



HAL
open science

Réactivité et Spectroscopies pour caractériser l'effet des acides de Lewis en Catalyse de Polymérisation Ziegler-Natta

Matthieu Humbert

► **To cite this version:**

Matthieu Humbert. Réactivité et Spectroscopies pour caractériser l'effet des acides de Lewis en Catalyse de Polymérisation Ziegler-Natta. Catalyse. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1352 . tel-02497521

HAL Id: tel-02497521

<https://theses.hal.science/tel-02497521>

Submitted on 3 Mar 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre NNT : 2019LYSE1352

THÈSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de

l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale n°206

École Doctorale Chimie de Lyon (Chimie, Procédés, Environnement)

Spécialité de doctorat : Chimie

Discipline : Catalyse, Spectroscopie.

Soutenue publiquement le 19/12/2019, par :

Matthieu Humbert

Réactivité et Spectroscopies pour caractériser l'effet des acides de Lewis en Catalyse de Polymérisation Ziegler-Natta

Devant le jury composé de :

Pierre FLORIAN	Ingénieur de Recherche CNRS <i>CEMHTI, Orléans</i>	Rapporteur
Sophie GUILLAUME	Directrice de Recherche CNRS <i>ISCR, Rennes</i>	Rapporteur
Christophe COPÉRET	Professeur <i>ETH Zürich</i>	Examineur
Catherine JOURNET-GAUTIER	Professeure <i>LMI, Lyon</i>	Examinatrice
Vincent MONTEIL	Directeur de Recherche CNRS <i>C2P2, Lyon</i>	Directeur de thèse
Jean RAYNAUD	Chargé de Recherche CNRS <i>C2P2, Lyon</i>	Co-encadrant
Anne LESAGE	Ingénieure de Recherche CNRS <i>ISA, Lyon</i>	Invitée

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directeur Général des Services

M. Frédéric FLEURY

M. Hamda BEN HADID

M. Didier REVEL

M. Philippe CHEVALIER

M. Jean-François MORNEX

M. Damien VERHAEGHE

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Doyen : M. Gilles RODE

Doyenne : Mme Carole BURILLON

Doyenne : Mme Dominique SEUX

Directrice : Christine VINCIGUERRA

Directeur : M. Xavier PERROT

Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

UFR Biosciences

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)

Département Informatique

Département Mécanique

UFR – Faculté des Sciences

UFR (STAPS)

Observatoire de Lyon

Ecole Polytechnique Universitaire Lyon 1

Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Institut de Science Financière et d'Assurances

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education (ESPE)

Directrice : Mme Kathrin GIESELER

Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO

Directeur : M. Behzad SHARIAT

Directeur : M. Marc BUFFAT

Administrateur provisoire : M. Bruno ANDRIOLETTI

Directeur : M. Yannick VANPOULLE

Directrice : Mme Isabelle DANIEL

Directeur : M. Emmanuel PERRIN

Directeur : M. Gérard PIGNAULT

Directeur : M. Christophe VITON

Directeur : M. Nicolas LEBOISNE

Administrateur provisoire : M. Pierre CHAREYRON

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Mme Guillaume et M. Florian d'avoir évalué mon travail. Merci également à Mme Journet-Gautier d'avoir accepté de présider le jury et d'avoir jugé mon travail. Je remercie enfin M. Copéret pour avoir accepté de faire partie du jury et d'avoir contribué à une discussion très enrichissante.

Je remercie Anne Lesage d'avoir accepté l'invitation dans ce jury et d'avoir suivi pendant ces trois années mon travail pour la partie spectroscopie RMN.

Cette thèse a en effet été un travail reliant la catalyse de polymérisation (C2P2) à la spectroscopie RMN du solide (CRMN). Mes connaissances en RMN étant *quasi*-nulles au départ, il n'a pas toujours été simple de coupler ces deux parties mais cela a été possible grâce à David Gajan. David, je te remercie pour m'avoir tout appris, de l'utilisation d'un spectromètre aux vastes connaissances de RMN. Merci pour ta patience, pour toutes les discussions RMN ou autre, et de ton implication dans le projet. Tu t'es rendu toujours disponible pour moi alors que tu avais sûrement une sonde ou un spectromètre à sauver. Tu es indispensable au CRMN. Je te souhaite tout le meilleur pour la suite.

Je tiens à remercier également au CRMN, Guido Pintacuda qui gère le projet MrCAT et pour sa contribution sur la RMN paramagnétique en particulier. Enfin, je remercie les personnes qui ont contribué aux résultats dans le projet, Kévin et Jan qui m'ont permis de connaître la RMN paramagnétique. Merci à Cécile pour sa gentillesse et sa bonne humeur au quotidien.

Ma participation à ce projet n'aurait jamais été possible sans Vincent Monteil et Jean Raynaud. Vous m'avez accueilli pour un stage il y a presque 5 ans maintenant et vous m'avez fait confiance pour un second stage et pour la thèse par la suite. Je vous serais à jamais reconnaissant. Vous êtes un duo qui a des qualités tant au niveau scientifique que relationnel ce qui permet de travailler dans d'excellentes conditions, d'avoir des discussions très constructives et qui ont permis d'avancer dans le projet. J'espère que nous aurons l'opportunité de discuter par la suite, professionnellement mais aussi personnellement.

Vincent, merci d'avoir été patient avec moi même si je sais que parfois ça n'a pas été simple mais je pense que ça arrive dans beaucoup de thèses. Je suis fier d'avoir travaillé avec toi. Tes conseils ont été très pertinents tout au long de ces années. Tu m'as appris à avoir un regard critique sur les résultats. Humainement, ton humour et ta franchise font que je t'apprécie énormément et je te souhaite tout le meilleur pour la suite que ce soit dans ta vie avec Magalie et au laboratoire.

Jean, merci pour ton enthousiasme, cela permet de garder une motivation au travail même dans des moments délicats. J'ai adoré discuter avec toi de sciences mais aussi en salle de pause de sujets quelconques où j'ai appris beaucoup de choses. Tu as toujours accepté de me recevoir dans ton bureau quand j'avais des questions même si tu n'avais pas le temps. Tu es la personne qui a apporté le fer au C2P2 et tu arrives à nous convaincre de l'apprécier. Je te souhaite tout le meilleur dans ta vie avec Winnie et Anna et aussi au laboratoire (une HDR ?).

Ce travail n'aurait pas été possible sans Sébastien Norsic, l'homme à tout faire dans ce laboratoire. Merci pour m'avoir expliqué la partie des manipulations au laboratoire. Tu as toujours été de bon conseil lorsque j'en avais besoin. Tu as participé grandement au projet et je t'en suis reconnaissant. Ta bonne humeur me manquera. J'espère que tu resteras indispensable à ce laboratoire. Je te souhaite également de profiter de ton petit.

Je remercie également tous les permanents du laboratoire que j'ai côtoyés durant ces trois années : Muriel, Elodie, Pierre-Yves, Olivier, Manel, Fabrice, Damien, les deux Franck et Christophe. Nathalie, je te remercie pour cette touche non-scientifique que tu apportes au laboratoire et merci pour ta franchise et ton aide précieuse.

Je remercie Edgar pour avoir travaillé également sur le sujet. Edgar, merci d'avoir partagé mes pauses café et d'avoir contribué à de nombreuses discussions même si nous ne sommes pas toujours d'accord. Je te souhaite énormément de bonnes choses pour la suite, tu es une personne qui le mérite amplement. Nicolas, qui a également partagé ces pauses café, merci pour tes blagues pas toujours drôles mais spontanées et également pour certaines discussions scientifiques que nous avons pu avoir ; Mathieu : malgré ton amour incompréhensible pour un certain club de foot, merci pour ta simplicité et ta bonne humeur de tous les jours.

Merci à James, Florian, Astrid, Wilfried de m'avoir supporté pendant les pauses déjeuner, moment sensé être convivial mais qui partait parfois en débat.

Cette année a été riche en soutenances de thèse et étant le dernier à passer, je remercie Mathieu, Juliette, Astrid et Cédric de m'avoir fait grandement stresser mais qui m'ont montré l'importance de l'évènement.

A ces deux dernières personnes, je voudrais ajouter Arne, Ali et Priscilla qui étaient également dans mon bureau. Beaucoup de discussions, certes parfois non scientifiques, ont émergées de cette pièce et ont donné à ce bureau une bonne ambiance. Priscilla, merci pour ta petite folie qui contraste avec ton grand sérieux. Reste comme tu es et les gens ne peuvent que t'apprécier. C'était un plaisir de te côtoyer au bureau et un peu au labo.

Je pense également à toutes les autres personnes, thésards, stagiaires ou post-doc qui ont été présents au labo : Douriya, Rémy, Amel, Paul, Yashmine, Roberta, Niyi, Nicolas (Ambroise). Toutes ces personnes ont permis de garder une excellente ambiance dans le laboratoire mais également en dehors.

Pour finir, je remercie mes parents qui m'ont toujours fait confiance dans mes études. Merci pour votre implication, je suis fier de vous avoir comme parents et de m'avoir fait ce que je suis. Ludo, merci de me supporter bien que je sois le grand-frère insupportable.

Enfin, une personne a toujours été avec moi pendant ces trois années et peut témoigner de mon stress permanent. Rita, merci de m'avoir supporté durant ces 3 années. Quand il le fallait, tu as toujours été aux petits soins pour moi. Je ne peux que t'en être reconnaissant. Rien n'aurait été possible sans toi. Merci de m'avoir encouragé et je suis fier d'avoir partagé tous ces moments avec toi.

Résumé en français

La compréhension de la structure des sites actifs en catalyse Ziegler-Natta de polymérisation des oléfines reste un challenge académique et industriel. Récemment, l'utilisation des acides de Lewis lors de la préparation de catalyseurs Ziegler-Natta a permis d'observer des gains d'activité lors de la polymérisation de l'éthylène (et des α -oléfines). Pour comprendre l'effet bénéfique de ces acides de Lewis, nous avons développé des méthodes spectroscopiques, RMN du solide en particulier, en étudiant les différents noyaux observables au voisinage du centre actif.

Dans un premier temps, différents traitements par des acides de Lewis ont été effectués sur un précatalyseur solide Ziegler-Natta natif ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ /bases de Lewis : THF ou EtOH) et représentatif des catalyseurs utilisés dans l'industrie. Ces acides de Lewis augmentent l'activité en polymérisation, en particulier pour BCl_3 , sans modifier les propriétés physico-chimiques des polymères. En variant les conditions de polymérisation, nous avons pu montrer que l'effet de l'acide de Lewis consistait à révéler de nouveaux sites actifs de même nature que ceux présents à la surface du précatalyseur natif.

Dans un deuxième temps, des précatalyseurs Ziegler-Natta traités ou non par BCl_3 ont été caractérisés par spectroscopie RMN du solide. La réaction des acides de Lewis avec les bases de Lewis présentes sur le support MgCl_2 activé a été mise en évidence. L'étape d'activation par réaction du précatalyseur avec un organométallique de l'aluminium (étape d'alkylation) s'accompagnant d'une réduction du titane (IV) en titane (III), noyau paramagnétique, a également fait l'objet d'une étude spectroscopique des espèces paramagnétiques afin d'observer les précurseurs des sites actifs de polymérisation avant l'ajout d'éthylène.

Enfin, dans un contexte plus exploratoire, l'utilisation d'acides de Lewis a été étendue à la catalyse Ziegler-Natta au fer découverte récemment au C2P2. Dans ce cas, un pré-traitement par BCl_3 a également été utilisé pour rendre actifs des précatalyseurs $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2$ /base de Lewis n'ayant aucune activité en polymérisation lorsqu'ils sont activés classiquement par des organométalliques de l'aluminium. Des activités en polymérisation se rapprochant d'un précatalyseur Ziegler-Natta classique à base de titane ont été observées. Peu de différences en polymérisation de l'éthylène sont à souligner hormis une excellente activité de ces nouveaux précatalyseurs ferreux à température ambiante (20 °C). L'étude spectroscopique permet de mettre en lumière la complexation du FeCl_2 avec le THF à la surface du précatalyseur et le changement de degré d'oxydation du fer après alkylation.

Titre en anglais

Reactivity and Spectroscopies for Lewis-acid effect characterization in Ziegler-Natta's Catalysis of Polymerization.

Résumé en anglais

The understanding of active sites structure in Ziegler-Natta catalysis remains academically and industrially challenging. Recently, the use of Lewis acids during the preparation of Ziegler-Natta catalysts has led to activity enhancements in ethylene (and α -olefin) polymerization. Under these optimal activity conditions and to assess the Lewis-acid role, we have developed spectroscopic methods, in particular solid-state-NMR, using different observable nuclei at the active-center vicinity.

Various treatments by Lewis acids were first performed on a native and industrially relevant Ziegler-Natta precatalyst ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{Lewis bases}$: THF or EtOH). These Lewis acids lead to an increase of activity in polymerization, in particular BCl_3 , without any modification of polymer properties. By varying polymerization conditions, we have shown that Lewis acid pre-treatments reveal new active sites identical to the ones inherently present at the native precatalyst surface.

BCl_3 pre-treatment on Ziegler-Natta precatalysts was then monitored by solid-state-NMR spectroscopy. The reaction between Lewis acid and Lewis bases from “activated”- MgCl_2 support has been evidenced. The activation step by reaction between precatalyst and an organoaluminium compound (alkylation step accompanied by a reduction of titanium (IV) to paramagnetic titanium (III)), has also been studied by spectroscopic on paramagnetic species in order to observe preactive-site formation in olefin polymerization before ethylene introduction.

Finally, in a more exploratory context, BCl_3 pre-treatment has been used to activate ($\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{Lewis-base}$: THF) precatalysts, which are originally inactive when contacted with organoaluminium compounds. Activities comparable to titanium-based Ziegler-Natta precatalysts are subsequently observed. No major differences in ethylene polymerization were noticed except that these iron-based precatalysts retain an excellent activity at room temperature. The spectroscopic study allows to highlight the FeCl_2 complexation with THF at the precatalyst surface and the modification of Iron oxidation state after alkylation.

Mots-clés

Catalyse hétérogène, Catalyse Ziegler-Natta, Titane, Fer, Acides de Lewis, Polymérisation catalytique des oléfines, Polyéthylène, Spectroscopie RMN du solide.

Keywords

Heterogeneous catalysis, Ziegler-Natta catalysis, Titanium, Iron, Catalytic polymerization of olefins, Polyethylene, Solid-state-NMR spectroscopy.

Intitulé et adresse de l'unité ou du laboratoire

Chimie, Catalyse, Polymères, Procédés (C2P2)

(CNRS – UMR 5265/CPE/UCBL)

43 Boulevard du 11 Novembre 1918

69616 Villeurbanne Cedex

FRANCE

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Chapitre 1 – Étude bibliographique	7
---	----------

1.1 – Les polyoléfines	9
1.1.1 – Généralités	9
1.1.1.1 – Propriétés thermiques des polyoléfines	10
1.1.1.2 – La distribution des masses molaires	12
1.1.1.3 – La régularité des chaînes	13
1.1.2 – Le polyéthylène	14
1.1.2.1 – Les différents polyéthylènes	14
1.1.2.2 – Procédés industriels de synthèse de polyéthylène	15
1.2 – La catalyse Ziegler-Natta de synthèse de polyéthylènes	16
1.2.1 – Origine de la catalyse Ziegler-Natta	17
1.2.2 – Évolution de la catalyse Ziegler-Natta	17
1.2.3 – Caractéristiques de la catalyse Ziegler-Natta hétérogène	19
1.2.4 – Le catalyseur Ziegler-Natta hétérogène de nos jours	20
1.2.4.1 – Le support $MgCl_2$	20
1.2.4.2 – Activation de $MgCl_2$ par les solvants organiques	21
1.2.4.3 – Fixation du chlorure de titane $TiCl_4$	23
1.2.4.4 – Le cocatalyseur	24
1.3 – Polymérisation par catalyse Ziegler-Natta	25
1.3.1 – Mécanismes de polymérisation	25
1.3.1.1 – Polymérisation par coordination/insertion	25
1.3.1.2 – Mécanisme de Cossee-Arlman	25
1.3.1.3 – Mécanisme de Rodriguez et Van Looy	27
1.3.2 – Réactions de transfert et de terminaison	28
1.3.3 – Contrôle de l'activité en polymérisation	29
1.3.3.1 – Effet de la concentration en monomère	29
1.3.3.2 – Effet de l'hydrogène	30
1.3.3.3 – Effet de la température de réaction	32
1.3.3.4 – Effet de l'ajout de comonomères α -oléfiniques	33
1.3.3.5 – Effet du cocatalyseur	34
1.3.4 – Contrôle des propriétés physico-chimiques des polymères	34
1.3.4.1 – Effet de la concentration en monomère	35

1.3.4.2 – Effet de la concentration en hydrogène	35
1.3.4.3 – Effet de la concentration de cocatalyseur	35
1.3.4.4 – Effet du temps et de la température de polymérisation	36
1.4 – Compréhension « expérimentale » de la catalyse Ziegler-Natta	36
1.4.1 – Augmentation de l'activité par l'ajout d'acides de Lewis	36
1.4.2 – Études analytiques autre que la spectroscopie RMN du catalyseur Ziegler-Natta	38
1.4.2.1 – Analyses de surface	38
1.4.2.2 – Techniques d'analyse structurales	39
1.4.2.3 – Spectroscopie vibrationnelle	39
1.4.3 – La caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide	40
1.4.3.1 – Généralités sur la spectroscopie RMN du solide	40
1.4.3.2 – Expériences unidimensionnelles en RMN du solide couramment utilisées	43
1.4.3.3 – Expériences bidimensionnelles en RMN du solide couramment utilisées	45
1.4.3.4 – La spectroscopie RMN du solide appliquée aux noyaux quadripolaires	47
1.4.3.5 – La spectroscopie RMN du solide appliquée aux espèces paramagnétiques	48
1.4.4 – La RMN du solide appliquée à la catalyse Ziegler-Natta	51
1.4.4.1 – Caractérisation des bases de Lewis internes	51
1.4.4.2 – Caractérisation par RMN du solide d'un précatalyseur $TiCl_4/MgCl_2/THF$	52
1.4.4.3 – Caractérisation étendue au précatalyseur $TiCl_4/MgCl_2/EtOH$	54
1.4.4.4 – Spectroscopie RMN du solide des noyaux quadripolaires des catalyseurs Ziegler-Natta	55
1.5 – Conclusions	57
1.6 – Références bibliographiques	59
<hr/>	
Chapitre 2 – Compréhension de l'effet de l'addition d'acide de Lewis sur un précatalyseur Ziegler-Natta classique de polymérisation de l'éthylène.	65
<hr/>	
2.1 – Introduction	67
2.2 – Obtention du précatalyseur et polymérisation de référence	67
2.2.1 – Synthèse du précatalyseur	67
2.2.1.1 – Activation du support $MgCl_2$	67
2.2.1.2 – Traitement par $TiCl_4$	68
2.2.1.3 – Polymérisation de l'éthylène	68
2.2.1.4 – Mesure de la consommation en éthylène	69
2.2.1.5 – Caractérisation des polymères synthétisés	71
2.2.2 – Étude de reproductibilité de la synthèse	73
2.2.2.1 – Synthèse du support actif $MgCl_2(THF)_{1,5}$	74
2.2.2.2 – Synthèse du précatalyseur $TiCl_4/MgCl_2/THF$	74
2.2.3 – Précatalyseur et polymère de référence	76
2.3 – Traitement du précatalyseur par les acides de Lewis	77

2.3.1 – Traitement avec différents acides de Lewis	77
2.3.2 – Effet du solvant utilisé lors du traitement par les acides de Lewis	80
2.3.3 – Effet de BCl_3 avec un support activé $\text{MgCl}_2(\text{EtOH})_2$	82
2.3.4 – Variation de la concentration de BCl_3 lors du traitement	84
2.4 – Étude approfondie de la polymérisation avant et après l'ajout de BCl_3	85
2.4.1 – Cinétique de polymérisation	85
2.4.2 – Problématique des conditions de polymérisation utilisées	86
2.4.3 – Comportement vis-à-vis de l'hydrogène	87
2.4.4 – Variation de la pression d'éthylène et de la température de réaction	89
2.4.5 – Copolymérisation éthylène/hexène	92
2.5 – Conclusions	93
2.6 – Annexes : Solubilité de l'éthylène dans l'heptane	94
2.7 – Références bibliographiques	98

Chapitre 3 – Étude des précatalyseurs Ziegler-Natta par spectroscopie RMN du solide et RPE : compréhension des effets des acides de Lewis et des cocatalyseurs.	99
--	-----------

3.1 – Introduction	101
3.2 – Caractérisation par spectroscopie RMN du précatalyseur solide de référence	102
3.2.1 – Comparaison des signaux obtenus avec les résultats de l'article d'Etienne Grau	103
3.2.2 – Effet de la « montée en échelle » de la synthèse du précatalyseur	106
3.2.3 – Détermination du nouveau signal en RMN ^{13}C à 80 ppm (Z)	108
3.3 – Spectroscopie RMN du solide après traitement BCl_3	109
3.3.1 – Précatalyseur B/Ti = 1,35	109
3.3.1.1 – Analyse par spectroscopie RMN du solide ^{13}C et ^1H	110
3.3.1.2 – Analyse par spectroscopie RMN du solide ^{11}B	114
3.3.2 – Précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$ et son traitement par BCl_3	116
3.3.2.1 – Précatalyseur natif	116
3.3.2.2 – Traitement du précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ par BCl_3	118
3.3.3 – Identification des espèces présentes à la surface du précatalyseur B/Ti = 1,35 (THF)	122
3.3.3.1 – Mise en évidence de la réaction de transmétallation du titane vers le bore	122
3.3.3.2 – Et les ligands THF ?	123

3.3.3.3 – Autre réaction possible : la formation d'un carbocation	124
3.3.3.4 – Une cétone ?	126
3.3.3.5 – Conclusion sur les espèces possibles présentes après ajout de BCl_3	126
3.4 – Caractérisation du site actif d'un catalyseur Ziegler-Natta (après alkylation)	127
3.4.1 – Caractérisation par spectroscopie RMN du solide « conventionnelle »	127
3.4.2 – Implication d'un site actif paramagnétique Ti^{III} dans le système catalytique	131
3.4.3 – Caractérisation par spectroscopie RMN du solide « paramagnétique »	132
3.4.3.1 – Expérience 1H satrec avec écho de spin	132
3.4.3.2 – Caractérisation des espèces ^{13}C paramagnétiques	134
3.4.4 – Et après l'ajout de BCl_3 ?	136
3.4.4.1 – Sans investigation des espèces paramagnétiques	136
3.4.4.2 – Utilisation des expériences pour noyaux paramagnétiques	138
3.5 – Etude des précatalyseurs Ziegler-Natta par spectroscopie RPE	140
3.5.1 – Traitement par BCl_3 (avant alkylation)	140
3.5.2 – Alkylation du précatalyseur	144
3.6 – Conclusions	145
3.7 – Références bibliographiques	148

Chapitre 4 – Catalyse Ziegler-Natta au fer pour la synthèse de polyoléfines.

149

4.1 – Introduction	151
4.2 – D'un système catalytique au titane vers un système au fer.	152
4.2.1 – Pourquoi le fer (II) ?	152
4.2.2 – Synthèse d'un précatalyseur à base de Fe^{II}	153
4.2.3 – Traitement par BCl_3	154
4.3 – Modification des conditions de synthèse du précatalyseur	156
4.3.1 – Remplacement du dichlorométhane par un solvant plus inerte chimiquement : l'heptane.	156
4.3.2 – Quantité de $FeCl_2$ ajoutée	158
4.4 – Modifications des conditions de polymérisation	161
4.4.1 – Comportement vis-à-vis de l'hydrogène	161
4.4.2 – L'utilisation de l'hydrure de diisobutylaluminium comme cocatalyseur	163

4.4.3 – Variation de la température de polymérisation	163
4.4.4 – Copolymérisation éthylène-hexène	166
4.5 – Caractérisation par spectroscopie RMN du solide	166
4.5.1 – Précatalyseur FeCl ₂ /MgCl ₂ /THF sans BCl ₃	166
4.5.1.1 – Caractérisation des noyaux ¹ H	167
4.5.1.2 – Caractérisation des noyaux ¹³ C	168
4.5.1.3 – Corrélation hétéronucléaire ¹³ C- ¹ H	169
4.5.2 – Précatalyseur après traitement par BCl ₃	170
4.5.3 – Caractérisation par spectroscopie Mössbauer	172
4.6 – Conclusion	174
4.7 – Références bibliographiques	177

Conclusion générale	179
----------------------------	------------

Partie expérimentale	187
-----------------------------	------------

1 – Généralités	189
1.1 – Produits utilisés	189
1.1.1 – Gaz	189
1.1.2 – Solvants	189
1.1.3 – Réactifs de synthèse	190
1.2 – Méthodes d'analyses des polymères et des précatalyseurs	190
1.2.1 – Analyses élémentaires	190
1.2.2 – Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	190
1.2.3 – Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) à Haute Température (HT)	191
1.2.4 – Copolymère éthylène-hexène par spectroscopie RMN ¹³ C	191
2 – Synthèses des précatalyseurs et polymérisations	191
2.1 – Précatalyseur TiCl ₄ /MgCl ₂ /THF	191
2.1.1 – Support MgCl ₂ (THF) _x	191
2.1.2 – Addition de TiCl ₄	192
2.2 – Traitement de TiCl ₄ /MgCl ₂ /THF par les différents acides de Lewis	192
2.2.1 – Etude des différences entre les acides de Lewis	192
2.2.2 – BCl ₃ dans l'heptane	192
2.3 – Précatalyseur TiCl ₄ /MgCl ₂ /EtOH et son traitement BCl ₃	193
2.3.1 – Support MgCl ₂ (EtOH) _x	193
2.3.2 – Addition de TiCl ₄	193

2.3.3 – Traitement par BCl_3	193
2.4 – Support $\text{MgCl}_2(\text{THF})_x$ traité par BCl_3	193
2.5 – Précatalyseur $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$	193
2.5.1 – Synthèse dans le dichlorométhane	193
2.5.2 – Synthèse dans l'heptane à température ambiante	194
2.5.3 – Synthèse dans l'heptane à 90°C	194
2.6 – Traitement de $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ par BCl_3	194
2.6.1 – Dans le dichlorométhane	194
2.6.2 – Dans l'heptane à température ambiante	194
2.6.3 – Dans l'heptane à 90°C	194
2.7 – Polymérisations	194
2.7.1 – Réacteur de polymérisation	194
2.7.2 – Polymérisation référence	196
2.7.3 – Polymérisation en présence d'hexène	196
3 – Caractérisations par spectroscopie RMN du solide	196
3.1 – Précatalyseur de Référence	196
3.2 – Précatalyseur C4	197
3.3 – Précatalyseur B/Ti = 1,35	197
3.4 – Précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$	198
3.5 – Précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{EtOH} + \text{BCl}_3$	199
3.6 – Support $\text{MgCl}_2(\text{THF})_x$ traité par BCl_3	199
3.7 – Traitement du précatalyseur Référence par le TEA	200
3.7.1 – Espèces diamagnétiques	200
3.7.2 – Espèces paramagnétiques	200
3.8 – Traitement du précatalyseur B/Ti = 1,35 par le TEA	201
3.8.1 – Espèces diamagnétiques	201
3.8.2 – Espèces paramagnétiques	201
3.9 – Précatalyseur $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$	201
3.10 – Précatalyseur $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF} + \text{BCl}_3$	202
4 – Autres spectroscopies	202
4.1 – Spectroscopie RPE	202
4.2 – Spectroscopie Mössbauer	203
5 – Références bibliographiques	204

Introduction générale

Depuis plusieurs décennies, les matières plastiques sont incontournables dans notre vie quotidienne et se retrouvent aujourd'hui dans de nombreux domaines d'utilisation. Les quantités annuelles de plastiques produites s'élèvent aujourd'hui aux alentours de 350 millions de tonnes dont plus de la moitié sont des polyoléfines (polyéthylène et polypropylène). Cette production élevée est expliquée par l'alternative à d'autres matériaux que représentent les matériaux plastiques et notamment les polyoléfines pour une grande variété d'applications nécessitant légèreté et résistance mécanique et chimique. En effet, leurs excellentes propriétés (mécaniques, thermiques, etc.) permettent de les utiliser comme substitut à l'acier ou au bois, par exemple.

Ces fortes productivités sont le fruit de plusieurs décennies de recherche et développement qui ont débuté par les travaux initiaux de Ziegler (et Natta) sur la catalyse de polymérisation des oléfines (prix Nobel 1963) pouvant se réaliser à basse pression et à basse température. Depuis, la catalyse Ziegler-Natta n'a jamais cessé d'évoluer, si bien qu'aujourd'hui, des activités en polymérisation et des sélectivités (régio- et stéréo-) d'insertion des α -oléfines très élevées, ont conduit à ce que cette catalyse soit incontournable industriellement. De nombreuses générations de catalyseurs se sont succédées, en partant d'un système $TiCl_4/AlR_3$ moléculaire homogène pour arriver aujourd'hui à un système $TiCl_4/MgCl_2/AlR_3$ solide hétérogène. Ce dernier a la particularité de présenter à sa surface plusieurs familles de sites actifs générant des réactivités et des sélectivités différentes et conférant aux polymères synthétisés une forte hétérogénéité tant au niveau des longueurs de chaînes qu'au niveau de l'insertion de comonomères. Ces propriétés distribuées facilitent ainsi la mise en forme du polymère mais peuvent nuire à sa cristallisation ce qui peut impacter ses propriétés mécaniques optimales.

Bien qu'étant une catalyse déjà ancienne et très étudiée au fil du temps, la compréhension des mécanismes au niveau moléculaire a fait l'objet de nombreuses études et propositions et les mécanismes de Cossee et de Rodriguez/Van Looy sont les plus communément admis aujourd'hui. Quelle que soit la méthode de caractérisation utilisée, l'observation d'un site actif reste très difficile car les espèces sont très réactives (avec les oléfines mais aussi avec les composés oxygénés) et en très faibles concentrations (le titane est dilué sur une surface et seulement quelques pourcents conduisent à des espèces actives). Les améliorations techniques et méthodologiques des moyens de caractérisation, en particulier par spectroscopies RMN, permettent aujourd'hui d'arriver à confronter la théorie (mécanismes imaginés) avec les résultats expérimentaux. Dernièrement, les travaux des équipes de Kentgens (DPI, Université Radboud de Nimègue, Pays-Bas) et le laboratoire du Centre de RMN à Très Hauts Champs

(Villeurbanne, France) en collaboration avec du laboratoire C2P2 et l'ETH de Zurich ont montré que ces (pré)catalyseurs pouvaient être caractérisés avec précision par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide. En combinant ces résultats avec des calculs théoriques, de plus en plus performants aujourd'hui, la modélisation de structures de surface du précatalyseur (en allant vers le catalyseur) permet de valider ou non certaines hypothèses mécanistiques.

En parallèle du travail d'observation des sites pré-actifs ou actifs potentiels par spectroscopie, le laboratoire C2P2 a mené un travail de catalyse de polymérisation et mis en évidence l'augmentation de l'activité des précatalyseurs Ziegler-Natta par l'ajout d'acides de Lewis (en particulier BCl_3). Les thèses de David Ribour et d'Elsa Martigny ont proposé que cette augmentation d'activité soit reliée à un gain en concentration de sites actifs sans le démontrer.

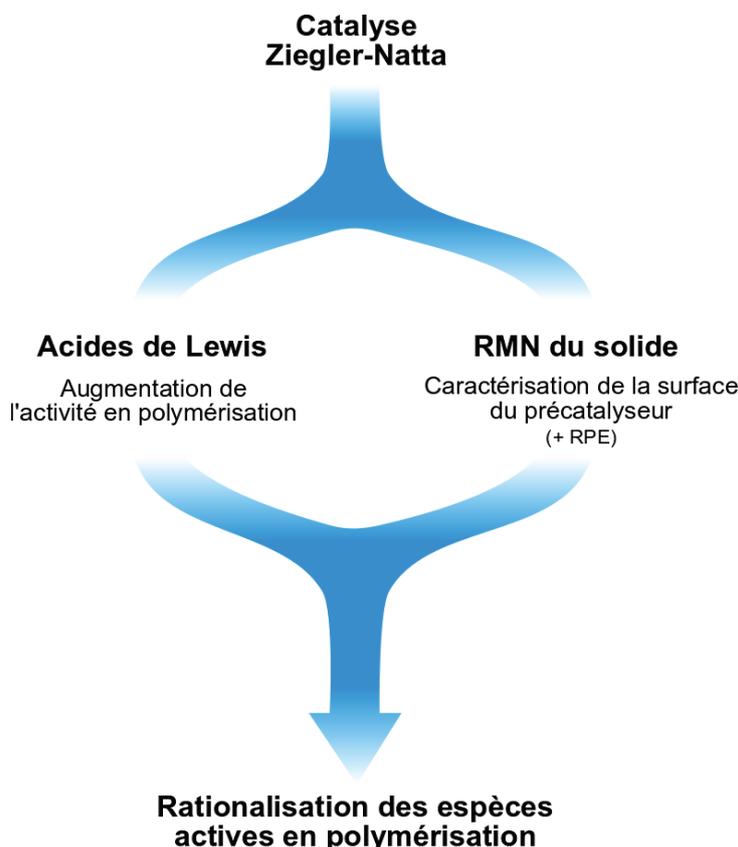


Figure 1 : Convergence des travaux de recherche de catalyse de polymérisation et de caractérisation par spectroscopie RMN du solide pour définir les espèces présentes à la surface du (pré)catalyseur.

Cette thèse est donc la convergence de deux voies de recherche (Figure 1) : la première concernant la catalyse de polymérisation (traitement avec des acides de Lewis conduisant à une augmentation en activité des précatalyseurs Ziegler-Natta en lien avec une augmentation de la

concentration de sites actifs à démontrer) et la seconde concernant la caractérisation de ces précatalyseurs par spectroscopie RMN du solide (et par RPE) afin de rationaliser les espèces présentes à sa surface (en concentration plus élevée donc plus facilement observables par analyse spectroscopique, notamment par RMN, dont le seuil de détection est assez élevé).

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'un projet de recherche ANR franco-suisse MrCAT associant le laboratoire C2P2, le laboratoire CRMN, tous deux situés à Villeurbanne, et les équipes de RPE et de chimie de surface de l'ETH Zurich.

Une première partie de ce manuscrit se concentrera sur les différentes propriétés des polyoléfinés qui expliquent leur production vertigineuse, sur l'historique du développement de la catalyse Ziegler-Natta et sur l'explication de son fonctionnement. Nous verrons que, bien qu'elle soit incontournable dans l'industrie, la compréhension des mécanismes au niveau moléculaire est encore limitée malgré de récentes avancées. Une brève introduction à la spectroscopie RMN du solide appliquée aux catalyseurs solides sera également présentée.

Une deuxième partie concernera la démonstration de la révélation par les acides de Lewis de nouveaux sites actifs en polymérisation identiques aux sites actifs déjà présents. Pour cela, différents traitements avec différents acides de Lewis et différentes concentrations seront effectués afin d'augmenter au maximum la concentration en sites actifs pour faciliter l'observation par spectroscopie RMN du solide (et par spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique ou RPE). Une étude cinétique en particulier permettra de confirmer l'augmentation du nombre de sites actifs de même nature que les sites actifs déjà présents.

Dans une troisième partie, la caractérisation par spectroscopie RMN du solide sera effectuée sur les précatalyseurs traités ou non par BCl_3 afin d'observer en premier lieu la réaction de BCl_3 à la surface du précatalyseur et des hypothèses sur son impact sur l'augmentation de la concentration en sites actifs seront proposées. L'étape d'alkylation qui transforme le précatalyseur en catalyseur et s'accompagne d'une réduction du titane pour former des espèces paramagnétiques sera également étudiée avec l'aide additionnelle de la spectroscopie RPE.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre concernera un sujet plus innovant : la catalyse Ziegler-Natta au fer (à la place du titane) dans le but notamment de rendre plus tolérant cette catalyse hétérogène aux fonctions polaires. L'addition d'un acide Lewis est ici essentielle car elle rend le système actif. Des premières études de catalyse de polymérisation et de caractérisation des polymères obtenus permettront d'établir une comparaison entre la catalyse au titane et celle au

fer. Comme dans les chapitres précédents une étude spectroscopique a également été menée nous donnant des premiers éléments de compréhension de la fixation du FeCl_2 sur le support MgCl_2 . Dans le cas du fer, la difficulté de caractérisation par RMN est bien supérieure car des espèces paramagnétiques sont présentes dès le précatalyseur.

Chapitre 1 – Étude bibliographique

1.1 – Les polyoléfines

De nos jours, les matières plastiques sont utilisées dans une multitude d'applications allant de l'emballage (sacs plastiques par exemple) à l'électronique (photolithographie) et représentent une production mondiale de 350 Mt en 2017.¹ Les polyoléfines représentent dans ces matières plastiques, une vaste gamme de polymères ayant des applications variées et sont produites en quantités importantes comme le montre la Figure 2 où le polypropylène et le polyéthylène, les deux principales polyoléfines, représentent plus de la moitié de la demande mondiale en polymères en 2015.

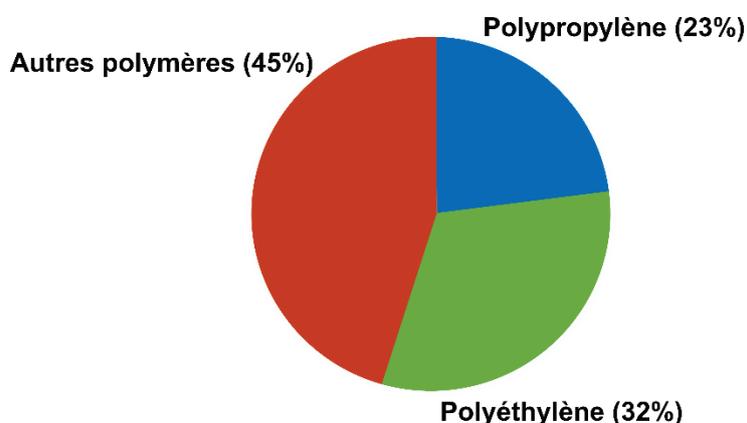


Figure 2 : Répartition de la demande mondiale en polymères en 2015.

1.1.1 – Généralités

Les polyoléfines sont constituées d'une répétition (pouvant aller jusqu'à 10^5) d'unités monomères $-(CH_2-CHR)-$ où R représente un hydrogène ou un groupement alkyle (CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9 , ...).²

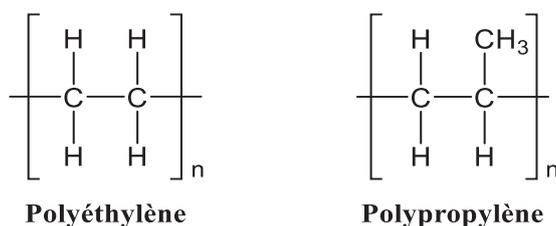


Figure 3 : Structures du polyéthylène (PE) et du polypropylène (PP).

Ces petites unités récurrentes sont liées de façon covalente entre elles. Les polyéthylènes ($R=H$) et les polypropylènes ($R=CH_3$), dont leurs structures sont représentées dans la Figure 3 ci-dessus, constituent la majorité des polyoléfines comme il a été évoqué précédemment (Figure 2).

Le polymère est semi-cristallin c'est-à-dire qu'il contient une partie amorphe où les chaînes sont enchevêtrées entre elles et une partie cristalline dans laquelle les chaînes sont ordonnées parallèlement dans le cas du polyéthylène (PE) ou hélicoïdalement dans le cas du polypropylène (PP). Les cristallites ainsi constitués assurent une cohésion élevée au matériau et donc une bonne résistance mécanique et certaines macromolécules faisant partie de la zone cristalline et de la zone amorphe confèrent au polymère des propriétés de résistance aux déformations et aux chocs.

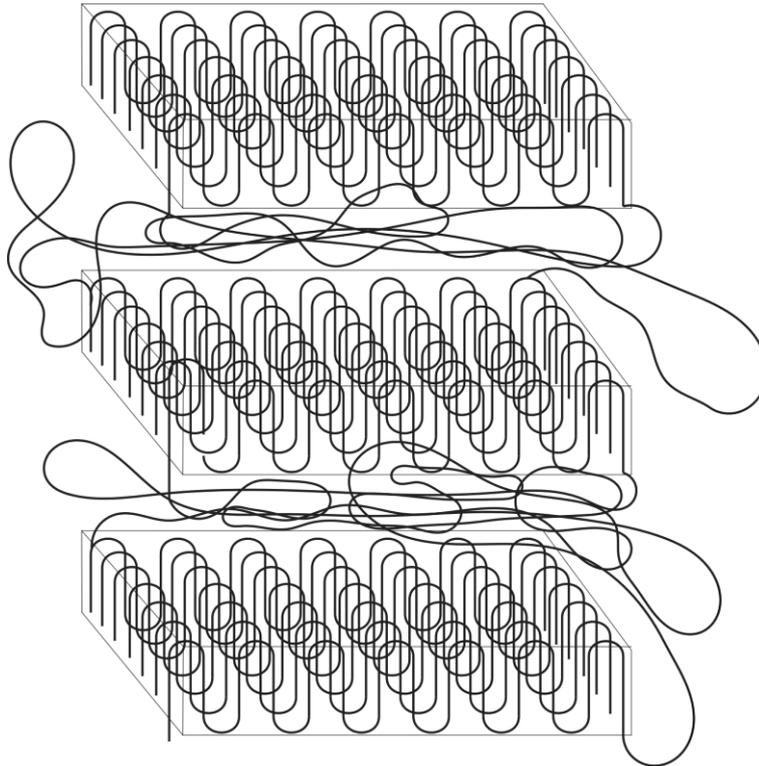


Figure 4 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallin.

1.1.1.1 – Propriétés thermiques des polyoléfines

Les propriétés thermiques des polyoléfines conditionnent leurs propriétés mécaniques et leur mise en forme. Elles sont expliquées par la Figure 5, qui est un thermogramme représentant le flux de chaleur émis par le polymère selon le traitement thermique.

La mise en forme d'un thermoplastique en général nécessite de le chauffer et, au-dessus d'une certaine température, d'obtenir un polymère à l'état fondu. Cette température dite de fusion (T_m) représente la cristallite passant d'un état ordonné à un état totalement désordonné et cette désorganisation nécessite de l'énergie se traduisant par un pic endothermique sur le thermogramme.

Si le polymère est alors refroidi, une partie des chaînes de polymères va recristalliser à une température inférieure à celle de la fusion. Cette transition est caractérisée par un flux exothermique (pic négatif dont l'aire est grisée) car l'organisation des chaînes entre elles émet de la chaleur. Sachant que toute la partie cristalline est représentée par ce pic de cristallisation dans le thermogramme, la cristallinité du polymère (χ) peut être mesurée en connaissant la valeur de l'enthalpie de cristallisation du polymère 100 % cristallin (pour le polyéthylène $\Delta H_{100\%} = 291 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$).

