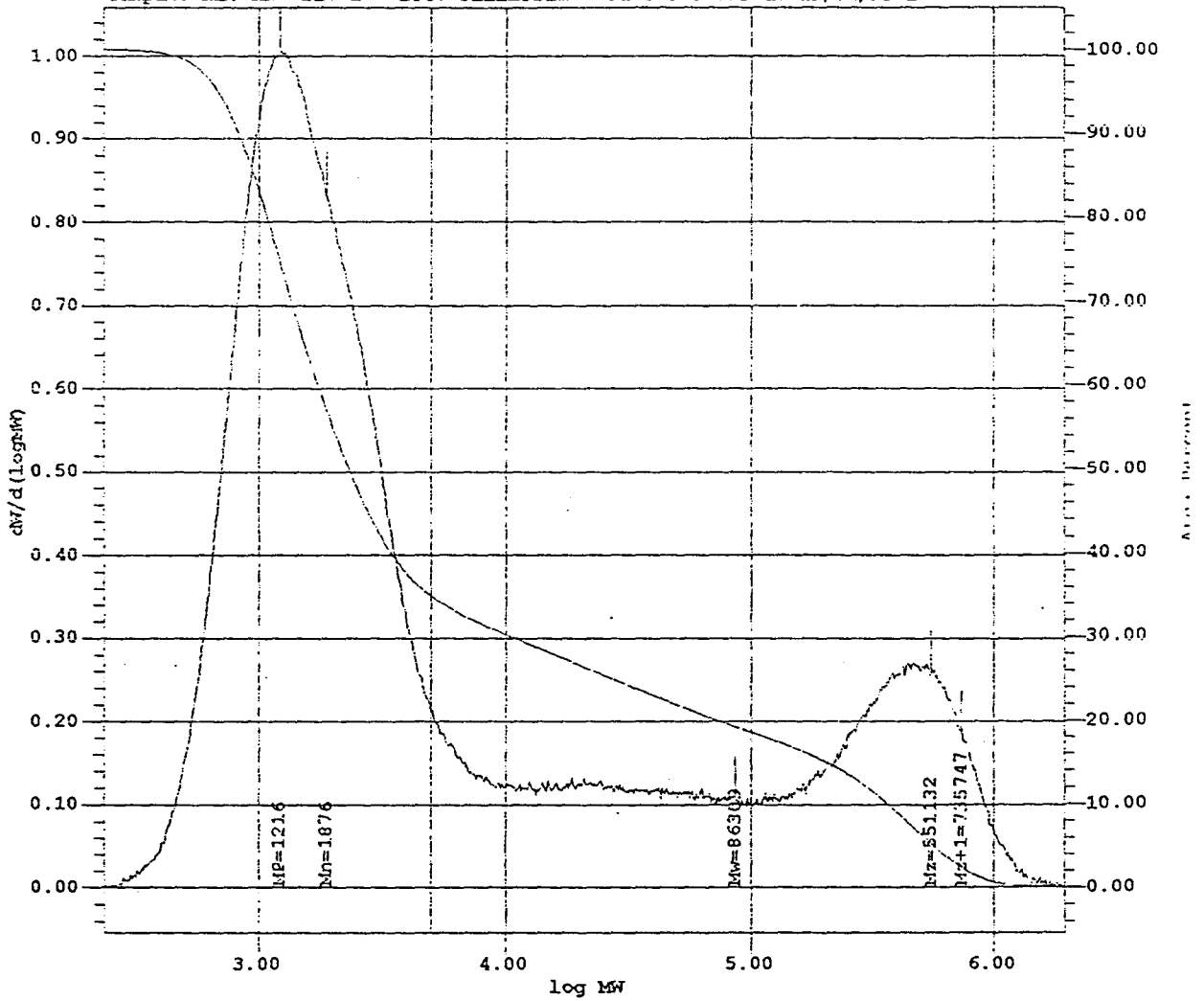


TABLEAU DE RESULTATS

N°	NCM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN° 217-4	PELLETIER	1876	86309	551132	46.0	6.4	65.24