Si le polymère, de nouveau semi-cristallin, est refroidi à de très faibles températures, la transition vitreuse peut alors être observée et représentée par un changement de la capacité calorifique (C_p). Ce saut enthalpique est dû à un changement d'état de second ordre et non du premier ordre comme la cristallisation et la fusion. La température de transition vitreuse (T_g) est prise au milieu de ce saut et correspond au polymère (si totalement amorphe) passant d'un état vitreux (matériau dur et cassant) à un état caoutchoutique (matériau visqueux). Dans le cas des polyoléfines, la température de transition vitreuse est très faible et par conséquent, ne présente généralement pas de barrière à la mise en forme du polymère. Cependant, la communauté scientifique reste en désaccord sur une valeur précise de la transition vitreuse, notamment dans le cas du polyéthylène où les températures référencées comme T_g du polyéthylène vont de $-125 \text{ }^\circ\text{C}$ à $-25 \text{ }^\circ\text{C}$, selon le taux de ramifications et les méthodes de caractérisation.³

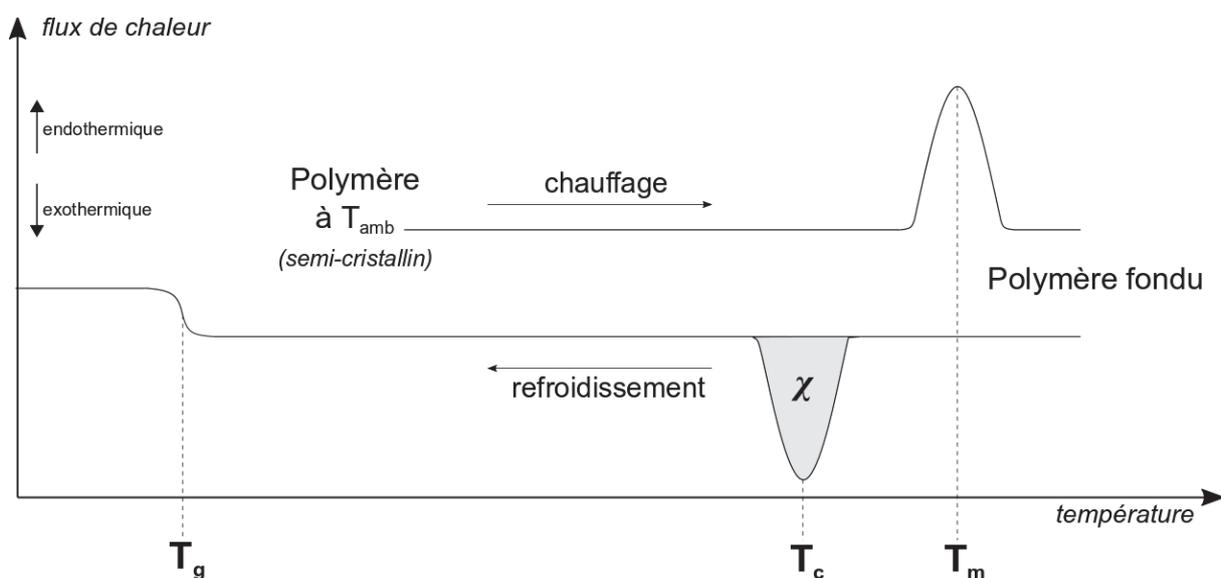


Figure 5 : Thermogramme d'une polyoléfine.

Ces polymères sont définis comme thermoplastiques par la fonte des cristaux en les chauffant et l'obtention de la structure du polymère de départ du polymère après

refroidissement.⁴ Cette réversibilité peut s'effectuer de nombreuses fois et permet de mettre en forme plusieurs fois le polymère.

Ces différentes propriétés (T_g , T_m ou χ) peuvent varier grandement entre deux mêmes polyoléfinés (deux PE ou deux PP par exemple) selon la structure du polymère obtenu. Le type de procédé de synthèse utilisé présente donc un choix important pour définir les propriétés thermiques que nous voulons. De plus, nous verrons également que l'utilisation d'un catalyseur de polymérisation pourra influencer avec précision ces propriétés thermiques (et mécaniques associées).

1.1.1.2 – La distribution des masses molaires

Un second paramètre est également important pour beaucoup de polymères : la distribution de masse molaire qui peut être représentée par la valeur de la masse molaire en masse (M_w) du polymère ainsi que par le rapport entre la masse moyenne en nombre (\overline{M}_n) et la masse molaire moyenne en poids (\overline{M}_w).⁵

$$D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (1)$$

\overline{M}_n est la moyenne en nombre des masses M_i de chaque espèce i et est calculée par la formule suivante :

$$\overline{M}_n = \sum \frac{M_i \cdot N_i}{N_i} \quad (2)$$

où N_i est le nombre de macromolécules de l'espèce i . Cette grandeur est une moyenne statistique sans lien avec les propriétés physiques du polymère et accorde un plus grand poids statistique aux chaînes de faibles masses molaires.

\overline{M}_w est calculée à partir des mêmes paramètres mais avec un plus grand poids statistique porté aux chaînes de hautes masses molaires et est définie par la formule ci-dessous :

$$\overline{M}_w = \sum \frac{M_i^2 \cdot N_i}{M_i \cdot N_i} \quad (3)$$

Les masses molaires et leur distribution détermine les propriétés rhéologiques du polymère et, par conséquent, la mise en forme de celui-ci. En effet, une viscosité importante (grande résistance à l'écoulement) due à la présence de très longues chaînes de polymères entraîne une impossibilité de mettre en forme le matériau en question.

Encore une fois, la longueur des chaînes du polymère peut être ajustée lors de la polymérisation notamment dans le cas de la catalyse de polymérisation qui permet d'obtenir des dispersités des distributions masses molaires des polymères allant de faibles à très élevées.

1.1.1.3 – La régularité des chaînes

Le taux de ramifications

Une chaîne polyoléfine, tout comme une chaîne polymère en général, n'est pas forcément linéaire et peut comporter des ramifications.⁵ Deux types de ramifications peuvent être présentes sur un polymère : les ramifications longues et courtes. Ces dernières influencent les propriétés thermiques comme la cristallinité, la température de fusion tandis que les ramifications longues, elles, vont affecter les propriétés rhéologiques du matériau à l'état fondu. Un taux de ramifications peut être mesuré par des techniques d'analyse structurale comme la RMN pour les ramifications courtes ou la rhéométrie/viscosimétrie pour les ramifications longues. Les ramifications courtes sont des chaînes composées de 1 à 5 carbones et les ramifications longues ont une longueur de 6 carbones minimum et leur taux est calculé pour 1000 carbones.

La tacticité

Dans le cas du polypropylène, la présence du groupement méthyle ajoute une grandeur essentielle dans ce cas et qui est très importante industriellement : la tacticité. Cette dernière résulte de l'orientation du groupement en question (pour le propylène, le méthyle) dans la chaîne polymère. On distingue trois types de tacticité (Figure 6) :

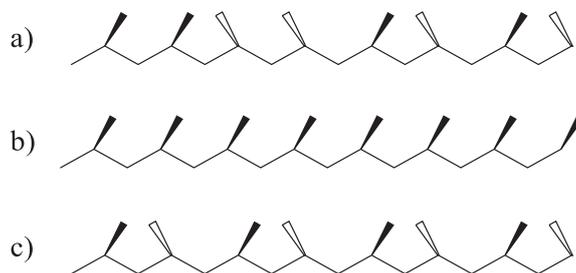


Figure 6 : Représentation schématique de la tacticité du polypropylène. a) atactique ; b) isotactique ; c) syndiotactique.

- le polymère atactique a une orientation aléatoire des groupements sur la chaîne ;
- le polymère isotactique a une orientation régulière et du même côté de la chaîne ;
- le polymère syndiotactique a une orientation régulière mais en alternant le côté de la chaîne.

La *quasi*-totalité des polypropylènes présents sur le marché sont isotactiques, dus à leur stéréospécificité qui permet au PP de cristalliser de par la régularité de la chaîne et donc d'être hautement cristallin (70-80 %) contrairement au PP atactique qui ressemble plutôt à un élastomère amorphe et est utilisé dans des domaines bien différents (lubrification).

Nous verrons par la suite que seule la catalyse conduit à des polymères présentant une tacticité élevée.

1.1.2 – Le polyéthylène

1.1.2.1 – Les différents polyéthylènes

Le polyéthylène est la polyoléfine dont la structure est la plus simple (Figure 3) mais aussi le polymère synthétisé représentant la plus grande production mondiale (Figure 2). Il peut être séparé en trois grandes familles qui diffèrent par leur taux de ramifications et, par conséquent, par leur cristallinité.⁵

Tableau 1 : Les différentes familles de polyéthylènes.

	PEBD	PEBDL	PEHD
			
Densité (g·cm⁻³)	0,91 - 0,94	0,90 - 0,94	0,94 - 0,97
Température de fusion (°C)	98 - 115	100 - 125	125 - 135
Cristallinité (%)	30 - 54	22 - 55	55 - 77

Le polyéthylène basse densité (PEBD) est obtenu par polymérisation radicalaire dans des conditions drastiques (1000 à 3000 bar et 200 à 300 °C). Découvert dans les années 1930 par l'entreprise britannique ICI, ces polymères sont caractérisés par un haut taux de ramifications ayant des longueurs différentes. Les longues ramifications (C_n où $n > 5$) sont présentes en faible quantité (1-3 pour 1000 carbones) alors que les ramifications courtes (C_n où $n \leq 5$) sont présentes en quantité plus importante (7-10 pour 1000 carbones) et perturbent la cristallisation du matériau (30-54 % de cristallinité). Par conséquent, le PEBD est peu cristallin, et donc présente une faible densité.

Le polyéthylène haute densité (PEHD) est quant à lui obtenu par polymérisation par coordination/insertion avec un catalyseur métallique (Ti, Cr, Zr sont les plus répandus), et à basse pression (une dizaine de bar). Le polyéthylène obtenu est *quasi*-linéaire (donc très peu de ramifications) induisant une grande organisation des chaînes entre elles et, par conséquent, une forte cristallinité (55-77 %). Le matériau obtenu est très dur, a un module de Young élevé mais une mauvaise résistance au vieillissement mécanique. La forte concentration de cristallites est responsable de la très faible solubilité du PEHD dans les solvants (nulle à température ambiante, légère dans certains hydrocarbures ou hydrocarbures halogénés à haute température).

L'insertion d'un comonomère α -oléfine (généralement 1-butène, 1-hexène ou 1-octène) lors de la synthèse d'un polymère *quasi*-linéaire engendre un intermédiaire entre les deux précédents polyéthylènes : le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL). Il est également obtenu par polymérisation par coordination/insertion et présente des ramifications courtes et de même longueur affectant la cristallinité comme dans le cas du PEBD (22-55 %). Grâce à l'insertion de ces comonomères, la gamme des polyéthylènes ainsi obtenus est très vaste, allant d'un polyéthylène très ramifié jusqu'au polymère linéaire impliquant de grandes variations des propriétés du matériau comme nous pouvons le voir dans le Tableau 1. Nous pouvons prendre comme exemple, l'utilisation du PEBDL est un bon compromis rigidité/élasticité dans la fabrication des sacs plastiques.

1.1.2.2 – Procédés industriels de synthèse de polyéthylène

L'éthylène peut être polymérisé dans deux conditions différentes : à basse pression dans le cas de la synthèse du PEHD et du PEBDL (polymérisation par coordination/insertion) ou à haute pression dans le cas de la synthèse du PEBD (radicalaire).

La synthèse du polyéthylène haute pression (PEBD) est réalisée dans un réacteur autoclave ou tubulaire dans des conditions de pression d'éthylène élevées (la synthèse nécessite plusieurs milliers de bar d'éthylène). La forte pression d'éthylène va réagir avec un amorceur radicalaire (O_2 ou peroxydes). Pourtant coûteuse en énergie, c'est le seul procédé pour obtenir des polymères à haute teneur de ramifications longues mais aussi des copolymères à base d'éthylène contenant des monomères polaires tels que le copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA).

La synthèse des polyéthylènes à basse pression (PEHD ou PEBDL) est quant à elle effectuée par trois types de procédés, toujours en présence d'un catalyseur :⁶

- Le procédé en phase gaz, où l'éthylène est mis en contact avec le catalyseur solide dispersé sur un lit de poudre de polymère sec ou de sel, communément utilisé dans la production de PE pour être économique et écologique (pas de solvant) et facilement adaptable à de nombreux catalyseurs. Deux types de réacteurs sont utilisés : le réacteur en lit fluidisé (FBR pour « *Fluidized Bed Reactor* » en anglais) et le réacteur autoclave agité ;
- Le procédé en suspension dit « *slurry* » où le catalyseur solide et le polymère synthétisé sont en suspension dans un solvant inerte (un hydrocarbure généralement) et peut s'effectuer dans un réacteur boucle (« *loop* ») ou autoclave.
- Le procédé en solution où le solvant est porté à une température supérieure à la température de fusion du polymère afin de dissoudre le polymère produit. Ce type de polymérisation est courant pour la synthèse d'EPDM (éthylène-propylène-diène monomère terpolymères) et avec des catalyseurs moléculaires.

1.2 – La catalyse Ziegler-Natta de synthèse de polyéthylènes

Les polyéthylènes linéaires (PEHD et PEBDL) synthétisés à basse pression nécessitent l'utilisation d'un catalyseur qui est toujours un complexe d'un métal de transition. Industriellement, trois types de catalyse sont connus : les catalyses Ziegler-Natta et Phillips, de type multisite, en général hétérogènes, et la catalyse monosite (par exemple métallocène et post-métallocène).⁷

La catalyse Phillips, nom venant de la société Phillips Petroleum (aujourd'hui Chevron-Phillips), a été découverte dans les années 50 et utilise un oxyde de chrome supporté sur silice. Les polymères synthétisés sont des PE exclusivement avec une très large distribution de taille de chaîne.

Depuis plusieurs années, les mécanismes de réaction des catalyseurs Phillips et Ziegler-Natta sont étudiés par de nombreuses méthodes spectroscopiques (XPS,⁸ EXAF,⁹ Raman,¹⁰ etc.).¹¹ Nous verrons que malgré cela, aucun mécanisme n'a été trouvé et qu'il est nécessaire d'utiliser de nouvelles caractérisations avancées (spectroscopie RMN du solide et RPE, par exemple). Nous nous intéresserons dans cette thèse seulement à la catalyse Ziegler-Natta multisite et hétérogène.

1.2.1 – Origine de la catalyse Ziegler-Natta

Tout commence au début des années 50, quand Karl Ziegler de l'Institut Max Planck à Mülheim-an-der-Ruhr (Allemagne) découvre la réaction d'« *Aufbau* » permettant d'oligomériser l'éthylène à l'aide d'Hydruure de Lithium (LiH) qui se substitua rapidement par l'hydruure d'aluminium (AlH_3), formant le triéthylaluminium (AlEt_3) à des températures de réaction de 60-80 °C et conduisant à l'« insertion » de l'éthylène dans la liaison aluminium-carbone.¹²

Contrairement à la polymérisation de l'éthylène à haute pression, seule méthode de synthèse connue et formant du polyéthylène avec de longues ramifications, ces polyéthylènes synthétisés à basse pression sont très linéaires.¹³ En 1952, une présence accidentelle de colloïdes de Nickel dans le système AlEt_3 /éthylène conduit à une augmentation de l'activité et à la formation d'une grande quantité d' α -oléfines (généralement du butène).

La substitution du Nickel par d'autres métaux de transition aboutit au système $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$, meilleure option pour produire à pression atmosphérique (ou à basse pression) et à température ambiante du polyéthylène linéaire de hautes masses molaires. Ziegler déposa en 1953 un brevet pour ce procédé de polymérisation de l'éthylène. C'est la découverte de la catalyse Ziegler.

Giulio Natta utilise le système $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ pour la polymérisation du propylène.¹⁴ Les premiers résultats ont donné un mélange de polymère amorphe et d'une petite quantité de polymère blanc et insoluble, ce dernier s'apparentant à une organisation cristalline du polymère due à la même orientation du méthyle dans la chaîne. Natta découvre ainsi le polypropylène isotactique (*i*PP) et travaille sur le gain d'isotacticité du PP qui conduit au remplacement du TiCl_4 par le TiCl_3 ainsi que la substitution de AlEt_3 par AlEt_2Cl , augmentant la tacticité de ses polymères jusqu'à 95 %.¹⁵

Ces découvertes ont conduit à l'obtention du Prix Nobel de Chimie en 1963 par Karl Ziegler et Giulio Natta, conjointement et on parle depuis ce moment de catalyse Ziegler-Natta.

1.2.2 – Évolution de la catalyse Ziegler-Natta

Depuis les découvertes initiales de Ziegler et de Natta, de nombreuses évolutions ont eu lieu afin d'améliorer les performances des catalyseurs. En effet, la première génération de catalyseurs (voir le Tableau 2) avait de faibles stéréospécificités en polymérisation du propylène et surtout une faible activité. Il était donc nécessaire d'effectuer des lavages du polymère afin d'éliminer les résidus métalliques issus du catalyseur et la partie atactique dans le cas du polypropylène.¹⁶

Différentes améliorations ont suivi notamment la dilution à l'état solide du TiCl_3 dans AlCl_3 par Esso.¹⁷ L'ajout d'un donneur d'électron, une base de Lewis, a accru l'activité et la stéréospécificité pour la synthèse de polypropylène donnant lieu aux catalyseurs de seconde génération (toujours en présence d'un alkylaluminium).¹⁸

Les étapes de lavages du polymère ont été supprimées à l'arrivée du catalyseur Ziegler-Natta supporté, troisième génération de catalyseur. Le TiCl_3 est remplacé par le TiCl_4 qui est imprégné sur une surface de MgCl_2 par épitaxie, donnant des espèces catalytiques très similaires au TiCl_3 violet en plus grand nombre et, par conséquent, décuplant l'activité en polymérisation de l'éthylène.^{19,20} Ce fort gain d'activité entraîna la synthèse de nouveaux polymères tels que des copolymères éthylène/ α -oléfines (PEBDL). Ce système $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{AlR}_3$ ne permettant pas d'obtenir une bonne stéréospécificité en polymérisation du propylène, il était nécessaire d'associer ce système TiCl_4 /support avec également des bases de Lewis dite internes (BLI) forçant l'orientation de la chaîne en croissance sur le site actif. La première utilisée fut le benzoate d'éthyle puis les bases de Lewis bidentates telles que les phtalates. Toutefois, ces dernières réduisent l'activité de manière conséquente.

La quatrième génération de catalyseur fut décrite par l'ajout d'une deuxième base de Lewis dite externe (BLE) qui augmentait leur activité et encore la stéréospécificité du polypropylène. La cinquième génération est une simplification du système en substituant le couple BLI/BLE par une seule base de Lewis interne, généralement les composés 1,3-diéthers ne réduisant pas l'activité ou l'isospécificité du précatalyseur.¹⁵

Enfin, une sixième génération peut être considérée : les métallocènes. A base de zirconium, monosites et moléculaires, solubles et étant activés par le méthylaluminoxane (MAO), ils conduisent à des activités très élevées en polymérisation de l'éthylène. La nature des ligands attachés au métal permet de moduler sa réactivité vis-à-vis du monomère en question, et permet de synthétiser des chaînes isotactiques et syndiotactiques (ligands cyclopentadiényl et fluorényl pontant)²¹⁻²³ dans le cas du propylène. Cette catalyse homogène induit un seul et même centre actif qui conduit à un seul et même type de chaîne contrairement à la catalyse Ziegler-Natta hétérogène qui a une pluralité de centres actifs et donc des chaînes de polymère de composition différente (voir 1.2.3 – Caractéristiques de la catalyse Ziegler-Natta hétérogène).

Tableau 2 : Evolution de la catalyse Ziegler-Natta pour la polymérisation du propylène.

Génération	1	2	3	4	5
Nouveauté/ Modification	Système Ziegler : TiCl₄/AlEt₃ Système Natta : TiCl₃/AlEt₂Cl	Ajout d'une base de Lewis	Dépôt sur support MgCl ₂	Ajout de 2 bases de Lewis	Une seule base de Lewis (1,3- diéthers)
Amélioration	Procédés à basse pression (PEHD, PP, EPDM)	Augmentation de la stéréo- sélectivité	Augmentation de l'activité + procédé en phase gaz	Contrôle morphologie et de la sélectivité	Actif et sélectif sans base de Lewis externe
Performances	5 kg _{PP} /g _{Ti} Iso = 90 %	15 kg _{PP} /g _{Ti} Iso = 98 %	300 kg _{PP} /g _{Ti} Iso = 95 %	600 kg _{PP} /g _{Ti} Iso = 98 %	

Le travail fourni durant cette thèse a exclusivement porté sur la polymérisation de l'éthylène. Il n'y aura donc pas la présence de bases de Lewis interne et externe. Toutefois, nous verrons que l'activation de MgCl₂ permettant d'imprégner en grande quantité le TiCl₄ nécessitera une base de Lewis/solvant complexant qui sera monodentate (THF, EtOH).

1.2.3 – Caractéristiques de la catalyse Ziegler-Natta hétérogène

D'un point de vue industriel, ces catalyseurs sont utilisés pour synthétiser une grande gamme de polyoléfines tels que les polyéthylènes de basse et haute densité (PEBDL et PEHD) mais aussi le polypropylène isotactique, le polyéthylène de ultra haute masse molaire (PEUHMM) et des copolymères statistiques éthylène/ α -oléfines ce qui représente une grande diversité d'applications. Ils peuvent être utilisés dans divers procédés de polymérisation que ce soit en phase gaz, liquide ou en suspension dans un alcane. Une infime quantité de catalyseur solide est nécessaire pour produire des quantités importantes de polymères en peu de temps (une activité de l'ordre de 100 kg_{pol}/g_{cat}) ce qui ne nécessite aucun lavage post-réaction du polymère, les résidus métalliques étant à l'état de traces (Ti < 0,5 ppm). Le coût de ces catalyseurs est de quelques centaines d'euros/kg ce qui représente environ 1 centime/kg de polymère.

La catalyse Ziegler-Natta est dite hétérogène car le catalyseur reste sous forme solide dans le milieu réactif impliquant des réactifs liquides ou gazeux. D'un point de vue microscopique, l'hétérogénéité se situe à la surface du catalyseur où se trouve différents types de sites actifs polymérisant de manière différente l'oléfine. Le polymère obtenu est de composition et de longueur de chaîne équivalentes pour un même type de site actif mais ces caractéristiques diffèrent entre deux types de sites actifs ce qui induit une composition globale du polymère non uniforme. Pour résumer, la catalyse Ziegler-Natta hétérogène produit un mélange de polymères

qui ont des propriétés distribuées. La longueur des chaînes est aussi impactée et qui se traduira par une large distribution des masses molaires. Dans le cas du polyéthylène, l'incorporation de monomère α -oléfine est propre au site actif et différera grandement si bien que certains sites actifs ne sont pas propices à l'insertion et dans le cas de la catalyse Ziegler-Natta, l'incorporation est globalement assez faible (1-2 % maximum).

1.2.4 – Le catalyseur Ziegler-Natta hétérogène de nos jours

La catalyse Ziegler-Natta doit être vue plutôt comme une association de deux entités : le précatalyseur et le cocatalyseur. Le précatalyseur est souvent un chlorure de titane (IV) (TiCl_4) supporté sur du chlorure de magnésium activé (MgCl_2) et le cocatalyseur est quant à lui un trialkylaluminium (AlR_3), mais il existe de très nombreuses méthodes de synthèse de catalyseurs Ziegler-Natta. La question de la stéréosélectivité dans le cas du polypropylène conduit à l'ajout de bases de Lewis, l'une dans le précatalyseur dite base de Lewis interne (BLI = phtalates, γ -diéthers, succinates, ...) et une deuxième avec le cocatalyseur (alkoxysilanes, ...) dite base de Lewis externe (BLE), dans un système catalytique de 4^{ème} génération (voir 1.2.2 – Évolution de la catalyse Ziegler-Natta). Ces dernières ne seront pas discutées par la suite pour se concentrer sur la catalyse hétérogène Ziegler-Natta dans le cas de la polymérisation de l'éthylène, seul monomère utilisé dans cette thèse. De plus, la structure la plus simple possible du catalyseur est recherchée notamment pour la caractérisation par spectroscopie RMN du solide, les bases de Lewis bidentates étant des molécules organiques et donc très « visibles » pour l'observation des noyaux ^{13}C et ^1H .

1.2.4.1 – Le support MgCl_2

Comme il a été dit précédemment, le système $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ ne présente pas une activité suffisante pour rendre le procédé de polymérisation de l'éthylène viable énergétiquement et donc financièrement, plusieurs étapes de lavage étant nécessaires pour éliminer les résidus du catalyseur. Disperser le titane en le fixant sur une surface, autrement dit le supporter, est alors envisagé pour obtenir un système catalytique hautement actif et par conséquent durable industriellement.

Ce support doit remplir des conditions que la silice ou l'alumine, grandement utilisés comme support en catalyse hétérogène, ne peuvent convenir à cause de leurs groupements hydroxyles en surface, Ti^{4+} étant très oxophile (formation d'une liaison $\text{O}-\text{TiCl}_3$ conduisant à une espèce *quasi*-inactive en polymérisation). Afin de ne pas modifier la structure ou la composition du polymère formé par le TiCl_4 , le support ne peut être réactif et engendrer une réaction secondaire

(comme le MnCl_2 capable d'oxyder le polyéthylène). La concentration en sites actifs sera directement liée à la porosité du support et, par conséquent, le support doit posséder une grande surface spécifique.

Depuis plusieurs décennies, un seul support s'est imposé dans la catalyse industrielle Ziegler-Natta : le MgCl_2 qui conduit aux meilleures activités possibles.²⁴ De nombreuses explications furent données comme le rayon ionique, *quasi-équivalent* entre le Mg^{2+} et le Ti^{4+} (0,66 Å et 0,68 Å),^{25,26} mais la similitude entre les structures cristallines semble faire consensus dans la communauté scientifique (Tableau 3).

Tableau 3 : Comparaison des paramètres cristallographiques de $\delta\text{-MgCl}_2$ et $\delta\text{-TiCl}_3$.

Produit	$\delta\text{-MgCl}_2$	$\delta\text{-TiCl}_3$
Structure	Structure cubique compacte avec des défauts d'empilement	
Paramètres de maille (Å)	a = b = 3,63 ; c = 5,93	a = b = 3,54 ; c = 5,86
Densité spécifique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2,33	2,71
Coordination du cation	Octaédrique	Octaédrique
Distances atomiques (Å)	Mg–Cl = 2,56	Ti–Cl = 2,51

La structure du MgCl_2 utilisé en tant que support pour la catalyse Ziegler-Natta se trouve sous sa forme $\delta\text{-MgCl}_2$ dont les paramètres cristallographiques sont concordant avec les paramètres de structure du $\delta\text{-TiCl}_3$, structure mimée par les espèces de TiCl_4 fixées sur la surface du support, présentés dans le Tableau 3.^{15,16,26} Le titane sous sa forme TiCl_4 se fixe sur le support en s'associant à des défauts présents sur la surface du cristal de MgCl_2 .

1.2.4.2 – Activation de MgCl_2 par les solvants organiques

Les formes α et β du MgCl_2 donne des catalyseurs avec une faible activité et la modification du support en $\delta\text{-MgCl}_2$, appelé MgCl_2 « activé », est nécessaire pour améliorer ces performances. Deux techniques sont utilisées pour cela : la voie mécanique ou la voie chimique consistant à un réarrangement granulométrique par un solvant organique complexant (base de Lewis) tels que les éthers (THF, éther diéthylique, ...) ou les alcools (éthanol, butanol, ...),¹⁸ technique utilisée au sein du laboratoire C2P2. L'activation mécanique est généralement un broyage du MgCl_2 sous sa forme « α » pendant plusieurs jours.²⁷ Dans le cas du précatalyseur pour la polymérisation du polypropylène, la BLI est ajoutée. Le MgCl_2 « activé » peut être également obtenu lors de la synthèse du MgCl_2 et avec un contrôle morphologique précis par une forte agitation lors de sa cristallisation.²⁸

L'addition d'un large excès d'un solvant organique, considéré ici comme une base de Lewis (BL), sur la forme α - MgCl_2 se réalise à la température d'ébullition du solvant. Les lavages avec un solvant aprotique permettent d'obtenir une poudre blanche qui, sous basse pression et en chauffant, nous donne l'adduit $\text{MgCl}_2(\text{BL})_x$. Cette méthode semble être la plus efficace en termes de modification de la structure cristalline.

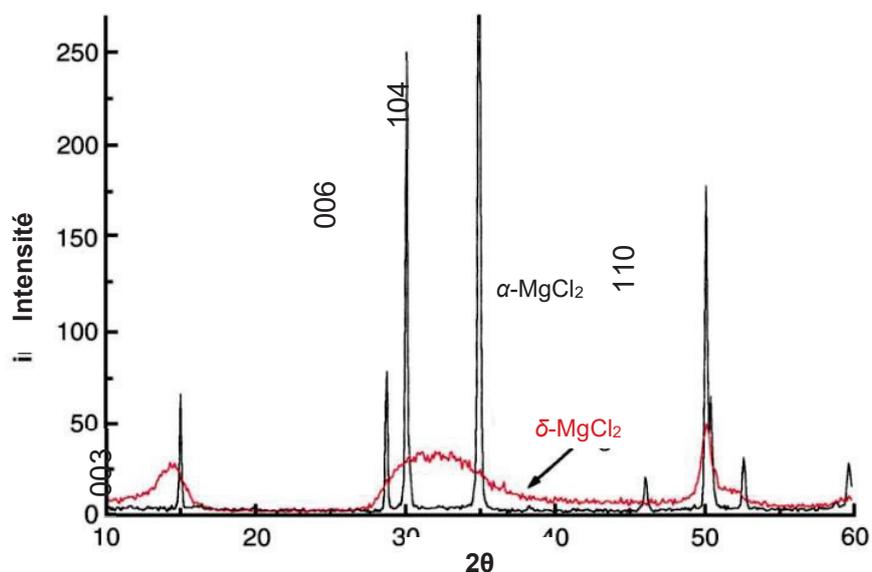


Figure 7 : Spectres de diffraction des rayons X des structures α - MgCl_2 et δ - MgCl_2 .

La forme δ - MgCl_2 est une structure désordonnée due aux rotations et translations dans la structure cristalline ce qui se caractérise très facilement par diffraction des rayons X où les bandes de diffraction s'élargissent (Figure 7).²⁹

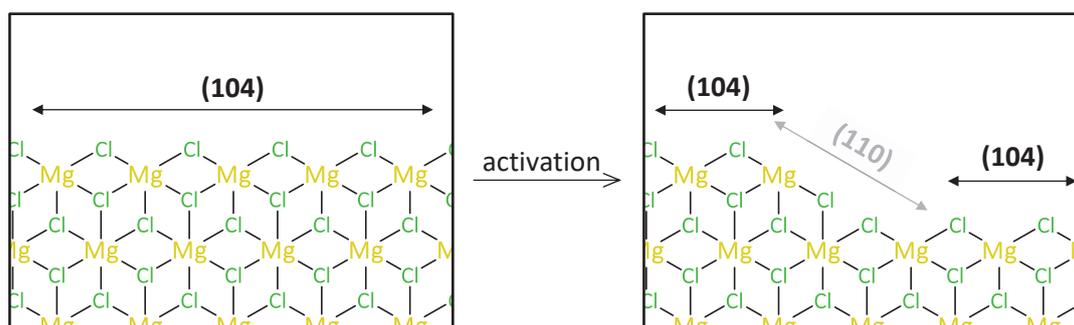


Figure 8 : Représentation schématique de la formation de défaut sur la face (104).

De nombreuses investigations sur le MgCl_2 activé ont conclu que le support présente des plans cristallographiques (104) et (110) ayant des magnésiums respectivement penta-coordinés et tétra-coordinés.^{30,31} Les faces (104) et (110) ont 1 et 2 lacunes électroniques qui confèrent au magnésium un caractère d'acide de Lewis. La face (110) est énergétiquement peu stable et

seulement présente en défaut sur la face (104) comme le montre la Figure 8. La présence de base de Lewis stabilise la face (110), cette dernière présentant 2 lacunes électroniques avec une plus grande acidité des magnésiums en surface.

1.2.4.3 – Fixation du chlorure de titane $TiCl_4$

Le $TiCl_4$ se fixe sur les surfaces contenant des lacunes électroniques sur le support δ - $MgCl_2$ c'est-à-dire sur les faces (104) et (110) ayant respectivement 1 et 2 lacunes. Depuis l'utilisation du $MgCl_2$ dans la catalyse Ziegler-Natta, la fixation du $TiCl_4$ sur la surface du support a été l'objet de nombreuses études.

Tableau 4 : Energies de surface des faces cristallines de $MgCl_2$ et d'adsorption de $TiCl_4$.

Face cristalline	Energie de surface ($J \cdot m^{-2}$)	Energie d'adsorption ($kcal \cdot mol^{-1}$)
(110)	0,722	-13,9
(104)	0,410	-2,8
(104) avec 30 % défauts	0,466	-12,5

De récents calculs théoriques montrent la fixation du $TiCl_4$ uniquement sur la face (110), son adsorption sur la face (104) étant difficile sous la forme dimérique (Ti_2Cl_8) voire impossible.³² L'équipe de Luigi Cavallo explique que la face (104) avec des défauts (110) (voir la Figure 8) reste aussi stable qu'une face (104) pure mais que l'énergie d'adsorption nécessaire pour fixer $TiCl_4$ est comparable à une face (110) pure, valeurs référencées dans le Tableau 4.³¹ La Figure 9 montre la fixation par épitaxie du $TiCl_4$ sur la face (110), présente en tant que défaut sur la face (104). La présence de base de Lewis sur la surface, notamment sur la face (110) où l'acidité du magnésium en surface est plus élevée, permet de chimisorber le $TiCl_4$ avec une énergie assez faible.³³

D'un point de vue expérimental, le $TiCl_4$ est liquide ce qui présente un avantage car il peut être utilisé pur et en très large excès comme c'est le cas au sein du laboratoire C2P2.

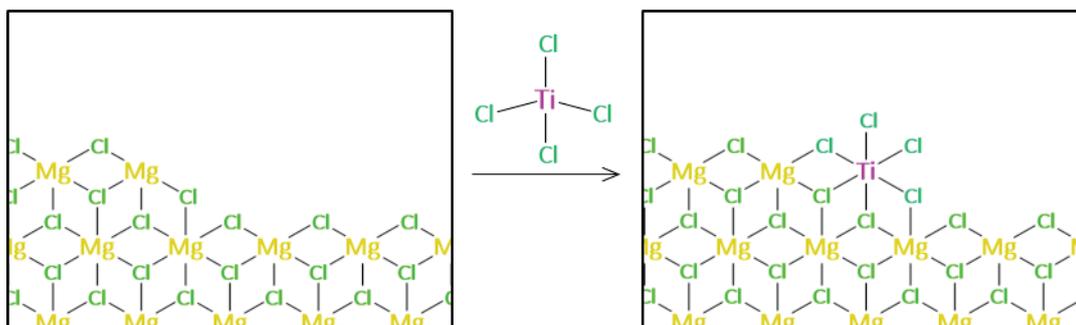


Figure 9 : Fixation du $TiCl_4$ sur la face (104) avec un défaut (110).

1.2.4.4 – Le cocatalyseur

Seul, le précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2(\text{BL})_x$ ne conduit pas à la formation de polymère. Il est nécessaire d'avoir un alkylaluminium, généralement triéthylaluminium (TEA) ou trisobutylaluminium (TiBA) et, dans le cas du polypropylène, la BLE. La création d'une liaison Ti—C (carbone provenant de l'alkylaluminium) et d'une lacune électronique a lieu et permet par la suite l'insertion et la coordination du monomère.

L'alkylaluminium a un premier rôle d'activation du site actif (dans notre cas le titane) par un premier échange avec un chlore lié au titane et le groupement alkyle présent sur l'aluminium. Une deuxième transmétallation permet la réduction du métal (Ti^{4+} en Ti^{3+}) et forme un site vacant $\text{Ti}^{\text{III}}-\text{C}$ comme il est décrit dans les mécanismes de Cossee et Rodriguez-Van Looy (voir le paragraphe 1.3.1 – Mécanismes de polymérisation) considéré comme le site actif et représenté à droite sur la Figure 10.¹⁵

Le deuxième rôle de l'alkylaluminium est très important dans le bon déroulement de la polymérisation. En effet, le Ti^{4+} est très oxophile et le moindre atome d'oxygène (sous forme de CO_2 , H_2O ou O_2) conduit à l'annihilation du potentiel site actif. Par conséquent, un excès important d' AlR_3 est donc ajouté afin de piéger toutes impuretés polaires poisons de la polymérisation : on parle d'effet « scavenger ».

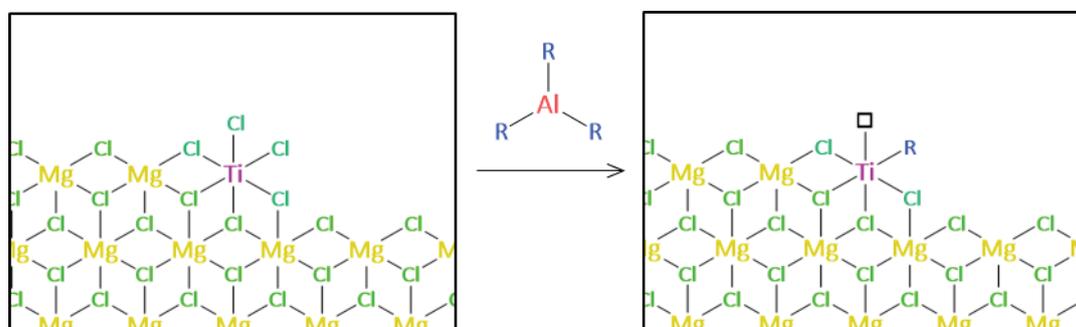


Figure 10 : Etape d'alkylation sur un précatalyseur Ziegler-Natta

Malgré les améliorations apportées pour avoir le catalyseur Ziegler-Natta d'aujourd'hui, il est difficile de comprendre le rôle de chaque composant. En effet, nous verrons que de nombreuses théories ont été proposées au cours du temps mais n'ont pas été forcément démontrées lors de la caractérisation des catalyseurs.

1.3 – Polymérisation par catalyse Ziegler-Natta

1.3.1 – Mécanismes de polymérisation

1.3.1.1 – Polymérisation par coordination/insertion

La polymérisation commence par la coordination du monomère sur le métal de transition par recouvrement de l'orbitale π de l'oléfine occupée avec des orbitales d vacantes du titane. S'ajoute un phénomène de rétrodonation des électrons des orbitales d occupées du métal à l'orbitale π^* de l'éthylène qui déstabilise la double liaison qui devient plus réactive, s'insère dans la liaison métal-carbone préalablement formée (Figure 11).

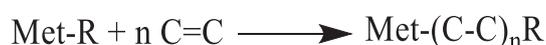


Figure 11 : Insertion du monomère dans la liaison métal-carbone.

La double liaison étant ainsi plus réactive, cette réaction ne nécessite pas de conditions dures pour permettre l'insertion contrairement au cas de la polymérisation radicalaire où il est nécessaire de travailler à très haute température et très haute pression d'éthylène.

Deux mécanismes décrivent plus précisément cette insertion, l'un utilisant seulement le métal de transition et l'autre un système bimétallique (Ti/Al).

1.3.1.2 – Mécanisme de Cossee-Arlman

Cossee et Arlman ont proposé un mécanisme dans laquelle l'alkylaluminium ne fait pas partie du site actif et ne sert que pour former la liaison métal-carbone nécessaire pour l'insertion du monomère *a posteriori* (Figure 12).³⁴



Figure 12 : Formation de la liaison métal-carbone par transmétallation dite étape d'« alkylation ».

Basés sur des calculs théoriques, ce modèle propose le site actif dans une géométrie octaédrique avec une seule lacune de coordination, une liaison métal—carbone et 4 ligands chlore comme le montre la Figure 13.

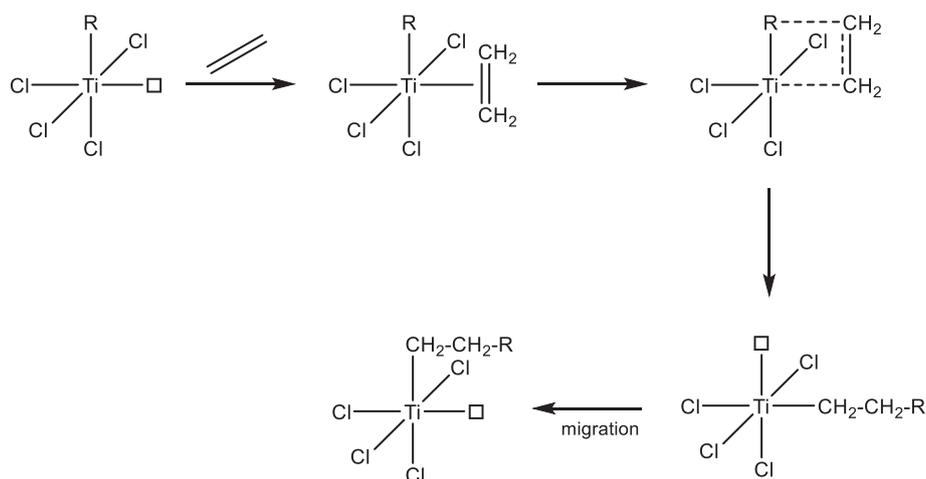


Figure 13 : Mécanisme de Cossee pour la polymérisation de l'éthylène.

Ce mécanisme présente 4 étapes pour l'insertion d'un monomère éthylénique :

- coordination de l'oléfine sur la lacune électronique du métal de transition (donation/rétrodonation), entraînant la déstabilisation de la double liaison ;
- formation d'un intermédiaire à quatre centres ;
- « insertion » de l'oléfine dans la liaison métal-carbone avec un échange des positions chaîne-lacune (c'est une *cis*-migration de l'alkyle qui vient s'ajouter sur la double liaison coordonnée) ;
- migration de la chaîne croissante en position initiale pour rendre la polymérisation stéréospécifique dans le cas du polypropylène (pas nécessaire en polymérisation de l'éthylène). Cette dernière étape n'a pas de justification énergétique.

Corradini *et al.*³⁵ ont montré que la stéréospécificité de l'insertion du propylène provient de l'orientation chirale de la première liaison métal-carbone de la chaîne en croissance provenant de l'environnement chiral du centre actif (Figure 14). L'interaction stérique entre le carbone en position β du titane (A ou B) et le groupement CH_3 - du monomère propylène (1, 2, 3 ou 4) qui va s'insérer définit le contrôle stérique. L'insertion du propylène avec le groupement méthyle en position 3 ou 4 conduira à une insertion -2,1- dans la chaîne et présentera un encombrement stérique trop élevé pour une nouvelle coordination du propylène sur le Ti. L'encombrement stérique de la chaîne en croissance induira la position du méthyle du propylène lors de la coordination. Ainsi, les combinaisons A-1 et B-2 sont très fortement probables.

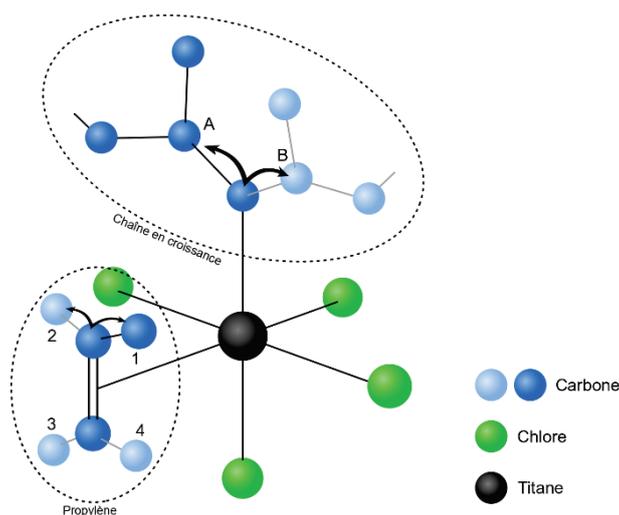


Figure 14 : *Modèle d'un site actif lors de la coordination du monomère avec les différentes orientations possibles du groupement CH_3 du propylène et du carbone en position β de la chaîne en croissance.*

Toutefois, seul l'éthylène sera utilisé dans ce manuscrit, la problématique d'insertion 1,2 ou 2,1 n'existe donc pas.

1.3.1.3 – Mécanisme de Rodriguez et Van Looy

En observant par microscopie électronique la croissance des chaînes de polymère sur les arêtes d'un cristal de TiCl_3 , sites à deux lacunes électroniques, Rodriguez et Van Looy proposent un nouveau mécanisme prenant en compte l'alkylaluminium dans celui-ci.³⁶ Le catalyseur est un complexe bimétallique (Ti + Al) où l'alkylation du titane et la polymérisation se suivent dans ce mécanisme et le monomère s'insère dans la liaison métal-carbone du complexe bimétallique. L'alkylaluminium déstabilise la liaison métal-carbone et, par conséquent a un rôle d'activateur. Ici, le mécanisme s'applique pour le polyéthylène mais aussi pour le polypropylène comme le montre la Figure 15.

Les étapes de ce mécanisme de propagation sont :

- alkylation du titane par l'alkylaluminium et formation du complexe bimétallique Ti—Al ;
- coordination de l'oléfine sur la lacune électronique du métal de transition et formation d'un intermédiaire à quatre centres ;
- « insertion » du monomère dans la liaison métal-carbone et réapparition de la lacune électronique.

Ici, il y a toujours un échange liaison métal-carbone et lacune électronique à la fin du mécanisme mais cet échange ici a une force motrice qui est la distorsion du complexe plan $Ti-R-Al-Cl$ fournissant une force de rappel vers l'état le plus stable.