Brut de copolymérisation

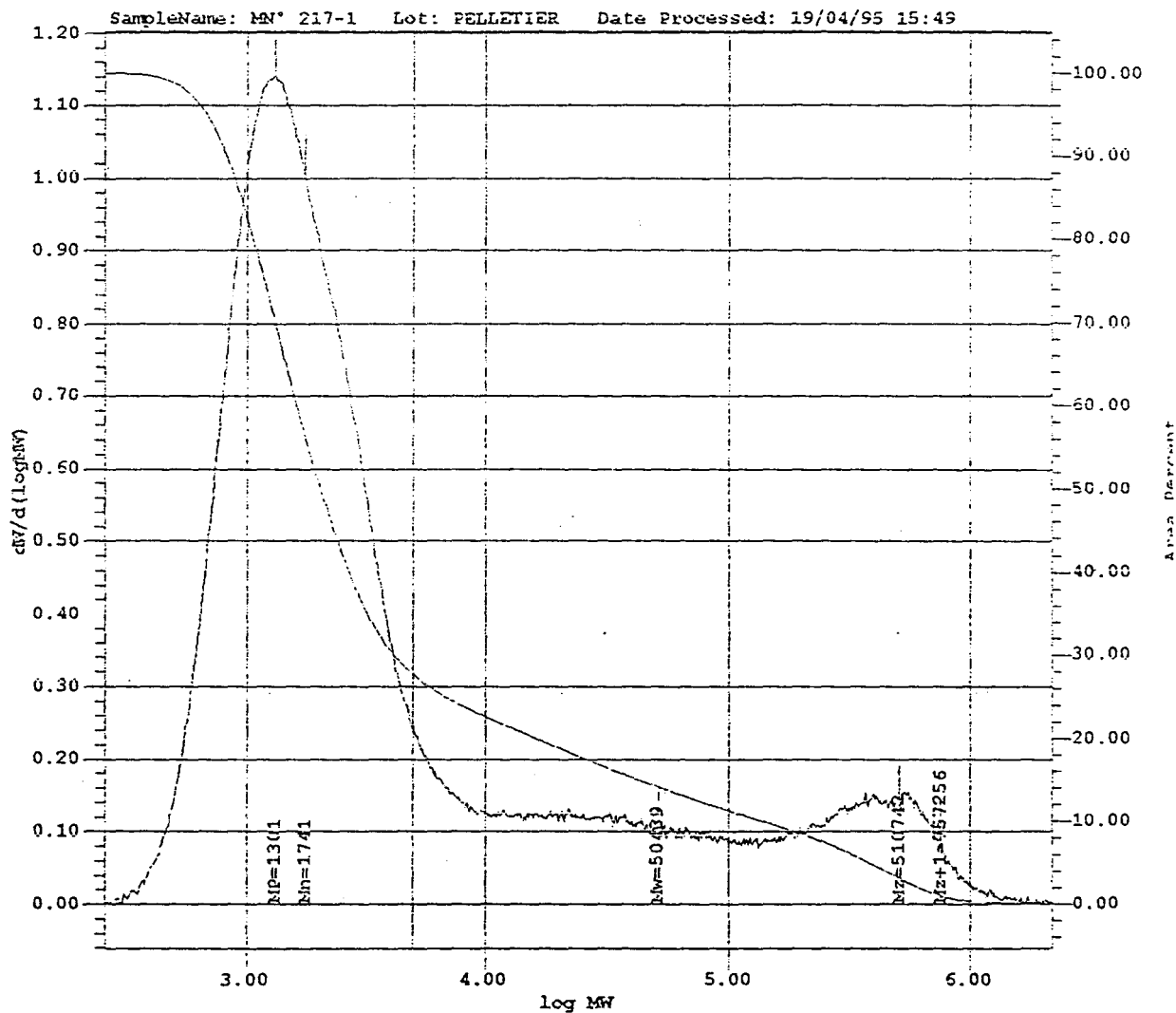


TABLEAU DE RESULTATS

#	NCM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	3Poly < 5000
1	MN° 217-1	PELLETIER	1741	50439	510742	29.0	10.1	72.46