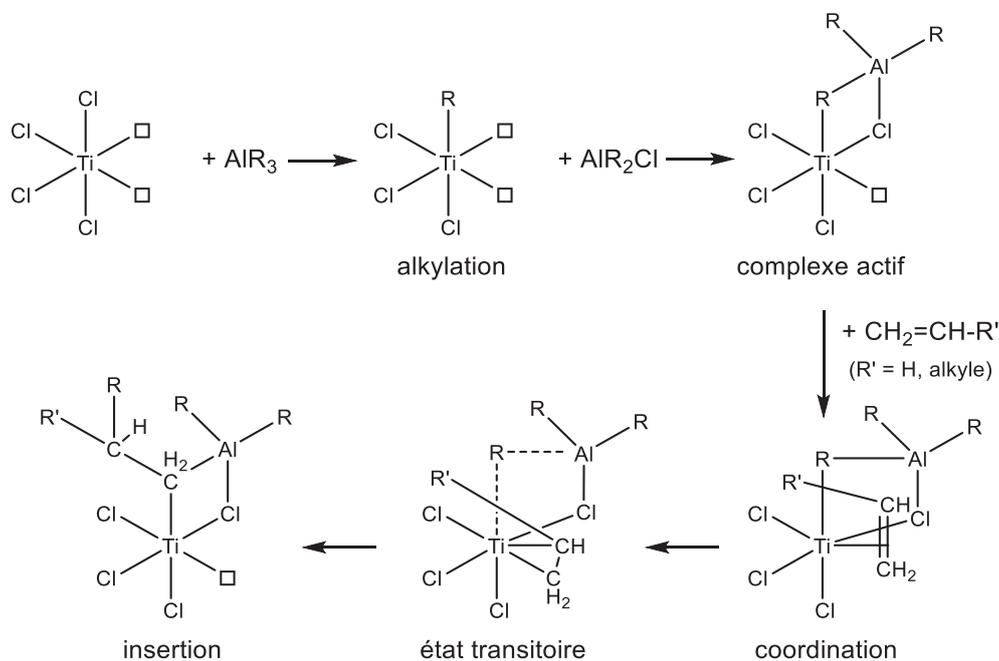


Figure 15 : Mécanisme de Rodriguez et Van Looy pour la polymérisation d'une oléfine.

1.3.2 – Réactions de transfert et de terminaison

Comme la polymérisation Ziegler-Natta est catalytique, des réactions de transfert sont nécessaires puisqu'elles permettent la terminaison de chaînes polymères qui se séparent du site actif qui peut alors réamorcer une nouvelle chaîne.³⁷

Il existe également des réactions de terminaisons. La première terminaison possible est la présence d'impuretés dans le milieu (O_2 , H_2O , ...) qui annihile le site actif. Il n'y a donc pas de réamorçage possible. Toutefois, la proportion de terminaison par ce biais est très faible.

La Figure 16 montre les principales réactions de transfert. Le transfert à l'hydrogène est la réaction la plus probable pour terminer les chaînes mais nécessite l'ajout d'hydrogène (H_2) dans le milieu réactif. En l'absence de ce dernier, le transfert à l'alkylaluminium devient la principale réaction. L'élimination β -H et le transfert au monomère sont peu probables en catalyse Ziegler-Natta alors que ce sont les mécanismes principaux de transfert dans le cas des métallocènes.

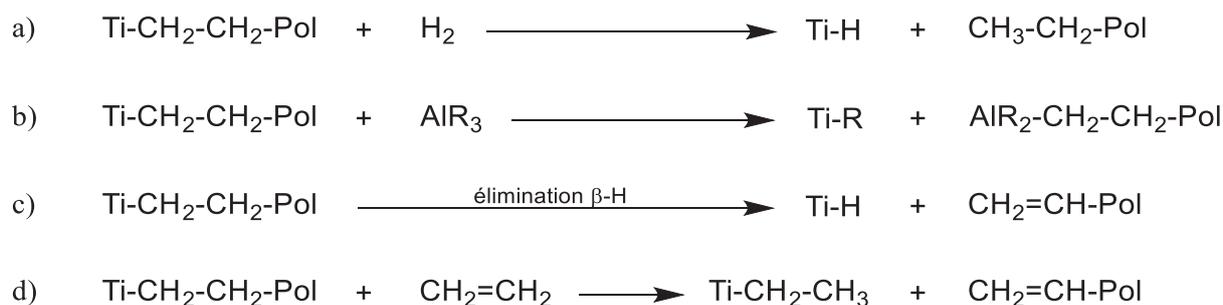


Figure 16 : Réactions de transfert en polymérisation de l'éthylène. a) transfert à l'hydrogène ; b) transfert à l'alkylaluminium ; c) élimination β -H ; d) transfert au monomère.

Ces différentes réactions, notamment dans le cas de l'hydrogène ont une réelle influence sur le contrôle des longueurs de chaîne et l'activité en polymérisation.

1.3.3 – Contrôle de l'activité en polymérisation

1.3.3.1 – Effet de la concentration en monomère

Dans un cas idéal, l'équation liant l'activité à la concentration de monomère est la suivante :^{15,38,39}

$$R_p = k_p [C^*][M] \quad (4)$$

où R_p représente la vitesse de polymérisation, k_p la constante de propagation, $[C^*]$ la concentration en site actif et $[M]$ en monomère. Ici, l'activité suit la concentration en monomère linéairement. Toutefois, les études expérimentales montrent une dépendance d'ordre supérieur ($n > 1$) dans le cas de l'éthylène et à faible concentration dans le cas du propylène.³⁹⁻⁴¹

L'hypothèse la plus suivie expliquant ces valeurs a été émise par Ystenes⁴² et son mécanisme « déclencheur » (« *trigger mechanism* ») expliquant qu'un monomère coordonné au site actif ne s'insère dans la chaîne en croissance que si un second monomère se coordine à ce même site actif ce qui impliquerait la possibilité d'avoir deux monomères coordonnés au métal (ici, $n = 2$). Ceci est peu imaginable à la vue des mécanismes de polymérisation de Cossee et Rodriguez/Van Looy. C'est pourquoi la notion de « *newly coming* » a été aussi suggérée par Matsko *et al.*³⁹ afin de ne pas avoir ce souci de deux monomères coordonnés.³⁹

Toutefois, il n'y a pas de mécanisme accepté par toute la communauté scientifique et l'ordre n est assez variable selon le catalyseur et les conditions de polymérisation. Il peut être cependant déterminé expérimentalement. La valeur $n = 1$ est généralement utilisée dans les équations. Dans le cas de la catalyse hétérogène Ziegler-Natta, l'équation devient plus complexe, le

catalyseur ayant « x » sites actifs et l'activité peut être définie avec l'équation ci-dessous, i étant un type de site actif.³⁸

$$R_p = \sum_{i=1}^x R_{pi} = \left(\sum_{i=1}^x k_{pi} [C_i^*] \right) [M] \quad (5)$$

1.3.3.2 – Effet de l'hydrogène

Il est connu que l'activité décroît avec l'utilisation de dihydrogène lors de la polymérisation de l'éthylène avec les catalyseurs Ziegler-Natta.^{37,40,41} Toutefois, le profil cinétique du catalyseur reste inchangé, ce qui sous-entend que l'hydrogène n'affecte pas l'activation où la désactivation des centres actifs du catalyseur. De plus, l'enlèvement du dihydrogène durant la polymérisation permet la récupération de l'activité sans hydrogène ce qui signifie que les centres actifs ne sont pas désactivés par l'hydrogène.

Cette baisse d'activité est tout d'abord expliquée par une insertion plus lente du monomère dans la liaison Ti—H formée après la terminaison de la chaîne par l'hydrogène.⁴³ L'équation 4 devient l'équation 6 en prenant en compte la formation de la liaison Ti—H expliquant la diminution d'activité. k_{iH} est la constante de vitesse de transfert à l'hydrogène et k_{iH} celle de réamorçage (insertion dans la liaison Ti—H).

$$R_p = \frac{k_p [M]}{\frac{k_{iH}}{k_p} + \frac{k_{iH} [H_2]}{k_p [M]}} [C^*] \quad (6)$$

Toutefois, Kissin *et al.*⁴⁴ montrent que l'insertion du monomère dans la liaison Ti—H forme une espèce Ti—CH₂—CH₃ stable et donc un site peu actif (voire dormant) en polymérisation dû à une interaction β -agostique c'est-à-dire l'hydrogène présent sur le méthyle se coordine sur la lacune électronique restante et empêche le monomère de s'insérer. La Figure 17 représente un schéma de toutes les réactions de transfert en prenant compte l'insertion du monomère et l'interaction β -agostique.

L'utilisation de TEA en tant que cocatalyseur induit une réaction de transfert formant l'espèce Ti—CH₂—CH₃ propice à l'interaction β -agostique. Toutefois, l'interaction β -agostique dans ce cas n'a jamais été montrée et ne pourrait pas avoir lieu dû au possible pont Ti—CH₂—Al formé au transfert (ce qui est le cas à l'amorçage de la réaction avec un chlore à la place du -CH₂- ; voir dans le paragraphe 1.3.1.3 – Mécanisme de Rodriguez et Van Looy), la lacune électronique étant occupée dans ce cas-là. La description des constantes de vitesse est donnée ci-dessous dans le **Tableau 5** :

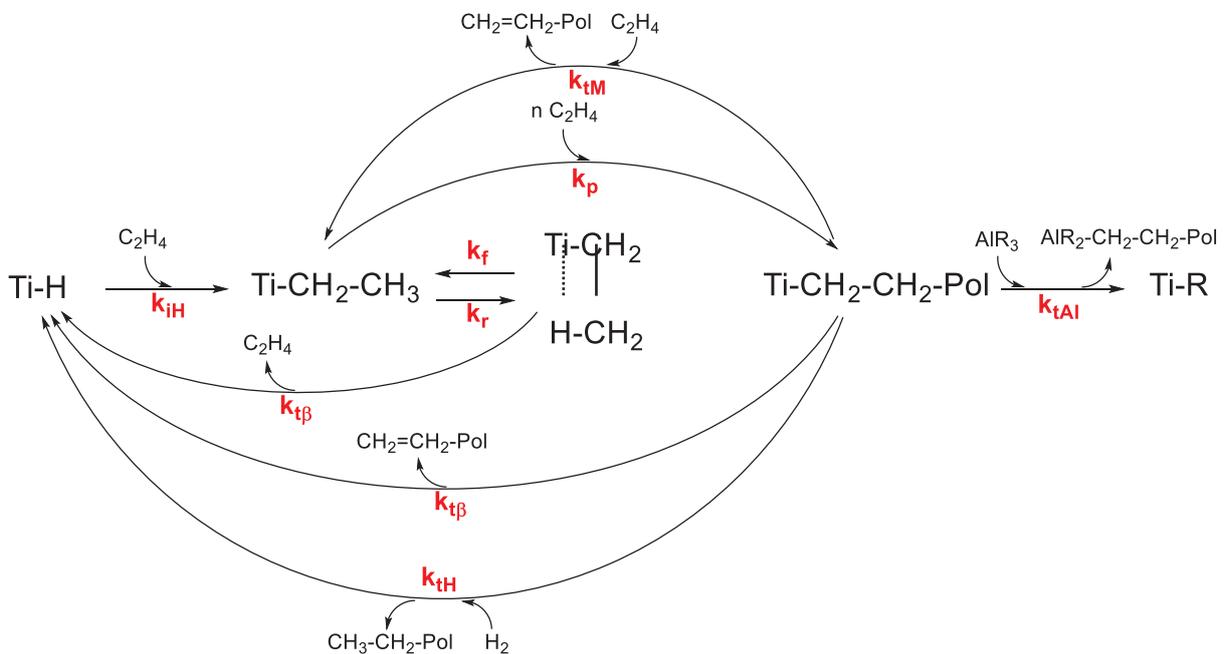
Tableau 5 : Constantes de vitesse de réaction en prenant compte de l'interaction β -agostique

Réaction	Constante de vitesse associée
Propagation	k_p
Transfert à l'hydrogène	k_{tH}
Élimination β -hydrogène	$k_{t\beta}$
Transfert à l'éthylène	k_{tM}
Transfert au cocatalyseur	k_{tAl}
Réamorçage	k_{iH}
Interaction β -agostique	k_f, k_r

L'équation de l'activité peut aussi incorporer l'interaction β -agostique comme ci-dessous :

$$R_p = \frac{k_p [M]}{1 + \frac{K_T^H}{k_{iH} [M]} + \frac{K_{\acute{e}q} (K_T^{CH_2-CH_3} + K_T^H)}{k_p [M]}} [C^*] \quad (7)$$

où $K_{\acute{e}q}$ est la constante d'équilibre de l'interaction β -agostique et K_T^H et $K_T^{CH_2-CH_3}$ sont des fréquences des réactions de transfert conduisant respectivement à l'espèce $Ti-H$ et à l'espèce $Ti-CH_2-CH_3$.³⁸


Figure 17 : Mécanisme des différentes réactions de transfert et de l'interaction β -agostique dans la polymérisation d'éthylène.

Dans le cas de polymérisation du polypropylène, l'effet de l'hydrogène est tout le contraire et sert à l'activation du catalyseur dans la polymérisation. Si l'hydrogène est retiré du mélange

réactionnel pendant la réaction, une chute de l'activité en polymérisation est observée. L'hypothèse la plus probable est qu'une insertion irrégulière -2,1- dans la chaîne en croissance conduit à un site inactif dormant en polymérisation.⁴⁵ L'hydrogène serait capable de réactiver ces sites « dormants » en formant une liaison Ti—H suivi d'une insertion du monomère.⁴⁶ Toutefois, cette suggestion ne fait pas l'unanimité et d'autres propositions ont été faites (oxydation de Ti²⁺ inactif en Ti³⁺ actif en polymérisation ou tout simplement l'augmentation de la constante de propagation des sites actifs ou la formation de nouveaux sites).

1.3.3.3 – Effet de la température de réaction

L'activité en polymérisation est liée également à la température, la constante de propagation k_p suivant la loi d'Arrhénius :³⁸

$$k_p = A_p e^{\frac{-E_p}{RT}} \quad (8)$$

où A_p et E_p sont la constante préexponentielle et l'énergie d'activation pour la propagation, R la constante des gaz parfaits et T la température de réaction. Si la température augmente, la valeur de l'exponentielle se rapprochera de 1 alors que si la température diminue l'exponentielle se rapprochera de 0. L'augmentation de la température aura donc un effet positif sur l'activité en polymérisation. Toutefois, il a été souvent remarqué qu'au-delà d'une certaine température l'activité décroît et cela peut être expliqué par l'augmentation de la constante de désactivation du catalyseur k_d suivant également la loi d'Arrhénius :

$$k_d = A_d e^{\frac{-E_d}{RT}} \quad (9)$$

où A_d et E_d sont la constante préexponentielle et l'énergie d'activation pour la désactivation du catalyseur. Cette constante de désactivation peut être aussi ajoutée à l'équation représentant l'activité de polymérisation à l'instant t :

$$R_p = k_p [C^*] [M] e^{-k_d t} \quad (10)$$

La substitution par les équations d'Arrhénius dans cette équation et sa simplification nous conduisent à trois possibilités représentées sur la Figure 18 :

- $E_p < E_d$: l'augmentation de la température en polymérisation conduirait à une augmentation d'activité puis, au-delà d'une certaine température, une diminution d'activité ;

- $E_p = E_d$: l'augmentation de la température dans le réacteur mènerait à une augmentation d'activité jusqu'à une certaine température qui sera un optimal de l'activité qui resterait constante à des températures plus élevées ;
- $E_p > E_d$: l'activité augmenterait quel que soit la température.

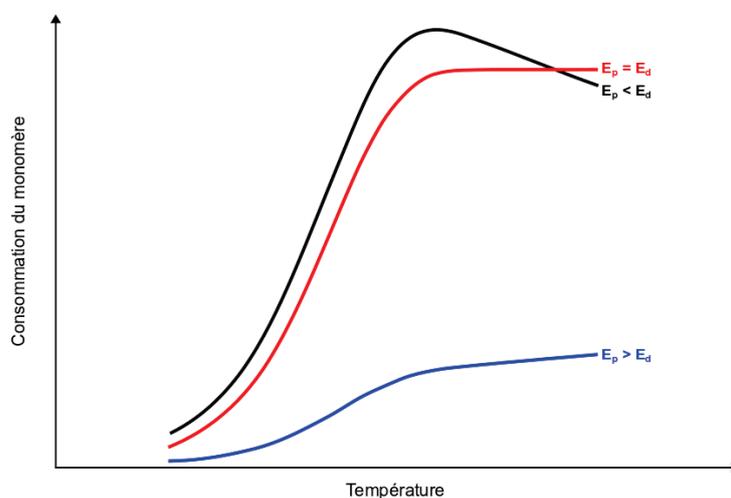


Figure 18 : Influence de la température sur l'activité en polymérisation selon la valeur de l'énergie de propagation (E_p).

Ces deux derniers cas n'ont jamais été observés expérimentalement en catalyse de coordination. Comme expliqué précédemment dans le paragraphe « 1.3.3.1 – Effet de la concentration en monomère », la pluralité de type de sites actifs engendre la pluralité d'énergie de propagation et de désactivation ce qui complexifie le système.

1.3.3.4 – Effet de l'ajout de comonomères α -oléfiniques

Les α -oléfines sont souvent utilisées pour obtenir des polyéthylènes linéaires plus faciles à mettre en forme tout en gardant les propriétés mécaniques du PEHD. D'un point de vue productivité, l'effet du comonomère est très connu dans la littérature pour la catalyse hétérogène Ziegler-Natta.¹⁵ En effet, une augmentation d'activité est observée lorsque le comonomère est ajouté alors que ces derniers ont en principe une réactivité plus faible que l'éthylène.⁴⁷ Différentes suggestions ont été émises pour expliquer cet effet.

La première serait que l'éthylène accède plus rapidement au site actif en diffusant à travers le polymère qui est moins cristallin.^{48,49} Une autre théorie serait une augmentation du nombre de sites actifs par fragmentation du support.

Les bases des précédentes théories de mécanisme « *trigger* » ou bien de l'interaction β -agostique pourraient également être appliquées et expliquer cette augmentation. Dans le

dernier cas, l' α -oléfine empêcherait de former l'interaction β -agostique ce qui induirait la non-formation de sites dormants.

1.3.3.5 – Effet du cocatalyseur

Comme il a été dit précédemment dans la partie « 1.2.4.4 – Le cocatalyseur », un large excès d'alkylaluminium est présent afin d'éviter les impuretés conduisant à une terminaison de chaîne sans réamorçage du nouvelle croissance de chaîne. L'activité du catalyseur en polymérisation dépend donc de la concentration en alkylaluminium et atteint un optimum qui se trouve à un rapport Al/Ti = 100 à 300. Au-delà, une diminution de l'activité peut être visible due à une sur-réduction du Ti^{4+} en Ti^{2+} entraînant une désactivation plus rapide.⁵⁰

La nature et la taille de la chaîne alkyle utilisée sont importantes et il a été montré que l'activité était optimale pour le TEA par rapport au TiBA ou au DEAC (chlorure de diéthylaluminium).⁵¹

1.3.4 – Contrôle des propriétés physico-chimiques des polymères

Comme il a été évoqué dans le paragraphe « 1.1.1.2 – La distribution des masses molaires », la mise en forme du polymère est définie par la longueur des chaînes et de leur dispersité. Dans le cas de la catalyse Ziegler-Natta, les polymères obtenus sont souvent de hautes masses molaires avec une distribution large. Ces paramètres peuvent être influencés en modifiant les conditions de polymérisation.

De manière générale, la longueur de chaîne sera déterminée par la vitesse de polymérisation et la somme des vitesses de transfert R_t . Ainsi, le degré de polymérisation en moyenne r_n pourra être donné par l'équation suivante :^{38,52}

$$\frac{1}{r_n} = \frac{\sum R_t}{R_p} = \frac{k_{tH}[H_2]}{k_p[M]} + \frac{k_{tM}}{k_p} + \frac{k_{t\beta}}{k_p[M]} + \frac{k_{tAl}[Al]}{k_p[M]} \quad (11)$$

Connaissant l'unité répétitive, donc sa masse molaire (mw), la masse molaire moyenne en nombre pourra être calculée :⁵³

$$\overline{M}_n = r_n \cdot mw \quad (12)$$

Il est à rappeler que la catalyse hétérogène Ziegler-Natta est multisite ce qui signifie que le catalyseur est composé d'une multitude de sites actifs et que chaque type de site actif réagira de façon unique selon les conditions de polymérisation. Toutefois, une similitude entre tous les sites actifs peut se dégager.

1.3.4.1 – Effet de la concentration en monomère

Lorsque la pression du monomère est augmentée, la masse molaire du polymère croît mais la largeur de distribution des masses molaires devient plus étroite ce qui est en accord avec les équations 11 et 12.⁵⁴

1.3.4.2 – Effet de la concentration en hydrogène

Le transfert à l'hydrogène est la réaction de transfert la plus abondante vis-à-vis des autres possibilités. Sachant que la catalyse Ziegler-Natta hétérogène produit des chaînes de hautes masses molaires, la constante de vitesse de propagation k_p est bien plus élevée que la constante de vitesse de transfert à l'hydrogène k_{TH} . La diminution de la longueur des chaînes est donc directement liée à l'augmentation de la concentration en H_2 , la réaction de transfert à l'hydrogène étant largement plus probable.

Cependant, les travaux expérimentaux ne permettent pas de démontrer cette linéarité.⁴⁴ Au-delà d'une certaine concentration d'hydrogène, il n'y a plus d'effet sur la longueur des chaînes. Toutefois, il est difficile d'avoir une réelle estimation de la masse molaire par la concentration d'hydrogène, dépendante du catalyseur utilisé et des conditions opératoires.⁴⁶

La comparaison des catalyseurs fait partie de cette thèse ; jouer sur les conditions opératoires, notamment la concentration en hydrogène dans le milieu qui a un impact important sur la polymérisation, sera donc primordial.

1.3.4.3 – Effet de la concentration de cocatalyseur

D'après l'équation 11, l'augmentation de la concentration d'alkylaluminium, augmente le rapport entre la vitesse de transfert et la vitesse de propagation et donc diminue la longueur des chaînes (équation 12). Expérimentalement, cette tendance est aussi observée mais atteint une limite et peut être expliquée par le maximum d'alkylaluminium s'étant fixé sur les sites actifs. Un excès supplémentaire de cocatalyseur n'aura plus d'effet.⁵⁵

La taille du groupement alkyle de l'alkylaluminium a aussi un effet sur la distribution des masses molaires, devenant plus étroite avec l'augmentation de la longueur du groupement alkyle, tandis que M_n reste constant.⁵⁶ Il est à noter que la même évolution est observée pour la tacticité du polypropylène.⁵⁷

1.3.4.4 – Effet du temps et de la température de polymérisation

La consommation dans le temps de l'hydrogène durant la polymérisation peut induire une réaction de transfert de moins en moins probable et, par conséquent, une augmentation des longueurs de chaînes. Dans le cas où il n'y a pas l'utilisation d'hydrogène, Nikolaeva *et al.*⁵⁴ ont montré qu'avec le temps de réaction, une augmentation des masses molaires était observée tandis que la distribution des masses molaires devenant plus étroite. Ceci est dû à une compétition entre la réaction de transfert au cocatalyseur et la réaction de transfert au monomère. La concentration en alkylaluminium diminue en surface du catalyseur dû à la formation de polymère sur cette même surface au cours du temps ce qui affaiblit la contribution à la réaction de transfert au cocatalyseur.

En revanche, une augmentation de température réduira la longueur des chaînes, s'expliquant par l'énergie d'activation de la réaction de transfert (E_{ti}) plus élevée que l'énergie d'activation de la réaction de propagation (E_p), quel que soit la réaction de transfert. L'équation 11 présente le rapport entre la vitesse de transfert et la vitesse de propagation qui peut être résumé par :

$$\frac{1}{r_n} = \sum \frac{k_{ti}}{k_p} \quad (13)$$

où k_{ti} représente la constante de vitesse de transfert i . Les deux constantes de vitesse dépendent de la loi d'Arrhénius et par simplification le rapport devient :

$$\frac{k_{ti}}{k_p} = \frac{A_{ti}}{A_p} e^{\frac{E_p - E_{ti}}{RT}} \quad (14)$$

Sachant que $E_{ti} > E_p$, la valeur de l'exponentielle augmentera à des températures plus élevées et, par conséquent, le rapport entre les vitesses de réaction également. La masse molaire, étant inversement proportionnelle à ce rapport (voir équation 12), diminuera. En revanche, la distribution des masses molaires n'est pas affectée par l'augmentation de température.

1.4 – Compréhension « expérimentale » de la catalyse Ziegler-Natta

1.4.1 – Augmentation de l'activité par l'ajout d'acides de Lewis

Dans une démarche de transformer le catalyseur multisite en catalyseur monosite en polymérisation du propylène, David Ribour *et al.*⁵⁸ ont montré une augmentation de l'activité d'un catalyseur hétérogène Ziegler-Natta industriel ($TiCl_4/MgCl_2/BLI$) en traitant celui-ci par une solution de BCl_3 , un acide de Lewis. Le Tableau 6 répertorie cette augmentation d'activité. Le 1,2-dichloroéthane (1,2-DCE) est utilisé comme solvant et n'a aucune influence sur ce

changement d'activité. En revanche, l'ajout de BCl_3 conduit à une importante augmentation d'activité notamment lorsque la réaction est réalisée à plus haute température (90 °C).

Tableau 6 : Effet d'un traitement direct par BCl_3 sur les performances du catalyseur.

Précatalyseur	Activité		I.I. %	T_m °C	M_n kg·mol ⁻¹	M_w	M_w/M_n
	$g_{PP} \cdot (g_{cat} \cdot h)^{-1}$	$g_{PP} \cdot (mol_{Ti} \cdot h)^{-1}$					
Référence	5 000	$6,2 \times 10^6$	98,0	164,1	43	318	7,5
+ 1,2-DCE ₉₀ ^(a)	5 300	$6,6 \times 10^6$	97,6	164,1	53	352	6,7
+ BCl_3 -20 ^(a)	7 600	$1,2 \times 10^7$	98,0	164,2	44	301	6,9
+ BCl_3 -90 ^(a)	11 400	$2,0 \times 10^7$	97,1	162,2	43	301	7,0
+ TiCl_4 -90 ^(a)	13 000	$1,0 \times 10^7$	98,0	162,7	45	295	6,6

500mL d'heptane ; Al/Ti = 250 ; [TEA] = 3 mmol·L⁻¹ ; [DCPDMS] = 0,3 mmol·L⁻¹ ; P_{propylène} = 4 bar ; T_{réacteur} = 70 °C ; P_{H₂} = 0,1 bar.

(a) La valeur en indice est la température à laquelle le traitement a été effectuée.

Un ajout supplémentaire de TiCl_4 conduit également à une augmentation de l'activité intrinsèque due à l'augmentation logique de la concentration en site actif. Cependant, dans le cas de l'ajout de BCl_3 , le bore ne peut être site actif de la polymérisation. D'un point de vue des propriétés de polymères, les valeurs de longueurs de chaînes et de leur dispersité ainsi que leur tacticité restent très similaires.

D'autres acides de Lewis ont été utilisés (SiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_5 , GaCl_3) mais n'ont pas eu le même effet sur l'activité en polymérisation, certains diminuant même la productivité. D'autres dérivés de bore (BBr_3 , BF_3 et BET_3) ont été testés et ont montré également cette augmentation d'activité. Ces travaux ont été réalisés dans le cas de la polymérisation du propylène et nécessitent l'ajout de bases de Lewis donnant des systèmes d'étude plus complexes en RMN notamment.

La thèse d'Elsa Martigny a porté sur la copolymérisation de l'éthylène et de l'1-hexène et a étudié l'effet de ces acides de Lewis. L'effet a été le même qu'auparavant dans le cas de BCl_3 , c'est-à-dire un rôle activateur, tandis que SiCl_4 et SnCl_4 n'étant pas activateurs dans le cas de la polymérisation du propylène, augmentent l'activité en polymérisation de l'éthylène, BCl_3 restant de loin le meilleur activateur. Aucune différence n'a été observée concernant les propriétés des polymères obtenus ce qui impliquerait l'augmentation de la quantité de sites actifs de même nature, ce qui reste à démontrer.

Pour confirmer cette hypothèse, le chapitre 2 sera consacré à ce sujet et nous montrerons que nous obtenons, après l'ajout d'acides de Lewis, les mêmes sites actifs en concentration plus élevée.

1.4.2 – Études analytiques autre que la spectroscopie RMN du catalyseur Ziegler-Natta

Comme il a été discuté dans la majeure partie de cette étude bibliographique, la plupart des postulats des mécanismes de réaction sont théoriques (calculs) ou observés de manière indirecte et l'observation directe de la structure d'un site actif est à ce jour inconnue. L'explication de cette difficulté d'observation est due à de nombreux facteurs :¹¹

- l'hétérogénéité des sites actifs ;
- la forte dilution de centres très actifs : sur un support Ziegler-Natta qui contient quelques pourcents de Ti (en masse), seulement un faible pourcentage est actif en polymérisation ;
- la sensibilité à l'air ambiant : les techniques d'analyse relèvent du challenge ;
- la rapidité de la réaction de polymérisation ne laissant peu de chance d'observer la première insertion du monomère (de l'ordre de 10^{-4} s).

Toutefois, de nombreuses caractérisations de la structure pré-activée ont permis de consolider certaines théories ou, au contraire, de les contredire.

1.4.2.1 – Analyses de surface

La spectroscopie de surface permet sous très haut vide d'observer à l'échelle moléculaire la surface d'un support $MgCl_2$ et les $TiCl_4$ liés. Cependant, les sites actifs sont souvent dus à la porosité du support (par exemple l'analyse par XPS ne permet d'observer une épaisseur du support de 20 Å due à la fuite des photoélectrons au-delà). Des représentations de surfaces actives ont donc été créées en fixant par épitaxie le $MgCl_2$ sur un polycristal de palladium ou d'or et en créant des défauts pour fixer le $TiCl_4$ par-dessus où il a été observé des Ti^{4+} et des Ti^{2+} sur la surface.⁵⁹ De plus, cette surface modèle est active en polymérisation prouvant la « réalité » de l'échantillon analysée. Ce même type de surfaces a été analysé par Résonance paramagnétique nucléaire (RPE) après ajout d'alkylaluminium et a montré la présence de radicaux alkyles.⁶⁰

Cette technique de surface modèle a été investiguée par microscopie électronique de surface (AFM, SEM) par le biais d'une surface $MgCl_2$ réalisée par spin-coating sur une plaque de silicium.⁶¹ La formation d'un cristal $MgCl_2$ très bien défini a permis d'observer la croissance du polyéthylène sur les faces latérales de ce cristal. Par ces mêmes techniques de caractérisation, l'influence du donneur d'électron a été étudiée, montrant que la distribution des sites actifs dépendait de la base de Lewis utilisée, cette dernière pouvant conduire à créer des faces spécifiques du $MgCl_2$ lors de la synthèse du précatalyseur.⁶² De plus, l'ajout de donneurs

d'électrons permet de réduire l'énergie de surface des faces (110) propices à la fixation de TiCl_4 actifs en polymérisation (après addition d'un cocatalyseur).³⁰

1.4.2.2 – Techniques d'analyse structurales

La diffraction des rayons X sur des poudres, bien qu'elle ne soit pas une méthode spectroscopique, est fortement utilisée pour obtenir les caractéristiques du cristal de MgCl_2 ou du précatalyseur. Cependant, avec une très forte hétérogénéité de surface comme c'est le cas avec les supports MgCl_2 en catalyse Ziegler-Natta, l'observation reste difficile et seule la distinction entre les différentes surfaces présentes sur le support peut avoir lieu (voir Figure 7). La caractérisation d'un complexe $\text{MgCl}_2(\text{THF})_x$ avant et après addition de TiCl_4 a été réalisée montrant un sel bimétallique Ti-Mg dont le modèle en DRX est caractéristique.⁶³ L'ajout d'un alkylaluminium sur le précatalyseur conduit à un diffractogramme proche du système MgCl_2/THF de départ montrant que les titanes présents sur la surface sont dispersés et peu ou non visibles.

Egalement connue pour l'analyse structurale du précatalyseur, l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) est plus précise et, par conséquent, l'analyse de produits dilués (tels que le titane sur une surface de MgCl_2 , par exemple) est possible. Toutefois, la sensibilité du précatalyseur vis-à-vis de l'humidité et l'utilisation d'un capillaire est à bannir, due à la basse énergie de la bande K du titane ce qui rend cette technique peu utilisée. Le composé dimérique de TiCl_4 a été observé sur la face (104) alors que la faible présence de TiCl_4 sur la face (110), correspondant aux titanes supposés être actifs en polymérisation (après ajout d'alkylaluminium), n'apparaît pas sur les spectres d'EXAFS.

1.4.2.3 – Spectroscopie vibrationnelle

La spectroscopie vibrationnelle est particulièrement utilisée dans la caractérisation des complexes formés avec les molécules donneuses d'électrons (BLI), facilement observables dans le domaine infrarouge, et leur comportement après alkylation, dans le but d'améliorer l'isospécificité des précatalyseurs.^{64,65} Pour un donneur d'électrons étudié, de nombreuses espèces dérivées de la base de Lewis sont observables dans la région $\nu(\text{C}=\text{O})$ du précatalyseur indiquant l'hétérogénéité du système. Ces espèces sont à nouveau modifiées après l'ajout du cocatalyseur.

La spectroscopie Raman a été aussi étudiée pour caractériser la liaison M–Cl présent aux alentours de 500 cm^{-1} et a permis de modéliser la structure $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ en surface du support, montrant la présence de TiCl_4 sous sa forme monomérique sur la face cristalline (110).⁶⁶

Le couplage des deux spectroscopies vibrationnelles a souvent été utilisé notamment dans la caractérisation après alkylation où la réduction du Ti^{4+} en Ti^{3+} a été observée.⁶³ En effet, la forte présence de Ti sous sa forme TiCl_3 violet est remarquée.

Toutefois, toutes ces caractérisations ne sont jamais utilisées dans une seule et même étude et le catalyseur utilisé pour l'étude peut varier d'un point de vue synthèse (activation du support par broyage ou par un solvant complexant, utilisation d'un support silice ou MgCl_2) ou d'un point de vue utilisation *in fine*, la polymérisation du propylène nécessitant l'ajout d'une base de Lewis.

1.4.3 – La caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide

Contrairement à de nombreuses caractérisations spectroscopiques, la spectroscopie RMN du solide ne requiert pas une structure cristalline très ordonnée (un cristal bien défini est souvent nécessaire pour la détection de surface). Elle se trouve donc être un choix judicieux dans le cas de la catalyse Ziegler-Natta, catalyse hétérogène multisite et, comme nous avons pu le voir précédemment sur la Figure 7, utilisant un support MgCl_2 « actif » très désordonné.

Comme cette spectroscopie a été largement utilisé durant cette thèse, une introduction sur cette technique va être d'abord présentée.

1.4.3.1 – Généralités sur la spectroscopie RMN du solide

Dans un mélange solide, le mouvement des atomes n'étant pas brownien, le mélange sera anisotrope et toutes les interactions ne seront pas moyennées, en particulier l'anisotropie de déplacements chimiques (*Chemical Shift Anisotropy*, CSA en anglais) et les couplages dipolaires. Concernant l'anisotropie de déplacements chimiques, l'orientation des interactions sera différente d'une molécule à l'autre. Le nuage électronique du noyau étudié, n'étant pas sphérique, nous donnera différentes fréquences dépendant des orientations de l'interaction comme le montre la Figure 19 dans le cas de l'éthanol (exemple qui ne représente peu la réalité, ce dernier étant liquide, mais simplifie grandement l'idée des interactions).

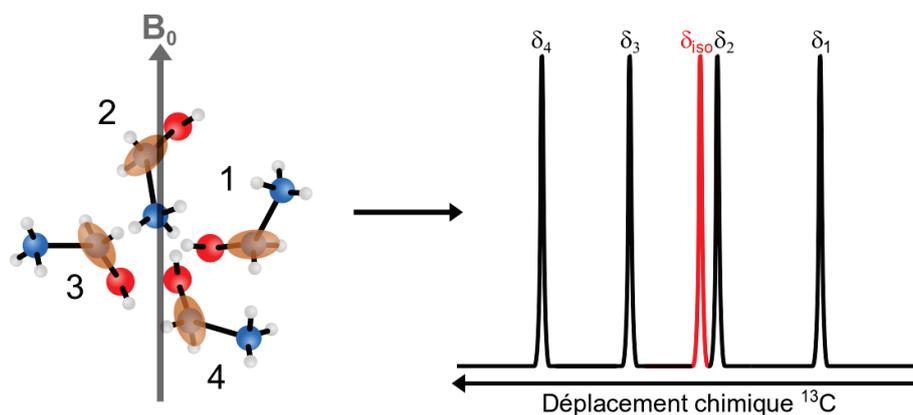


Figure 19 : Représentation schématique de l'effet de l'anisotropie de l'échantillon sur un spectre RMN. L'orientation des interactions est représentée en marron.

La rotation de l'échantillon à très grande vitesse dans un angle précis de l'axe z (axe représentant le champ magnétique B_0), appelé angle magique et valant $54,74^\circ$ (MAS pour *Magic Angle Spinning*), permet d'avoir une moyenne de ces orientations et d'obtenir une seule fréquence moyenne, le déplacement chimique isotropique comme en RMN en solution pour un seul noyau étudié.

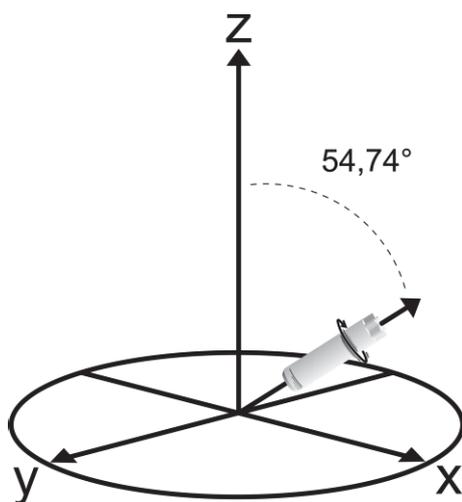


Figure 20 : Représentation de la rotation à l'angle magique ($54,74^\circ$ de l'axe z correspondant au champ magnétique B_0) de l'échantillon contenu dans un rotor.

Toutefois, il est possible d'observer une anisotropie de déplacements chimiques résiduels sous forme de bandes de rotations espacées d'une distance correspondante à la vitesse de rotation. Si la vitesse de rotation est plus grande que l'anisotropie de déplacements chimiques, seul le pic correspondant au déplacement chimique isotropique sera présent. Il faut noter que la position de ce pic dépend uniquement de l'environnement du site (comme en RMN liquide) et n'est donc pas affecté par la vitesse de rotation contrairement aux pics correspondant aux bandes de rotations (Figure 21). Aujourd'hui, les progrès technologiques permettent d'atteindre

des vitesses de rotation de l'échantillon allant jusqu'à 111 kHz permettent d'isoler les différents sites, notamment en RMN solide du proton.⁶⁷

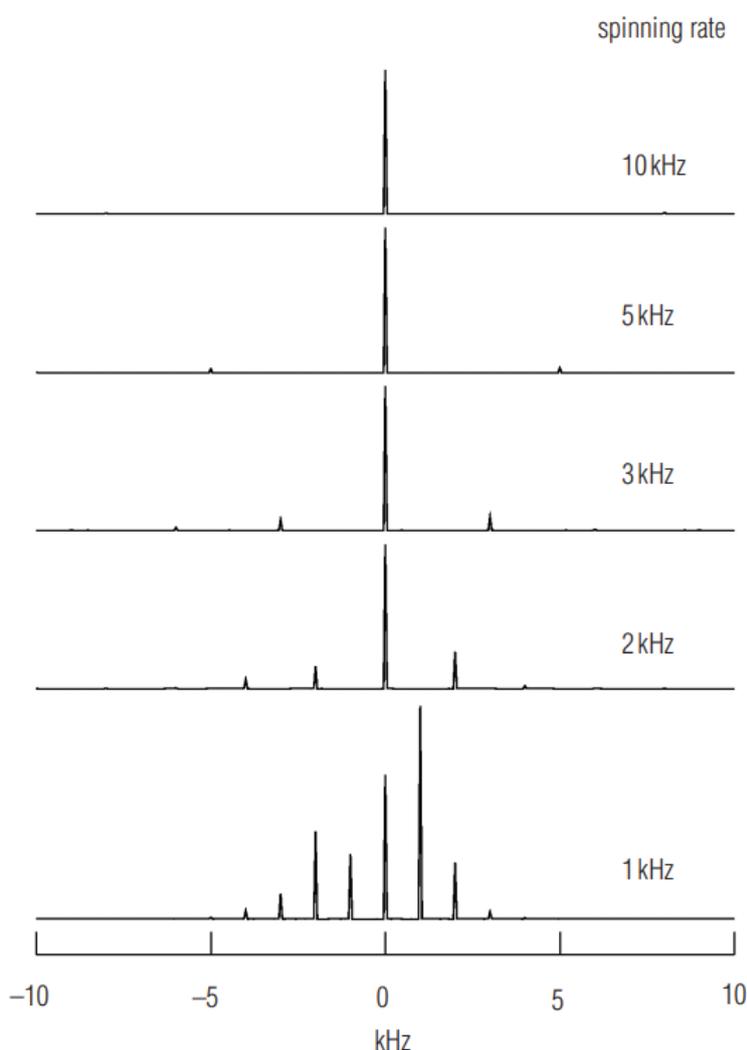


Figure 21 : *L'effet de la vitesse de rotation à l'angle magique. Les bandes de rotations sont espacées du déplacement chimique isotropique de la fréquence de rotation et multiples. L'intensité de ces bandes rotations devient faible à mesure que la vitesse de rotation augmente.*⁶⁸

Néanmoins, il faut aussi tenir en compte dans le cas de matériaux désordonnés possédant une surface spécifique grande, la possibilité d'avoir un déplacement chimique anisotrope. L'environnement de chaque site est légèrement différent en fonction de la topologie du matériau entraînant un déplacement chimique isotropique légèrement différent pour chacun. Les pics sont donc plus larges et il est impossible de les affiner en augmentant la vitesse de rotation.

En revanche, cet élargissement des pics peut être dû aux couplages dipolaires qui peuvent atteindre 20 kHz. Les protons, de haute abondance naturelle et généralement présents en grande quantité dans les systèmes étudiés sont une cause principale de ces couplages. La rotation à

l'angle magique à grande vitesse permet d'en éliminer une partie mais généralement une séquence d'impulsions de découplage est nécessaire pour augmenter l'élimination de ces interactions dipolaires et ainsi obtenir des signaux mieux résolus.

Une fois l'obtention des déplacements chimiques isotropiques tels qu'en RMN liquide, la spectroscopie RMN du solide a de nombreux atouts comme, par exemple, l'observation d'état intermédiaire d'une réaction catalytique.⁶⁹

1.4.3.2 – Expériences unidimensionnelles en RMN du solide couramment utilisées

Généralement, la spectroscopie RMN étant peu sensible, l'obtention d'un spectre se fait par une répétition d'une séquence d'impulsions puis l'acquisition de la FID (*Free Induction Decay*), le tout espacé par un délai de recyclage d_1 permettant la relaxation des spins (relaxation longitudinale T_1) mais aussi dans certains cas le refroidissement de la sonde (en particulier quand il y a du découplage pendant l'acquisition). Pour améliorer l'observation ou mettre en avant certaines corrélations, la manipulation des spins en additionnant plusieurs impulsions différentes avant une acquisition est souvent utilisée. Les principales séquences d'impulsions utilisées durant cette thèse sont décrites ci-dessous.

Simple impulsion (zg)

L'expérience simple impulsion (zg) (Figure 22) correspond à une unique impulsion suivie de l'acquisition. Ici, l'angle est de $\pi/2$ (90°) ce qui permet une observation totale des spins.

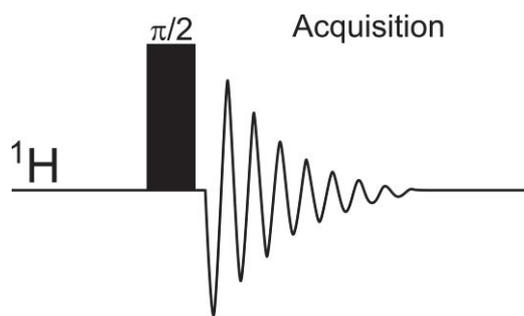


Figure 22 : Expérience avec une simple impulsion (zg) du proton (^1H) à 90° ($\pi/2$).