Résidu d'extraction

ANNEXE 14

GPC de l'homopolymère ϵ CL initié par MgP_2 à 20°C dans le toluène

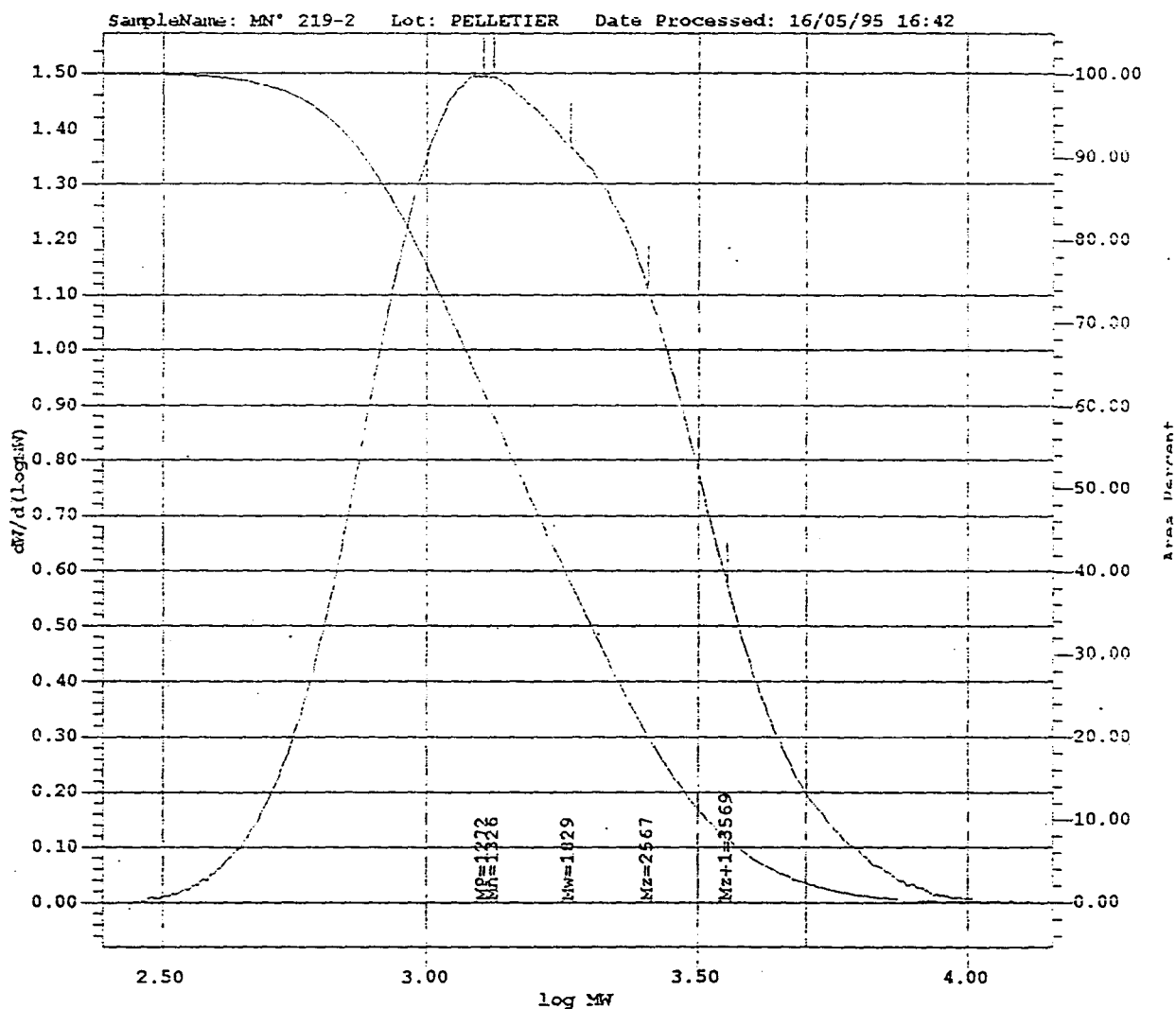


TABLEAU DE RESULTATS

#	NCM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN° 219-2	PELLETIER	1326	1929	2567	1.4	1.4	97.71

Caractéristiques GPC du signal principal du résidu d'extraction

SampleName: MN° 219-1 Lot: PELLETIER Date Processed: 19/04/95 16:59

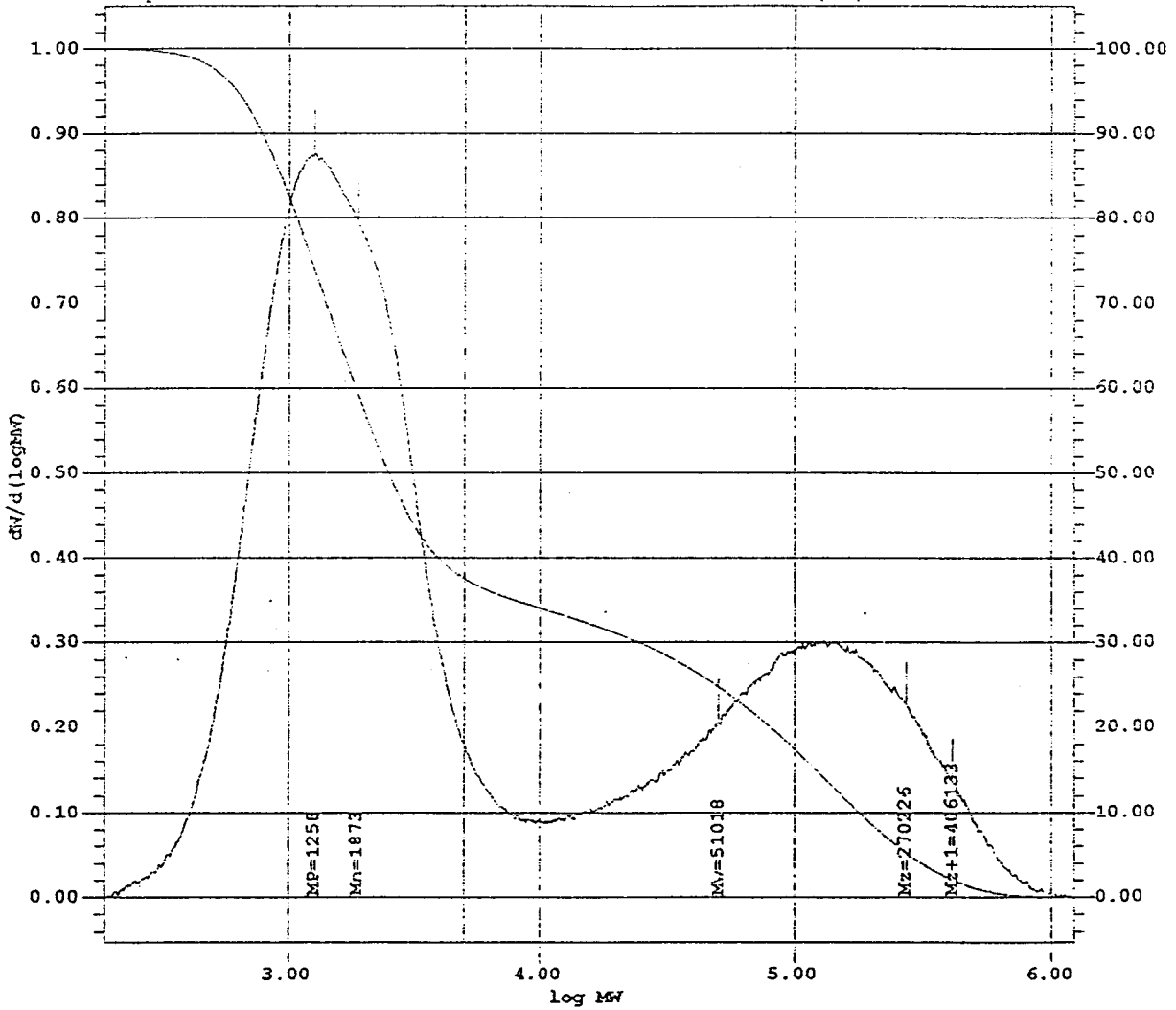


TABLEAU DE RESULTATS