Séquence avec écho de spin

L'écho de spin est obtenu par l'ajout d'une impulsion π séparé de l'impulsion $\pi/2$ par un multiple de la période de rotation ($n\tau_r$) et permet de recentrer les spins déphasés (Figure 23). Le délai peut s'avérer conséquent si les spins sont très déphasés, en sachant que cela induira une perte d'intensité du signal (l'écho a lieu durant la relaxation transverse T_2 et donc plus le délai

d'écho sera long, plus la perte de signal sera importante pour les spins relaxants rapidement suivant T_2).

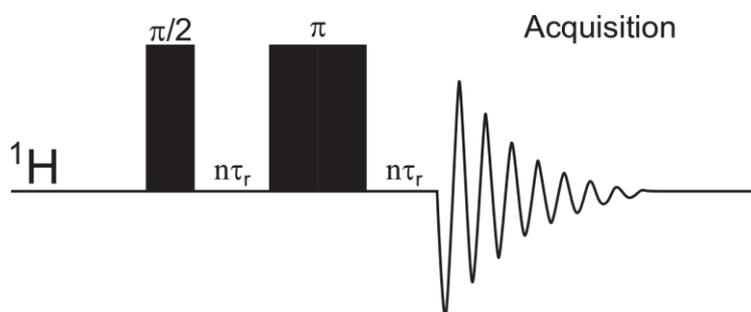


Figure 23 : Expérience avec l'impulsion de recentrage écho de spin du ^1H . τ_r correspond à une période du rotor et n à un nombre entier tel que $n \geq 1$.

Généralement, un signal large correspondant aux protons de la sonde, le background (la relaxation T_2 sera très courte) est présent et l'impulsion écho de spin est donc utilisée pour toutes les expériences d'acquisition de spectres RMN ^1H (et supprimera ce *background*).

Découplage hétéronucléaire du proton $\{^1\text{H}\}$

Comme déjà mentionné, des couplages dipolaires, principalement moyennés par la rotation à l'angle magique, peuvent subsister, formant des signaux plus larges sur le spectre obtenu. La plupart de ces couplages encore visibles est due à la présence de protons. Un découplage du proton est souvent utilisé et consiste à une irradiation des protons afin de supprimer le signal provenant de ces noyaux durant l'acquisition. Durant cette thèse, SPINAL 64 est généralement utilisé avec une puissance RF de 100 kHz.⁷⁰

Découplage homonucléaire du proton

Afin de gagner encore en résolution en RMN du ^1H principalement dans les spectres 2D avec l'observation du proton dans la dimension indirecte, un découplage homonucléaire est ajouté en supplément de la rotation à l'angle magique (encore une fois à cause de la forte présence en proton avec des couplages dipolaires forts). La séquence principalement utilisée durant cette thèse est l'impulsion eDUMBO développée au CRMN et une des plus efficaces.⁶⁹⁻⁷²

Polarisation croisée (CP)

Dans le cas de l'observation de noyaux peu abondants et/ou avec un faible rapport gyromagnétique (par exemple, le ^{13}C a une abondance naturelle de 1,07% et un rapport gyromagnétique de $6,7 \text{ rad}\cdot(\text{T}\cdot\text{s})^{-1}$),⁷⁵ la polarisation d'un noyau abondant et avec un fort rapport gyromagnétique (habituellement le ^1H qui a une abondance naturelle de 99,99 % et un

rapport gyromagnétique de $26,8 \text{ rad}\cdot(\text{T}\cdot\text{s})^{-1}$ ⁷⁵ est utilisée puis transférée au noyau observé via l'utilisation de la polarisation croisée (CP pour *Cross Polarization*).

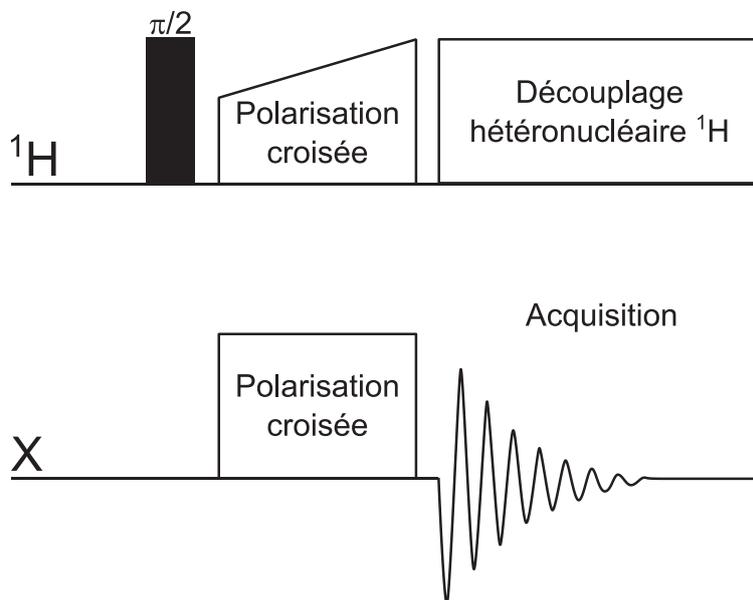


Figure 24 : *Expérience de polarisation croisée ^1H -X avec découplage hétéronucléaire du proton pendant l'acquisition.*

Cette séquence d'impulsions consiste à polariser les protons ^1H par une impulsion 90° . Un temps dit « de contact » est ensuite appliqué entre le proton ^1H et le noyau X observé (peu abondant et/ou avec un faible rapport gyromagnétique) avec des puissances respectant la condition de Hartman-Hahn :⁷⁶

$$\omega_{\text{H}} = \omega_{\text{X}} \pm n\omega_{\text{r}} \Leftrightarrow \gamma_{\text{H}}B_{\text{H}} = \gamma_{\text{X}}B_{\text{X}} \pm n\frac{1}{\tau_{\text{r}}} \quad (15)$$

avec ω la fréquence (en Hz), γ le rapport gyromagnétique, B l'intensité du champ magnétique et τ_{r} la période de rotation (en s), les indices H, X et r étant le proton ^1H , le noyau X observé et la rotation ; n est un entier. Il est possible d'obtenir un gain de $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{X}}$ (soit 4 pour le ^{13}C).

Un découplage hétéronucléaire du ^1H est ajouté afin d'augmenter la résolution en moyennant les couplages dipolaires restant. La Figure 24 résume la séquence.

1.4.3.3 – Expériences bidimensionnelles en RMN du solide couramment utilisées

La RMN multidimensionnelle permet d'observer la connectivité entre les noyaux et de caractériser de façon très précise leurs positions sur une surface par exemple. Les corrélations

homonucléaires (entre des mêmes noyaux) ou hétéronucléaires (entre différents noyaux) sont possibles.

Corrélation homonucléaire double-quanta proton-proton (DQ ^1H - ^1H)

Très utilisée pour le noyau ^1H , cette spectroscopie RMN à deux dimensions permet, par les couplages dipolaires, d'observer les interactions entre les protons voisins dans l'espace.^{77,78} Elle consiste en une excitation double quanta, suivie d'une évolution pendant un temps t_1 , et une reconversion double quanta, comme il est représenté sur la Figure 25. L'évolution du temps t_1 permet d'établir la corrélation entre les noyaux ^1H .

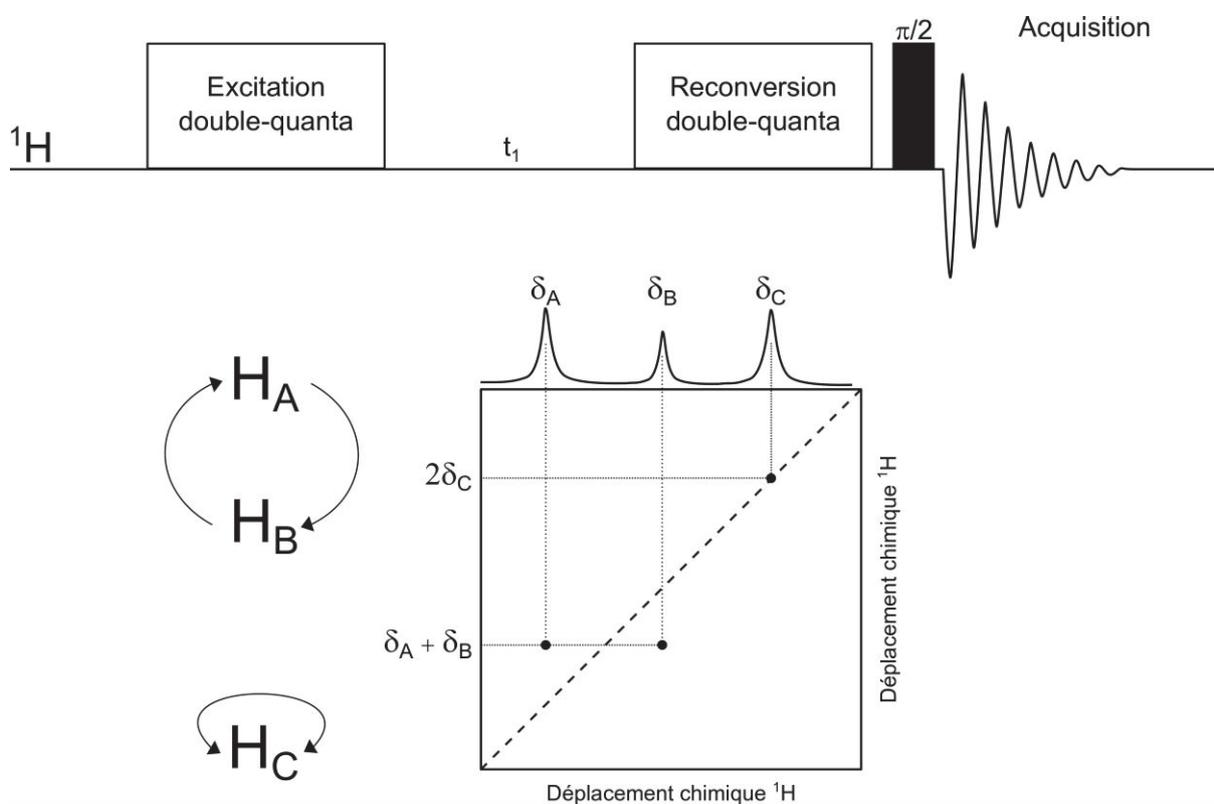


Figure 25 : *Expérience double quanta ^1H - ^1H pour observer les interactions entre les différents protons avec un exemple d'une corrélation entre les protons H_A et H_B tandis que le proton H_C n'a aucune corrélation.*

Un exemple est donné sur cette même figure avec trois protons H_A et H_B (de déplacement chimique δ_A et δ_B , respectivement) interagissant entre eux et H_C (de déplacement chimique δ_C) n'ayant aucune interaction avec un autre proton autre que ses équivalents (par exemple pour un groupement CH_3^- , les 3 protons interagissent entre eux). Par corrélation homonucléaire double-quanta, l'interaction de deux protons est observée et sera visible dans la dimension indirecte au déplacement chimique correspondant à la somme des déplacements chimiques, soit ici $\delta_A + \delta_B$. Si le proton n'a aucune interaction avec un autre type de proton, il corrèlera

seulement avec ses protons voisins équivalents et apparaîtra dans la dimension indirecte (dimension double-quanta) au déplacement chimique correspondant au double de son déplacement chimique, soit ici $2\delta_C$.

Corrélation hétéronucléaire HETCOR $^1\text{H-X}$

La corrélation hétéronucléaire sera fortement utilisée dans ce manuscrit et correspond à une RMN 2D entre généralement le ^1H et un second noyau (^{13}C , ^{11}B , etc.). Une impulsion à 90° sur la fréquence de Larmor du ^1H est appliquée. Pendant le temps d'évolution t_1 , un découplage homonucléaire est appliqué, puis une polarisation croisée est utilisée menant par la suite à l'acquisition directe du second noyau (Figure 26). Le temps de contact peut également être modifié afin d'observer soit la corrélation entre deux atomes issus d'un même groupement fonctionnel (par exemple entre le ^1H et le ^{13}C d'un CH_3 -) pour un temps de contact court ou soit la corrélation entre les atomes d'un même groupement fonctionnel ainsi que les atomes des groupements voisins (par exemple, entre le ^1H et le ^{13}C d'un $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ - permettant d'identifier les carbones voisins d'une chaîne carbonées) pour un temps de contact long.

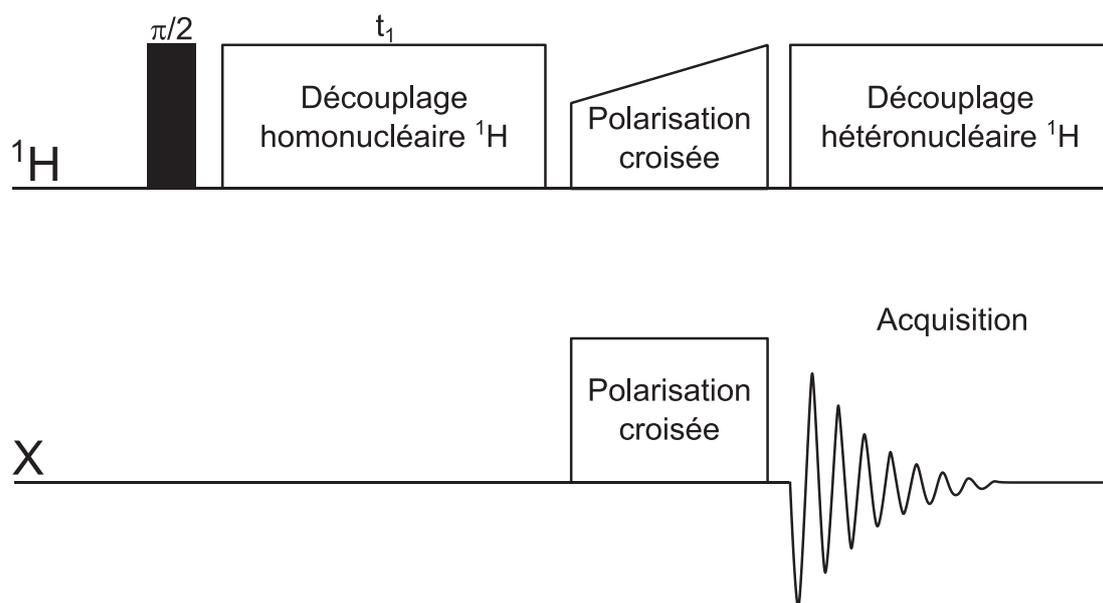


Figure 26 : *Expérience HETCOR $^1\text{H-X}$ pour observer les interactions entre les noyaux X et les protons.*

1.4.3.4 – La spectroscopie RMN du solide appliquée aux noyaux quadripolaires

Mis à part la technicité de l'appareillage, une des plus grandes différences entre la spectroscopie RMN liquide et son équivalent solide est la caractérisation d'un noyau quadripolaire ($\text{spin} \geq 1$). En effet, ces derniers ont une distribution de charges électriques non-sphérique pouvant interagir avec un gradient de champ électrique et produisant une

modification du niveau d'énergie en supplément de l'effet Zeeman.⁷⁹ Un couplage quadripolaire est donc observé et est non négligeable dépendant du premier et du second ordre d'interaction, au contraire des autres couplages (dipolaire, scalaire, déplacement chimique, etc.) qui dépendent de l'interaction de premier ordre, c'est-à-dire de l'angle autour du champ magnétique B_0 .

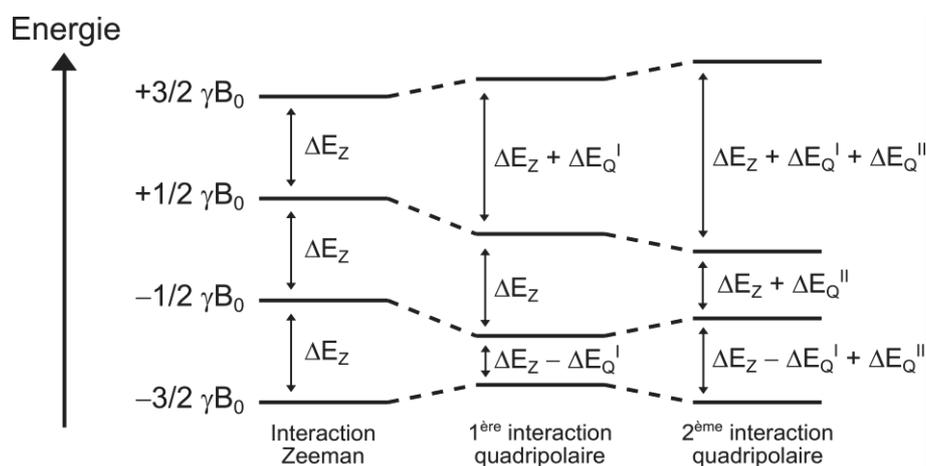


Figure 27 : Représentation des états d'énergie pour un noyau quadripolaire à spin 3/2.

Autrement dit, la rotation de l'échantillon à l'angle magique seule ne suffit pas pour moyenner l'interaction quadripolaire. En phase liquide, le mouvement brownien des atomes moyenne l'interaction quadripolaire qui n'est donc pas visible sur un spectre RMN.

De nombreuses techniques ont été employées pour résoudre ce « problème », notamment par une double rotation de l'échantillon à différents angles autour du champ magnétique B_0 .^{80,81} Une seconde possibilité consiste à la résolution du spectre RMN du noyau quadripolaire avec les déplacements chimiques isotropiques sans aucun effet du couplage quadripolaire présent : la MQMAS (pour *Multiple Quantum Magic Angle Spinning*).^{82,83} Cette dernière est représentée par un spectre RMN bidimensionnel avec le signal avec les couplages quadripolaires dans la dimension directe et le signal avec les déplacements isotropiques seuls dans la dimension indirecte. Cette séquence est équivalente à la séquence de corrélation homonucléaire double-quantum proton-proton mais avec des impulsions permettant l'excitation puis la reconversion multi-quantum (MQ).

1.4.3.5 – La spectroscopie RMN du solide appliquée aux espèces paramagnétiques

En catalyse Ziegler-Natta, l'étape d'alkylation conduit à une réduction du Ti^{IV} en Ti^{III} , et donc à l'apport d'espèces paramagnétiques, considérées comme les espèces actives en polymérisation.

Dans le cas des espèces paramagnétiques, deux propriétés importantes sont à prendre en compte pour l'acquisition de spectres RMN : une relaxation très rapide en T_1 et T_2 et une anisotropie de déplacements chimiques très grande. Les séquences d'impulsions sont adaptées en conséquence comme nous allons le montrer ci-dessous.

Impulsion adiabatique

Pour une impulsion conventionnelle $\pi/2$ en appliquant le champs magnétique B_1 de fréquence ω_1 en supplément du champ magnétique B_0 de fréquence Ω , 90 % de l'excitation sera comprise dans une très large gamme spectrale $-1,58 \times \omega_1 < \Omega < 1,58 \times \omega_1$ (en Hz).⁸⁴ En revanche, une impulsion conventionnelle π excitera 90 % des spins sur une largeur spectrale plus restreinte $(-0,23 \times \omega_1 < \Omega < 0,23 \times \omega_1)$.⁸⁵ Les déplacements chimiques d'espèces paramagnétiques étant parfois très éloignés de la fréquence de Larmor, l'excitation π pour inversion et recentrage des spins ne sera pas efficace sur toute la largeur spectrale d'un échantillon paramagnétique.

Au contraire d'une impulsion conventionnelle du champ magnétique B_1 qui a une amplitude et une phase constantes, l'impulsion adiabatique est constituée d'une rampe d'amplitude et un balayage de phase non-linéaire permettant d'augmenter la largeur spectrale visible de l'échantillon. Les noyaux paramagnétiques relaxant très rapidement, Kervern *et al.*⁸⁶ ont mis au point une impulsion adiabatique courte mais avec un champ magnétique fort.

Séquence double echo adiabatique

L'utilisation d'une simple impulsion $\pi/2$ serait suffisante pour couvrir la largeur spectrale d'un échantillon paramagnétique. Techniquement, un délai du *receiver* (δ_E) de 5 μ s sert à protéger le *receiver* d'une possible acquisition de l'excitation. Les noyaux paramagnétiques relaxant très rapidement, une forte perte du signal peut-être à déplorer (Figure 28).

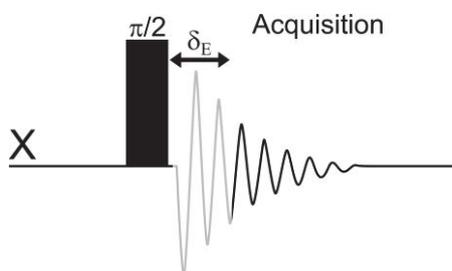


Figure 28 : Simple impulsion 90° en mettant en avant le délai du « receiver » qui peut représenter une perte de signal pour des espèces paramagnétiques.

De plus, même dans un cas de noyaux diamagnétiques, l'utilisation d'une impulsion d'inversion est nécessaire afin de recentrer les spins. L'utilisation d'une impulsion écho de spin

(Figure 23) permet d'absorber ce délai dans une période d'écho. Cependant, l'impulsion π conventionnelle ne permet pas une largeur spectrale assez grande pour les espèces paramagnétiques et l'effet peut se traduire sur la Figure 30-a par une ligne de base déformée.

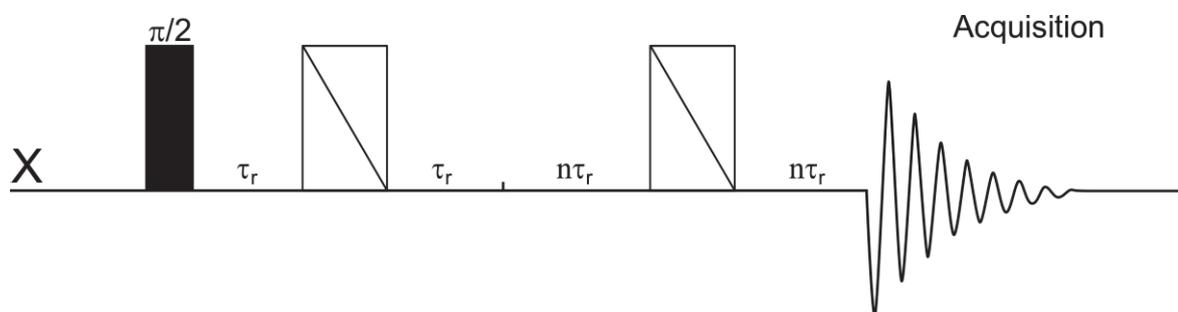


Figure 29 : Séquence d'impulsions double écho adiabatique (dae). Les impulsions barrées signifient l'impulsion adiabatique. τ_r correspond à une période de rotation du rotor et n est un entier positif.

L'utilisation d'une séquence double écho adiabatique représentée ci-dessus permet de réduire ce problème comme le montre la Figure 30-b.

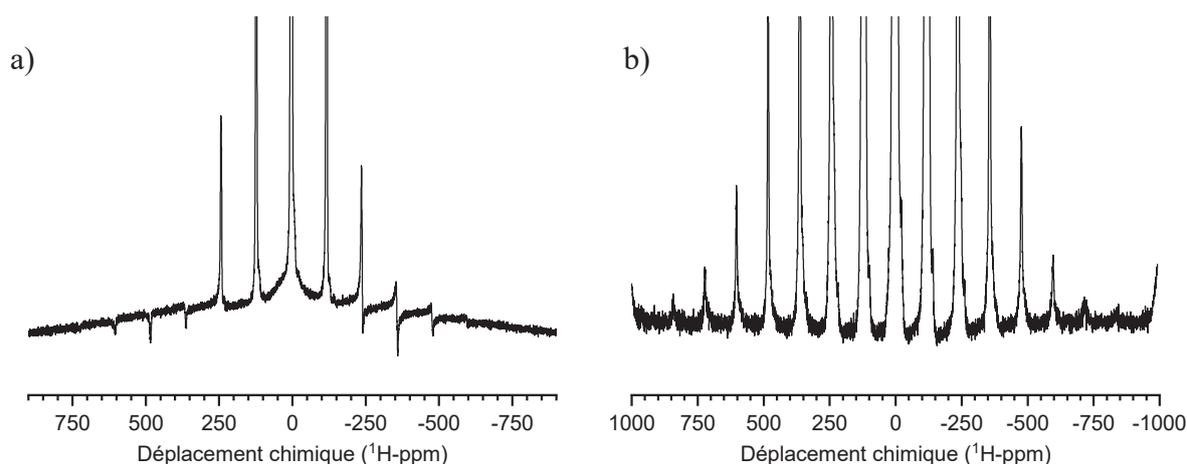


Figure 30 : Exemple d'un spectre RMN ^1H d'un échantillon paramagnétique (précatalyseur à base de Fe^{II}). a) avec une séquence écho de spin. b) avec une séquence double écho adiabatique.

Pour la caractérisation des espèces paramagnétiques ^{13}C , par exemple, comme l'utilisation de la polarisation croisée requiert un temps de transfert alors que les spins relaxent très rapidement suivant T_2 , cette séquence ne sera donc pas adaptée à la caractérisation de noyaux paramagnétiques. La détection directe sera donc privilégiée.

Séquence 2D TEDOR $^1\text{H-X}$

Si la polarisation croisée n'est pas adaptée pour les espèces paramagnétiques, la corrélation hétéronucléaire HETCOR ne l'est pas non plus. La séquence TEDOR (pour *Transferred Echo*

DOuble Resonance) permet un transfert important de la polarisation des protons par des séquences courtes de recouplages dipolaires utilisant des impulsions RF courtes et très fortes.⁸⁷

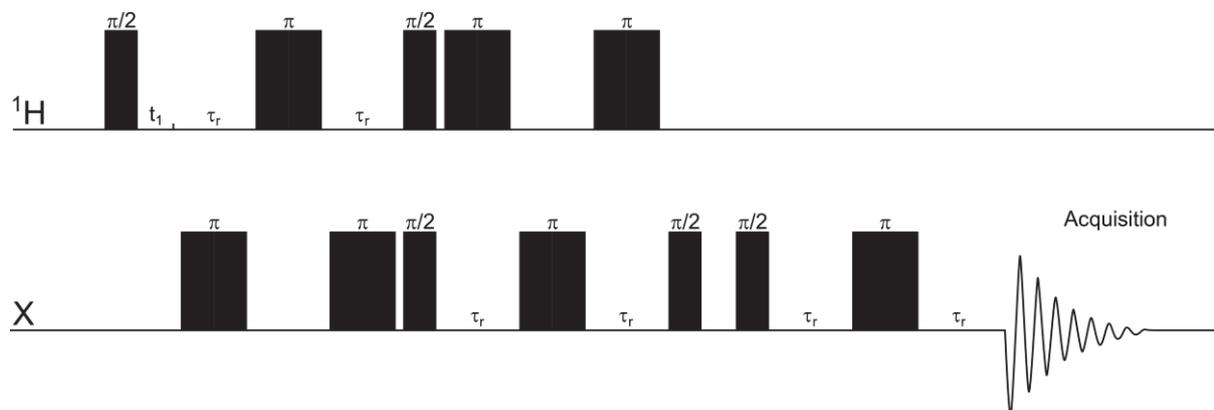


Figure 31 : *Expérience 2D TEDOR ¹H-X.*

1.4.4 – La RMN du solide appliquée à la catalyse Ziegler-Natta

La compréhension du site actif ou de la structure de l'espèce fixée sur le support a été étudiée par spectroscopie RMN du solide pour des catalyseurs monosites supportés dans de nombreux articles.^{69,88,89} Cependant, cette approche est limitée dans le cas d'un faible taux d'espèces actives sur la surface (le seuil d'observation est très bas dans le cas de la RMN du solide dû à la dilution des espèces observées sur le support) et pour un catalyseur multisite comprenant de nombreuses espèces différentes.

La présence de bases de Lewis en catalyse Ziegler-Natta permet d'avoir un premier aperçu des espèces présentes en surface.

1.4.4.1 – Caractérisation des bases de Lewis internes

La caractérisation par spectroscopie RMN du solide des noyaux ¹H et ¹³C est très courante, les atomes d'hydrogène et carbone représentant une grande majorité des structures moléculaires organiques et biologiques. Il est donc bien évident que la spectroscopie RMN fut, dans un premier temps, utilisée pour la caractérisation des ligands donneurs d'électrons, (généralement des esters, des amines ou bien des alcoxysilanes), servant à augmenter l'activité (création de surface active) et l'isotacticité en polymérisation du propylène.⁹⁰

A la fin des années 1980 et début des années 1990, de nombreuses recherches ont porté sur l'effet du TiCl₄ sur le ligand donneur d'électron et inversement afin de comprendre la stéréospécificité en polymérisation du propylène. Abis *et al.*⁹¹ ont caractérisé les esters aromatiques (benzoate d'éthyle et *p*-toluate de méthyle) et ont montré que la différence

d'acidité de Lewis entre le Ti et le Mg induit un déplacement chimique en ^{13}C déblindé dans le cas d'un complexe de Ti. Clayden, quant à lui, a caractérisé cet effet sur l'acétate d'éthyle.⁹² Sormunen *et al.*⁹³ ont observé les différences entre le cristal défini (non-activé) et le cristal désordonné (activé) de MgCl_2 . De plus, ils ont été les premiers à utiliser des diesters (diisobutylphtalate) et ont montré leur comportement différent par rapport aux monoesters, l'addition du Ti conduisant à une mobilité de la surface plus restreinte et un complexe cristallin plus contraint, induisant un meilleur contrôle stéréospécifique. Vizzini *et al.*⁹⁴ ont quant à eux établi un rapprochement entre le blindage du déplacement chimique des carbones $-\text{C}=\text{O}$ du phtalate et $-\text{CH}_2\text{O}-$ du 2-éthylhexanol (utilisé comme activateur du MgCl_2) et l'activité et la stéréosélectivité du précatalyseur en polymérisation du propylène.

L'avancée en matière de calcul théorique et de simulation permet depuis une dizaine d'années d'être combiné à la spectroscopie RMN du solide et d'améliorer ainsi entre autres la compréhension des modèles complexes des catalyseurs Ziegler-Natta. Dernièrement, il a été montré que les 1,3-diéthers se coordinent seulement sur la surface (110) du MgCl_2 tandis que les phtalates se coordinent aux surfaces (104) et (110) ce qui en fait un donneur d'électrons moins sélectif que les diéthers.⁹⁵

1.4.4.2 – Caractérisation par RMN du solide d'un précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$

Grau *et al.*³³ ont caractérisé le précatalyseur Ziegler-Natta $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$, où le THF est utilisé comme ligand monodentate afin de créer la surface (110), propice à la fixation de TiCl_4 capable d'être actif en polymérisation après ajout d'alkylaluminium.

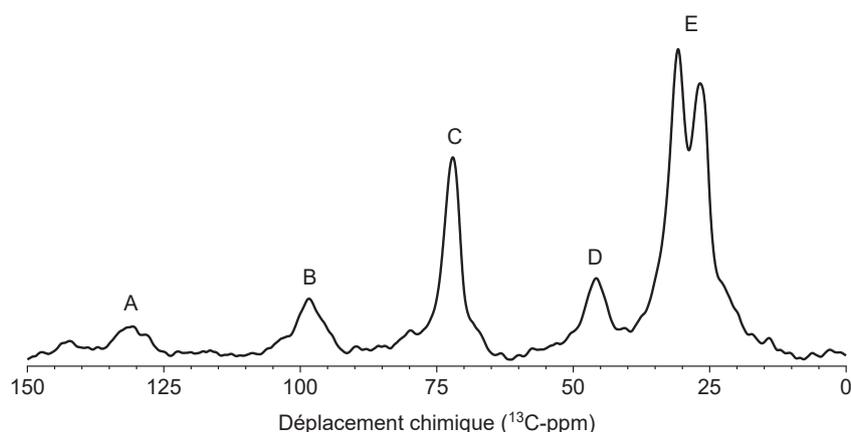


Figure 32 : Spectre RMN du solide en carbone 13 (CP) du précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$.

Le spectre RMN ^{13}C a été obtenu par polarisation croisée. Outre le signal du THF (C : 72 ppm pour les atomes de carbones en position α de l'oxygène du THF ; E : 31 et 25 ppm pour

les atomes de carbones en position β de l'oxygène du THF, ayant des environnements différents) présent sur le spectre de RMN du ^{13}C (Figure 32), de nouveaux signaux (B : 97 ppm ; D : 47 ppm) sont inattendus. Le signal A (132 ppm) correspond au toluène utilisé pour les lavages lors de la synthèse du précatalyseur.

Deux corrélations 2D-HETCOR (*heteronuclear correlation*) ^1H - ^{13}C obtenues à 2 temps de contact différents entre les atomes de ^{13}C et ^1H permettant d'observer la corrélation entre les atomes ^{13}C et les atomes ^1H d'un même groupement (court temps de contact = 0,5 ms) et les groupements voisins (long temps de contact = 2 ms). Avec ce dernier temps de contact, la corrélation attendue entre les signaux C et E (THF) existe et la corrélation entre les signaux B et D a été mise en lumière. La corrélation homonucléaire double-quantum ^1H - ^1H permettant d'observer l'interaction entre les protons B et D avec le proton E, signal représentant un $-\text{CH}_2-$ en position β d'un oxygène, permet de conclure que ces nouveaux signaux sont issus des groupements $-\text{CH}_2-$ en position α de l'oxygène du THF. Le signal B est connu pour correspondre au déplacement chimique d'un THF coordonné à un centre cationique Ti.^{96,97} Il a été ainsi mis en évidence deux types de THF à la surface du précatalyseur : un THF non perturbé par l'ajout de TiCl_4 avec des signaux C et E attendus, un THF coordonné à du titane avec des signaux B, D et E.

La combinaison avec les calculs théoriques par DFT (*Density Functionnal Theory*) a mis en évidence l'ouverture du cycle du THF lorsque le TiCl_4 est présent sur la surface du MgCl_2 et la formation du composé alcoolate de titane ($\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{R}$) entouré de molécules THF coordonnées sur le Mg voisin. Réalisés sur la surface (110) jugée active pour la polymérisation, les calculs ont conduit à l'hypothèse de formation d'un intermédiaire cationique (composé II de la Figure 33) puis de l'ouverture du cycle THF (composé V de la Figure 33), réaction jugée énergétiquement favorable notamment en présence de nombreux THF coordonnés aux Mg alentours. Ainsi les calculs théoriques indiqueraient que la molécule de THF avec des signaux B, D et E correspond à l'espèce V.

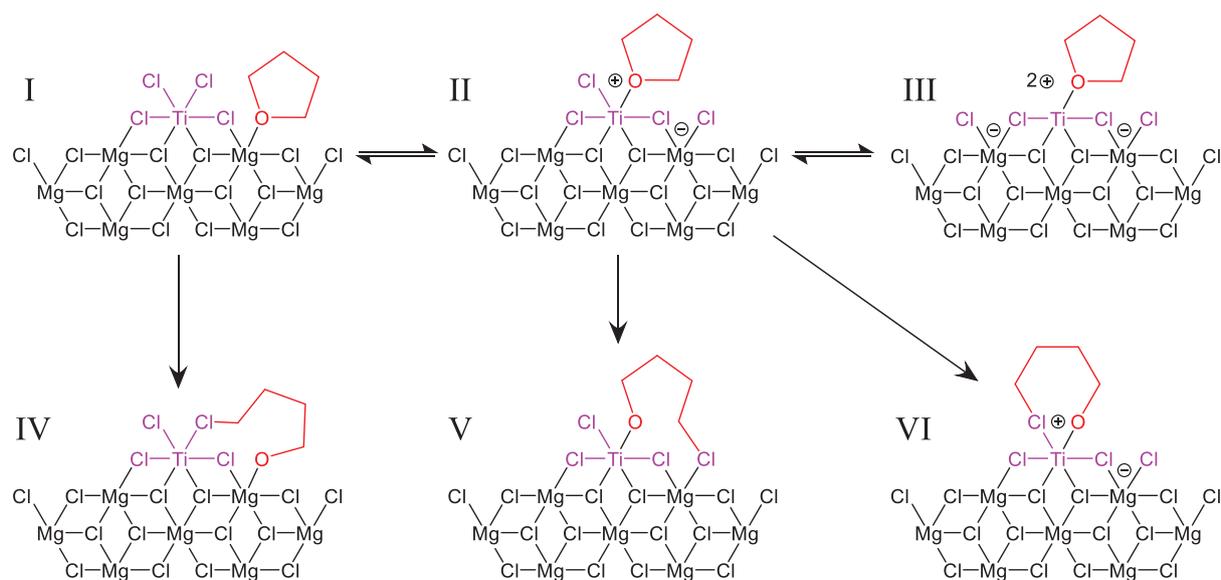


Figure 33 : Structure schématique pour les espèces de Ti et mécanisme possible pour l'ouverture de cycle.

1.4.4.3 – Caractérisation étendue au précatalyseur $TiCl_4/MgCl_2/EtOH$

Cette combinaison DFT/RMN du solide a aussi été utilisée avec le précatalyseur $TiCl_4/MgCl_2/EtOH$.⁹⁸ La Figure 34 est un spectre RMN 2D HETCOR 1H - ^{13}C du précatalyseur dont l'éthanol est marqué ^{13}C sur le groupement $-CH_2-$ qui est représenté par 4 signaux sur le spectre (A à D). X, Y et Z sont des signaux correspondant au groupement CH_3- (non-marqué isotopiquement), Y étant la corrélation entre les protons et les carbones du CH_3- , X et Z étant des corrélations de longue distance entre les protons et carbones du CH_3- et des protons et carbones de $-CH_2-$ voisins.

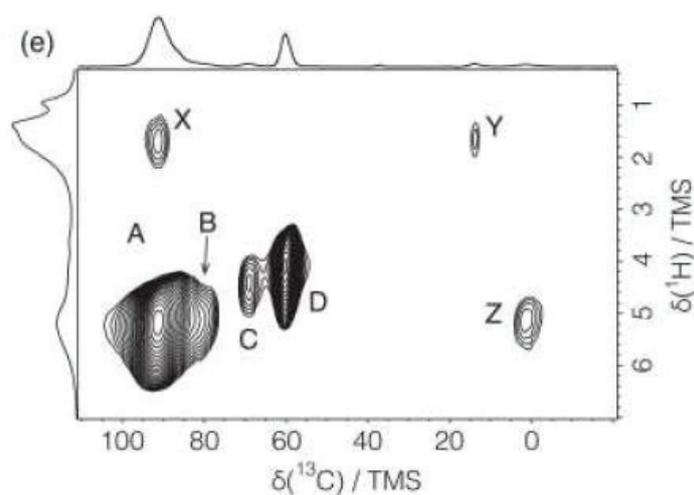


Figure 34 : Corrélation HETCOR 2D 1H - ^{13}C du précatalyseur $TiCl_4/MgCl_2/EtOH$. Les signaux ont été référencés de A à D et de X à Z.

Par calculs DFT du produit obtenu par la réaction $\text{MgCl}_2/\text{EtOH} + \text{TiCl}_4$, les signaux expérimentaux ont pu être attribués à des complexes éthanolates de titane (A), de Ti et Mg (A et B) ou de Mg (D) et à un complexe éthanol/magnésium (C).

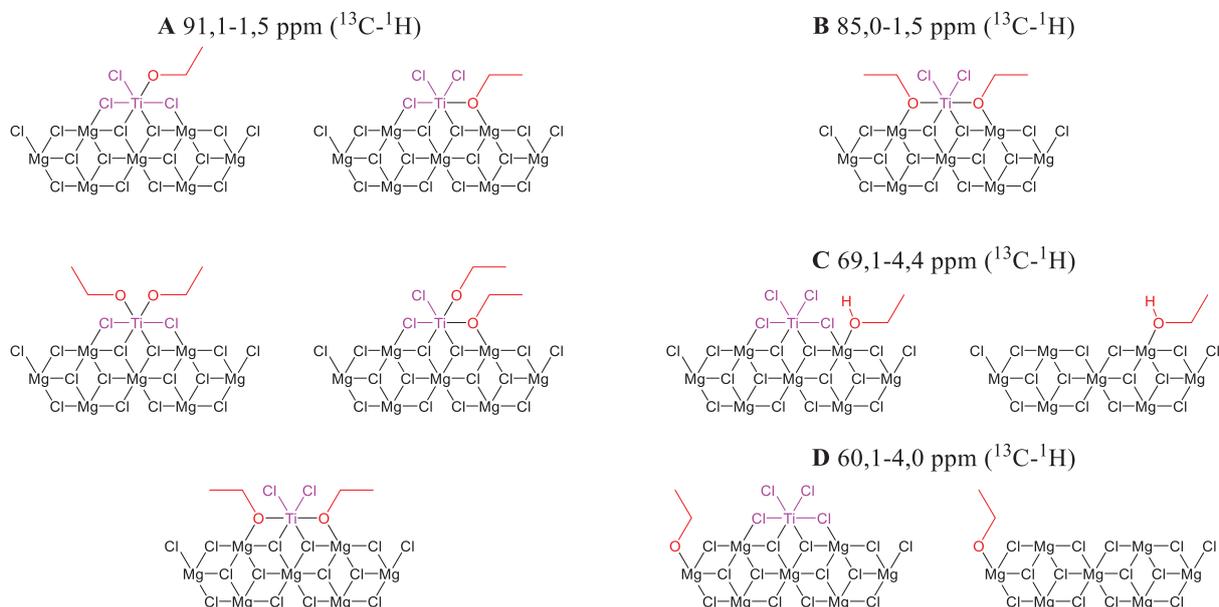


Figure 35 : Résumé des espèces calculées et attribuées par RMN 2D ^1H - ^{13}C .

1.4.4.4 – Spectroscopie RMN du solide des noyaux quadripolaires des catalyseurs Ziegler-Natta

Le support MgCl_2

Blaakmeer *et al.*⁹⁹⁻¹⁰³ ont étudié la catalyse Ziegler-Natta en spectroscopie RMN du solide de noyaux quadripolaires. Le MgCl_2 a été caractérisé par RMN du solide des noyaux $^{35/37}\text{Cl}$ (spin 3/2) et ^{25}Mg (spin 5/2) et différents signaux ont été attribués par calculs DFT selon la surface du support par comparaison avec le « bulk », le moment quadripolaire du signal des sites Mg des surfaces latérales étant très large et *quasi*-invisible.⁹⁹ Un travail plus complet sur le noyau ^{35}Cl a été effectué par la suite afin d'attribuer précisément ces larges signaux peu intenses et a montré une différence de constante de couplage quadripolaire (largeur du signal) des noyaux ^{35}Cl entre la partie « bulk » et sur la surface ; 4,6 MHz et ~ 10 MHz, respectivement.¹⁰⁰

Le précatalyseur

Par la suite, l'addition de TiCl_4 ou de différentes bases de Lewis internes a été faite et étudiée par combinaison spectroscopie RMN du solide $^{35}\text{Cl}/^{25}\text{Mg}$ et calculs DFT.¹⁰¹ Les constantes de couplage quadripolaire des $^{35}\text{Cl}/^{25}\text{Mg}$ de la surface sont peu modifiées ne permettant pas de voir

l'effet de la base interne utilisée sur les atomes de chlore. Toutefois, dans le cas du 2,2-diméthyl-1,3-diméthoxypropane, des sites de surfaces supplémentaires sont observés, impliquant une structure en surface différente. Les chlores appartenant au TiCl_4 ont quant à eux des constantes de couplage quadripolaire plus élevées (≈ 20 MHz) que les atomes de Cl de la surface (~ 10 MHz) et du « bulk » (~ 5 MHz). Il faut noter que les observations restent difficiles car la dilution des espèces de titane sur la surface est très importante ($\text{Ti} \sim 4\%$ massique).

Activation (ou alkylation) du précatalyseur

Très récemment, l'étape d'alkylation a aussi été caractérisée par spectroscopie RMN du solide ^{27}Al (spin 5/2) pour définir l'état de coordination de l'aluminium et afin d'observer la formation d'espèces Ti^{3+} .¹⁰² L'instabilité des produits obtenus n'a pas permis l'observation nette d'espèces d'alkylaluminium sur la surface du support par RMN du ^1H . De plus, la présence de traces de solvants a été remarquée. La limite de la technique RMN (seuil d'observation dans un système très dilué) du solide ne permet d'observer des corrélations hétéronucléaires. Toutefois, de nombreuses espèces d'aluminium sont isolées par MQMAS, la majorité étant des espèces non supportées. La présence d'espèce Ti^{3+} est observée par spectroscopie RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) mais aucun noyau proche d'un centre paramagnétique (tel que le Ti^{3+}) n'est visible par spectroscopie RMN du solide. De nombreuses coordinations des noyaux ^{27}Al sont trouvées ce qui pourrait expliquer la faible quantité de titane active en polymérisation.

Cette année, l'équipe de Kentgens a inclus la spectroscopie RMN du solide des noyaux $^{47/49}\text{Ti}$ (spin 5/2 et 7/2) en complément des noyaux $^{35/37}\text{Cl}$ afin de comparer les différents états d'oxydation du titane. Par spectroscopie RMN du ^{35}Cl , TiCl_4 et TiCl_3 présentent des constantes de couplage quadripolaires élevées (> 10 MHz) tandis que le TiCl_2 a un signal ^{35}Cl plus fin et sa structure reste une énigme. Le spectre RMN $^{47/49}\text{Ti}$ du précatalyseur a permis d'étudier uniquement le titane (IV). $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ présente essentiellement le TiCl_4 tétraédrique immobilisé sur la surface du MgCl_2 . L'ajout, soit d'un donneur d'électrons ou soit d'un alkylaluminium, n'a pas permis d'observer leur coordination directe aux atomes de titane. Néanmoins, la présence de Ti^{3+} due à une perte du signal des Ti^{4+} après ajout de triméthylaluminium semble évident et permet de conclure sur une faible formation de sites actifs.

1.5 – Conclusions

Les polyoléfines, découvertes il y a plusieurs décennies, restent à ce jour des polymères incontournables dans de nombreuses applications si bien qu'ils sont les plastiques les plus produits au monde. Leur « notoriété » en fait des polymères dont les propriétés physico-chimiques et mécaniques sont connues et largement étudiées.

La synthèse de ces polyoléfines est également connue et varie selon les propriétés que le polymère requiert (élasticité ou rigidité, etc.). La polymérisation par coordination des oléfines permet de synthétiser des polyoléfines linéaires et stéréorégulières comme par exemple la catalyse Ziegler-Natta avec un système $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ activé par un alkylaluminium. Utilisée industriellement depuis une soixantaine d'années, cette catalyse homogène mais peu active est devenue hétérogène avec d'excellents rendements de polymérisation et reste à ce jour une valeur sûre, requérant des températures et pressions non drastiques. De nombreuses conditions de réactions peuvent influencer les propriétés du polymère obtenu (pression, température, comonomère, etc.).

La concurrence avec sa version homogène (catalyse par les métallocènes) depuis une trentaine d'années a fortement aidé à l'amélioration et à la compréhension du système catalytique. L'hétérogénéité de la surface du support amenant à une hétérogénéité des sites actifs en fait sa renommée pour la production de polymères avec des longueurs de chaînes élevées et des distributions de masses molaires larges apportant des propriétés de mise en forme et mécanique très recherchées. Toutefois, d'un point de vue caractérisation, ces qualités deviennent des inconvénients, la plupart des spectroscopies exigeant une certaine organisation de l'échantillon. De plus, la faible quantité de titane sur la surface du support (jusqu'à 5 % dont un centième devient actif après alkylation) n'améliore pas la facilité de la caractérisation.

La spectroscopie RMN du solide, malgré son seuil d'observation assez élevé, ne requiert aucune organisation cristalline particulière. Les améliorations techniques ces dernières années telles que la rotation à l'angle magique de l'échantillon à des vitesses très élevées et des méthodes d'acquisition très au point permettent de nos jours d'appliquer cette spectroscopie à la catalyse Ziegler-Natta. De plus, la combinaison avec les modèles théoriques modernes (issus de calculs DFT par exemple) rend le propos très consistant.

D'un point de vue chimie/catalyse de polymérisation, le laboratoire C2P2 a, depuis quelques années, montré l'effet dopant en activité des catalyseurs lorsqu'un acide de Lewis est ajouté au système, notamment avec BCl_3 . Une augmentation de la concentration en sites actifs sur la

surface du précatalyseur est suspectée. Le chapitre suivant va porter sur la confirmation et la démonstration de cette augmentation de la concentration de sites actifs en utilisant l'éthylène comme monomère.

Grâce au Centre de RMN à très Hauts Champs, reconnu internationalement dans la caractérisation par spectroscopie RMN du solide, il s'agira de comprendre l'effet d'un point de vue chimie de surface du précatalyseur dans un troisième chapitre. En complément, étant également experts en RMN paramagnétique, la caractérisation des sites actifs après alkylation mais en l'absence de monomère (la littérature admet que seul le Ti^{3+} , paramagnétique, conduit à des espèces actives en polymérisation des oléfines) sera abordée.

Un travail complémentaire, mené à l'ETH Zurich dans un laboratoire partenaire du projet ANR dans le cadre duquel a été effectué cette thèse, sera également résumé rapidement.

Enfin, dans une optique plus innovante, l'utilisation de Fe^{II} comme métal de transition pour la catalyse Ziegler-Natta sera étudiée dans un dernier chapitre. Dans ce cas, l'utilisation d'acides de Lewis s'est révélé nécessaire pour donner une activité en polymérisation.

1.6 – Références bibliographiques

1. PlasticsEurope *Présentation "Plastics - The Facts" 2018.*
2. Fontanille, M.; Gnanou, Y. *Chimie et physico-chimie des polymères*; Edition Dunod.; **2004.**
3. Fakirov, S.; Krasteva, B. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **2000**, 39, 297.
4. Oudet, C. *Polymères : Structure et propriétés - Introduction*; Edition Masson.; **1993.**
5. Peacock, A. J. *Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications*; Plastics engineering; Dekker: New York, **2000.**
6. Soares, J. B. P.; Simon, L. C. In *Handbook of Polymer Reaction Engineering*; John Wiley & Sons, Ltd, **2008**; pp 365.
7. Soares, J. B. P.; McKenna, T. F. L. In *Polyolefin Reaction Engineering*; John Wiley & Sons, Ltd, **2012**; pp 53.
8. Merryfield, R.; McDaniel, M.; Parks, G. *Journal of Catalysis* **1982**, 77, 348.
9. Agostini, G.; Groppo, E.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; Prestipino, C.; D'Acapito, F.; van Kimmenade, E.; Thüne, P. C.; Niemantsverdriet, J. W.; Lamberti, C. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 16437.
10. Zaki, M. I.; Fouad, N. E.; Leyrer, J.; Knözinger, H. *Applied Catalysis* **1986**, 21, 359.
11. Groppo, E.; Seenivasan, K.; Barzan, C. *Catalysis Science & Technology* **2013**, 3, 858.
12. Böhm, L. L. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, 42, 5010.
13. Lloyd, L. *Handbook of industrial catalysts*; Fundamental and applied catalysis; Springer: New York, **2011.**
14. Porri, L. *Macromolecular Symposia* **2004**, 213, 1.
15. *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta I: Polyethylene and Polypropylene*; Kaminsky, W., Ed.; Advances in Polymer Science; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, **2013.**
16. Senninger, T. *Catalyse de polymérisation*; Ed. Techniques Ingénieur.; **1998.**
17. Lieberman, R.; Stewart, C. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; American Cancer Society, **2004.**
18. Moore, E. P., Jr *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*; Hanser Gardner Publications: Munich ; New York : Cincinnati, **1996.**
19. Barino, L.; Scordamaglia, R. *Macromolecular Theory and Simulations* **1998**, 7, 407.

20. Busico, V.; Cipullo, R. *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 443.
21. Razavi, A.; Peters, L.; Nafpliotis, L. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, *115*, 129.
22. Razavi, A.; Bellia, V.; Brauwer, Y. D.; Hortmann, K.; Peters, L.; Sirole, S.; Belle, S. V.; Thewalt, U. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, *205*, 347.
23. Razavi, A.; Thewalt, U. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250*, 155.
24. Galli, P.; Luciani, L.; Cecchin, G. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1981**, *94*, 63.
25. Soga, K.; Katano, S.; Akimoto, Y.; Kagiya, T. *Polymer Journal* **1973**, *5*, 128.
26. Kashiwa, N. *Polymer Journal* **1980**, *12*, 603.
27. Di Noto, V.; Bresadola, S. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1996**, *197*, 3827.
28. Philippaerts, A.; Ensink, R.; Baulu, N.; Cordier, A.; Woike, K.; Berthoud, R.; De Cremer, G.; Severn, J. R. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2017**, *55*, 2679.
29. Fregonese, D.; Glisenti, A.; Mortara, S.; Rizzi, G. A.; Tondello, E.; Bresadola, S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *178*, 115.
30. Busico, V.; Causà, M.; Cipullo, R.; Credendino, R.; Cutillo, F.; Friederichs, N.; Lamanna, R.; Segre, A.; Van Axel Castelli, V. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 1081.
31. Credendino, R.; Liguori, D.; Fan, Z.; Morini, G.; Cavallo, L. *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 5431.
32. Seth, M.; Margl, P. M.; Ziegler, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7815.
33. Grau, E.; Lesage, A.; Norsic, S.; Copéret, C.; Monteil, V.; Sautet, P. *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 52.
34. Arlman, E. J.; Cossee, P. *Journal of Catalysis* **1964**, *3*, 99.
35. Corradini, P.; Barone, V.; Fusco, R.; Guerra, G. *European Polymer Journal* **1979**, *15*, 1133.
36. Rodriguez, L. a. M.; van Looy, H. M. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1966**, *4*, 1971.
37. Kissin, Y. V. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, *39*, 1681.
38. Soares, J. B. P.; McKenna, T. F. L. *Polyolefin Reaction Engineering*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**.
39. Matsko, M.; Zakharov, V.; Nikolaeva, M.; Mikenas, T. *Polyolefins Journal* **2015**, *4*, 27.
40. Kissin, Y. V. *Journal of Molecular Catalysis* **1989**, *56*, 220.

41. Kissin, Y. V.; Mink, R. I.; Nowlin, T. E. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 4255.
42. Ystenes, M. *Journal of Catalysis* **1991**, *129*, 383.
43. Grievesson, B. M. *Die Makromolekulare Chemie* **1965**, *84*, 93.
44. Kissin, Y. V.; Rishina, L. A.; Vizen, E. I. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40*, 1899.
45. Guyot, A.; Spitz, R.; Dassaud, J.-P.; Gomez, C. *Journal of Molecular Catalysis* **1993**, *82*, 29.
46. Mori, H.; Endo, M.; Tashino, K.; Terano, M. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, *145*, 153.
47. Echevskaya, L. G.; Matsko, M. A.; Mikenas, T. B.; Nikitin, V. E.; Zakharov, V. A. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *102*, 5436.
48. Jaber, I. A.; Ray, W. H. *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, *49*, 1709.
49. Kissin, Y. V.; Mink, R. I.; Nowlin, T. E.; Brandolini, A. J. *Topics in Catalysis* **1999**, *7*, 69.
50. Han-Adebekun, G. C.; Hamba, M.; Ray, W. H. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1997**, *35*, 2063.
51. Xiao, S.; Lu, H. *Journal of molecular catalysis* **1992**, *76*, 195.
52. Natta, G.; Pasquon, I. In *Advances in Catalysis*; Eley, D. D.; Selwood, P. W.; Weisz, P. B., Eds.; Academic Press, **1959**; Vol. 11, pp 1.
53. Soares, J. B. P. *Macromolecular Symposia* **2007**, *257*, 1.
54. Nikolaeva, M. I.; Mikenas, T. B.; Matsko, M. A.; Echevskaya, L. G.; Zakharov, V. A. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *122*, 3092.
55. Xu, D.; Liu, Z.; Zhao, J.; Han, S.; Hu, Y. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, *21*, 1046.
56. Mori, H.; Hasebe, K.; Terano, M. *Polymer* **1999**, *40*, 1389.
57. Yang, C. B.; Hsu, C. C. *Journal of Applied Polymer Science* **1995**, *58*, 1237.
58. Ribour, D.; Monteil, V.; Spitz, R. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 5784.
59. Magni, E.; Somorjai, G. A. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 14786.
60. Risse, T.; Schmidt, J.; Hamann, H.; Freund, H.-J. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 1517.

61. Andoni, A.; Chadwick, J. C.; Milani, S.; Niemantsverdriet, H. (J. W.); Thüne, P. C. *Journal of Catalysis* **2007**, *247*, 129.
62. Andoni, A.; Chadwick, J. C.; Niemantsverdriet, H. J. W.; Thüne, P. C. *Journal of Catalysis* **2008**, *257*, 81.
63. Seenivasan, K.; Sommazzi, A.; Bonino, F.; Bordiga, S.; Groppo, E. *Chemistry - A European Journal* **2011**, *17*, 8648.
64. Potapov, A. G.; Bukatov, G. D.; Zakharov, V. A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *246*, 248.
65. Potapov, A. G.; Bukatov, G. D.; Zakharov, V. A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *301*, 18.
66. Brambilla, L.; Zerbi, G.; Piemontesi, F.; Nascetti, S.; Morini, G. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *263*, 103.
67. Struppe, J.; Quinn, C. M.; Lu, M.; Wang, M.; Hou, G.; Lu, X.; Kraus, J.; Andreas, L. B.; Stanek, J.; Lalli, D.; Lesage, A.; Pintacuda, G.; Maas, W.; Gronenborn, A. M.; Polenova, T. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2017**, *87*, 117.
68. Duer, M. J. In *Solid-State NMR Spectroscopy Principles and Applications*; John Wiley & Sons, Ltd, **2007**; pp 73.
69. Blanc, F.; Berthoud, R.; Copéret, C.; Lesage, A.; Emsley, L.; Singh, R.; Kreckmann, T.; Schrock, R. R. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2008**, *105*, 12123.
70. Fung, B. M.; Khitrin, A. K.; Ermolaev, K. *Journal of Magnetic Resonance* **2000**, *142*, 97.
71. Sakellariou, D.; Lesage, A.; Hodgkinson, P.; Emsley, L. *Chemical Physics Letters* **2000**, *319*, 253.
72. Lesage, A.; Sakellariou, D.; Hediger, S.; Eléna, B.; Charmont, P.; Steuernagel, S.; Emsley, L. *Journal of Magnetic Resonance* **2003**, *163*, 105.
73. Elena, B.; de Paëpe, G.; Emsley, L. *Chemical Physics Letters* **2004**, *398*, 532.
74. Paruzzo, F. M.; Emsley, L. *Journal of Magnetic Resonance* **2019**, 106598.
75. Harris, R. K.; Becker, E. D.; Goodfellow, R.; Granger, P. *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *24*.
76. Hartmann, S. R.; Hahn, E. L. *Physical Review* **1962**, *128*, 2042.
77. Brown, S. P.; Spiess, H. W. *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 4125.
78. Geen, H.; Titman, J. J.; Gottwald, J.; Spiess, H. W. *Chemical Physics Letters* **1994**, *227*, 79.
79. Gajan, D.; Lapadula, G.; Schwarzwälder, M.; Copéret, C. In *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*; **2012**; pp 57.

80. Eastman, M. A.; Grandinetti, P. J.; Lee, Y. K.; Pines, A. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1992**, *98*, 333.
81. Qian, C.; Pines, A.; Martin, R. W. *Journal of Magnetic Resonance* **2007**, *188*, 183.
82. Frydman, L.; Harwood, J. S. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 5367.
83. Massiot, D.; Touzo, B.; Trumeau, D.; Coutures, J. P.; Virlet, J.; Florian, P.; Grandinetti, P. J. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1996**, *6*, 73.
84. Ernst, R. R.; Bodenhausen, G.; Wokaun, A. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*; Clarendon Press, **1987**.
85. Levitt, M. H. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1982**, *50*, 95.
86. Kervern, G.; Pintacuda, G.; Emsley, L. *Chemical Physics Letters* **2007**, *435*, 157.
87. Kervern, G.; Pintacuda, G.; Zhang, Y.; Oldfield, E.; Roukoss, C.; Kuntz, E.; Herdtweck, E.; Basset, J.-M.; Cadars, S.; Lesage, A.; Copéret, C.; Emsley, L. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 13545.
88. Kerber, R. N.; Kermagoret, A.; Callens, E.; Florian, P.; Massiot, D.; Lesage, A.; Copéret, C.; Delbecq, F.; Rozanska, X.; Sautet, P. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 6767.
89. Mazoyer, E.; Trébosc, J.; Baudouin, A.; Boyron, O.; Pelletier, J.; Basset, J.-M.; Vitorino, M. J.; Nicholas, C. P.; Gauvin, R. M.; Taoufik, M.; Delevoye, L. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 9854.
90. Tijssen, K. C. H.; Blaakmeer, E. S. M.; Kentgens, A. P. M. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2015**, *68–69*, 37.
91. Abis, L.; Albizzati, E.; Giannini, U.; Giunchi, G.; Santoro, E.; Noristi, L. *Die Makromolekulare Chemie* **1988**, *189*, 1595.
92. Pakkanen, T. T.; Sormunen, P. *Journal of Catalysis* **1990**, *121*, 248.
93. Sormunen, P.; Hjertberg, T.; Iiskola, E. *Die Makromolekulare Chemie* **1990**, *191*, 2663.
94. Vizzini, J. C.; Shi, J.-F.; Chien, J. C. W. *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, *48*, 2173.
95. Blaakmeer, E. S. M.; Antinucci, G.; Correa, A.; Busico, V.; van Eck, E. R. H.; Kentgens, A. P. M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 5525.
96. Borkowsky, S. L.; Baenziger, N. C.; Jordan, R. F. *Organometallics* **1993**, *12*, 486.
97. Plečnik, C. E.; Liu, F.-C.; Liu, S.; Liu, J.; Meyers, E. A.; Shore, S. G. *Organometallics* **2001**, *20*, 3599.
98. D'Anna, V.; Norsic, S.; Gajan, D.; Sanders, K.; Pell, A. J.; Lesage, A.; Monteil, V.; Copéret, C.; Pintacuda, G.; Sautet, P. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 18075.

99. Blaakmeer, E. S. M.; Antinucci, G.; Busico, V.; van Eck, E. R. H.; Kentgens, A. P. M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 6063.
100. Blaakmeer, E. S. M.; Franssen, W. M. J.; Kentgens, A. P. M. *Journal of Magnetic Resonance* **2017**, *281*, 199.
101. Blaakmeer, E. S. M.; Antinucci, G.; van Eck, E. R. H.; Kentgens, A. P. M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 17865.
102. Blaakmeer, E. S. M.; van Eck, E. R. H.; Kentgens, A. P. M. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20*, 7974.
103. Blaakmeer, E. S. M.; Wensink, F. J.; van Eck, E. R. H.; de Wijs, G. A.; Kentgens, A. P. M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 14490.

Chapitre 2 – Compréhension de l'effet de l'addition d'acide de Lewis sur un précatalyseur Ziegler-Natta classique de polymérisation de l'éthylène.

2.1 – Introduction

L'effet des acides de Lewis (BCl_3 , SiCl_4 , SnCl_4) sur un précatalyseur Ziegler-Natta a d'abord été étudié par David Ribour pour la polymérisation du propylène. Un gain d'activité avait été observé dans le cas de BCl_3 sans modifier les propriétés physico-chimiques des polymères.¹ Ce travail a été poursuivi par Elsa Martigny qui a étudié la copolymérisation éthylène-hexène. Le constat fut similaire avec une augmentation d'activité pour BCl_3 et également pour SnCl_4 et SiCl_4 .

Cette augmentation d'activité et la conservation des propriétés du polymère dans les deux cas ont conduit à l'hypothèse d'une augmentation du nombre de sites actifs dans le précatalyseur sans démonstration.

Dans ce chapitre, l'étude de l'ajout d'acides de Lewis sera effectuée dans le cadre d'un système de polymérisation plus simple, d'homopolymérisation de l'éthylène. Nous allons nous attacher à démontrer que l'augmentation d'activité correspond à une augmentation du nombre de sites actifs à la surface du précatalyseur.

Une grande partie des résultats présentés dans ce chapitre ont été publiés dans le « *Chinese Journal of Polymer Science* ». ²

2.2 – Obtention du précatalyseur et polymérisation de référence

2.2.1 – Synthèse du précatalyseur

2.2.1.1 – Activation du support MgCl_2

Comme il a été mentionné dans l'état de l'art, deux méthodes existent pour créer les défauts sur la surface du support nécessaires à la fixation d'une grande quantité de TiCl_4 : la méthode mécanique (broyage) ou le réarrangement granulométrique par un solvant complexant. La deuxième méthode est choisie car elle présente une meilleure efficacité d'activation et a été développée au sein du laboratoire avec comme solvant complexant le THF ou l'EtOH.

Dans un but de contrôler la morphologie des grains de catalyseurs pour obtenir une homogénéité de taille de particules de polymère, le laboratoire a développé en effet une méthode d'« activation » du MgCl_2 par le THF basée sur la recristallisation partielle du MgCl_2 dans le THF (solubilité de $35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à $65 \text{ }^\circ\text{C}$). Le MgCl_2 anhydre est mis en suspension et sous agitation dans le THF. Les feuillets, qui constituent le cristal de MgCl_2 , sont gonflés et perdent

en morphologie et en porosité. Les cristaux formés sont sous forme d'« aiguilles » et sont broyés sous l'effet de l'agitation. Leur taille étant inférieure à celle du germe stable, ces particules se solubilisent. Des particules de grande taille sont présentes également et sont cassées par attrition jusqu'à atteindre la taille du germe stable. Un liquide inerte et non solvant de MgCl_2 , tel que l'heptane, est ajouté provoquant la précipitation et la croissance des cristaux. La distribution de taille des particules est généralement étroite et ces dernières se présentent sous forme de polyèdre allongé à six ou huit faces. Le support « activé » se trouve sous la forme $\text{MgCl}_2(\text{THF})_x$, x étant compris entre 0 et 2,5 et dépendant de l'étape de séchage. Durant ces trois années, la valeur $x = 1,5$ a été recherchée, cette dernière donnant une structure métastable et à la fois capable de fixer TiCl_4 sur les défauts structuraux du MgCl_2 .³

2.2.1.2 – Traitement par TiCl_4

Le support « activé » est ensuite immergé dans le TiCl_4 pur pendant 4 heures à 90 °C. Le TiCl_4 se complexe avec le THF et peut ensuite se fixer sur le support. Les espèces non supportées (TiCl_4 en excès ou complexé avec le THF) sont éliminées par des étapes de lavage successives.

Le toluène à chaud est utilisé plusieurs fois pour solubiliser le complexe $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ et le TiCl_4 en excès jusqu'à ce que la solution orange/rouge brique due au complexe dans le toluène deviennent orange clair et le précatalyseur jaune. Le 1,2-dichloroéthane (1,2-DCE) à chaud est ensuite utilisé pour enlever le large excès de TiCl_4 . Le précatalyseur est légèrement jaune. Des lavages à l'heptane à froid sont utilisés pour éliminer le toluène et le 1,2-DCE résiduels. Une solution de TiCl_4 dans l'heptane (dilution 1/10 environ) est ajoutée et le mélange précatalyseur est agité à 90 °C pendant 4 heures. Les lavages successifs d'heptane à froid sont de nouveau utilisés jusqu'à l'absence de TiCl_4 résiduel qui se manifeste par une apparition de fumée lorsque le surnageant est mis à l'air. Le précatalyseur est enfin séché sous vide primaire à température ambiante pendant une heure afin de ne pas perturber la chimisorption du TiCl_4 sur la surface du support.

2.2.1.3 – Polymérisation de l'éthylène

Afin d'obtenir une comparaison entre les précatalyseurs synthétisés tout au long de cette thèse, une polymérisation modèle a été définie. Les conditions de réaction sont les suivantes :

- 5-10 mg de précatalyseur ;
- solution de 400 mL à 3 mmol·L⁻¹ de triéthylaluminium dans l'heptane ;

- 1 bar de H₂ ajouté à température ambiante;
- 7 bar d'éthylène alimenté en continu (pression durant la réaction : 7 bar) ;
- température : 80 °C

La quantité de précatalyseur est ajustée selon sa réactivité vis-à-vis de l'éthylène qui peut conduire à une exothermie au sein du réacteur et, par conséquent une modification des conditions de réaction. L'utilisation du dihydrogène permet d'obtenir des chaînes de polymère plus courtes (H₂ terminant et réamorçant de nouvelles chaînes) et donc plus faciles à analyser (solubilité pour analyse SEC par exemple). Une concentration de TEA dans le réacteur équivalant à un rapport Al/Ti d'environ 300 à 700 est utilisée (rapport courant dans l'industrie) pour garder en plus de l'alkylation un effet « nettoyant » du milieu.

2.2.1.4 – Mesure de la consommation en éthylène

Les pressions d'éthylène du réservoir servant d'alimentation en continu dans le réacteur (voir Partie expérimentale) sont mesurées et la quantité d'éthylène (en mol ou en g) consommée peut être ainsi calculée. Contrairement à l'équation des gaz parfaits, les équations d'état cubique de type Van der Waals prennent en compte l'interaction entre deux molécules de gaz.

Elle est donnée par la relation suivante :⁴

$$P = \frac{RT}{\frac{V}{n} - b} - \frac{a}{\left(\frac{V}{n}\right)^2 + ub\frac{V}{n} + wb^2} \quad (16)$$

où P est la pression dans le ballast d'éthylène (en Pascal), R la constante des gaz parfaits, T la température du ballast (en Kelvin), V le volume du ballast ($2,13 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ dans notre cas), n la quantité d'éthylène dans le ballast (mol) et a et b respectivement l'interaction entre les molécules et le covolume molaire.

Tableau 7 : Constantes pour les équations d'état cubiques.⁴

Équation	u	w	a	b
Van der Walls (VdW)	0	0	$\frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}$	$\frac{RT_c}{8 P_c}$
Redlich-Kwong (RK)	1	0	$\frac{0,42748 R^2 T_c^{2,5}}{P_c T^{0,5}}$	$\frac{0,08664 RT_c}{P_c}$
Redlich-Kwong-Soave (RKS)	1	0	$\frac{0,42748 R^2 T_c^2}{P_c} [1 + f\omega(1 - T_r^{0,5})]^2$ <i>où $f\omega = 0,48 + 1,574 \omega - 0,176 \omega^2$</i>	$\frac{0,08664 RT_c}{P_c}$
Peng-Robinson (PR)	2	-1	$\frac{0,45724 R^2 T_c^2}{P_c} [1 + f\omega(1 - T_r^{0,5})]^2$ <i>où $f\omega = 0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2$</i>	$\frac{0,07780 RT_c}{P_c}$

où T_c la température critique en Kelvin, P_c la pression critique en Pascal, $T_r = T/T_c$ et ω le facteur acentrique sont dépendants du fluide utilisé. Le Tableau 8 ci-dessous reporte leur valeur pour l'éthylène.

Tableau 8 : Valeurs des constantes utilisées dans les équations pour l'éthylène.

R	M	T_c	P_c	ω
$J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$	$g \cdot mol^{-1}$	K	Pa	
8,314	28,05	282,4	$5,04 \times 10^6$	0,089

Les équations de Van der Walls (VdW), de Redlich-Kwong (RK), Redlich-Kwong-Soave (RKS) et Peng-Robinson (PR) sont généralement utilisées et se différencient par la valeur des entiers u et w et les équations donnant a et b comme le montre le Tableau 7.

La quantité d'éthylène dans le ballast est donc calculée et la variation de la pression dans le temps représente la consommation d'éthylène lors de la polymérisation. La Figure 36 montre la consommation en éthylène dans le temps lors d'une polymérisation selon l'équation d'état cubique utilisée.

Par ces équations, des différences de profil de consommation sont observées suivant l'équation choisie. En effet, tandis que les profils de consommation des équations VdW et RK sont similaires, les équations RKS et PR présentent des profils de consommation différents si bien que la masse d'éthylène consommée à la fin de la réaction varie entre 50 g et 96 g. 59,6 g de polymère ont été obtenus expérimentalement en 40 minutes (après lavage et séchage du polymère) ce qui est proche de la masse d'éthylène consommée calculée par les équations Van der Walls et Redlich-Kwong.

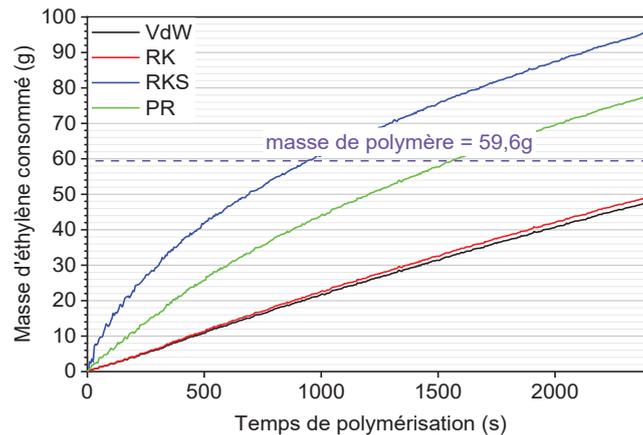


Figure 36 : Profil de consommation massique d'éthylène selon l'équation d'état utilisée.

La différence entre la masse de polymère obtenue et la masse finale des équations VdW et RK (~ 10 g) est due à la polymérisation ayant lieu lors la montée en température du mélange réactif et lors de son refroidissement en fin de polymérisation (l'évacuation de la pression dans le réacteur s'effectue à température ambiante pour des raisons de sécurité). Ces étapes ne sont pas présentes dans la Figure 36 car elles ne représentent seulement quelques minutes dans des conditions non-isobares et non-isothermes pour lesquelles la consommation d'éthylène est faible.

Par la suite, les consommations et les activités reportées seront calculées en utilisant l'équation de Van der Walls. L'activité sera déterminée en début de polymérisation à cause d'un profil de désactivation inévitable du précatalyseur.

2.2.1.5 – Caractérisation des polymères synthétisés

Systématiquement les polymères seront caractérisés par DSC (*Differential Scanning Calometry*) qui nous donne leur cristallinité et leurs températures de fusion et cristallisation et par SEC (*Size Exclusion Chromatography*) qui nous donne la distribution des longueurs de chaînes du polymère et la dispersité de cette distribution.

Analyse par DSC

L'analyse s'effectue sous flux d'azote car le polyéthylène peut se dégrader en présence d'oxygène à haute température. L'analyse de routine comporte 3 étapes : un premier chauffage de la température ambiante (25 °C) jusqu'à 180 °C qui efface la mémoire thermique du polymère, un refroidissement pour étudier la cristallisation et une deuxième chauffe pour étudier la fusion du polymère, en utilisant la même plage de température qu'au départ. La première chauffe peut être intéressante pour caractériser l'enchevêtrement du polymère par la

différence entre la température de fusion de première chauffe et la température de fusion de deuxième chauffe.

Une vitesse de chauffe/refroidissement de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, vitesse standard d'analyse, a été utilisée durant toute la thèse. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 37, cette vitesse influe sur les températures de fusion et de cristallisation obtenues, prises au sommet des pics. Nous devons donc garder la même vitesse de chauffe/refroidissement pour chaque polymère analysé.

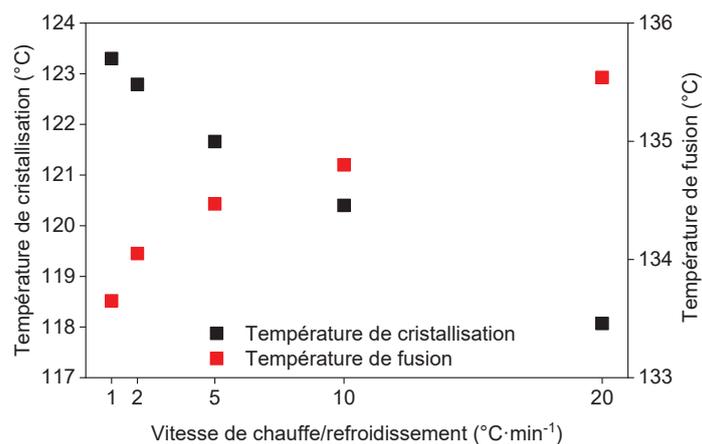


Figure 37 : Evolution des températures de cristallisation (■) et de fusion (■) avec la vitesse de refroidissement ou de chauffe.

La quantité de polymère utilisée dans le creuset est également importante car les températures mesurées varient selon la masse de polymère analysée comme le montre la Figure 38. Une diminution de la température de cristallisation et une augmentation de la température de fusion sont observées lorsqu'on augmente la quantité de polymère dans le creuset. Il est donc primordial de conserver une masse de polymère équivalente pour toutes les mesures. Afin d'avoir un volume de polymère suffisant dans le creuset, $3 \pm 0,3$ mg de poudre ont été utilisés.

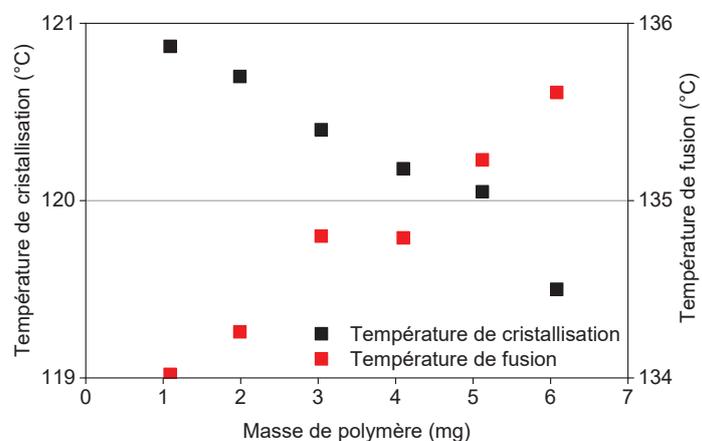


Figure 38 : Evolution des températures de cristallisation (■) et de fusion (■) avec la masse de polymère analysée.

Analyse par SEC haute température

Le polyéthylène haute-densité étant difficile à solubiliser sans l'altérer, la concentration de polymère dans le 1,2,4-trichlorobenzène (TCB) a été choisie à $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, concentration minimale pour un rapport signal/bruit suffisant lors de l'analyse SEC. La solution comprend également du 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol ou BHT (pour hydroxytoluène butylé), un antioxydant, et se trouve sous atmosphère d'argon pour prévenir la dégradation du polymère.

Une fois la chromatographie réalisée, la calibration triple détection, qui utilise les détecteurs d'indice de réfraction, de viscosité et de diffusion de la lumière, a été utilisée pour tous les polymères. Il faut noter que, comme nous pouvons le remarquer dans la Figure 39, cette calibration peut présenter des distributions de masses molaires différentes de la calibration universelle qui prend seulement en compte les détecteurs de viscosité et d'indice de réfraction. Généralement, la dispersité obtenue par calibration triple détection est plus faible. Toutefois, les valeurs de M_w sont assez similaires quelle que soit la méthode utilisée et seule la valeur de M_n varie, le détecteur de diffusion de lumière pouvant exclure les chaînes plus courtes ou surévaluer les masses les plus élevées.

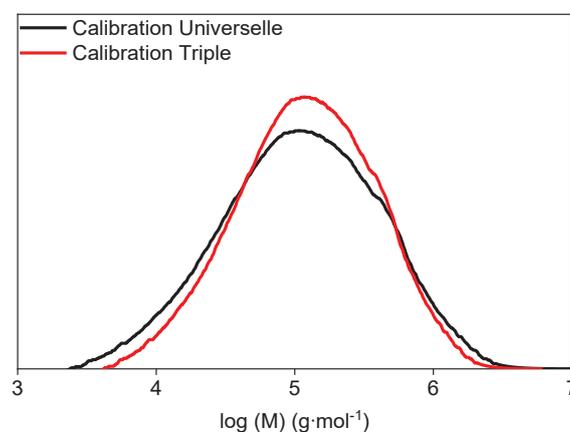


Figure 39 : Profil des chromatogrammes du même polymère selon la calibration utilisée (— calibration universelle, — calibration triple).

2.2.2 – Étude de reproductibilité de la synthèse

Lors de ces travaux, un précatalyseur de référence a été défini. Le mode opératoire étant connu au sein du laboratoire, aucune optimisation n'a été nécessaire. Toutefois, dans le but d'utiliser un précatalyseur de référence reproductible et représentatif de la catalyse Ziegler-Natta, plusieurs synthèses de ce même précatalyseur ont été effectuées afin d'étudier l'écart-type statistique pouvant être observé selon le lot synthétisé.

2.2.2.1 – Synthèse du support actif $MgCl_2(THF)_{1,5}$

La quantité de THF présente dans le support actif jouera un rôle important. Elle permettra notamment de fixer le $TiCl_4$ et, par la suite, d'obtenir un catalyseur actif en polymérisation. Il est nécessaire d'avoir une quantité suffisante de THF pour obtenir une concentration élevée des faces cristallines (110) et (104). Cette quantité a été fixée à $THF/Mg = 1,5$.³

L'analyse élémentaire des supports « activés » est reportée dans le Tableau 9 où les rapports THF/Mg varient entre 1,38 et 1,65, ces valeurs n'étant pas très éloignées de la valeur visée (1,5). Toutefois, il sera intéressant d'observer les différences après l'ajout de $TiCl_4$ et de remarquer ou non des différences d'activité en polymérisation.

Tableau 9 : Analyse élémentaire de plusieurs lots de support « activé ».

Lot de support	Mg	C	Cl	H	THF/Mg
	% massique				
S1	12,74	35,00	35,42	5,62	1,39
S2	12,71	34,75	36,54	5,77	1,38
S3	10,82	35,19	32,09	6,19	1,65

2.2.2.2 – Synthèse du précatalyseur $TiCl_4/MgCl_2/THF$

Les supports « activés » étudiés précédemment ont été utilisés pour le traitement par $TiCl_4$. Après les différentes étapes de lavages (toluène, 1,2-DCE, heptane) et de séchage, les échantillons ont été caractérisés à nouveau par analyse élémentaire. En comparant les rapports THF/Mg des supports et des précatalyseurs, le taux de THF diminue fortement ($THF/Mg = 0,19-0,29$ contre 1,38-1,65 avant l'ajout de $TiCl_4$) comme nous pouvons le voir sur la Figure 40 (histogramme bleu). En partant d'un même support (S2), la composition finale en THF varie légèrement ($THF/Mg = 0,19$ et 0,27). La différence de quantité de THF dans le support « activé » est donc ici négligeable pour l'étape de traitement par $TiCl_4$.

Tableau 10 : Analyse élémentaire après traitement $TiCl_4$.

Précatalyseur	Lot de support	Mg	C	Ti	Cl	H	THF/Mg	Ti/Mg	THF/Ti
		% massique							
C1	S1	19,91	9,40	4,37	61,50	2,34	0,24	0,11	2,2
C2	S2	19,67	10,36	4,52	61,69	2,56	0,27	0,12	2,3
C3	S2	21,36	8,05	4,40	62,25	1,74	0,19	0,11	1,7
C4	S3	17,39	9,91	3,94	60,25	2,09	0,29	0,12	2,4

Le rapport Ti/Mg des précatalyseurs varie très peu, de 0,11 à 0,12 (Figure 40), et n'est pas proportionnel au taux de THF de départ ou au taux de THF éliminé. Nous pouvons donc conclure que ces précatalyseurs sont très similaires d'un point de vue de leur composition et que la synthèse de précatalyseur est très reproductible.

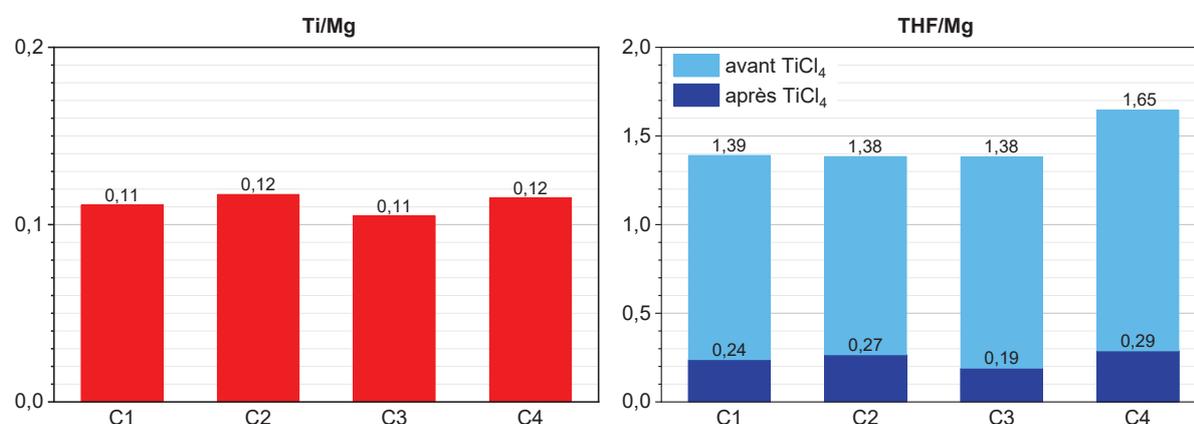


Figure 40 : Rapports Ti/Mg et THF/Mg des précatalyseurs synthétisés.

Concernant les activités de ces précatalyseurs, elles varient de 8 à 14 $\text{kg}_{\text{PE}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$ (Tableau 11). Ces différences peuvent sembler conséquentes, toutefois, d'un point de vue industriel, la productivité est faiblement impactée. Il sera considéré l'activité d'un précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ à environ $10 \text{ kg}_{\text{PE}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$.

Tableau 11 : Propriétés des polymères synthétisés par les différents précatalyseurs.

Précatalyseur	Activité		$M_n^{(a)}$	$M_w^{(a)}$	$\bar{D}^{(a)}$	$T_m^{(b)}$	$T_c^{(b)}$	$\chi^{(b)}$
	$\text{kg}_{\text{PE}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$	$\text{kg}_{\text{PE}} \cdot (\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h})^{-1}$						
C1	8	9	44	159	3,6	134,4	120,3	71,0
C2	14	15	49	183	3,7	134,8	120,3	68,7
C3	8	9	49	199	4,0	135,5	120,2	69,3
C4	10	12	53	211	4,0	135,1	120,7	66,2

Polymérisation dans 400 mL d'heptane ; 7-10 mg de précatalyseur $[\text{TEA}] = 3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $P_{\text{réacteur}} = 7 \text{ bar}$; $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$; $T_{\text{réacteur}} = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$;

(a) SEC-HT Malvern Instrument – calibration triple ;

(b) DSC Mettler-Toledo – vitesse de chauffe/refroidissement = $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

D'un point de vue des propriétés des polymères synthétisés par ces catalyseurs, il n'y a pas de différences notables comme le montre la superposition de leurs chromatogrammes (Figure 41) et leurs valeurs de T_c , T_m et de χ (Tableau 11).

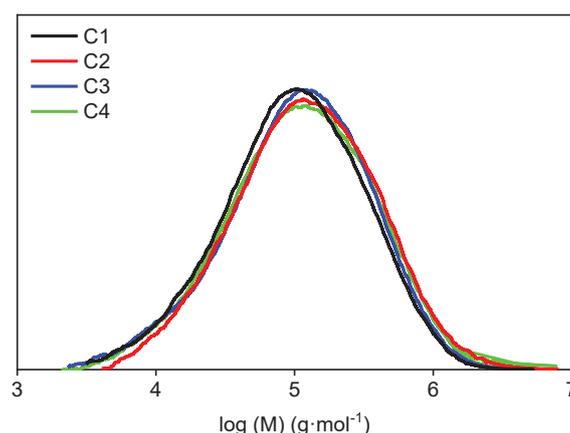


Figure 41 : Profil HT-SEC des polymères synthétisés par les différents précatalyseurs.

2.2.3 – Précatalyseur et polymère de référence

Les synthèses de support « activé » et de précatalyseur sont reproductibles et conduisent à une polymérisation de l'éthylène reproductible. Un précatalyseur de référence est synthétisé en grande quantité afin de pouvoir étudier différentes conditions de polymérisation et d'appliquer différents traitements chimiques par des acides de Lewis sur celui-ci.

Une « montée en échelle » de la synthèse peut avoir un effet sur la composition ou les caractéristiques du précatalyseur synthétisé. En effet, le volume de réaction étant plus important, l'agitation durant la synthèse peut être différente. Par conséquent, la taille des particules, qui a une influence sur l'activité en polymérisation, pourra également être différente.

Tableau 12 : Analyse élémentaire du précatalyseur de référence.

Précatalyseur	Mg	C	Ti	Cl	H	THF/Mg	Ti/Mg	THF/Ti
% massique								
Référence	19,11	10,5	4,48	63,04	1,99	0,28	0,12	2,3

Le Tableau 12 montre l'analyse élémentaire du précatalyseur de référence obtenu en grande quantité. Nous pouvons observer qu'il n'y a aucune dérive de composition chimique du précatalyseur en le comparant aux précédents précatalyseur ($Ti/Mg = 0,12$ et $THF/Mg = 0,28$). Le résultat de la polymérisation de ce précatalyseur de référence est reporté dans le Tableau 13 et nous indique que son activité est similaire aux précédents catalyseurs ($12 \text{ kg}_{PE} \cdot (\text{g}_{cat} \cdot \text{h})^{-1}$) alors que les activités des premiers précatalyseurs étaient comprises entre 8 et $14 \text{ kg}_{PE} \cdot (\text{g}_{cat} \cdot \text{h})^{-1}$.