#	NOM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN° 219-1	PELLETIER	1873	51018	270226	27.2	5.3	62.44

Brut de copolymérisation

SampleName: MN^o 219-2 Lot: PELLETIER Date Processed: 19/04/95 17:13

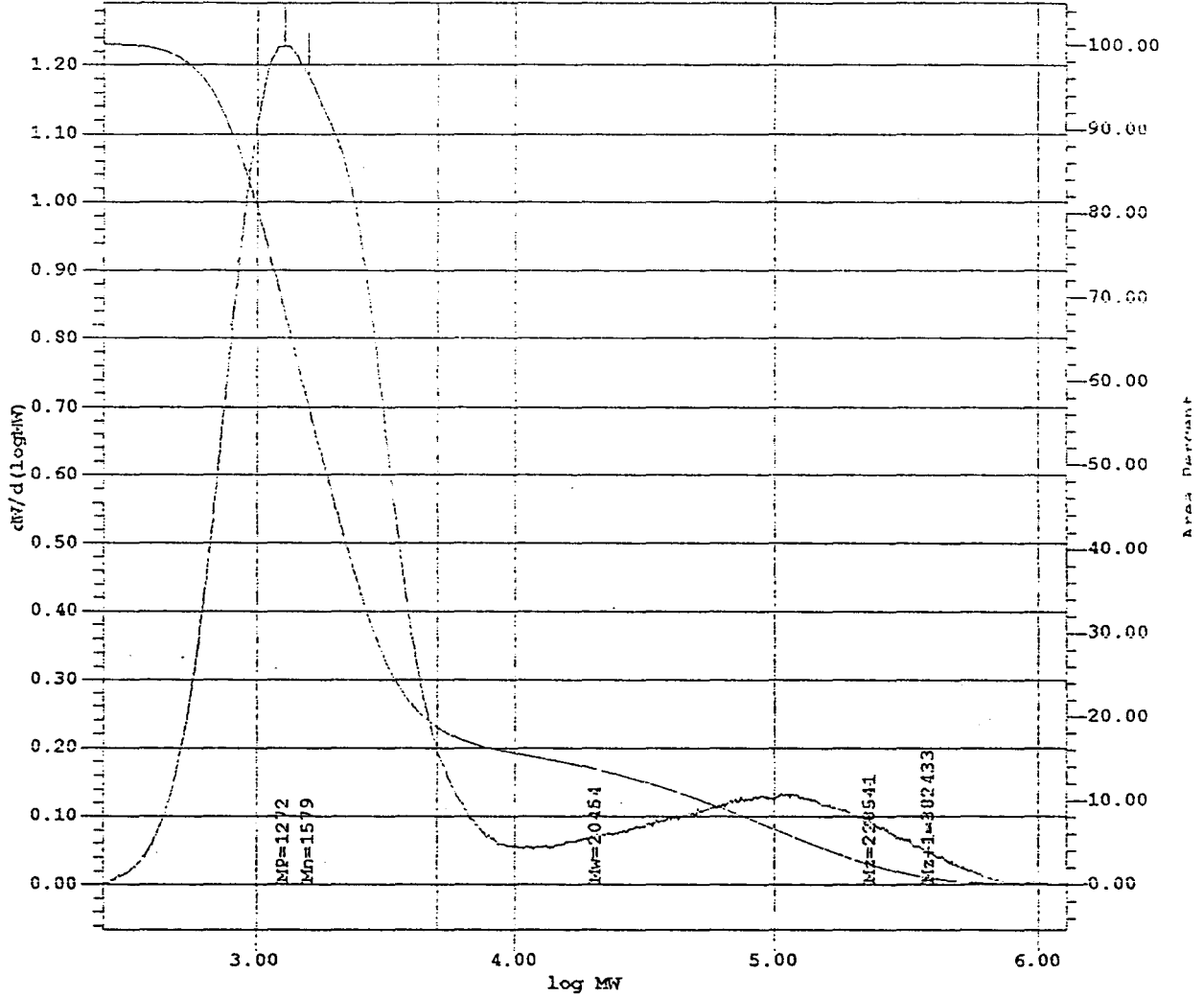


TABLEAU DE RESULTATS

#	NOM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN ^o 219-2	PELLETIER	1579	20454	228541	13.0	11.2	81.37

Résidu d'extraction

SampleName: MN° 219-3 Lot: PELLETIER Date Processed: 19/04/95 17:23