Le polymère obtenu ici a également des valeurs de masses molaires, de températures (T_m et T_c) et de cristallinité similaires. Ce précatalyseur appelé « Référence » sera utilisé dans toutes les études comparatives présentes dans ce manuscrit.

Tableau 13 : Propriétés du polymère synthétisé par le précatalyseur de référence.

Précatalyseur	Activité	$M_n^{(a)}$	$M_w^{(a)}$	$\mathcal{D}^{(a)}$	$T_m^{(b)}$	$T_c^{(b)}$	$\chi^{(b)}$
	$kg_{PE} \cdot (g_{cat} \cdot h)^{-1}$	$kg \cdot mol^{-1}$			°C		%
Référence	12	64	220	3,4	135,0	120,9	70,1

Polymérisation dans 400 mL d'heptane ; [TEA] = 3 mmol·L⁻¹ ; P_{réacteur} = 7 bar ; P_{H₂} = 1 bar ; T_{réacteur} = 80 °C ;

(a) SEC-HT Malvern Instrument – calibration triple;

(b) DSC Mettler-Toledo – vitesse de chauffe/refroidissement = 10 °C·min⁻¹.

2.3 – Traitement du précatalyseur par les acides de Lewis

D'après les travaux de David Ribour et d'Elsa Martigny, l'ajout d'un acide de Lewis sur le précatalyseur final conduit à une augmentation d'activité en polymérisation en ne changeant aucune propriété du polymère, suggérant l'augmentation du nombre de sites actifs du précatalyseur sans toutefois le démontrer. Cette découverte a été observée en polymérisation du propylène impliquant des bases de Lewis interne et externe (ligands bidentates sur le site actif dans le système TiCl₄/MgCl₂ activé par AlR₃), système plus difficile à comprendre structurellement dans le cas d'une modification par des acides de Lewis. Dans cette thèse, la polymérisation de l'éthylène a été choisie pour rationaliser cet effet activant. Elsa Martigny avait étudié l'effet des acides de Lewis en copolymérisation de l'éthylène avec de l'hex-1-ène avec les mêmes types de précatalyseurs (TiCl₄/MgCl₂/THF), conduisant également à une augmentation de l'activité. Dans notre cas, l'étude se portera sur l'homopolymérisation de l'éthylène afin d'étudier le système de polymérisation le plus simple possible. Notre but ultime est de coupler l'étude de catalyse de polymérisation à une caractérisation avancée par spectroscopies RMN du solide et RPE (pour démontrer que l'activation observée correspond à une augmentation du nombre de sites actifs).

2.3.1 – Traitement avec différents acides de Lewis

Trois acides de Lewis différents par leur acidité de Lewis ont été testés : BCl₃, SnCl₄ et SiCl₄. Ces derniers, seuls, ne peuvent pas polymériser les oléfines. Ils sont utilisés en solution dans le dichlorométhane, solvant commun à tous ces acides de Lewis, à une concentration de 1 mol·L⁻¹. David Ribour a montré que les meilleures conditions étaient une température de 90 °C et un temps de réaction de 2h ce qui sera utilisé tout au long de l'étude.¹ Le dichlorométhane ne permettant pas d'utiliser cette température de réaction, un analogue du DCM, le 1,2-dichloroéthane (1,2-DCE) est utilisé comme solvant. Le volume de la solution d'acide de Lewis ajouté au précatalyseur Référence est défini à raison d'un rapport M/Ti = 1,6, complété de 10 mL de 1,2-DCE. Après 2 heures de réaction à 90 °C, trois lavages d'heptane à

froid sont effectués afin d'éliminer les espèces non-supportées. Un séchage sous-vide primaire est ensuite réalisé afin d'obtenir le précatalyseur sous forme de poudre.

Le Tableau 14 reporte les résultats d'analyse élémentaire du précatalyseur traité par les 3 acides de Lewis. Les acides de Lewis extraient peu de THF, le rapport THF/Mg ne diminuant que très peu (jusqu'à 0,09 THF/Mg extrait par BCl_3). En revanche, le taux de Ti diminue fortement, 50 % voire plus étant extraits du support. La raison possible de cette chute de taux de Ti peut être due à la solubilisation du TiCl_4 dans le solvant 1,2-DCE qui sert de solvant de lavage lors de la synthèse du précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ pour éliminer le TiCl_4 n'ayant pas réagi. Une autre possibilité est que l'acide de Lewis utilisé est la cause de cette diminution de quantité de Ti sur la surface. Toutefois, cette dernière suggestion ne semble peu probable le TiCl_4 étant également acide de Lewis sur la surface du support. Nous remarquons donc que les acides de Lewis se fixent sur la surface du support. L'étain est faiblement chimisorbé sur le précatalyseur contrairement à ses analogues (BCl_3 et SiCl_4), ce qui peut être expliqué par les contraintes géométriques du SnCl_4 (structure tétraédrique tandis que le MgCl_2 et le TiCl_4 sont des structures octaédriques).⁵

Tableau 14 : Analyse élémentaire du précatalyseur après traitement par différents acides de Lewis.

Précatalyseur	Ti / Mg / M / C % massique	THF/Mg	Ti/Mg	M/Mg	M/Ti	THF/Ti
Référence	4,5 / 19,1 / - / 10,5	0,28	0,12	-	-	2,3
+ BCl_3	1,8 / 18,1 / 1,0 / 6,9	0,19	0,06	0,12	2,45	3,2
+ SnCl_4	2,2 / 22,3 / 0,9 / 11,1	0,25	0,05	0,01	0,17	5,0
+ SiCl_4	1,9 / 20,3 / 2,0 / 13,5	0,34	0,04	0,09	1,81	8,5

Traitement effectué à 90 °C pendant 2 heures dans 10 mL/ $\text{g}_{\text{référence}}$ de 1,2-dichloroéthane avec un rapport M/Ti = 1,6 suivi de 3 lavages à l'heptane à froid et, enfin, d'un séchage sous-vide à température ambiante pendant 1 heure.

Les résultats de polymérisation sont reportés dans le Tableau 15, ci-dessous. Nous remarquons une augmentation d'activité passant de 12 à 18 $\text{kg}_{\text{PE}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$ pour le traitement par BCl_3 . C'est le gain d'activité le plus élevé des trois acides de Lewis, le traitement par SnCl_4 donnant une activité de 16 $\text{kg}_{\text{PE}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$. Le traitement par SiCl_4 , quant à lui, conduit à une baisse de l'activité (10 $\text{kg}_{\text{PE}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$). Toutefois, les activités par mole de Ti du précatalyseur sont plus élevées dans tous les cas de traitement par les acides de Lewis.

Tableau 15 : Résultats de polymérisation après traitement par différents acides de Lewis.

Précatalyseur	Activité		$M_n^{(a)}$	$M_w^{(a)}$	$\mathcal{D}^{(a)}$	$T_m^{(b)}$
	$kg_{PE} \cdot (g_{cat} \cdot h)^{-1}$	$\times 10^6 g_{PE} \cdot (mol_{Ti} \cdot h)^{-1}$				
Référence	12	13	64	220	3,4	135,0
+ BCl_3	18	48	66	220	3,3	134,9
+ $SnCl_4$	16	34	61	200	3,3	134,7
+ $SiCl_4$	10	26	65	184	2,8	134,6

Polymérisation dans 400 mL d'heptane ; [TEA] = 3 mmol·L⁻¹ ; P_{réacteur} = 7 bar ; P_{H₂} = 1 bar ; T_{réacteur} = 80 °C ;

(a) SEC-HT Malvern Instrument – calibration triple ;

(b) DSC Mettler-Toledo – vitesse de chauffage/refroidissement = 10 °C·min⁻¹.

Sachant que le bore, l'étain et le silicium ne sont pas propices à polymériser par coordination/insertion l'éthylène, l'activation observée peut être due à deux facteurs :

- les sites actifs du catalyseur (une fois activé par AlR₃ en polymérisation) deviennent plus actifs, c'est-à-dire qu'un centre actif insère plus rapidement les monomères d'éthylène dans la chaîne en croissance (modification de la constante de propagation k_p) ;
- le catalyseur ayant une grande majorité de ses atomes Ti^{IV} inactifs en polymérisation, il est possible qu'une partie de ces titanes inactifs deviennent, par un traitement chimique, actifs augmentant ainsi l'activité globale du précatalyseur (augmentation de la concentration en sites actifs), ce qui avait été suggéré par David Ribour.

Dans notre cas, nous pouvons observer qu'après traitement par les acides de Lewis, les propriétés des polymères restent *quasi*-inchangées comme le montre les chromatogrammes et les courbes de fusion des polymères synthétisés dans la Figure 42. En rappelant que ces traitements ont un effet d'augmentation de l'activité en polymérisation, le maintien des caractéristiques des polymères obtenus suggère que les sites actifs réagissent de la même manière dans le précatalyseur modifié par les acides de Lewis que le précatalyseur de référence. Par conséquent, seule la quantité de sites actifs présents lors de la polymérisation augmenterait.

Toutefois, la présence d'atome de chlore dans le solvant de réaction (1,2-DCE) peut aussi avoir une influence, la chloration de certains titanes de surface pouvant éventuellement conduire à la création de nouveaux sites actifs. Cette hypothèse sera étudiée par la suite dans ce chapitre.

Dans la suite de l'étude sur l'effet des acides de Lewis sur le précatalyseur de référence, nous nous concentrerons seulement sur le BCl_3 qui a montré la plus grande augmentation d'activité en polymérisation.

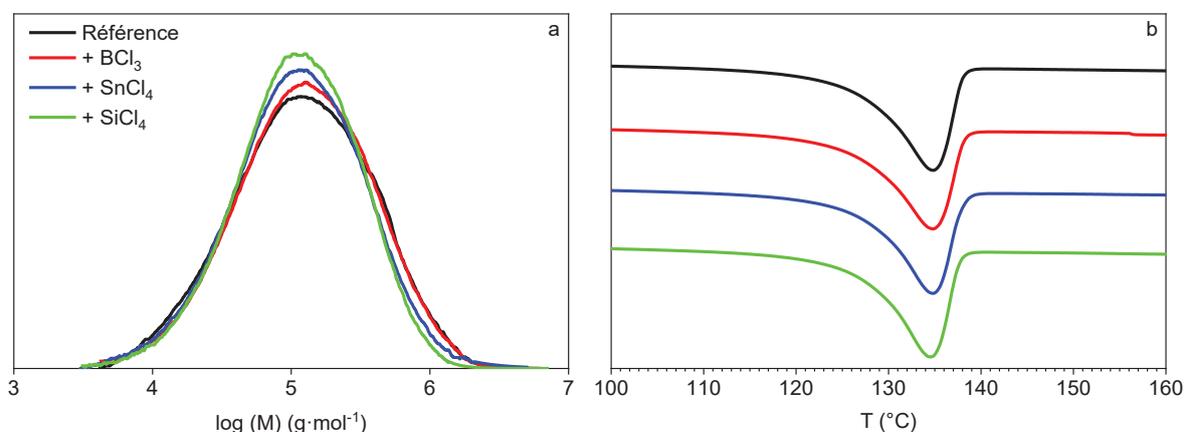


Figure 42 : Profils HT-SEC (a) et de DSC (b – fusion - montée en température $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) des polymères synthétisés par les précatalyseurs de Référence (—) et après les traitements par BCl_3 (—), SnCl_4 (—) et SiCl_4 (—).

2.3.2 – Effet du solvant utilisé lors du traitement par les acides de Lewis

Le 1,2-DCE a été utilisé dans un premier temps pour avoir un solvant commun entre tous les acides de Lewis utilisés. Comme nous nous concentrons sur le BCl_3 exclusivement, la contrainte du choix de solvant est moins forte, nous ouvrant la possibilité d'étudier l'effet de ce dernier pour le traitement par BCl_3 . Le 1,2-DCE étant chloré, il n'est pas totalement inerte vis-à-vis des composés présents sur le support et pourrait expliquer en partie la diminution forte du taux de TiCl_4 dans le précatalyseur après traitement. De plus, la chloration de certains titanes pourrait entraîner la création de nouveaux sites actifs et contredirait l'éventualité que BCl_3 augmente la concentration de sites actifs. Le BCl_3 existant commercialement dans une solution d'heptane, solvant pouvant être utilisé aux températures de réaction et étant totalement inerte chimiquement, l'effet du solvant, et surtout du 1,2-DCE, peut être étudié.

Le Tableau 16 pointe les différences en composition du précatalyseur de référence avant et après traitement par BCl_3 en utilisant le 1,2-DCE (ligne 2, présente également dans le Tableau 14) ou l'heptane (ligne 3) comme solvant de réaction. Un rapport B/Ti plus important a été recherché dans le cas de l'heptane afin de mettre l'accent sur l'effet possible du 1,2-DCE sur la diminution de quantité de TiCl_4 dans le précatalyseur.

Cet effet est bien observé. En effet, même si la quantité de BCl_3 introduite est bien plus élevée dans le cas de l'heptane, peu d'atomes de Ti sont extraits (le rapport Ti/Mg passe de 0,12

à 0,10 – ligne 2 du Tableau 16) contrairement au traitement en présence de 1,2-DCE où la moitié des atomes Ti sont extraits du support. Nous pouvons noter également que quel que soit le solvant de traitement, peu de THF est extrait (0,19 THF/Mg avec le 1,2-DCE et 0,22 THF/Mg avec l'heptane). Le taux de bore chimisorbé sur le support est équivalent quel que soit le solvant choisi (0,12 B/Mg dans le cas du 1,2-DCE et 0,13 B/Mg avec l'heptane). Malgré son net excès dans le cas de l'heptane ($B_{\text{introduit}}/Ti = 3,0$), la fixation de bore sur le précatalyseur n'est pas plus importante qu'avec le 1,2-DCE et un rapport $B_{\text{introduit}}/Ti$ plus faible. Cela peut être expliqué par l'extraction d'une quantité importante de titanes avec le 1,2-DCE comme solvant de traitement. Inversement, dans le cas de l'utilisation d'heptane comme solvant de réaction, peu de titane est extrait et rend la fixation du bore sur le précatalyseur moins aisée.

Tableau 16 : Composition chimique après traitement par BCl_3 dans différents solvants.

Précatalyseur	Ti / Mg / M / C % massique	THF/Mg	Ti/Mg	B/Mg	M/Ti	THF/Ti
Référence	4,5 / 19,1 / - / 10,5	0,28	0,12	-	-	2,3
+ BCl_3 – DCE ^(a)	1,8 / 18,1 / 1,0 / 6,9	0,19	0,06	0,12	2,45	3,2
+ BCl_3 – C ₇ ^(b)	3,7 / 19,5 / 1,1 / 8,4	0,22	0,10	0,13	1,35	2,2

(a) Traitement correspondant au traitement BCl_3 de la partie précédente (lignes « + BCl_3 » dans le Tableau 14 et le Tableau 15).

(b) Traitement effectué à 90 °C pendant 2 heures dans 10 mL/ $g_{\text{référence}}$ d'heptane avec un rapport $M/Ti = 3,0$ suivi de 3 lavages à l'heptane à froid et, enfin, d'un séchage sous-vide à température ambiante pendant 1 heure.

Les résultats de polymérisation de ces précatalyseurs étudiés sont présentés dans le Tableau 17. Contrairement au cas du traitement dans le 1,2-DCE qui extrait un grand nombre de Ti du précatalyseur, la réaction dans l'heptane permet de voir l'effet réel du BCl_3 en polymérisation. L'activité par gramme de catalyseur augmente fortement, passant de 12 $kg_{PE} \cdot (g_{cat} \cdot h)^{-1}$ à 33 $kg_{PE} \cdot (g_{cat} \cdot h)^{-1}$, contrairement au cas du 1,2-DCE (18 $kg_{PE} \cdot (g_{cat} \cdot h)^{-1}$).

Tableau 17 : Résultats de polymérisation après traitement par BCl_3 dans différents solvants.

Précatalyseur	Activité		$M_n^{(a)}$	$M_w^{(a)}$	$\mathcal{D}^{(a)}$	$T_m^{(b)}$
	$kg_{PE} \cdot (g_{cat} \cdot h)^{-1}$	$\times 10^6 g_{PE} \cdot (mol_{Ti} \cdot h)^{-1}$				
Référence	12	13	64	220	3,4	135,0
+ BCl_3 - DCE	18	48	66	220	3,3	134,9
+ BCl_3 - C ₇	33	42	62	220	3,5	135,6

Polymérisation dans 400 mL d'heptane ; $[TEA] = 3 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; $P_{\text{réacteur}} = 7 \text{ bar}$; $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$; $T_{\text{réacteur}} = 80 \text{ °C}$;

(a) SEC-HT Malvern Instrument – calibration triple ;

(b) DSC Mettler-Toledo – vitesse de chauffage/refroidissement = 10 °C·min⁻¹.

Les propriétés des polymères obtenus sont quant à elles très similaires quel que soit le traitement utilisé comme le montre la Figure 43. Comme expliqué dans la section précédente, il peut être suggéré de cette observation que les mêmes sites actifs sont présents mais en plus grande concentration mais encore faut-il le démontrer ce qui sera fait pour la suite. L'heptane, outre son utilisation pour décorrélérer l'effet du chlore (solvant non-chloré) sur le précatalyseur de référence, extrait peu de titane et révèle de nombreux sites actifs permettant une augmentation significative de l'activité. Toute la suite de l'étude se réalisera avec des traitements BCl_3 dans l'heptane afin d'observer l'effet de l'acide de Lewis de façon optimale, l'heptane n'interagissant pas avec le système réactif.

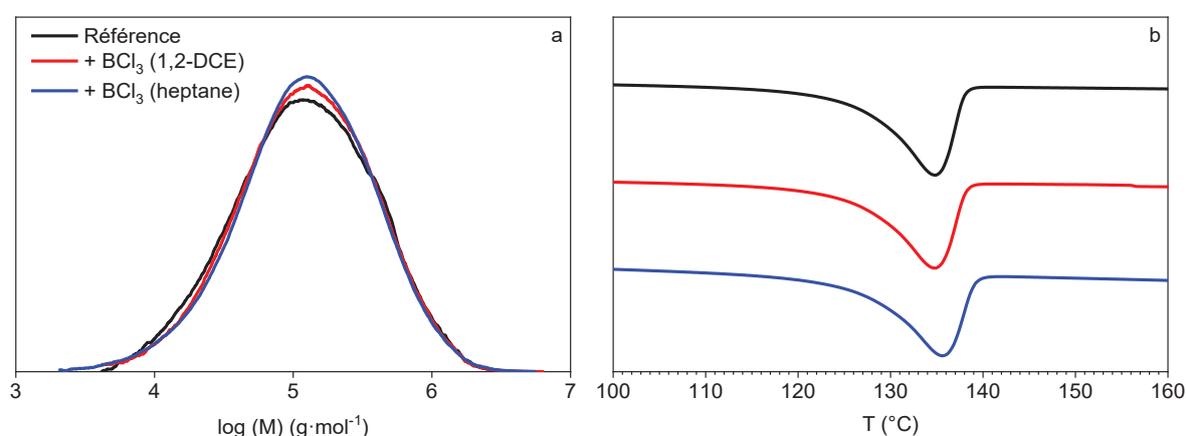


Figure 43 : Profils HT-SEC (a) et de DSC (b – fusion - montée en température 10 °C·min⁻¹) des polymères synthétisés par les précatalyseurs de Référence (—) et après les traitements par BCl_3 dans le 1,2-DCE (—) et l'heptane (—).

2.3.3 – Effet de BCl_3 avec un support activé $\text{MgCl}_2(\text{EtOH})_2$

L'éthanol (EtOH) est aussi utilisé en tant que solvant complexant activateur de MgCl_2 dans l'industrie. L'utilisation de cette base de Lewis permet d'exemplifier l'effet des acides de Lewis sur les précatalyseurs Ziegler-Natta. Une première étape consiste à synthétiser le support $\text{MgCl}_2(\text{EtOH})_2$ en solubilisant totalement le MgCl_2 dans l'éthanol et en le recristallisant avec de l'heptane. Le support actif est ensuite imprégné par le TiCl_4 suivi de plusieurs lavages à l'heptane et d'un séchage afin d'obtenir le précatalyseur de référence avec un support $\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$; il sera appelé « Référence-EtOH ». Les deux précatalyseurs de référence (THF et EtOH) ont été traités par BCl_3 (1 mol·L⁻¹ dans l'heptane) de façon à obtenir un rapport B/Mg équivalent.

Les résultats des analyses élémentaires et des polymérisations avec et sans BCl_3 pour les deux précatalyseurs de référence sont reportés dans le Tableau 18. Les lavages pour le

précatalyseur Référence-EtOH sont seulement réalisés avec l'heptane éliminant l'excès de TiCl_4 et la plupart des adduits ; par conséquent, le taux de Ti est bien plus élevé dans ce cas ($\text{Ti/Mg} = 0,52$ pour « EtOH » et $\text{Ti/Mg} = 0,12$ pour « THF »), les lavages au toluène et 1,2-DCE permettant de solubiliser fortement les TiCl_4 faiblement fixés sur la surface du support. Il est donc fortement possible que la différence de Ti/Mg entre les deux précatalyseurs de référence soit due à une importante quantité de TiCl_4 et d'adduits faiblement ancrés sur la surface du support $\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$. L'ajout de BCl_3 , qui n'a peu d'influence sur le taux de titane dans le précatalyseur dans le cas d'un support MgCl_2/THF , conforte cette explication. Une importante quantité de titane est éliminée ($\text{Ti/Mg} = 0,52$ avant et $\text{Ti/Mg} = 0,12$ après l'ajout de BCl_3). Au final, le taux de titane après ajout de BCl_3 est équivalent dans les deux cas de support utilisé.

D'après les résultats de polymérisation, le précatalyseur Référence-EtOH présente beaucoup de similarités avec son homologue « THF » d'un point de vue de l'effet activant du BCl_3 (l'activité passe de 38 à 53 $\text{kg}_{\text{PE}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$) et les propriétés des polymères restent inchangées ($M_n \approx 60 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w \approx 200 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $T_m \approx 135 \text{ }^\circ\text{C}$). Il est à noter que la forte activité du précatalyseur Référence-EtOH peut être expliquée par la surface du support actif dans le cas de l'utilisation de l'EtOH. En effet, l'éthanol dissout totalement le MgCl_2 (ce qui n'est pas le cas avec le THF) conduisant à un contrôle de taille des particules différent lors de la recristallisation du support $\text{MgCl}_2(\text{EtOH})_2$ et permettant d'obtenir une plus grande surface active dans notre cas. Cependant, l'augmentation en activité est similaire quel que soit le solvant complexant utilisé ; de 13 à $42 \times 10^6 \text{ g}_{\text{PE}} \cdot (\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h})^{-1}$ avec le THF et 16 à $56 \times 10^6 \text{ g}_{\text{PE}} \cdot (\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h})^{-1}$ avec l'EtOH.

La base de Lewis utilisée ne semble donc pas moduler l'effet de BCl_3 sur l'activité des précatalyseurs. Nous pouvons rajouter que dans le cas de la polymérisation du propylène où l'utilisation d'une base de Lewis bidentate (contrairement au THF et à l'EtOH qui sont monodentates) est requise, l'effet de BCl_3 avait aussi été observée par David Ribour. L'éthanol semble conduire à des activités en polymérisation plus importantes que le THF. Cependant, la synthèse du précatalyseur dans le cas de l'EtOH n'a pas été autant optimisée contrairement au THF.

Tableau 18 : Comparaison du traitement par BCl_3 entre les supports activés $\text{MgCl}_2(\text{THF})_{1,5}$ et $\text{MgCl}_2(\text{EtOH})_2$.

Précatalyseur	Ti/Mg	B/Mg	Activité		$M_n^{(a)}$	$M_w^{(a)}$	$\mathcal{D}^{(a)}$	$T_m^{(b)}$
			$\text{kg}_{PE} \cdot (\text{g}_{cat} \cdot \text{h})^{-1}$	$\times 10^6 \text{ g}_{PE} \cdot (\text{mol}_{Ti} \cdot \text{h})^{-1}$				
Référence (THF)	0,12	-	12	13	64	220	3,4	135,0
+ BCl_3	0,10	0,13	33	42	62	220	3,5	135,6
Référence-EtOH	0,52	-	38	16	56	193	3,4	134,6
+ BCl_3	0,12	0,17	53	56	62	193	3,1	135,0

Polymérisation dans 400 mL d'heptane ; $[\text{TEA}] = 3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $P_{\text{réacteur}} = 7 \text{ bar}$; $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$; $T_{\text{réacteur}} = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$;

(a) SEC-HT Malvern Instrument – calibration triple ;

(b) DSC Mettler-Toledo – vitesse de chauffage/refroidissement = $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

2.3.4 – Variation de la concentration de BCl_3 lors du traitement

Différents rapports B/Ti (0,12 à 2,62) ont été obtenus par traitement BCl_3 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'heptane) sur le précatalyseur Référence et les résultats de polymérisation obtenus avec ces différents précatalyseurs modifiés sont reportés dans le Tableau 19. Comme il a été observé dans les études précédentes, une augmentation d'activité est remarquée pour tous rapports B/Ti et aucune modification des propriétés des polymères n'est observée.

Tableau 19 : Polymérisation de l'éthylène avec différents taux de bore sur le précatalyseur de référence

B/Ti <i>fixé</i>	Activité ^(b)		$M_n^{(a)}$	$M_w^{(a)}$	$\mathcal{D}^{(a)}$	$T_m^{(b)}$
	$\text{kg}_{PE} \cdot (\text{g}_{cata} \cdot \text{h})^{-1}$	$\times 10^6 \text{ g}_{PE} \cdot (\text{mol}_{Ti} \cdot \text{h})^{-1}$				
Référence (-)	12	13	64	220	3,4	135,0
0,12	15	15	63	230	3,6	134,4
0,28	16	22	65	240	3,6	134,9
0,31	17	22	69	250	3,6	134,6
0,42	20	27	60	210	3,5	134,6
0,45	30	31	60	220	3,7	134,6
1,04	29	45	63	230	3,7	135,6
1,35	33	42	62	220	3,5	135,6
2,11	26	36	59	240	4,0	135,5
2,62	13	23	65	240	3,7	135,0

Polymérisation dans 400 mL d'heptane ; $[\text{TEA}] = 3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $P_{\text{réacteur}} = 7 \text{ bar}$; $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$; $T_{\text{réacteur}} = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$;

(a) SEC-HT Malvern Instrument – calibration triple ;

(b) DSC Mettler-Toledo – vitesse de chauffage/refroidissement = $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Une augmentation linéaire de l'activité selon le rapport B/Ti est observé jusqu'à environ B/Ti = 1 (de 12 à $\approx 30 \text{ kg}_{\text{PE}} \cdot (\text{g}_{\text{cata}} \cdot \text{h})^{-1}$) comme nous pouvons le voir sur la Figure 44.

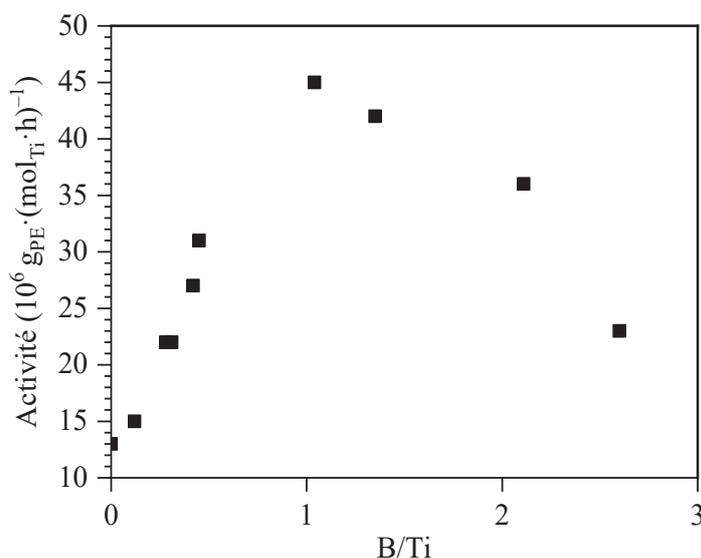


Figure 44 : *Activité en polymérisation selon le rapport B/Ti du précatalyseur.*

A des rapports supérieurs, l'effet d'augmentation d'activité est limité ($\approx 30 \text{ kg}_{\text{PE}} \cdot (\text{g}_{\text{cata}} \cdot \text{h})^{-1}$ au maximum et $13 \text{ kg}_{\text{PE}} \cdot (\text{g}_{\text{cata}} \cdot \text{h})^{-1}$ au rapport B/Ti le plus élevé). Cette limite d'augmentation d'activité peut être due à l'excès de BCl_3 qui inhibe les titanes de la surface potentiellement activables.

2.4 – Étude approfondie de la polymérisation avant et après l'ajout de BCl_3

2.4.1 – Cinétique de polymérisation

Dans les conditions de polymérisation utilisées précédemment, c'est-à-dire 80°C avec 1 bar d'hydrogène et une réaction se réalisant à 7 bar (au départ, 6 bar d'éthylène sont ajoutés et la pression globale de 7 bar est maintenue) dans le réacteur, la vitesse de polymérisation (R_p) peut être représentée par l'équation suivante :

$$R_p = \frac{k_{iH} [M]}{\frac{k_{iH}}{k_p} + \frac{k_{tH} [H_2]}{k_p [M]}} [C^*] \quad (17)$$

où $[M]$ et $[H_2]$ sont les concentrations en monomère et en hydrogène dans l'heptane, $[C^*]$ la concentration en sites actifs, k_p est la constante de vitesse de propagation et k_{tH} et k_{iH} les constantes de vitesse de transfert à l'hydrogène et de réamorçage à la polymérisation après le transfert à l'hydrogène. Seule la réaction de transfert à l'hydrogène est utilisée en supplément

de la réaction de propagation dans l'expression de la vitesse de polymérisation, l'hydrogène étant de loin le principal agent de transfert de chaîne. Par conséquent, nous pouvons également résumer le degré de polymérisation (r_n), dépendant des vitesses des réactions de propagation et de transfert, par l'équation suivante :

$$r_n = \frac{R_p}{R_{tH}} = \frac{k_p [M]}{k_{tH} [H_2]} \quad (18)$$

Les précédents résultats de polymérisation ont montré des masses molaires supérieures à $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ impliquant que la réaction de transfert est négligeable face à la réaction de propagation ($k_{tH} [H_2] \ll k_p [M]$). Postulant que la constante de vitesse de réamorçage après transfert à l'hydrogène est comparable à la constante de vitesse de propagation ($k_{tH} \sim k_p$), la vitesse de polymérisation ne variant que peu dans le temps (Figure 36), l'équation (17) peut être simplifiée nous donnant l'équation suivante :

$$R_p = k_p [M] [C^*] \quad (19)$$

Une différence d'activité entre deux précatalyseurs dans les mêmes conditions de polymérisation (la concentration en monomère $[M]$ étant donc identique) peut être due soit à une concentration de sites actifs différente ou soit à une constante de vitesse de propagation (k_p) différente. Les deux cas peuvent être résumés en une seule question : la différence d'activité entre les deux précatalyseurs est-elle due à la modification des sites actifs (modification de k_p) ou du nombre de sites actifs (modification de $[C^*]$).

2.4.2 – Problématique des conditions de polymérisation utilisées

Précédemment, l'observation de masses molaires équivalentes après augmentation de l'activité par modification par les acides de Lewis a permis de suggérer que les sites actifs restent similaires (pas de changement de k_p) mais que leur concentration augmente induisant une augmentation d'activité dans le cas d'ajout de BCl_3 .

Toutefois, les polymérisations ont été réalisées en présence d'hydrogène et la relation masse molaire/vitesse de propagation n'est pas directe dans ce cas, r_n dépendant du rapport k_p/k_{tH} et pas seulement de k_p . Même si ce rapport est équivalent pour tous les précatalyseurs, chaque précatalyseur peut avoir un k_p et un k_{tH} différents correspondant à une modification des sites actifs après ajout de BCl_3 . Pour écarter cette éventuelle coïncidence, la modification des conditions de polymérisation, notamment de la pression d'hydrogène, a été étudiée pour

s'assurer de la conservation des sites actifs de même nature après traitement par les acides de Lewis (pas de variation de k_p).

2.4.3 – Comportement vis-à-vis de l'hydrogène

Afin d'étudier le comportement vis-à-vis du dihydrogène (H_2) des précatalyseurs avec ou sans BCl_3 , différentes concentrations d'hydrogène (de 0 à 2,5 bar de pression d'hydrogène ajouté avant la montée en température du mélange réactif) ont été testées en polymérisation de l'éthylène réalisée à pression du réacteur constante (7 bar) avec le précatalyseur Référence et le précatalyseur modifié par BCl_3 avec le rapport B/Ti le plus élevé ($B/Ti = 2,62$). Le Tableau 20 répertorie les résultats de polymérisation avec différentes pressions d'hydrogène.

Tableau 20 : Résultats de polymérisation à différentes pressions d'hydrogène sur le précatalyseur de référence et modifié par BCl_3 ($B/Ti = 2,62$).

Précatalyseur	P_{H_2} bar	Activité ^(b)		M_n	M_w	\mathcal{D}	T_m °C
		$kg_{PE} \cdot (g_{cata} \cdot h)^{-1}$	$\times 10^6 g_{PE} \cdot (mol_{Ti} \cdot h)^{-1}$				
Référence	0	29	32	163	699	4,3	135,4
	0,2	23	25	160	570	3,6	135,7
	0,4	18	19	86	340	3,9	135,3
	0,6	17	18	73	230	3,2	135,3
	0,8	15	16	75	260	3,5	135,0
	1,0	12	13	64	220	3,4	135,0
	1,5	10	11	53	168	3,2	134,1
	2,0	6,6	7,1	35	134	3,8	133,6
	2,5	4,8	5,1	32	109	3,3	133,0
B/Ti = 2,62	0	33	58	163	636	3,9	135,8
	0,2	26	46	120	440	3,5	135,8
	0,4	21	37	100	370	3,7	135,7
	0,6	17	30	100	360	3,6	135,6
	0,8	14	25	89	320	3,7	135,8
	1,0	13	23	65	240	3,7	135,0
	1,5	11	19	52	165	3,2	135,1
	2,0	7,0	12	38	145	3,8	134,8
	2,5	6,7	12	30	99	3,3	133,2

Polymérisation dans 400 mL d'heptane ; $[TEA] = 3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $P_{\text{réacteur}} = 7 \text{ bar}$; $T_{\text{réacteur}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$;

(a) SEC-HT Malvern Instrument – calibration triple ;

(b) DSC Mettler-Toledo – vitesse de chauffage/refroidissement = $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Le réacteur étant continuellement alimenté à 7 bar d'éthylène, la quantité d'hydrogène ajoutée au départ diminue au fur-et-à-mesure de la polymérisation induisant une augmentation de la proportion d'éthylène dans le milieu au cours du temps. Toutefois, la solubilité de l'hydrogène dans l'heptane est négligeable vis-à-vis de la solubilité de l'éthylène ce qui n'impacte pas ou peu l'activité et les réactions de transfert à l'hydrogène au cours du temps lors d'une polymérisation.

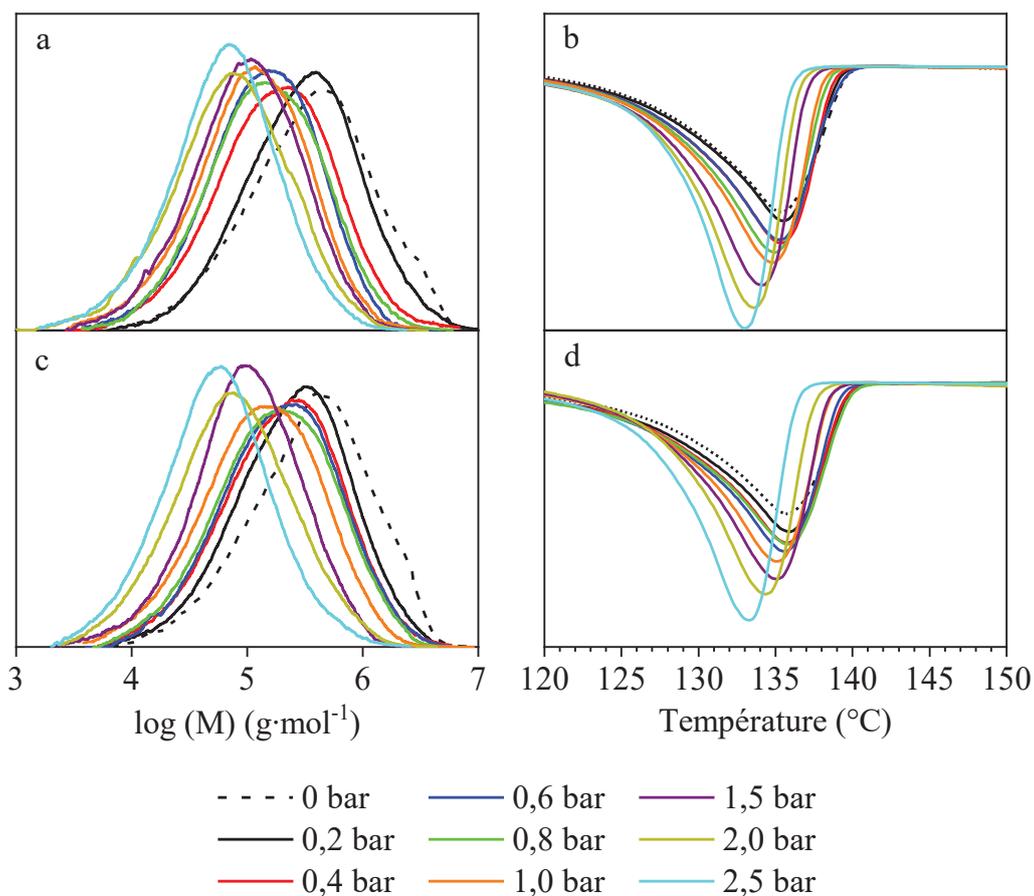


Figure 45 : Profils HT-SEC (a et b, respectivement) et de DSC à la température de fusion (c et d, respectivement) des polymères synthétisés à différentes pressions d'hydrogène avec les précatalyseurs Référence et traité par BCl_3 ($B/Ti = 2,62$).

Cependant, en faisant varier la pression d'hydrogène dans le milieu, cela implique la variation de la concentration d'éthylène dans le milieu (voir 2.6 – Annexes : Solubilité de l'éthylène dans l'heptane) et par conséquent de l'activité de polymérisation, R_p étant directement lié à la concentration en monomère dans le milieu. Comme le montre la Figure 45, les masses molaires (M_n et M_w) diminuent lorsque la quantité d'hydrogène est accrue pour les deux précatalyseurs. Le comportement de ces derniers étant identique vis-à-vis de l'hydrogène,

le rapport k_p/k_{tH} que ça soit avant ou après l'ajout de BCl_3 reste équivalent dans les mêmes conditions de polymérisation.

Dans un milieu réactif n'impliquant que l'éthylène (polymérisation à $P_{H_2} = 0$ bar), les polymères obtenus pour les deux précatalyseurs sont très similaires. Ici, les masses molaires ne sont plus définies par le rapport k_p/k_{tH} (équation 18) mais par des rapports k_p/k_{tX} (où X peut représenter le transfert à l'alkylaluminium, au monomère ou l'élimination β -H en absence d'hydrogène). Comme nous conservons les mêmes longueurs de chaînes (M_n et M_w sont constants) avant et après le traitement par BCl_3 , nous conservons une constante de vitesse de propagation k_p similaire dans les deux cas ce qui nous permet d'assurer que l'augmentation d'activité du précatalyseur par les acides de Lewis est due à une augmentation de la concentration en sites actifs.

Il est aussi observé que la température de fusion des polymères diminue légèrement (de 135 °C à 133 °C) avec la quantité d'hydrogène introduite. On peut imaginer que la quantité d'hydrogène impacte le niveau de ramification de la chaîne de polyéthylène et donc la température de fusion (T_m).

2.4.4 – Variation de la pression d'éthylène et de la température de réaction

La concentration en sites actifs $[C^*]$ ne correspond pas à la quantité d'atome de titane présents à la surface du précatalyseur. En effet, une grande partie des titanes présents dans le précatalyseur est inactive en polymérisation (après ajout d'alkylaluminium) de par son isolement dans le support ou sa position sur la surface. C'est pourquoi l'équation (19) peut être réécrite comme ci-dessous :

$$R_p = k_p [M] [Ti] x_{C^*} \quad (20)$$

où $[Ti]$ est la concentration en titane présent à la surface du précatalyseur et x_{C^*} la proportion de ces titanes actifs (compris entre 0 et 1).

Nous nous trouvons dans des cas de polymérisation qui nécessitent une très faible quantité de précatalyseur due à une forte exothermie dans le réacteur et une différence de pesée d'un milligramme est très critique sur l'activité de polymérisation. Nous pouvons éviter cette influence en normalisant la vitesse de polymérisation étudiée (R_p) par la concentration en titane $[Ti]$, nous permettant de tracer :

$$\frac{R_p}{[Ti]} = f([M]) \quad (21)$$

Ici, le rapport $R_p/[Ti]$ exprimé en $\text{mol}_{C_2} \cdot (\text{mol}_{Ti} \cdot \text{s})^{-1}$ peut être relié à l'activité en $\text{g}_{PE} \cdot (\text{g}_{cata} \cdot \text{h})^{-1}$. La pression en éthylène dans le réacteur est également liée à la concentration en éthylène dans le milieu réactif, cette dernière étant logiquement proportionnelle à la quantité d'éthylène ajoutée comme il est montré dans la partie « 2.6 2.6 – Annexes : Solubilité de l'éthylène dans l'heptane ».

Afin d'étudier la différence de cinétique entre le précatalyseur Référence et après traitement par BCl_3 , l'utilisation d'un précatalyseur étant le plus actif possible semble judicieux et le choix s'est porté sur la comparaison avec le précatalyseur $B/Ti = 1,35$, bénéficiant d'une activité en polymérisation de $33 \text{ kg}_{PE} \cdot (\text{g}_{cata} \cdot \text{h})^{-1}$ dans les conditions de polymérisation normales (l'activité du précatalyseur de référence étant de $12 \text{ kg}_{PE} \cdot (\text{g}_{cata} \cdot \text{h})^{-1}$). La comparaison entre ces deux précatalyseurs a été réalisée à 80°C entre 3 et 7 bar et les résultats sont reportés sur la Figure 46.

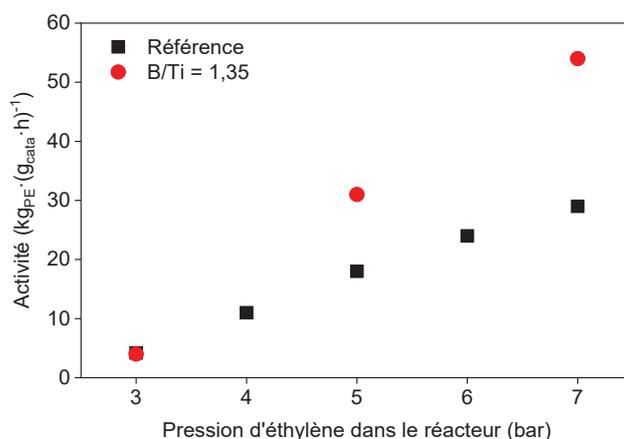


Figure 46 : Evolution de l'activité en polymérisation de l'éthylène selon la pression d'éthylène ajoutée dans le réacteur pour le précatalyseur Référence (■) et le précatalyseur $B/Ti = 1,35$ (●).

Nous remarquons que les activités de polymérisation sont proportionnelles à la concentration en éthylène dans le milieu réactif. Dans un second temps, la pente des deux courbes est très différente. En effet, le coefficient directeur des droites étant la valeur $k_p \cdot x_{C^*}$ est de $900 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ pour la Référence et de $2200 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ pour le précatalyseur $B/Ti = 1,35$.

La valeur $k_p \cdot x_{C^*}$ augmente bien après ajout de BCl_3 ce qui confirme que l'augmentation d'activité est soit due à l'augmentation de la constante de vitesse de propagation (k_p) ou la concentration en sites actifs (représentée par x_{C^*}). Afin d'avoir plus d'éclaircissement sur

l'origine de l'augmentation d'activité, une étude en température a été également effectuée, k_p étant influencée par la température.