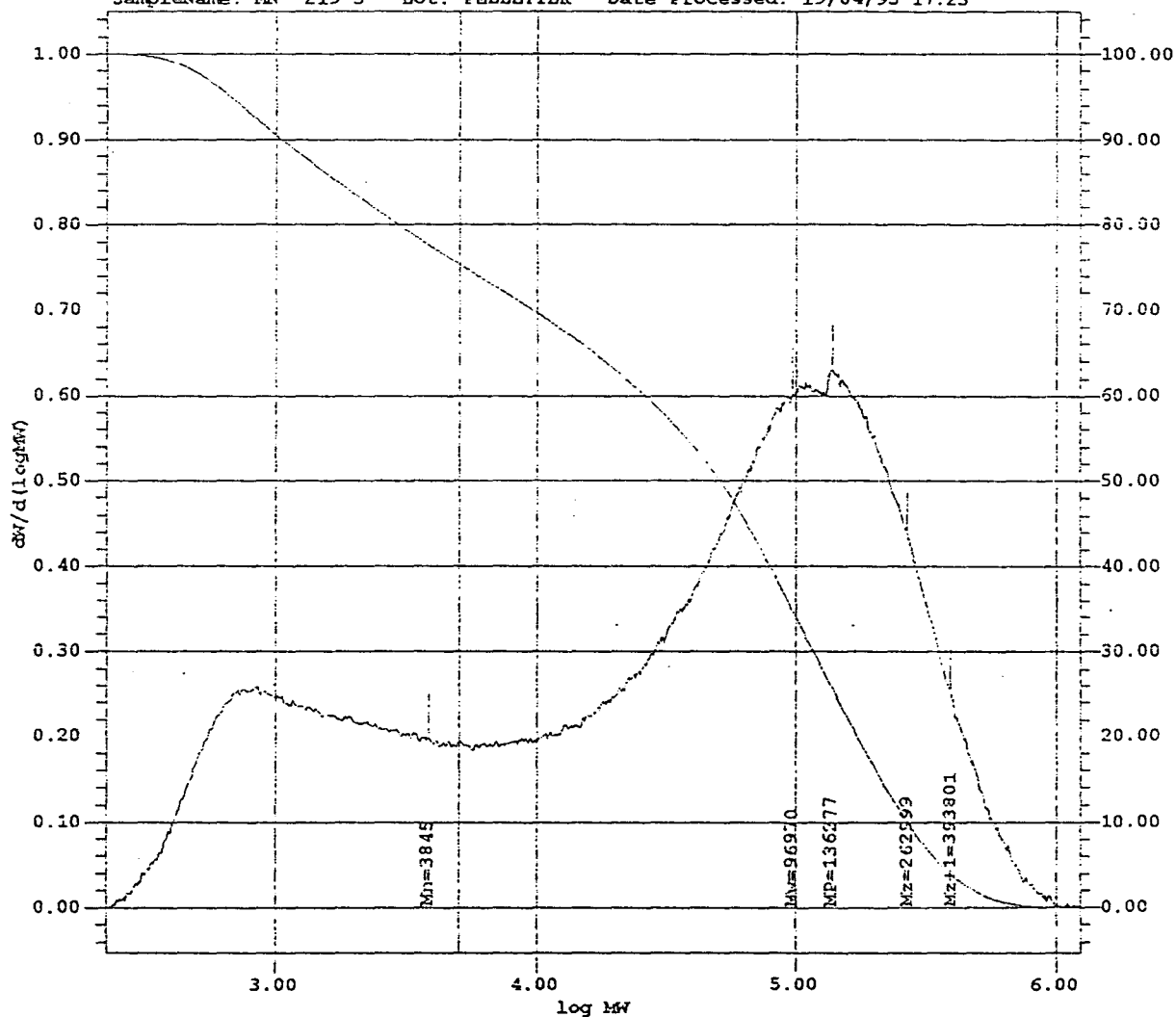


TABLEAU DE RESULTATS

#	NCM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN° 219-3	PELLETIER	3845	96970	262999	25.2	2.7	24.55

Extrait d'extraction

ANNEXE 15

GPC de l'homopolymère ϵ CL initié par MgP_2 à 20°C dans le THF

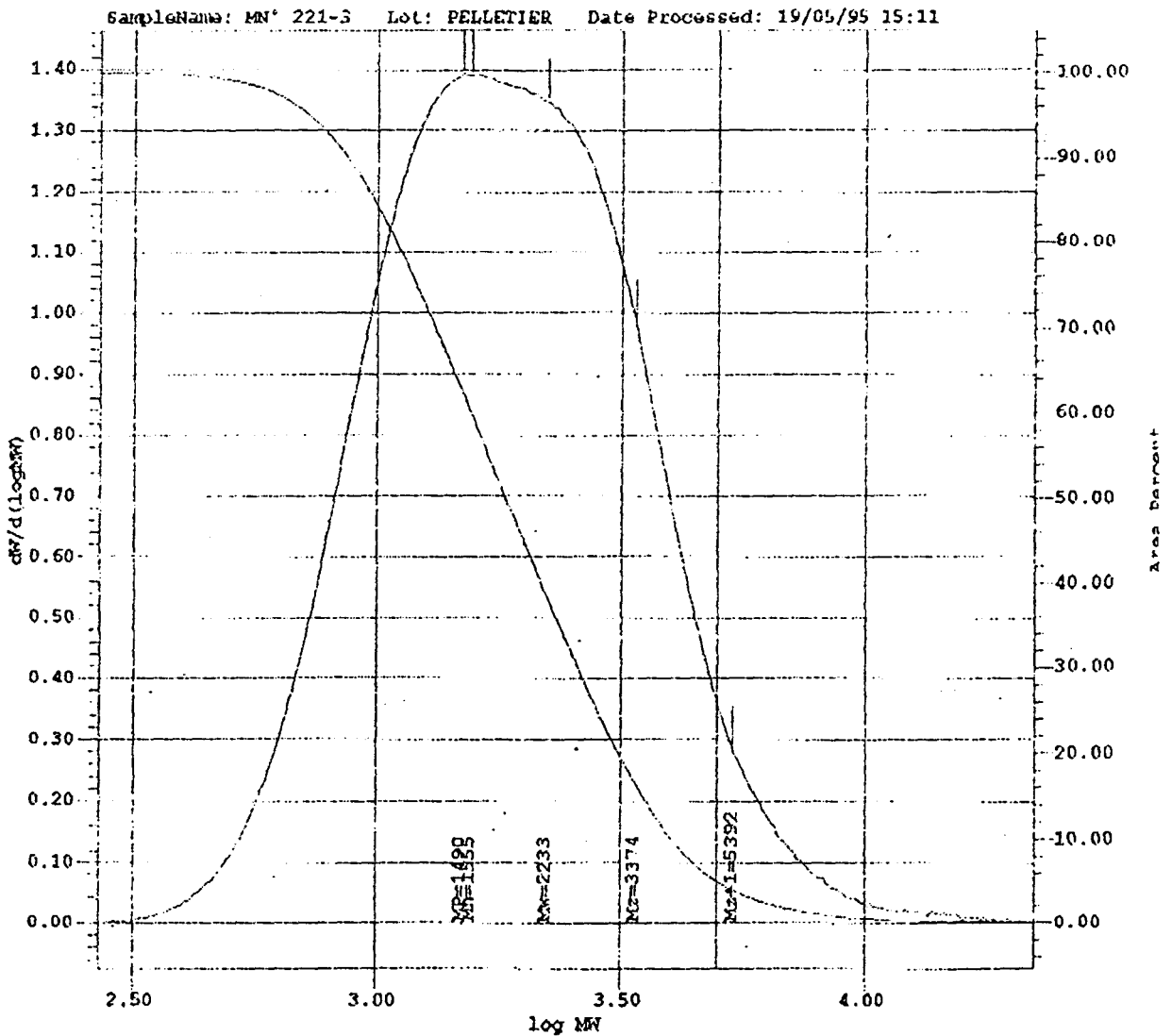


TABLEAU DE RESULTATS

#	NOM	LOT	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n	M_z/M_w	%Poly < 5000
1	MN° 221-3	PELLETIER	1555	2233	3374	1.4	1.5	95.01

Caractéristiques GPC du signal principal du résidu d'extraction

SampleName: MN° 221-1 Lot: PELLETIER Date Processed: 11/05/95 11:25

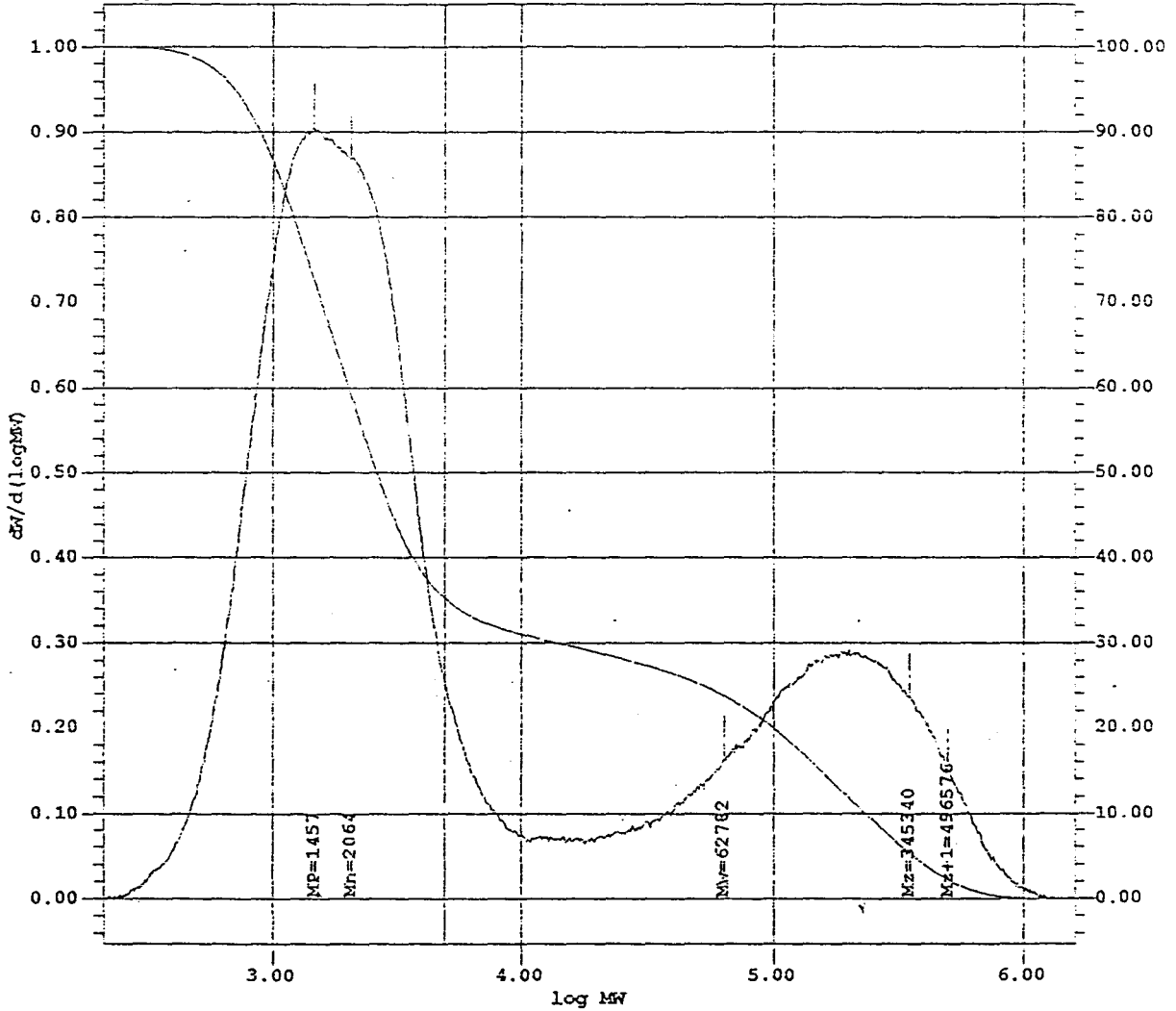


TABLEAU DE RESULTATS

#	NOM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN° 221-1	PELLETIER	2064	62782	345340	30.4	5.5	64.82

Brut de copolymérisation

SampleName: MN^o 221-3 Lot: PELLETIER Date Processed: 16/05/95 15:26

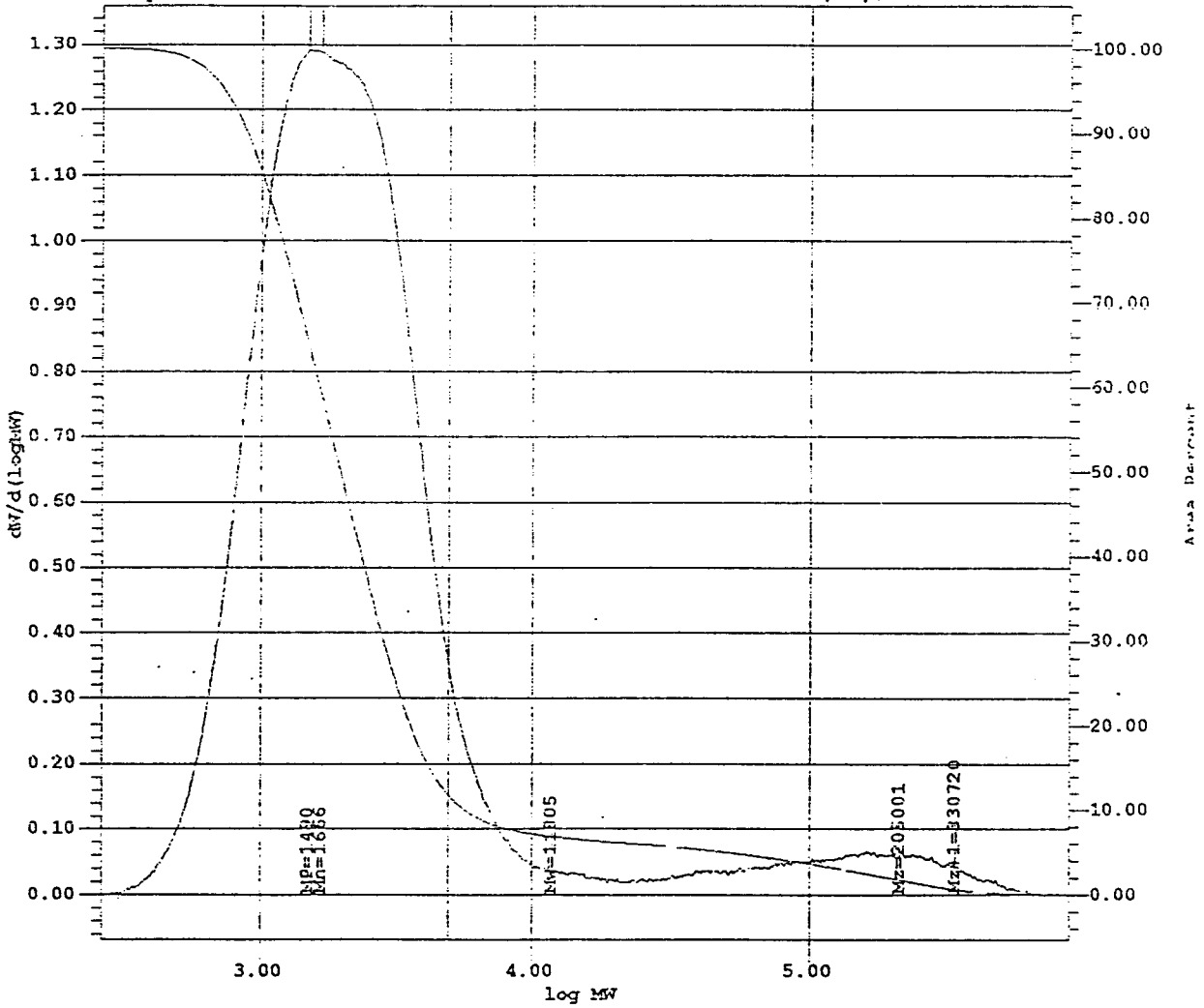


TABLEAU DE RESULTATS

#	NOM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN ^o 221-3	PELLETIER	1666	11805	205001	7.1	17.4	88.40

Résidu d'extraction