En effet, la relation $k_p = f(T)$ est donnée par l'équation suivante :

$$k_p = A_p e^{-\frac{E_p}{RT}} \quad (22)$$

où A_p est le facteur préexponentiel, E_p l'énergie d'activation de la propagation et R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$). Une comparaison entre les deux précatalyseurs (Référence et B/Ti = 1,35) a été effectuée en faisant varier la température de polymérisation, entre 20 °C et 80 °C en gardant la pression d'éthylène dans le réacteur à 7 bar. Les activités en polymérisation sont reportées dans la Figure 47 et montrent un comportement similaire de ces précatalyseurs. La valeur de l'énergie d'activation de la propagation E_p peut être mesurée en traçant :

$$\ln \frac{R_p}{[\text{Ti}][\text{M}]} = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (23)$$

où le coefficient directeur de la droite représente $-E_p/R$, où E_p peut être facilement extrait, R étant une constante. Le précatalyseur de référence a une énergie de propagation de $76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et pour le précatalyseur B/Ti = 1,35, la valeur obtenue est de $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

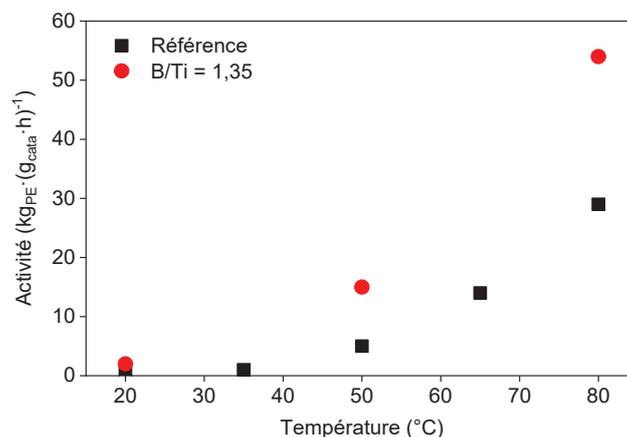


Figure 47 : Evolution de l'activité en polymérisation de l'éthylène selon la pression d'éthylène ajoutée dans le réacteur pour le précatalyseur Référence(■) et le précatalyseur B/Ti = 1,35 (●).

Compte-tenu des approximations et des simplifications effectuées tout au long de cette étude, nous pouvons considérer que ces deux valeurs sont très proches. Ces approximations ne nous permettent pas d'obtenir des valeurs de A_p (facteur préexponentiel) et, par conséquent, de k_p .

Cependant, la similarité de comportement de ces deux précatalyseurs vis-à-vis de la température de réaction suggère, encore une fois, la similarité des types de sites actifs présents à la surface de ces précatalyseurs et dans des k_p identiques.

L'étude par la cinétique de polymérisation des deux précatalyseurs montre, en plus des propriétés des polymères obtenus, que leurs sites actifs sont très similaires c'est-à-dire une vitesse de propagation et de transfert (en présence d'hydrogène) très proches. Cependant, le caractère multisite de la catalyse Ziegler-Natta ne nous permet pas de calculer précisément les valeurs de ces constantes de vitesse, et seul un comportement global peut être décrit.

En variant les différentes conditions de polymérisation de l'éthylène, nous avons démontré que le k_p du précatalyseur avant ou après l'ajout de BCl_3 est identique. Nous pouvons donc conclure que la concentration en sites actifs présents à la surface du précatalyseur augmente avec le traitement. De plus, ces nouveaux sites actifs sont de même nature que les sites actifs déjà présents.

2.4.5 – Copolymérisation éthylène/hexène

Dans le mélange réactif de départ (solution de $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans environ 400 mL d'heptane), 10 mL d'hex-1-ène ont été ajoutés et les précatalyseur Référence et $\text{B/Ti} = 1,35$ ont été testés en copolymérisation éthylène-hexène. Les résultats de polymérisation sont donnés dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Résultats de polymérisation des précatalyseur Référence et $\text{B/Ti} = 1,35$ en présence d'hexène.

Précatalyseur	Activité ^(b)	$T_m^{(b)}$	% C_6
Fixé	$\text{kg}_{PE}\cdot(\text{g}_{cata}\cdot\text{h})^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	
Référence	20	130,2	0,7
$\text{B/Ti} = 1,35$	65	129,8	0,7

Polymérisation dans 400 mL d'heptane ; $[\text{TEA}] = 3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_{\text{hexène}} : 10 \text{ mL}$; $P_{\text{réacteur}} = 7 \text{ bar}$; $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$; $T_{\text{réacteur}} = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$;

(a) DSC Mettler-Toledo – vitesse de chauffage/refroidissement = $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

(b) RMN ^{13}C – calcul de l'incorporation selon l'article Cossoul *et al.*⁶

Les activités de polymérisation ont presque doublé avec l'ajout d'hexène. Cet effet est très connu et reporté dans le Chapitre 1.

Le taux d'incorporation d'hexène dans la chaîne polymère a été calculée à partir du spectre RMN ^{13}C du polymère.⁶ Nous obtenons avant et après l'ajout de BCl_3 un pourcentage de ramifications d'une longueur de quatre carbones de 0,7 %. Les températures de fusion de ces

deux polymères formés sont très similaires (autour de 130 °C) ce qui conforte la similarité des sites actifs du précatalyseur avec ou sans BCl₃.

A nouveau, nous nous trouvons dans des conditions de polymérisation montrant la similarité des sites actifs présents dans les deux précatalyseurs, c'est-à-dire avant et après le traitement par BCl₃. Le rôle de révélateur de sites actifs de même nature est une hypothèse démontrée.

2.5 – Conclusions

Cette étude concernant la polymérisation de l'éthylène a confirmé l'augmentation de l'activité en polymérisation lors de l'ajout d'un acide de Lewis, notamment BCl₃ (jusqu'à 3 fois l'activité obtenue avec le précatalyseur de référence). L'utilisation d'un solvant neutre tel que l'heptane permet une plus grande augmentation d'activité du précatalyseur. La nature du solvant complexant ou de la base de Lewis utilisée ne change pas l'effet de BCl₃. La conservation des propriétés des polymères synthétisés (masses molaires, température de fusion) semblent laisser penser que seule l'augmentation du nombre de sites actifs sur la surface du précatalyseur conduit à une augmentation d'activité. Le rôle de révélateur de nouveaux sites actifs a été confirmé dans le cas de l'ajout de BCl₃ en faisant varier les conditions de polymérisations (pression d'hydrogène, pression d'éthylène, température), les constantes cinétiques du précatalyseurs (k_p , notamment) restant inchangées. B/Ti = 1 semble être le rapport optimal pour un gain d'activité. Cette augmentation de la concentration en sites actifs dans le précatalyseur permet d'améliorer les observations en spectroscopie (notamment en RMN du solide). Le chapitre suivant sera consacré à la caractérisation par spectroscopie RMN (et RPE) du précatalyseur/catalyseur.

2.6 – Annexes : Solubilité de l'éthylène dans l'heptane

Afin de mesurer la quantité d'éthylène solubilisée selon les conditions de polymérisation, un volume d'heptane (environ 400 mL) est ajoutée dans le réacteur sous atmosphère inerte. Le réacteur au moment de l'introduction de l'heptane est composé d'Argon (la valeur affichée sur le manomètre est de $P_{\text{mano}} = 0$ bar) à pression atmosphérique.

Les mesures de solubilité en température ont été réalisées à 7 bar de pression dans le réacteur et mesurées en continu (c'est-à-dire en une seule manipulation) de 80 °C à 20 °C. La mesure par température décroissante a été utilisée car la solubilité augmente avec la diminution de la température. La mesure étant une différence de pression dans le ballast d'éthylène, une seule manipulation est nécessaire car la pression dans le ballast ne fera que diminuer. La température du réacteur contenant les 400 mL d'heptane est donc stabilisée à 80 °C sans agitation. La pression initiale du ballast est mesurée et le réacteur est alimenté avec 7 bar d'éthylène et l'agitation mise en route. La pression du ballast est à nouveau mesurée (valeur pour 80 °C) et le réacteur est refroidi lentement. La pression est relevée tous les 10 °C jusqu'à atteindre 20 °C.

Les mesures de solubilité en pression d'éthylène ont été réalisées à 80°C dans le réacteur et mesurées de 2 à 8 bar d'alimentation en éthylène. Ici, la mesure s'effectue à pression croissante car la solubilité augmente avec l'augmentation de pression. Comme pour la mesure en température, le réacteur est stabilisé à 80 °C, la pression d'éthylène augmentée bar par bar et les pressions relevées initialement et à chaque bar de pression d'éthylène.

Par l'équation d'état VdW (voir la partie 2.2.1.4 – Mesure de la consommation en éthylène), la masse d'éthylène consommée et la masse d'éthylène dans la phase gaz sont calculées, en considérant que le volume de la phase gaz (V_{gaz}) et en négligeant le volume de mélange (ce qui représente une approximation), est :

$$V_{\text{gaz}} = V_{\text{réacteur}} - V_{\text{heptane}} \quad (24)$$

où $V_{\text{réacteur}}$ et V_{heptane} sont les volumes du réacteur vide (dans notre cas 1 L) et le volume d'heptane introduit dans le réacteur. Ainsi, la quantité d'éthylène solubilisée dans l'heptane est définie par la différence de la masse consommée et de la masse dans la phase gaz. La Figure 48 répertorie l'effet de la température et de la pression en éthylène sur la solubilité de l'éthylène.

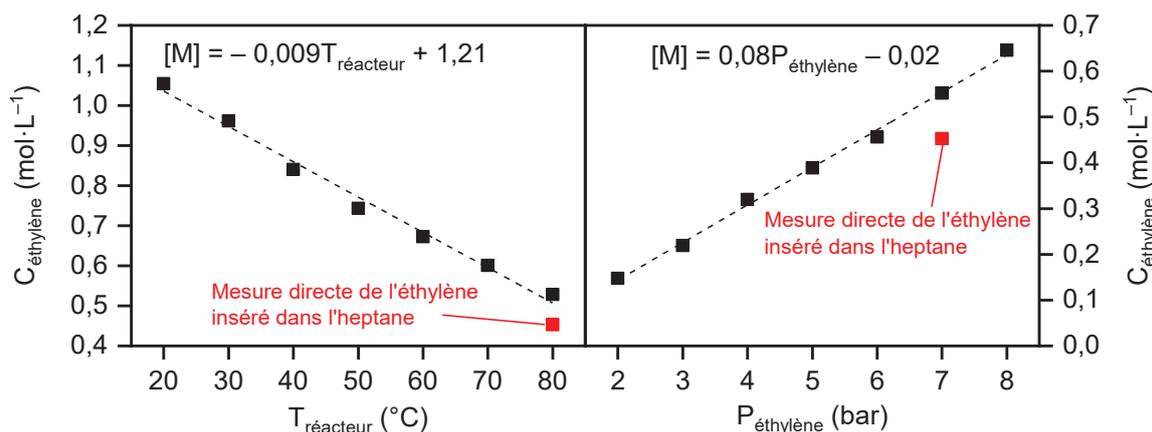


Figure 48 : Solubilité de l'éthylène selon la température dans le réacteur et la pression d'éthylène insérée par mesures continues. Variation en température à $P = 7$ bar. Variation en pression d'éthylène à $T = 80$ °C.

L'effet sur la solubilité de l'éthylène est, que ce soit en variant la température ou la pression d'éthylène, linéaire dans la gamme pression/température étudiée. Le refroidissement dans le réacteur augmente la solubilité de l'éthylène à raison de $0,009 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ tandis que l'augmentation de la pression dans le réacteur augmente cette solubilité à raison de $0,08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ (environ $2,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$) à 80 °C.

De ces deux études, une seule condition température/pression est commune : 7 bar d'éthylène à 80 °C. La solubilité de l'éthylène à cette condition a donc été mesurée par soustraction de la quantité d'éthylène dans l'heptane (mesurée expérimentalement) par la quantité d'éthylène dans la phase gaz (calculée théoriquement), soit en augmentant la pression soit en refroidissant ; la valeur reste équivalente dans les deux cas ($0,53 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en étude de température et $0,55 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en étude de pression). Une mesure de solubilité a été effectuée en mesurant la pression d'éthylène avant et après la mise en agitation, nous donnant directement la quantité d'éthylène présente dans l'heptane. Dans ce cas, la concentration d'éthylène est nettement inférieure ($0,45 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et peut être expliqué par la mesure différente ou le fait d'avoir négligé le volume de mélange ou la pression de vapeur saturante de l'heptane.

Afin de voir si la pression de vapeur saturante en heptane ne rend pas ces études précédentes inutilisables, une étude similaire de la solubilité avait été réalisée dans le même laboratoire par Brigitte Michel-Florin lors de sa thèse en 1977 et les résultats sont reportées sur la Figure 49, les résultats obtenus ici étant mis en comparaison.⁷ Nous remarquons un décalage entre les deux études, les résultats obtenus autrefois étant systématiquement inférieurs aux résultats obtenus par mesure globale puis soustraction de la phase gaz. Cependant, les variations en température ou en pression sont similaires quelle que soit l'étude, c'est-à-dire une augmentation linéaire de

la concentration en éthylène en augmentant la pression (de $0,08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$) ou en diminuant la température (de $0,009 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$). Le point obtenu par mesure directe (7 bar et 80 °C , présent sur la Figure 48) se trouve sur la droite des résultats obtenus par B. Michel-Florin. Les tendances selon la température et la pression étant identiques, nous considérerons les valeurs de concentrations obtenues par nos mesures dans les études de changement des conditions de polymérisation.

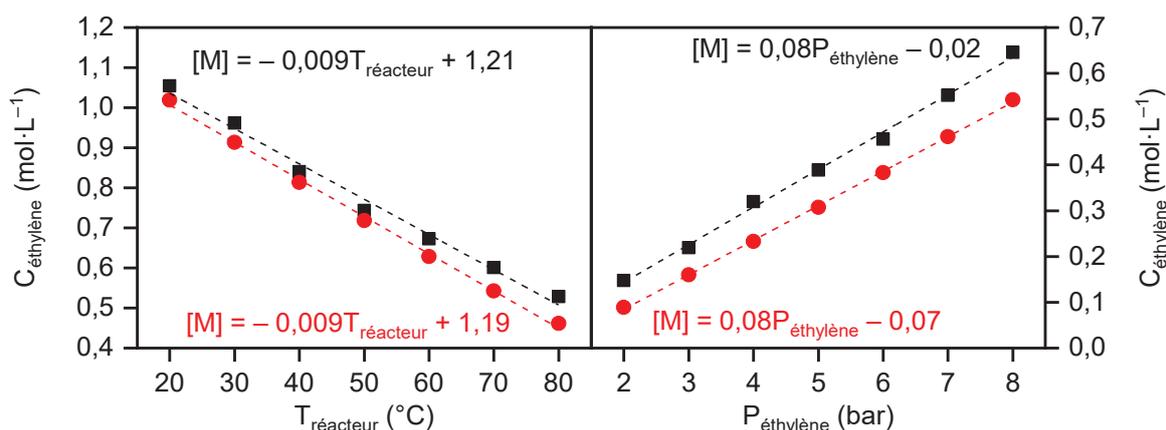


Figure 49 : Comparaison de l'étude expérimentale de solubilité (■) avec les résultats de B. Michel-Florin (●).

Afin de connaître la solubilité en présence d'hydrogène dans le milieu, une étude de solubilité de l'éthylène a été également effectuée en présence d' H_2 . La pression voulue d'Hydrogène (de 0 à 4 bar) est introduite dans le réacteur avant la montée en température ($\approx 25 \text{ °C}$) et une fois que le mélange est à 80 °C , l'éthylène est introduit de façon à atteindre 7 bar dans le réacteur. L'introduction de l'hydrogène est réalisée à température ambiante car toutes les polymérisations requérant l'hydrogène ont été réalisées ainsi. Ici, la mesure directe de la quantité d'éthylène solubilisée dans l'heptane est utilisée. L'utilisation de la méthode de soustraction de la phase gaz devient plus difficile à calculer thermodynamiquement du fait de l'ajout d'un troisième composant (l'hydrogène) dans le mélange.

En augmentant la pression d'hydrogène dans le réacteur, la concentration d'éthylène dans l'heptane semble diminuer linéairement à raison de $0,08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{bar}_{\text{H}_2}^{-1}$. Ces concentrations correspondent exactement à la concentration à pression « $P_{\text{réacteur}} = 7 - P_{\text{H}_2}$ » de l'étude de B. Michel-Florin. Toutefois, il est difficile de conclure sur la non-influence de l'hydrogène sur la solubilité de l'éthylène car la pression d'hydrogène, cette dernière étant ajoutée à température ambiante (environ 25 °C alors que nous travaillons au final à 80 °C).

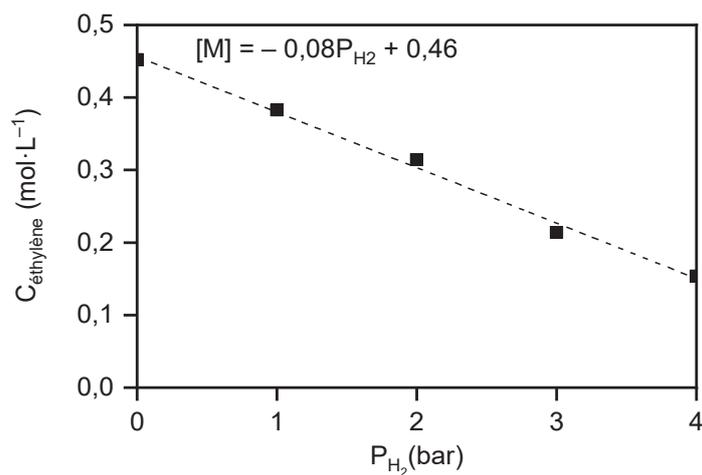


Figure 50 : Solubilité de l'éthylène en fonction de la pression d'hydrogène introduite en début de polymérisation (à température ambiante) à 80 °C avec 7 bar de pression dans le réacteur.

Au final, la solubilité de l'éthylène dans l'heptane à différentes températures et pressions a été étudiée et montre une tendance linéaire dans les gammes étudiées (20-80 °C, 2-7 bar). Ces résultats concordant avec des études précédentes ont été utilisés dans les équations de cinétique.

2.7 – Références bibliographiques

1. Ribour, D.; Monteil, V.; Spitz, R. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 5784.
2. Humbert, M.; Norsic, S.; Raynaud, J.; Monteil, V. *Chinese Journal of Polymer Science* **2019**, *37*, 1031.
3. Spitz, R.; Soto, T.; Brun, C.; Duranel, L. *US Patent N° 6,232,422 B1* **2001**.
4. Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; Connell, J. O. *The Properties of Gases and Liquids*; 5th ed.; McGraw-Hill Professional: New York, **2000**.
5. Reuter, H.; Rüdiger, P. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2000**, *626*, 925.
6. Cossoul, E.; Baverel, L.; Martigny, E.; Macko, T.; Boisson, C.; Boyron, O. *Macromolecular Symposia* **2013**, *330*, 42.
7. Michel-Florin, B. *Thèse de doctorat*; Université Claude Bernard: Lyon, **1977**.

Chapitre 3 – Étude des précatalyseurs Ziegler-Natta par spectroscopie RMN du solide et RPE : compréhension des effets des acides de Lewis et des cocatalyseurs.

3.1 – Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons conclu que les acides de Lewis, en particulier BCl_3 , révélaient de nouveaux sites actifs de même nature que les sites actifs déjà présents. L'augmentation de cette population nous donne une chance de mieux observer les espèces impliqués dans le mécanisme de la catalyse Ziegler-Natta par spectroscopie RMN et RPE. Comme il a été mentionné dans le chapitre bibliographique, il n'est pas aisé de caractériser ces espèces à la vue de leur très faible concentration.

Le développement de la spectroscopie RMN du solide d'un point de vue technique et d'un point de vue méthodologique permet aujourd'hui d'observer et de distinguer différents sites dilués sur une surface. La spectroscopie RMN du solide n'a également pas besoin d'une organisation structurale contrairement à d'autres analyses (diffraction des rayons X par exemple). Le regard porté sur les interprétations des spectres RMN a également évolué depuis quelques années grâce à la combinaison avec les calculs théoriques comme la DFT.

Le chapitre précédent a traité d'un point de vue catalyse de polymérisation (cinétique, propriétés du polymère, etc.) l'effet des acides de Lewis sur un précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$. L'activité augmente grâce à la révélation de sites actifs semblables qui étaient « masqués » à la surface du précatalyseur.

Dans ce chapitre, la caractérisation par spectroscopie RMN du solide de l'effet des acides de Lewis sera au centre de l'étude. Grâce à de précédents travaux, notre précatalyseur de référence synthétisé a déjà été partiellement caractérisé par RMN ^{13}C et ^1H .¹ L'ajout de BCl_3 , apportant la meilleure augmentation d'activité, permettra de mettre en évidence cet effet avec en particulier l'apport approprié de la RMN du ^{11}B . Cette concentration plus élevée en sites actifs dans le précatalyseur aidera à une meilleure compréhension de son activation en présence du cocatalyseur (AlEt_3) afin d'observer les structures actives possibles avant la polymérisation.

Un travail complémentaire d'analyse par spectroscopie RPE mené à l'ETH Zurich sera également résumé, l'objectif étant de comparer les résultats avec ceux obtenus par spectroscopie RMN.

3.2 – Caractérisation par spectroscopie RMN du précatalyseur solide de référence

Le précatalyseur Référence utilisé dans le chapitre précédent a été caractérisé par spectroscopie RMN du solide. Ce type de précatalyseur ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$) a déjà fait l'objet d'une étude par Etienne Grau,¹ au sein du laboratoire C2P2 et en collaboration avec le Centre de RMN à Très Haut Champs (CRMN) à Lyon.

Nous rappelons que la concentration des sites que nous voulons observer (les espèces THF, les coordinations sur le titane, etc.) est très faible. La quantité d'échantillon à analyser sera donc primordiale et le rotor utilisé devra être judicieusement choisi. La vitesse de rotation du rotor est également à prendre en compte. En effet, comme il est expliqué dans le Chapitre 1, être en rotation à l'angle magique ne suffit pas à la suppression totale des couplages (dipolaires en particulier) ainsi plus la vitesse de rotation sera importante, plus ces couplages seront moyennés. Cela est surtout valable dans le cas des noyaux ^1H qui sont généralement très nombreux et ont des forts couplages entre eux.

Le Tableau 22 nous donne les vitesses de rotation maximales selon le diamètre du rotor utilisé. Nous voyons que plus le rotor est petit, plus la vitesse de rotation que nous pouvons utiliser est grande. Ces limites sont expliquées par deux phénomènes : la résistance à la pression du matériau qui augmente avec la vitesse au carré ($P \propto v^2$) et la vitesse du son que la rotation du rotor ne doit pas dépasser (la vitesse à la circonférence du rotor augmente linéairement avec la vitesse de rotation).

Tableau 22 : Vitesse de rotation maximale (en kHz) selon le rotor utilisé. Données Bruker®.

Diamètre du rotor (mm)	Vitesse de rotation maximale (kHz)
7	7
4	15
3,2	24
2,5	35
1,9	42
1,3	67
0,7	111

Pour caractériser les espèces ^1H , en sachant que leur rapport gyromagnétique est grand, $26,8 \text{ rad} \cdot (\text{T} \cdot \text{s})^{-1}$ (et donc sensibilité élevée) et leur abondance naturelle est de 99,99 %, cela ne

posera aucun problème d'utiliser un rotor de petite taille (0,7 mm, 1,3 mm ou 2,5 mm). En revanche, le rapport gyromagnétique, $6,7 \text{ rad} \cdot (\text{T} \cdot \text{s})^{-1}$ (et donc faible sensibilité) et l'abondance naturelle (1,07 %) des noyaux ^{13}C ne permettent pas l'observation de ces noyaux aisément. Ainsi, les séquences d'impulsions utilisées permettront le découplage avec les noyaux ^1H et des vitesses de rotation plus faibles seront utilisées (rotor 3,2 mm ou 4 mm). Pour les systèmes paramagnétiques, nous avons vu dans le chapitre bibliographique que la vitesse de rotation était primordiale pour leur observation. Les signaux étant très larges et leur intensité, qui est accrue par la vitesse de rotation, ne nous permet pas donc d'utiliser des rotors de grand diamètre.

3.2.1 – Comparaison des signaux obtenus avec les résultats de l'article d'Etienne Grau

Le rôle du THF est essentiel dans la réalisation d'un précatalyseur Ziegler-Natta qui polymérise les oléfines. En effet, il crée les défauts de surface du support MgCl_2 afin de permettre la fixation des titanes sur cette surface. Nous avons également vu que le THF réagit en présence d'acides de Lewis forts comme le TiCl_4 . Grau *et al.*¹ ont montré par spectroscopie RMN du solide d'un précatalyseur de référence ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$) et avec l'aide de calculs théoriques (DFT) que le cycle THF s'ouvrait et formait un composé chlorobutanolate (ClBuO-). Le précatalyseur Référence étant synthétisé de la même manière que dans cette étude, nous devrions observer le même phénomène.

La Figure 51 superpose l'analyse du précatalyseur Référence et le précatalyseur utilisé dans l'article par spectroscopie RMN du solide ^1H (a) et ^{13}C (b).¹ La différence de champ magnétique utilisé (spectromètres 700 MHz et 800 MHz) n'est pas très importante ici. En effet, l'augmentation en champ magnétique permet d'obtenir un gain en résolution qui sera limité par l'hétérogénéité des précatalyseurs synthétisés.

Par spectroscopie RMN ^1H ou ^{13}C , les mêmes espèces sont observées, c'est-à-dire le THF présent sur le support et l'espèce 4-chlorobutanolate (ClBuO-) issue de l'ouverture de cycle du THF, schématisés par la Figure 51-c. Le THF est représenté par les signaux B correspondant aux $-\text{CH}_2-$ en position α de l'oxygène, et E aux $-\text{CH}_2-$ en position β de l'oxygène. Le ClBuO- , quant à lui, est caractérisé par les signaux A, attribué aux $-\text{CH}_2-$ en position α de l'oxygène, C aux $-\text{CH}_2-$ en position α du chlore et D aux $-\text{CH}_2-$ en position β de l'oxygène et du chlore. Les déplacements chimiques de ces signaux en RMN ^{13}C et ^1H sont reportés dans le Tableau 23.

Dans les deux cas (Référence et Article), le toluène (S) et l'heptane (S), solvants utilisés dans les lavages lors de la synthèse du précatalyseur, sont présents à l'état de traces sur les spectres RMN.

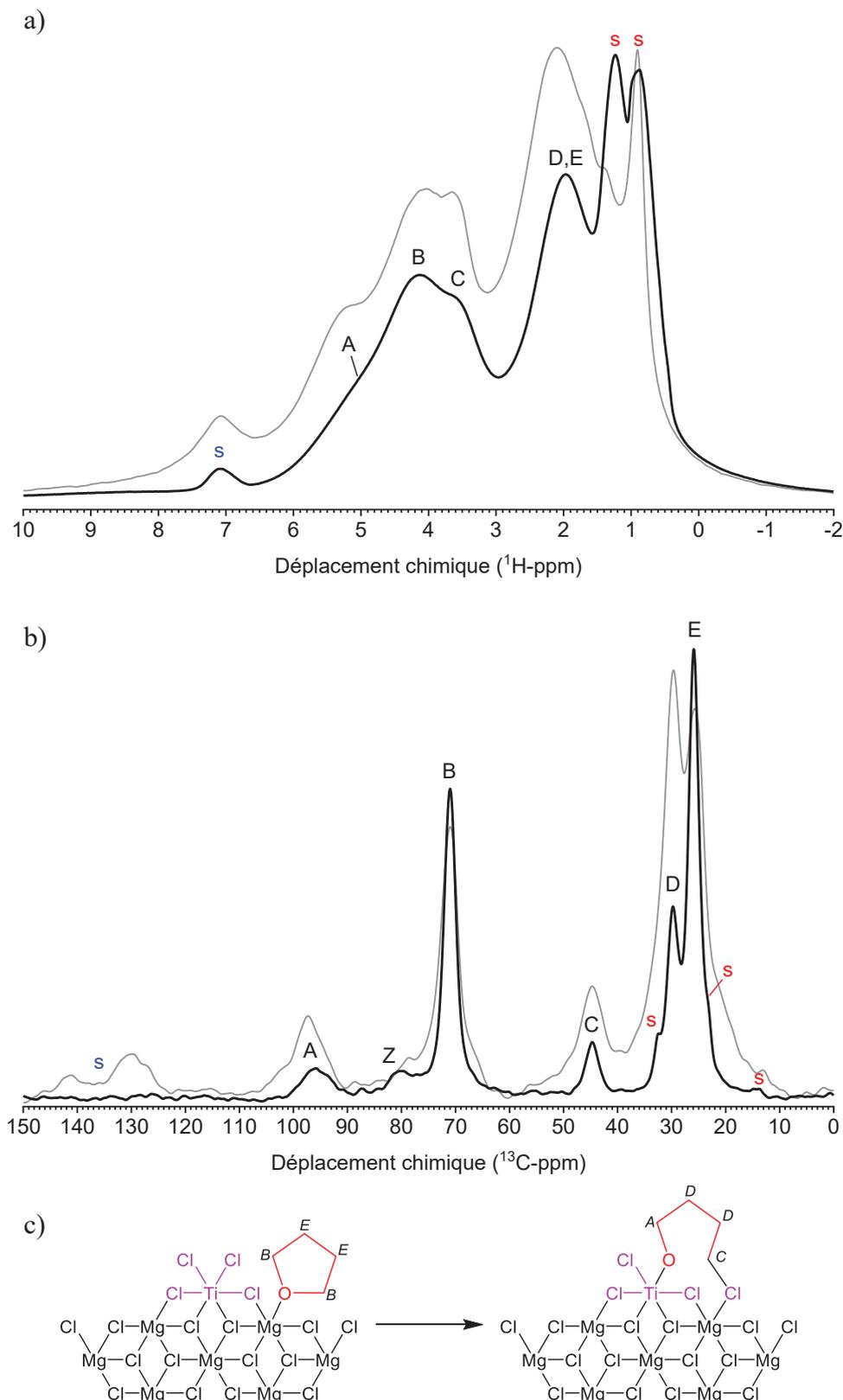


Figure 51 : Superposition du précatalyseur de Référence (—) et du précatalyseur utilisé pour l'article (---) par spectroscopie RMN du solide ^1H écho de spin (a) et ^{13}C CP (b). **S** : heptane. **s** : toluène. c) représentation schématique de l'ouverture de cycle.

Tableau 23 : Déplacements chimiques ^1H et ^{13}C du précatalyseur Référence (visibles sur la Figure 51).

Signal	A	B	C	D	E
$\delta(^1\text{H}\text{-ppm})$	5,2	4,2	3,7	2,0	2,0
$\delta(^{13}\text{C}\text{-ppm})$	96	71	45	30	26

Les différentes conformations possibles du ligand THF sur la face (110) du précatalyseur après addition de TiCl_4 sont représentées dans la Figure 52 ci-dessous :

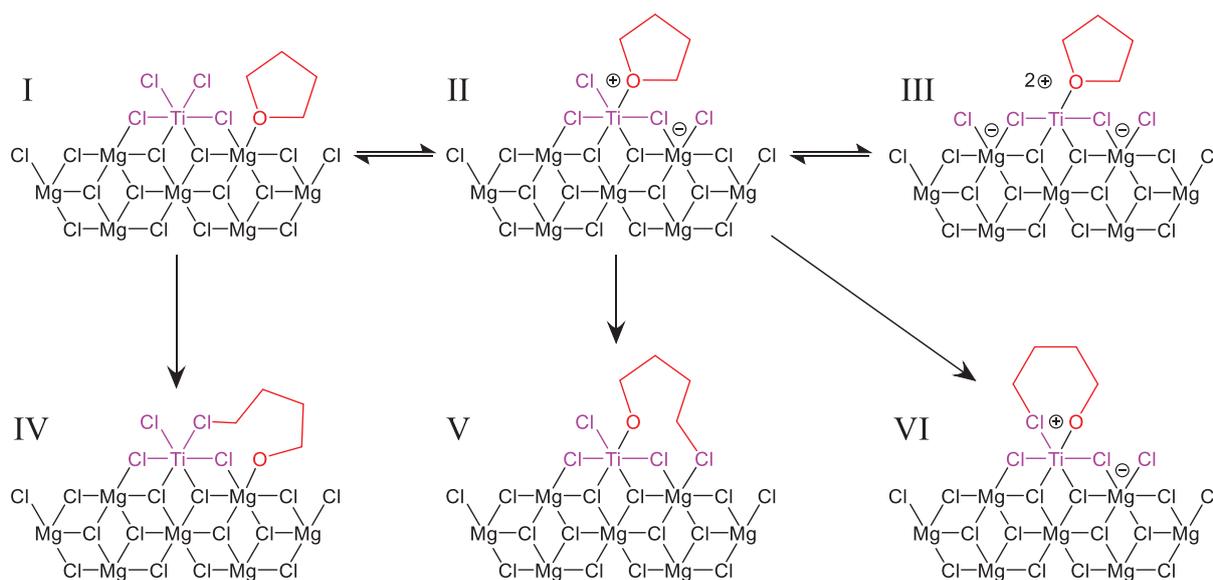


Figure 52 : Schémas des structures possibles des espèces de THF et mécanisme possible pour l'ouverture de cycle.

Six structures de THF possibles sont reportées dont celles représentées sur la Figure 51 (conformations I et V) observées par spectroscopie RMN du précatalyseur. Grâce aux calculs DFT, les déplacements chimiques ^1H et ^{13}C de ces différentes structures ont été calculés par comparaison avec les déplacements chimiques du THF libre et les différences en déplacement chimique sont reportées dans le Tableau 23. I' et II' sont les espèces I et II mais orientées dans un autre plan. V' est similaire à la structure V mais avec le chlore du ClBuO- libre et V'' le chlore du ClBuO- se trouvant sur un autre feuillet du support. La structure dicationique III est instable car la relaxation ionique conduit à un retour à l'espèce monocationique II. Cette conformation est cependant métastable dans le cas de la présence de 2 THF coordinés au titane. Ses déplacements chimiques calculés sont similaires aux déplacements chimiques de la structure II.

Comme dans le cas du précatalyseur utilisé pour l'article, les déplacements chimiques correspondant le mieux aux signaux obtenus (96/45/30 ppm en ^{13}C) avec le précatalyseur

Référence sont calculés pour la structure V' (+24,3 ppm pour A, -19,2 ppm pour C et +6,1/5,9 ppm pour D en ^{13}C) dont la structure est représentée sur la Figure 53.

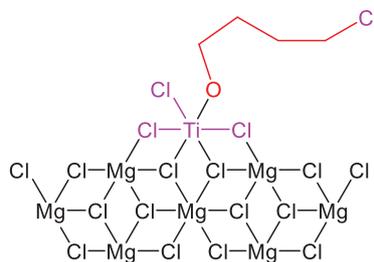


Figure 53 : Représentation schématique de la conformation V' qui correspond à la chaîne chlorobutanolate pendante et liée au titane.

Deux différences notables sont observées entre les deux précatalyseurs :

- la présence d'une espèce en ^{13}C (à 80 ppm) dans le cas du précatalyseur Référence, non-apparente avec le précatalyseur de l'article. Elle sera désignée « Z » et est présente sur la Figure 51 (b) ;
- la conversion $\text{THF} \rightarrow \text{ClBuO-}$ semble plus faible dans le cas du précatalyseur Référence.

Tableau 24 : Différence en déplacement chimique du ^{13}C et de ^1H par rapport au THF libre des différentes conformations possibles calculées par DFT.

Espèces	^{13}C (ppm)				^1H (ppm)			
	$\alpha\text{-O}$	$\alpha\text{-Cl}$	$\beta\text{-O}$	$\beta\text{-Cl}$	$\alpha\text{-O}$	$\alpha\text{-Cl}$	$\beta\text{-O}$	$\beta\text{-Cl}$
I	+ 2,6		+ 1,7		+ 0,6		+ 0,3	
II	+ 22,5		+ 2,5		+ 1,8		+ 0,7	
V	+ 21,4	- 13,6	+ 3,4	+ 2,9	+ 1,3	+ 0,1	+ 0,7	+ 0,0
V'	+ 24,3	- 19,2	+ 6,1	+ 5,9	+ 1,1	+ 0,0	+ 0,6	+ 0,6
I'	+ 7,3/5,5		+ 1,2/1,0		+ 0,8/0,7		+ 0,2/0,2	
II'	+ 25,0/20,5		+ 2,1/1,4		+ 2,0/1,3		+ 0,6/0,3	
IV	+ 11,4	+ 6,6	+ 12,0	+ 8,7	+ 1,8	+ 1,1	+ 0,5	+ 0,2
V''	+ 22,4	- 12,8	+ 4,7	+ 2,4	+ 1,4	+ 0,1	+ 0,6	+ 0,1
VI	+ 22,3	- 11,2	+ 4,4	- 0,3	+ 1,3	+ 0,5	+ 1,6	+ 0,1
III	<i>Espèce instable</i>				<i>Espèce instable</i>			

3.2.2 – Effet de la « montée en échelle » de la synthèse du précatalyseur

La conversion plus faible du THF en ClBuO- peut être expliquée par la synthèse d'une plus grande quantité de précatalyseur (15 g au lieu de 1-2 g dans l'article) en conservant les mêmes

proportions de réactifs. En effet, la « montée en échelle » du procédé de synthèse du précatalyseur peut changer légèrement les caractéristiques du produit obtenu.

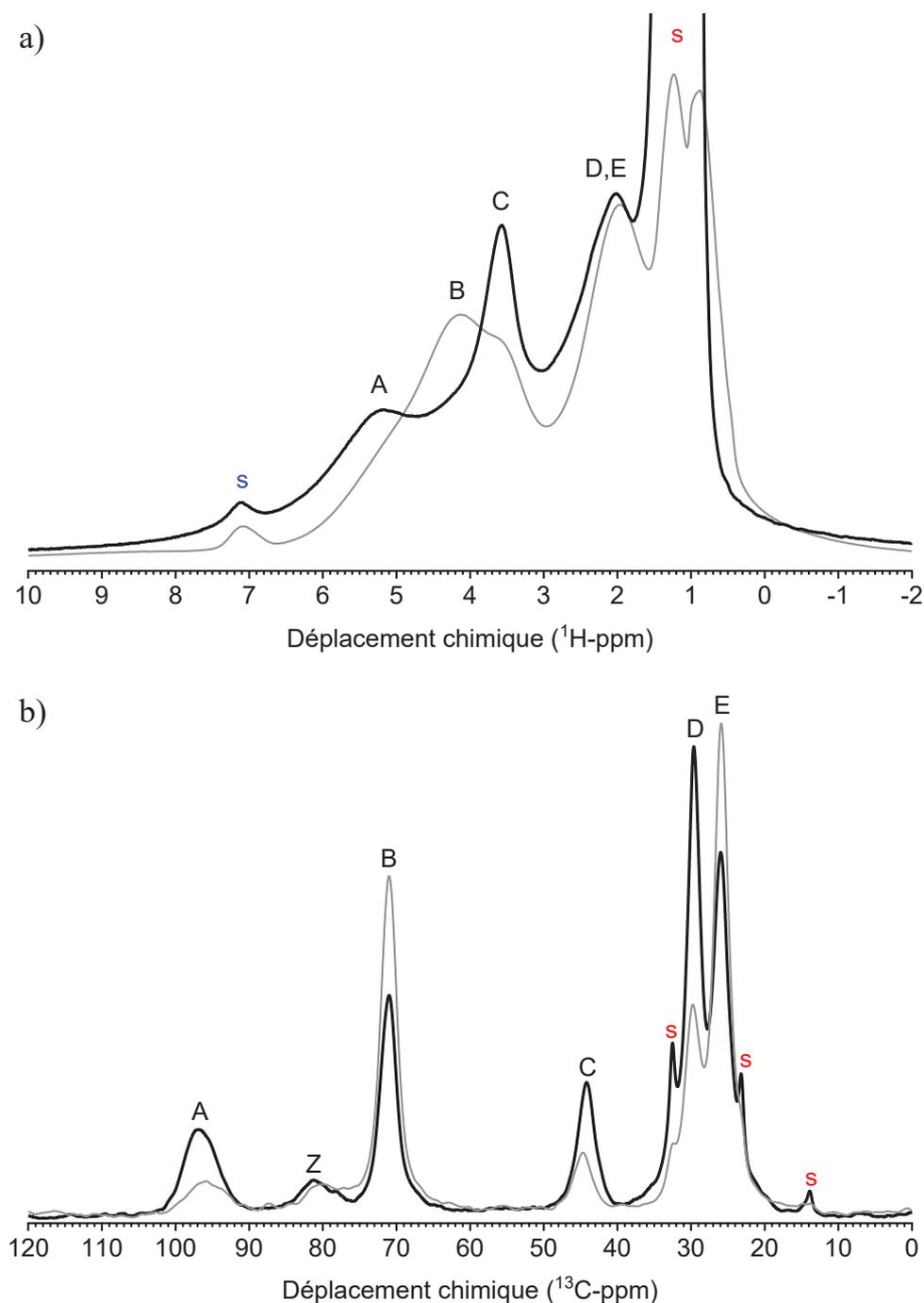


Figure 54 : Superposition du précatalyseur C4 (—) et du précatalyseur Référence (---) par spectroscopie RMN solide ^1H écho de spin (a) et ^{13}C CP (b). S : heptane. S : toluène.

Pour confirmer l'origine de cette différence de conversion, nous allons utiliser le précatalyseur C4 synthétisé de la même manière mais à partir d'1 à 2 g de support. Dans le chapitre précédent, il a servi dans l'étude de reproductibilité de la synthèse du précatalyseur

TiCl₄/MgCl₂/THF. Il a également été caractérisé par spectroscopie RMN du solide. Les spectres obtenus par RMN du ¹H (écho de spin) et ¹³C (CP) sont représentés et superposés avec les spectres RMN du précatalyseur de référence sur la Figure 54.

La superposition nous permet de remarquer que la conversion du THF en ClBuO⁻ est une nouvelle fois plus importante dans le cas du précatalyseur C4, synthétisé en faible quantité. En effet, nous pouvons observer les différences en intensité entre les signaux B et E (THF) puis entre les signaux A, C et D (ClBuO⁻) des deux précatalyseurs par RMN ¹³C (Figure 54-b). Les différences sont également observées sur les spectres RMN ¹H avec les intensités relatives des signaux A et C (ClBuO⁻) puis B (THF) montrant que la conversion THF → ClBuO⁻ est plus faible lors de la synthèse en plus grande quantité du précatalyseur TiCl₄/MgCl₂/THF.

Il est à noter que cette conversion du THF en ClBuO⁻ n'a pas d'influence sur les caractéristiques des sites actifs. En effet, les activités en polymérisation de l'éthylène et les propriétés des polymères obtenus sont similaires entre les deux précatalyseurs comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent.

3.2.3 – Détermination du nouveau signal en RMN ¹³C à 80 ppm (Z)

Comme nous l'avons mentionnée précédemment (3.2.1 – Comparaison des signaux obtenus avec les résultats de l'article d'Etienne Grau), un signal qui n'était pas mentionné dans l'article est bien visible sur le spectre RMN ¹³C à 80 ppm. Comme il peut être observé sur la Figure 51-b, la résolution faible du spectre RMN du précatalyseur utilisé pour l'article a rendu difficile une considération de ce signal mais qui peut être déjà présent.

Cependant, nous retrouvons ce signal ¹³C à 80 ppm sur le précatalyseur C4 qui a une conversion THF → ClBuO⁻ similaire au précatalyseur de l'article. La résolution du spectre RMN est ici meilleure et permet avec certitude de considérer ce signal comme une espèce ¹³C supplémentaire.

Le précatalyseur C4 a également fait l'objet d'une analyse par corrélation hétéronucléaire (HETCOR) entre les signaux ¹³C et ¹H avec un long temps de contact afin d'observer les corrélations à plus longue distance. Le spectre RMN 2D reportant cette analyse est montré dans la Figure 55. Les signaux correspondant au THF (B et E) et au ClBuO⁻ (A, C et D) sont bien observés et corrélient bien avec les déplacements chimiques ¹³C et ¹H reportés dans le Tableau 23. L'espèce présente à 80 ppm (¹³C), appelée « Z », quant à elle, corrélie avec une espèce ¹H à 4,7 ppm. Ce signal corrélie également à une distance plus longue avec le -CH₂- en position β du THF (signal à 26 ppm en ¹³C). Il n'est pas possible d'identifier cette espèce par les calculs

théoriques déjà réalisés résumés dans le Tableau 24 : aucune des espèces répertoriées ne présentent des déplacements chimiques similaires.