SampleName: MN° 221-4 Lot: PELLETIER Date Processed: 16/05/95 15:46

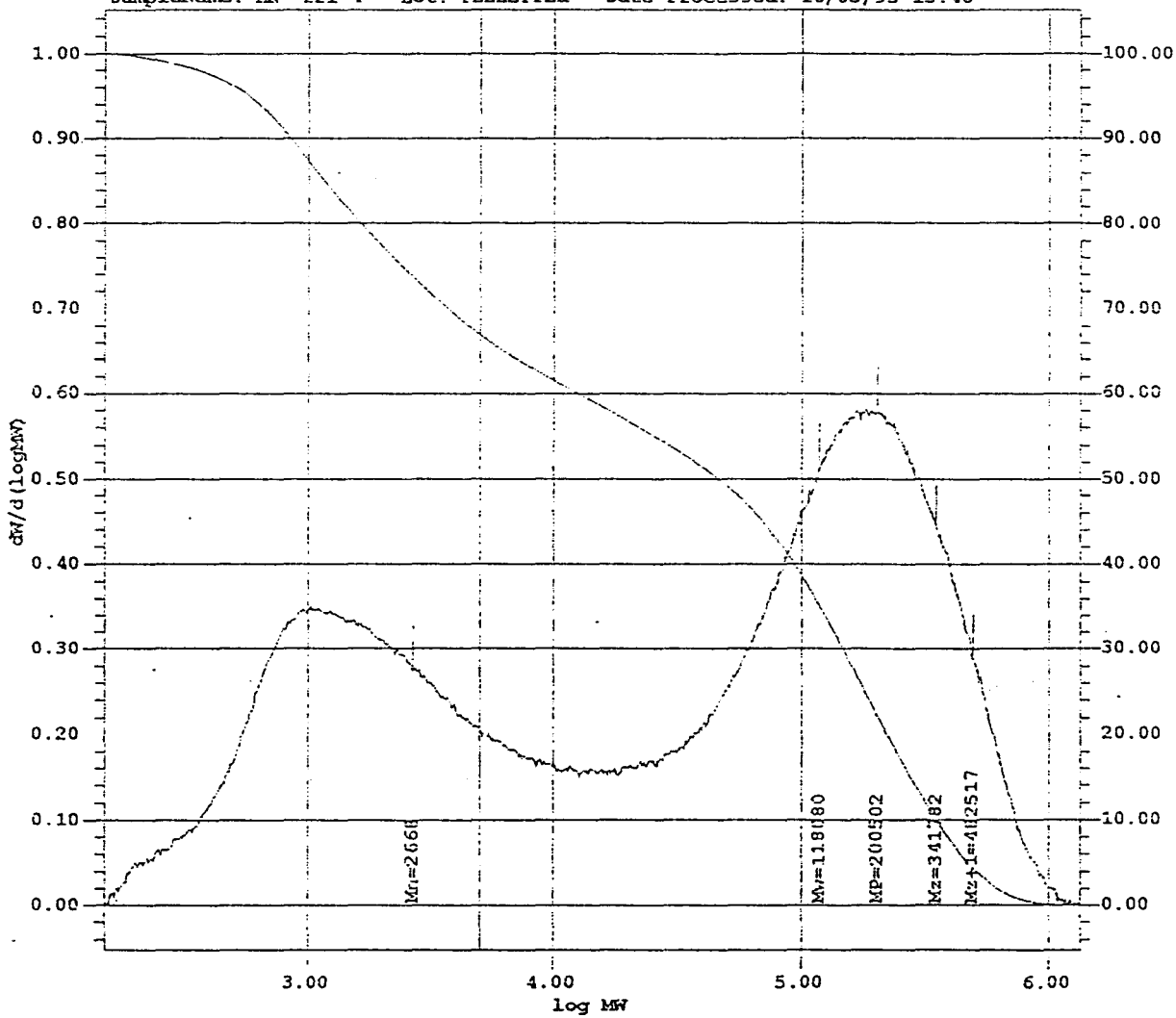


TABLEAU DE RESULTATS

#	NOM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN° 221-4	PELLETIER	2668	118080	341782	44.3	2.9	33.03

Extrait d'extraction

ANNEXE 16

Etude en fonction de la température :
GPC de l'homopolymère éthylène à 40°C

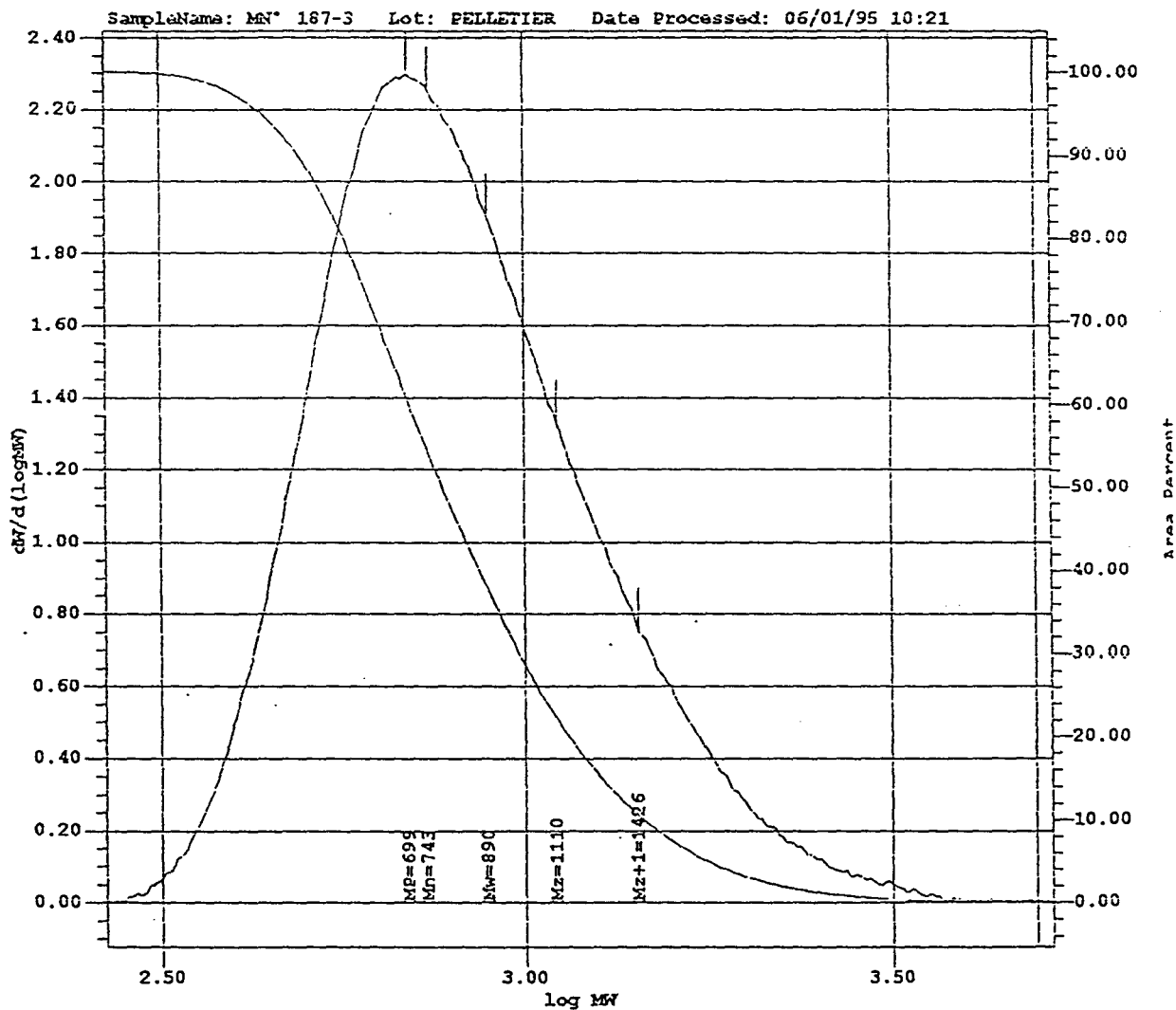


TABLEAU DE RESULTATS

#	NCM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN ^o 187-3	PELLETIER	743	890	1110	1.2	1.2	100.00

t = 480 s

SampleName: MN^o 187-6 Lot: PELLETIER Data Processed: 06/01/95 10:29

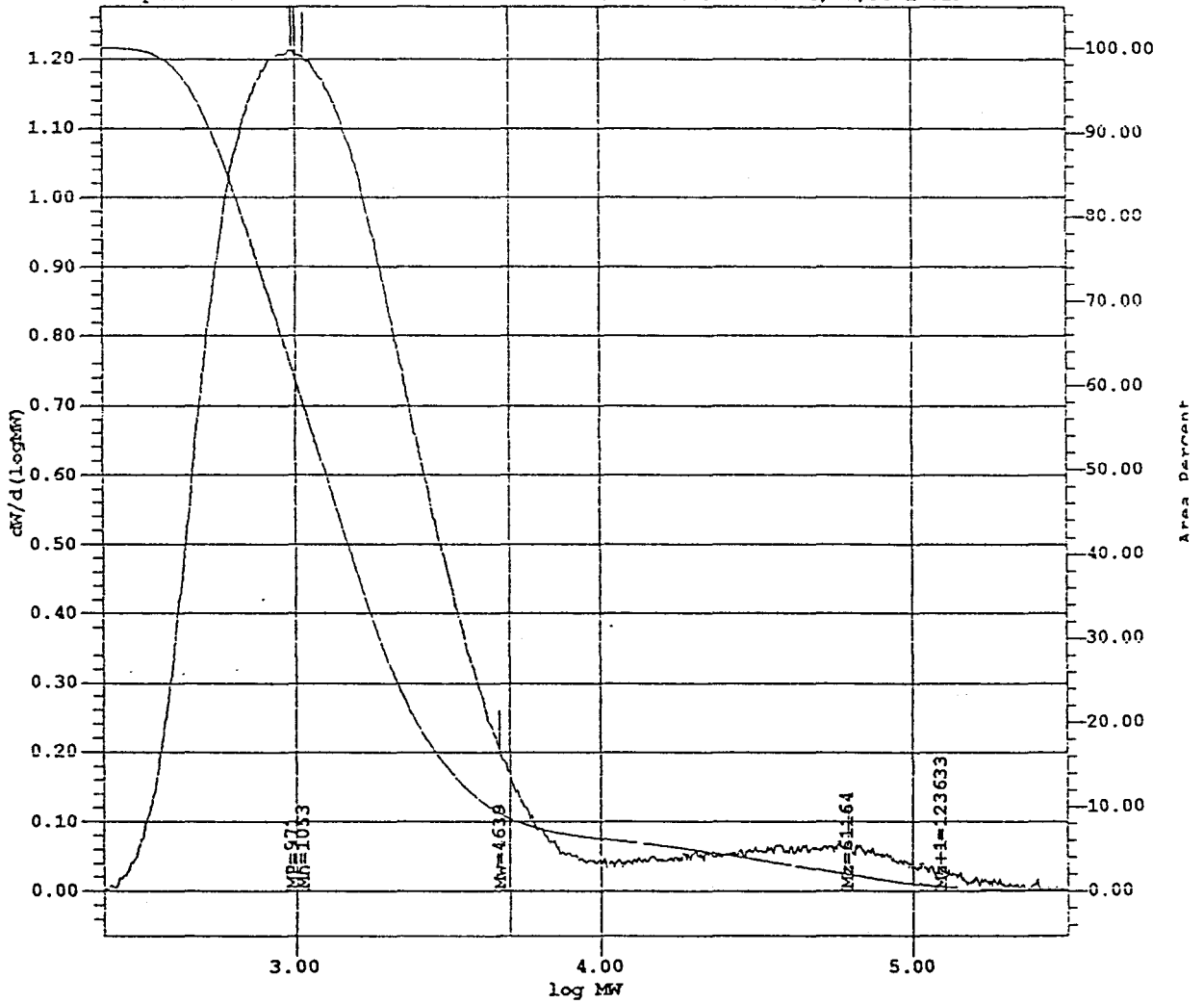


TABLEAU DE RESULTATS

#	NOM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN ^o 187-6	PELLETIER	1053	4639	61164	4.4	13.2	91.54

t = 1865 s

SampleName: MN° 187-7 Lot: PELLETIER Date Processed: 06/01/95 10:53

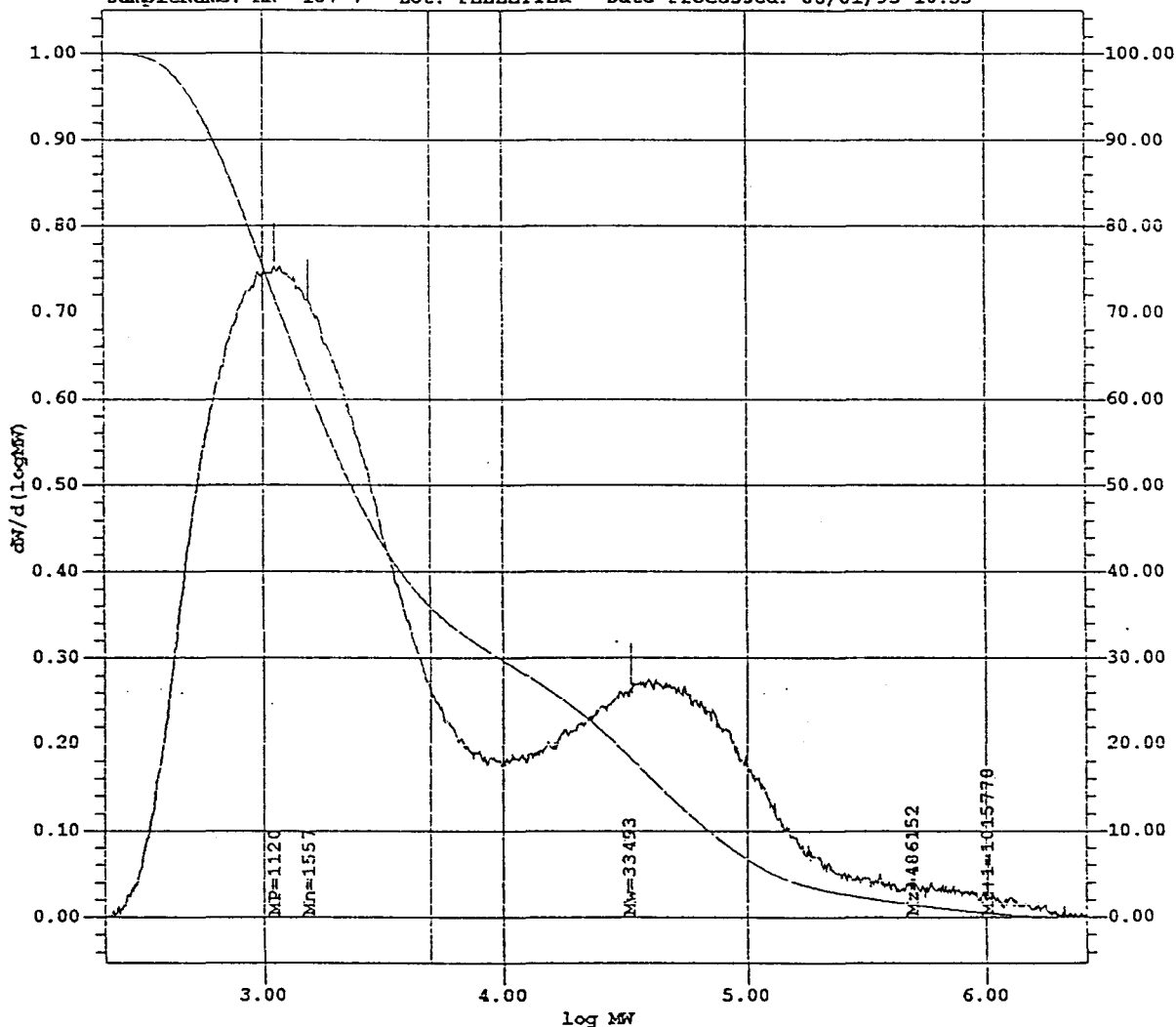


TABLEAU DE RESULTATS

#	NOM	Lot	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	%Poly < 5000
1	MN° 187-7	PELLETIER	1557	33493	486152	21.5	14.5	64.16

t = 2750 s