Il est envisageable que cette espèce soit un complexe $TiCl_4(THF)_2$, la formation de ce dernier étant possible lors de l'ajout de $TiCl_4$ sur le support $MgCl_2(THF)_{1,5}$. Malgré les lavages au toluène, cette espèce peut rester adsorbée sur le support à l'état de traces dans le précatalyseur. Toutefois, ce complexe est moléculaire et ne permet pas de polymérisation à des activités aussi importantes qu'un site actif supporté. L'influence de ce complexe lors de la polymérisation est sans doute négligeable.

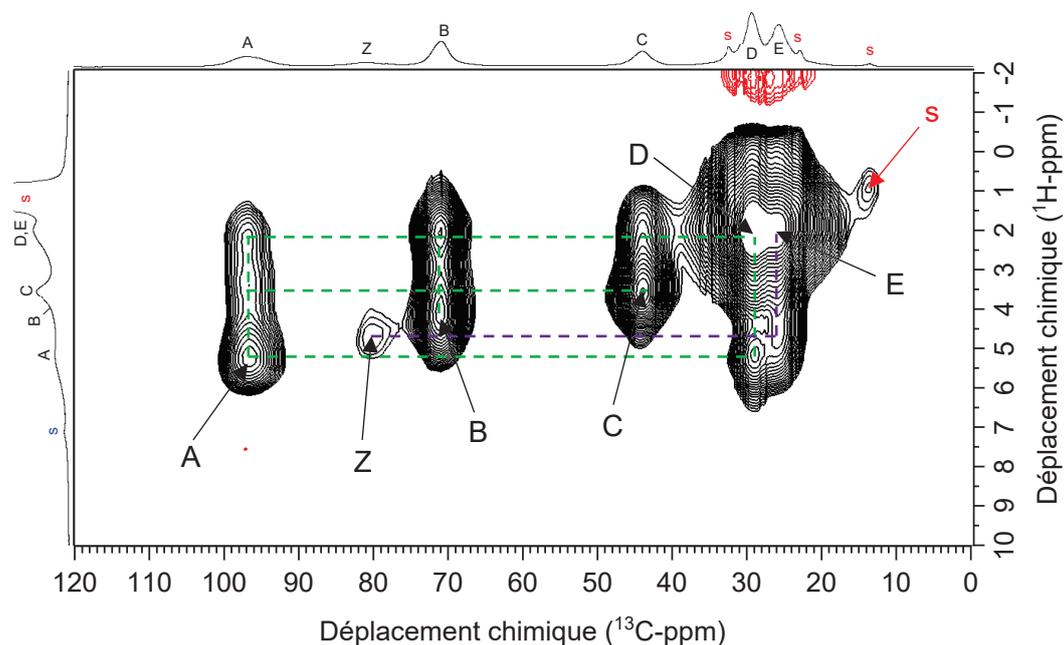


Figure 55 : Spectre RMN du solide 2D-HETCOR $^{13}C-^1H$ à (temps de contact = 2000 μs) du précatalyseur C4. S : heptane.

3.3 – Spectroscopie RMN du solide après traitement BCl_3

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le BCl_3 est l'acide de Lewis qui a un effet notable sur l'activité en polymérisation, que ce soit du propylène ou de l'éthylène. Cette partie concernera donc l'effet du BCl_3 sur la structure du précatalyseur mais surtout sur les ligands THF et ClBuO- présents à la surface.

3.3.1 – Précatalyseur B/Ti = 1,35

Le précatalyseur Référence a été traité avec le BCl_3 : un précatalyseur modifié est obtenu avec un rapport B/Ti = 1,35. Ce précatalyseur a été utilisé dans l'étude cinétique dans le chapitre

précédent et montre l'augmentation d'activité en polymérisation la plus conséquente ($33 \text{ kg}_{\text{PE}} \cdot (\text{g}_{\text{cata}} \cdot \text{h})^{-1}$ contre $12 \text{ kg}_{\text{PE}} \cdot (\text{g}_{\text{cata}} \cdot \text{h})^{-1}$ pour le précatalyseur de référence).

3.3.1.1 – Analyse par spectroscopie RMN du solide ^{13}C et ^1H

La Figure 56 représente le spectre de RMN du solide ^{13}C par polarisation croisée (CP) du précatalyseur B/Ti = 1,35 (noir) avec le spectre RMN du précatalyseur C4 (gris) en comparaison. A première vue, les spectres RMN sont très différents : les espèces de THF et de ClBuO⁻ ont totalement disparu. Il est à noter que nous retrouvons des traces d'heptane utilisé dans les lavages du précatalyseur après le traitement par BCl_3 .

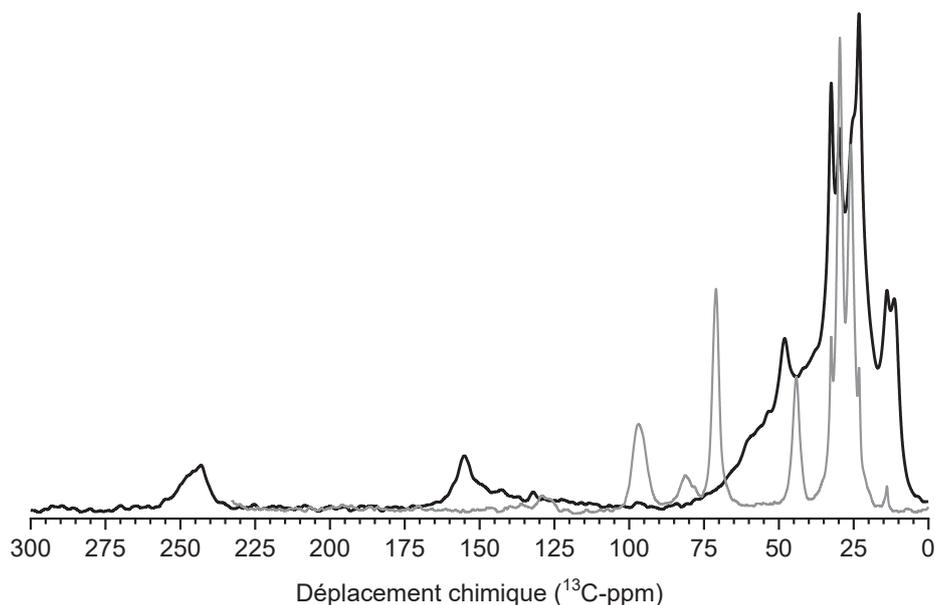


Figure 56 : Spectre RMN du solide ^{13}C CP du précatalyseur B/Ti = 1,35 (—) et du précatalyseur C4 (---). 500 MHz, vitesse de rotation : 12,5 kHz.

La présence de nouvelles espèces à de hauts déplacements chimiques est observée à 155 et 244 ppm. De 0 à 75 ppm un massif très large est présent dans lequel nous distinguons un signal à 48 ppm, un épaulement sur le signal d'heptane à 26 ppm et un dernier signal à 12 ppm. La Figure 57-a représente le spectre RMN précédent mais seulement sur la gamme 0-120 ppm où nous apercevons plus aisément les 3 pics/épaulements cités précédemment.

Il est impossible de distinguer d'autres espèces dans ce massif mais qui peuvent être présentes sur le précatalyseur. De plus malgré un fort découplage, la présence de pics larges indique une forte hétérogénéité de surface. La Figure 57-b est le spectre RMN comparatif pour

le ^1H avec une impulsion écho de spin. Afin de s'affranchir des couplages dipolaires, il a été réalisé à une vitesse de rotation à l'angle magique de 60 kHz.

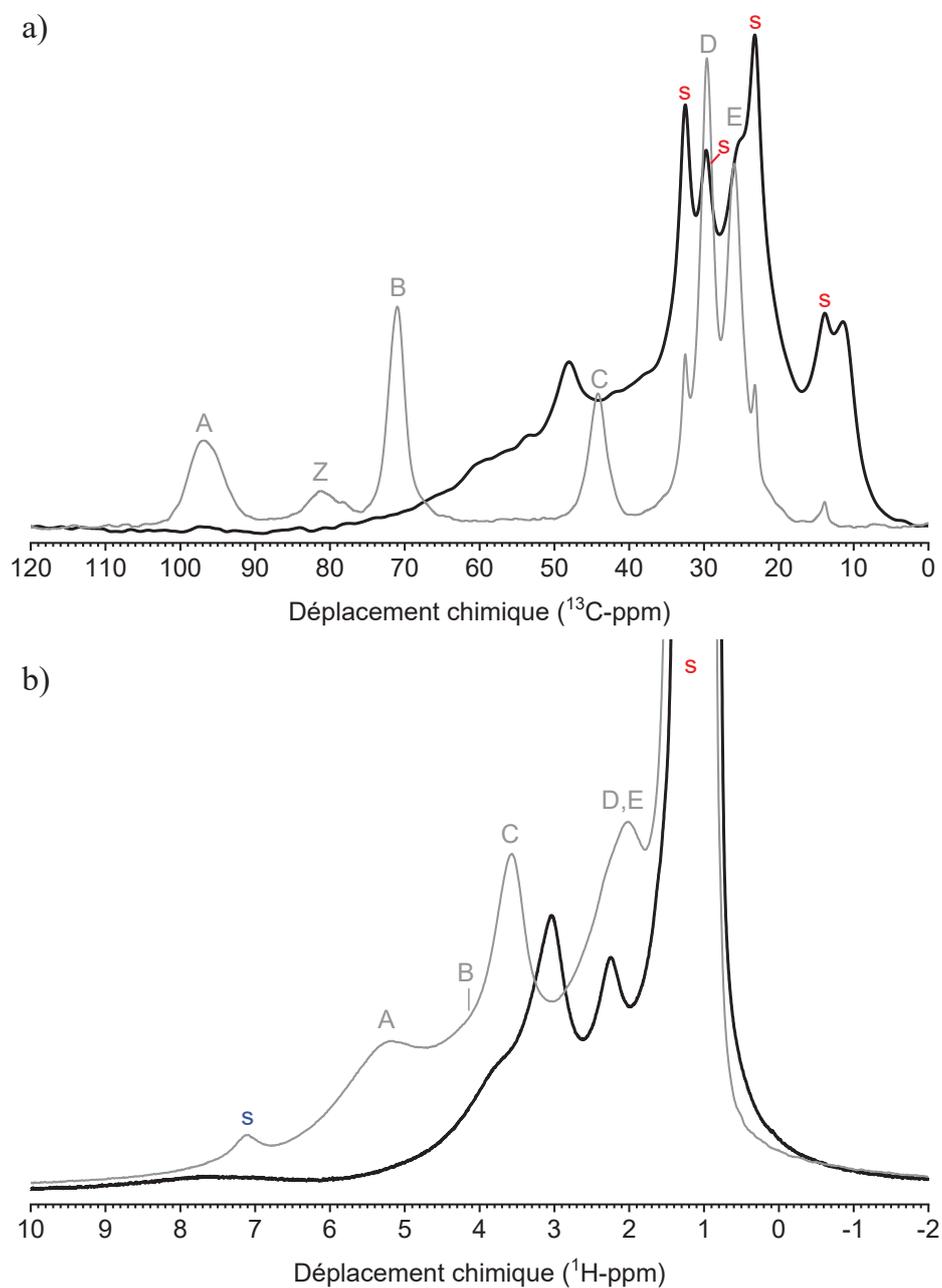


Figure 57 : Superposition du précatalyseur $B/\text{Ti} = 1,35$ (—) et du précatalyseur natif C4 (—) par spectroscopie RMN solide ^1H écho de spin (a) et ^{13}C CP (b) dans la gamme 0-120 ppm.
S : heptane. S : toluène.

Par RMN du solide ^1H , trois espèces sont observées à 2,3 ppm, 3,0 ppm et un épaulement à 3,7 ppm. Un signal très large et de très faible intensité est également présent sur la gamme

6,5-9,5 ppm qui est un signal propre à la sonde car il n'apparaît pas lorsqu'une autre sonde est utilisée.

Comme pour le spectre RMN du ^{13}C (Figure 57-a), les signaux caractéristiques du ligand THF (B et E) ne sont plus présents sur le spectre RMN ^1H . Le ligand ClBuO- semble être présent car nous avons les signaux C et D encore visibles sur le spectre RMN. Toutefois, ce ligand ne serait pas lié à un titane (IV) car, que ce soit sur le spectre RMN ^{13}C ou le spectre RMN ^1H , la présence du signal du groupement $-\text{CH}_2-$ en position α de l'oxygène n'est plus présent à 96 ppm (^{13}C) ou à 5,2 ppm (^1H). Le signal à 3,0 ppm sur le spectre RMN ^1H est quant à lui inexistant sur le spectre RMN du précatalyseur de référence.

Une expérience HETCOR ^{13}C - ^1H a également été réalisée sur le précatalyseur B/Ti = 1,35 à deux temps de contact différents (0,5 ms et 2 ms) pour observer les corrélations $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ à différentes distances. Ces spectres RMN sont présentés Figure 58. A temps de contact court, c'est-à-dire en observant les protons directement liés aux carbones, seuls les signaux dans la gamme 0-75 ppm (^{13}C) sont présents. En ne comptant pas les signaux correspondants à l'heptane (représentés par un « S »), 5 espèces sont distinguées (numérotées de 1 à 5) et les valeurs de leurs déplacements chimiques sont reportées dans le Tableau 25.

Ces signaux semblent correspondre à 3 espèces de protons différentes, le signal 1 au signal ^1H à 2,3 ppm, le signal 2 au signal ^1H à 3,0 ppm et les signaux 3,4 et 5 au signal ^1H à 3,7 ppm, ces derniers semblant donc être des espèces de même nature chimique.

Les signaux à 155 et 244 ppm du spectre RMN ^{13}C sur la Figure 56 (numérotés 6 et 7) ne sont présents qu'à long temps de contact (2 ms) ce qui peut être interprété comme des espèces de ^{13}C n'ayant pas de protons directement liés.

La corrélation supposée entre ces deux espèces ^{13}C et les signaux ^1H représentent une corrélation distante de plusieurs liaisons. Le signal à $\delta(^{13}\text{C}) = 155$ ppm corrèle indirectement avec le signal à $\delta(^{13}\text{C}) = 12$ ppm (ces deux ^{13}C corréleront avec le proton à $\delta(^1\text{H}) = 2,3$ ppm) tandis que le signal à $\delta(^{13}\text{C}) = 244$ ppm corrèle indirectement avec le signal à $\delta(^{13}\text{C}) = 26$ ppm (ces deux ^{13}C corréleront avec le proton à $\delta(^1\text{H}) = 3$ ppm).

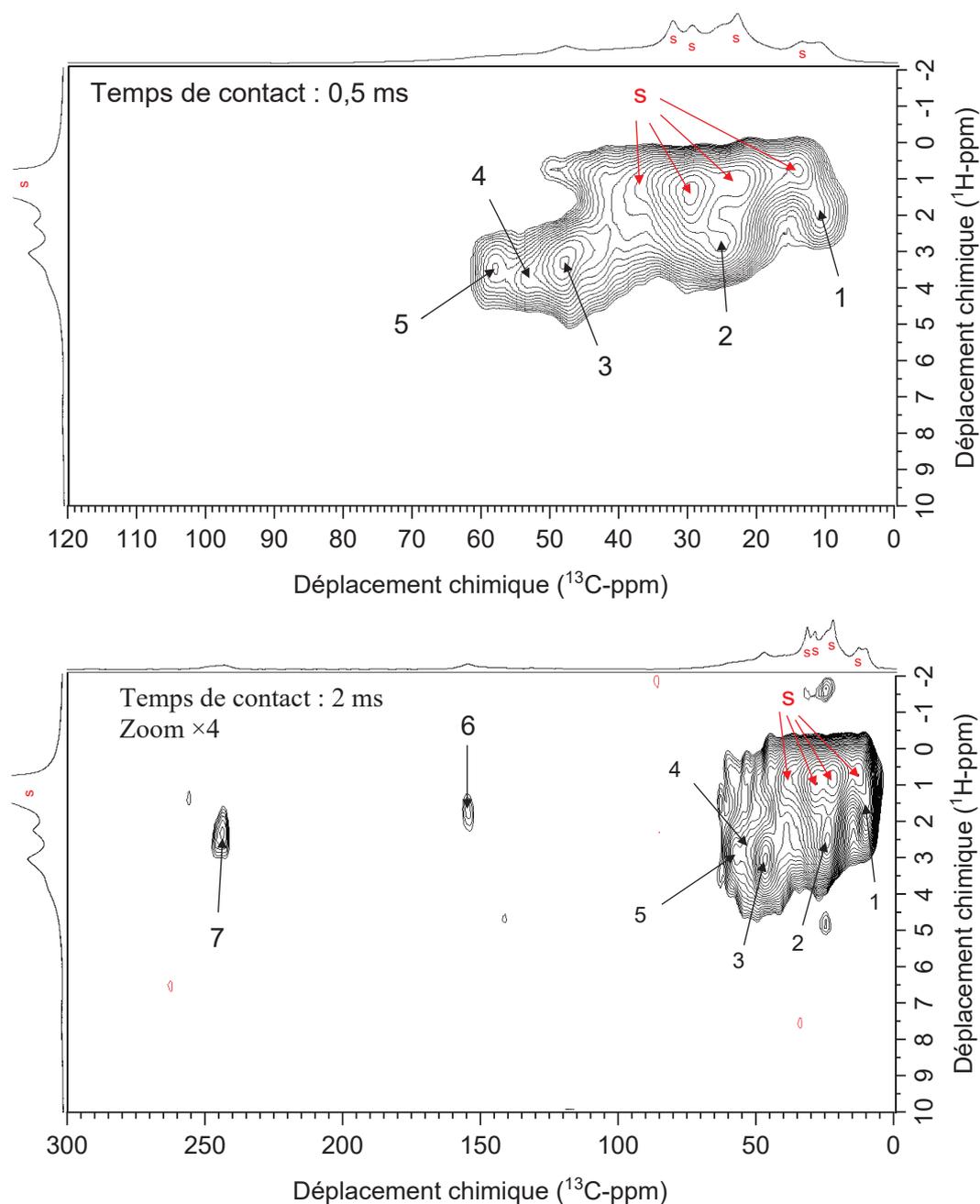


Figure 58 : Expérience HETCOR ^{13}C - ^1H du précatalyseur B/Ti = 1,35 à deux temps de contact différents (0,5 et 2 ms). S : heptane.

Le signal à 244 ppm en RMN du ^{13}C peut correspondre à différentes espèces : un groupement C=O d'une cétone,² ou un groupement carbène C=M où M est un métal de transition (ici le titane).³ Le signal à 155 ppm (^{13}C) est caractéristique d'un groupement alcène (C=C) tandis que le signal à 12 ppm (^{13}C) d'un groupement $-\text{CH}_3$. Le signal à 26 ppm (^{13}C) semble être un groupement $-\text{CH}_2-$ peu déblindé par son environnement. Le signal à 48 ppm peut correspondre à un groupement $-\text{CH}_2-$ en position α d'un atome de chlore.

Tableau 25 : Valeurs des déplacements chimiques ^{13}C et ^1H des signaux observés du précatalyseur $\text{B/Ti} = 1,35$.

Signal	1	2	3	4	5	6	7
$\delta(^{13}\text{C}\text{-ppm})$	12	26	48	53	58	155	244
$\delta(^1\text{H}\text{-ppm})$	2,3	3,0	3,7	3,7	3,7	2,3	3,0

3.3.1.2 – Analyse par spectroscopie RMN du solide ^{11}B

Le noyau ^{11}B est un noyau quadripolaire ($\text{spin} \geq 1$) et sa caractérisation par spectroscopie RMN du solide est plus difficile. En effet, le couplage quadripolaire dépend du premier et second ordre d'interaction et n'est donc pas moyennée par la rotation à l'angle magique (voir Chapitre 1). Le signal d'une espèce quadripolaire n'a pas la forme d'une gaussienne ce qui ne rend pas l'interprétation triviale. L'utilisation de la polarisation croisée (CP) n'est pas adaptée car elle induira une distorsion des formes de lignes (*lineshapes*) et l'information quadripolaire sera perdue.

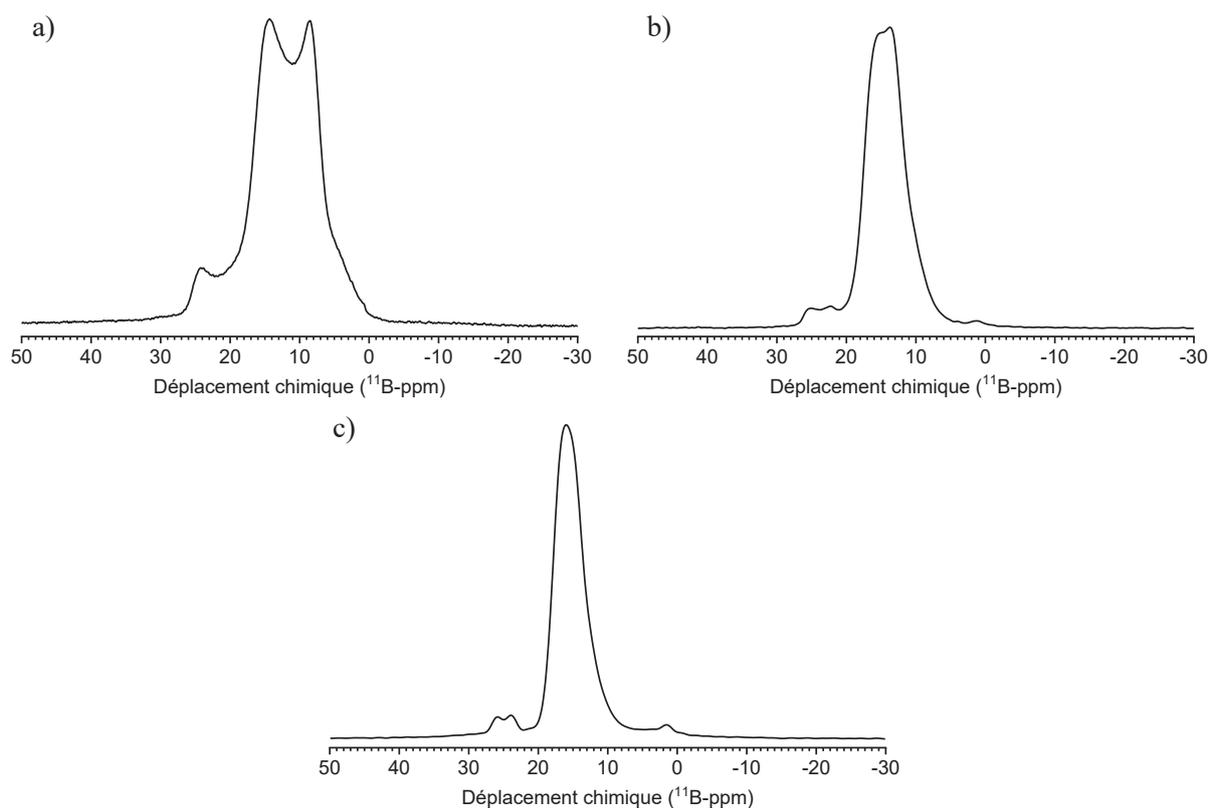


Figure 59 : Spectre RMN du solide ^{11}B écho de spin du précatalyseur $\text{B/Ti} = 1,35$. Découplage ^1H . a) 500 MHz. b) 700 MHz. c) 800 MHz.

La Figure 59 ci-dessus représente le spectre RMN du solide ^{11}B du précatalyseur $\text{B/Ti} = 1,35$ à différents champs magnétiques (500, 700 et 800 MHz en fréquence de Larmor du proton).

L'utilisation de différents champs magnétiques peut apporter une aide supplémentaire car la largeur des signaux d'espèces quadripolaires dépend grandement de la fréquence de Larmor appliquée. Trois espèces ^{11}B sont visibles sur les spectres RMN 700 (b) et 800 MHz (c), tandis que deux espèces apparaissent clairement sur le spectre RMN du 500 MHz, la troisième étant masquée par le signal de l'espèce principale. Les deux premières espèces ont un signal observable entre 20 et 30 ppm et entre 5 et 20 ppm.

Une expérience MQMAS a été réalisée afin d'isoler les espèces et extraire les déplacements chimiques isotropiques avec le spectromètre 500 MHz (fréquence du proton). L'observation de deux espèces à déplacements chimiques isotropiques à 27 ppm et à 18 ppm est confirmée, la troisième étant trop faible en intensité si existante comme nous pouvons le voir sur la Figure 60. Une quatrième espèce est visible à $\delta_{\text{iso}} = 22$ ppm. La déconvolution grâce à des logiciels tels que « *dmfit* » n'a pas permis de retrouver ces espèces et de quantifier leur constante de couplage quadripolaire, possiblement dû à l'hétérogénéité de surface du précatalyseur. En effet, alors qu'il y a deux espèces (THF et ClBuO-) déjà présentes après l'ajout du TiCl_4 , le BCl_3 est également connu pour pouvoir ouvrir à nouveau le cycle THF.⁴ De plus, la possible présence de cétones et d'alcènes montre que de nombreuses réactions peuvent avoir lieu durant le traitement par BCl_3 (réactions acide-base de Lewis). Des déconvolutions plus poussées introduisant cette hétérogénéité sont donc envisagées.

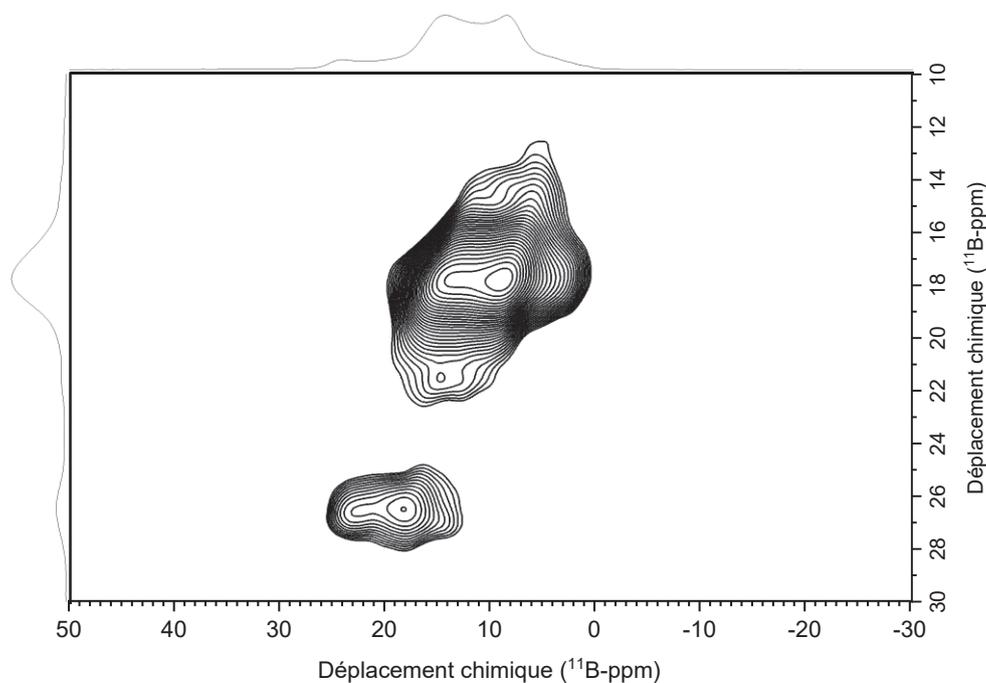


Figure 60 : Expérience MQMAS ^{11}B - ^{11}B du précatalyseur $\text{B}/\text{Ti} = 1,35$.

Comme il a été montré dans le chapitre bibliographique, la caractérisation par RMN du solide est rarement utilisée sans modélisation et la combinaison avec des calculs théoriques tels que la DFT est nécessaire. Cette thèse est issue d'un projet ANR en collaboration avec des laboratoires de caractérisation (spectroscopies RMN et RPE) et le laboratoire C2P2 (catalyse de polymérisation). Une nouvelle collaboration avec un groupe de recherche se consacrant à la modélisation pourrait permettre des éclaircissements sur les structures formées. Les espèces observées ici proviennent essentiellement du THF et ne reflètent pas forcément un site de titane activable et par conséquent de l'augmentation de la concentration en site actif par le traitement par BCl_3 . En effet, les sites que nous observons sont les sites les plus acides qui ne sont pas forcément propices à l'étape de coordination/insertion après l'addition d'un cocatalyseur (alkylaluminium).

3.3.2 – Précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$ et son traitement par BCl_3

Le choix d'utiliser l'éthanol comme base de Lewis pour activer le MgCl_2 est également pertinent comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent. En effet, ces précatalyseurs sont aussi utilisés industriellement et le ligand EtOH a déjà fait l'objet d'un travail de compréhension des espèces en surface d'un précatalyseur Ziegler-Natta au sein du laboratoire C2P2.⁵ De plus, l'éthanol fera office d'espèce « modèle » en RMN du solide car elle ne subit pas de réaction d'ouverture de cycle comme le THF qui compliquait la compréhension des espèces de surface après le traitement par BCl_3 .

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré que pour l'EtOH l'effet de BCl_3 se traduit, comme pour le précatalyseur THF, c'est-à-dire par une augmentation d'activité en polymérisation sans modifier les propriétés des polymères synthétisés.

3.3.2.1 – Précatalyseur natif

Le précatalyseur Référence-EtOH, utilisé dans le chapitre précédent pour observer l'effet BCl_3 a servi de précatalyseur de référence avec l'éthanol comme une base de Lewis également pour la caractérisation par RMN du solide. La Figure 61 représente les spectres RMN ^1H (a) et ^{13}C de ce précatalyseur. Grâce au travail incluant le laboratoire C2P2 et le centre RMN à Très Hauts Champs, les déplacements chimiques ^{13}C et ^1H peuvent être attribués.⁵

En effet, les signaux A, B et C présents sur les spectres RMN ^1H et ^{13}C sont référencés grâce la corrélation HETCOR ^{13}C - ^1H du précatalyseur avec un temps de contact long reportée sur la Figure 62 et les déplacements chimiques de ces trois espèces montrées dans le Tableau 26.

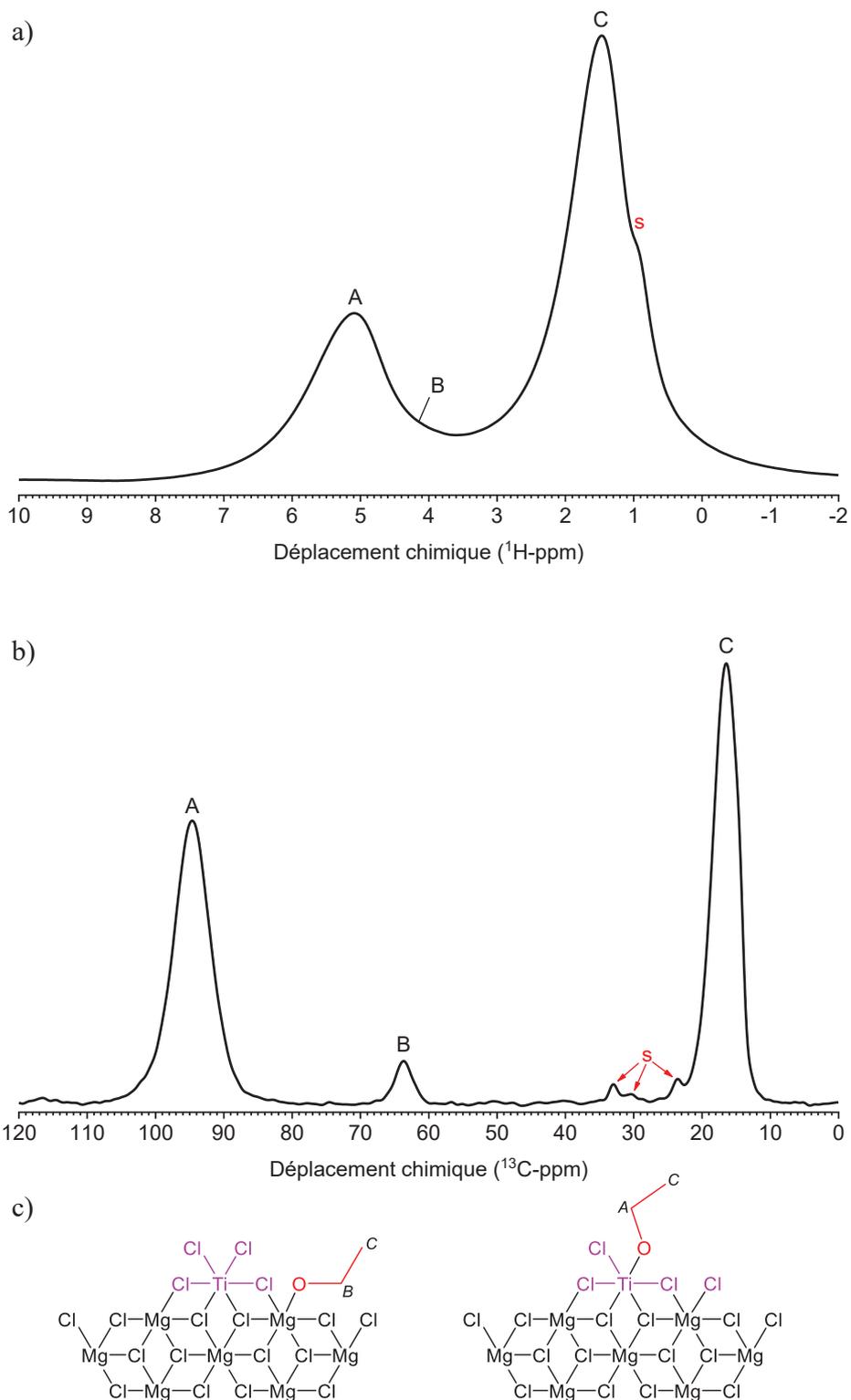


Figure 61 : Précatalyseur $TiCl_4/MgCl_2/EtOH$ par spectroscopie RMN du solide 1H écho de spin (a) et ^{13}C CP (b). **s** : heptane. c) représentation schématique des espèces présentes.

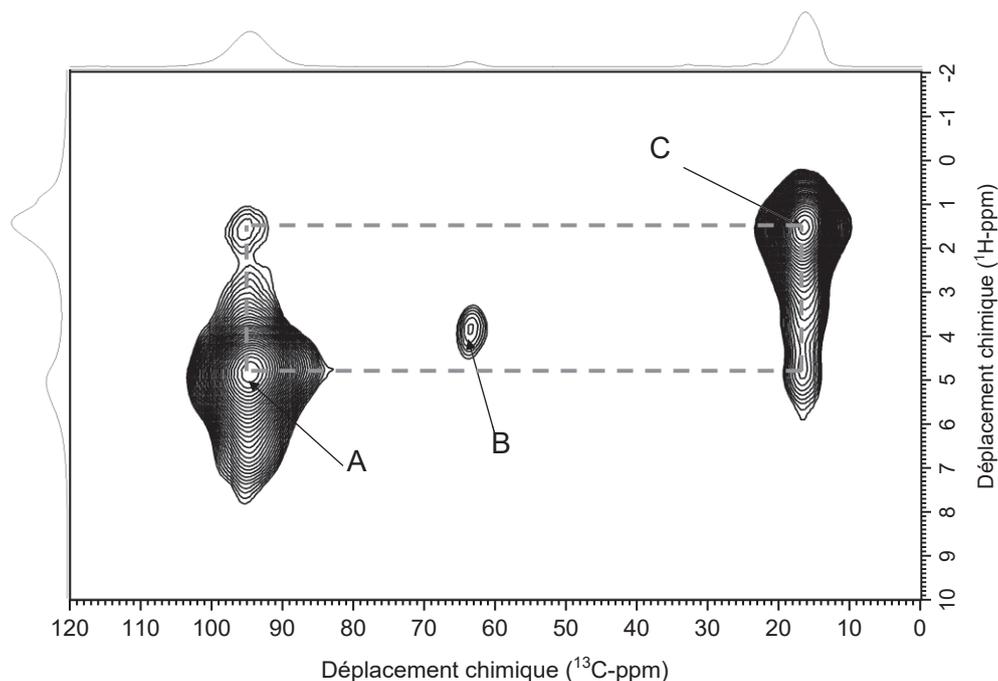


Figure 62 : Corrélation HETCOR ^{13}C - ^1H du précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$ avec un temps de contact de 0,5 ms.

Grâce aux calculs DFT effectués sur ce type de catalyseur, les déplacements chimiques des espèces A, B et C sont attribués. Tandis que C est un groupement méthyle commun, A et B sont des groupements $-\text{CH}_2-$ en position α de l'oxygène, liés au titane et au magnésium, respectivement, comme la Figure 61-c le montre.

Tableau 26 : Déplacements chimiques ^{13}C et ^1H des espèces reportées du précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$.

Signal	A	B	C
$\delta(^{13}\text{C}\text{-ppm})$	95	64	16
$\delta(^1\text{H}\text{-ppm})$	5,0	3,9	1,4

3.3.2.2 – Traitement du précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ par BCl_3

Le précatalyseur EtOH traité par BCl_3 utilisé dans le chapitre précédent a été caractérisé par spectroscopie RMN du solide et les spectres obtenus par RMN du ^1H (a) et du ^{13}C (b) sont montrés Figure 63.

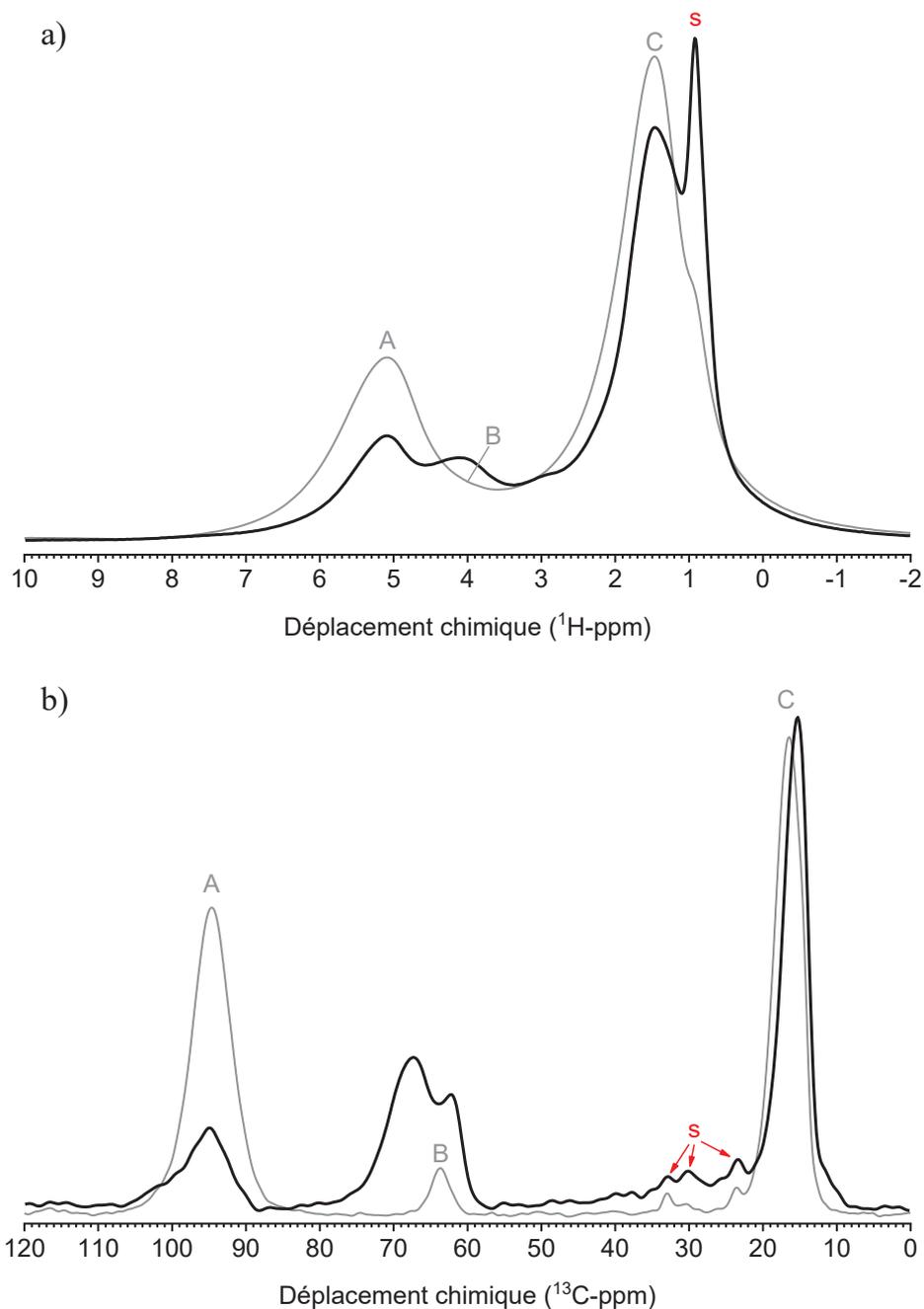


Figure 63 : Spectres RMN du solide ^1H écho de spin (a) et ^{13}C CP (b) des précatalyseurs Référence-EtOH (—) et traité par BCl_3 (---). S : heptane.

Nous pouvons observer sur le spectre RMN ^{13}C qu'une nouvelle espèce fait son apparition autour de 68 ppm. L'observation de cette nouvelle espèce est également faite sur le spectre RMN ^1H . A 3 ppm (^1H), un signal apparaît proche du signal B. Par corrélation HETCOR ^{13}C - ^1H avec un long temps de contact (Figure 64), le nouveau signal observé à 68 ppm sur le spectre RMN ^{13}C corrèle avec une espèce ^1H dissimulée entre les signaux A et B à 4,3 ppm. Ce nouveau signal ^{13}C corrèle indirectement avec le groupement CH_3 - de l'éthanol (les deux signaux ^{13}C corréleront avec le proton à $\delta(^1\text{H}) = 4,3$ ppm). La gamme de déplacements chimiques auxquels se

trouve ce nouveau signal nous laisse penser que, comme les signaux A et B, il représente un groupement $-CH_2-$ en position α de l'oxygène.

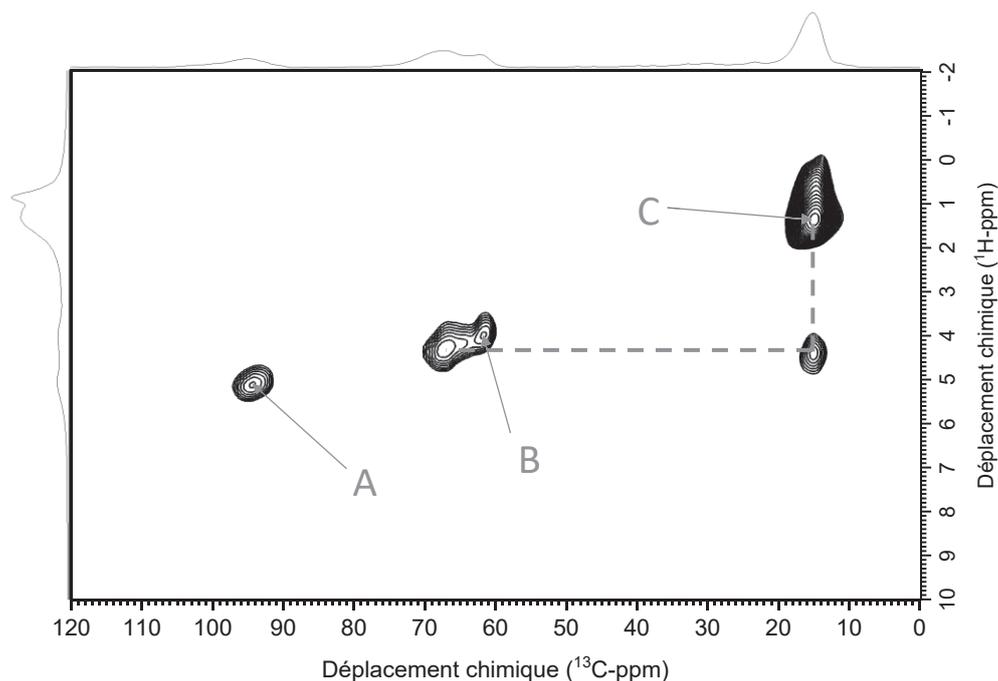


Figure 64 : Corrélation HETCOR $^{13}C-^1H$ du précatalyseur $TiCl_4/MgCl_2/EtOH$ après traitement par BCl_3 . Temps de contact : 2 ms.

La spectroscopie RMN du solide du ^{11}B a également été effectuée et le signal obtenu est montré sur la Figure 65. Une espèce très intense apparaît à $\delta_{iso} = 18$ ppm, même déplacement chimique que l'espèce ^{11}B majoritaire dans le cas du THF comme base de Lewis (Figure 59 et Figure 60). Entre 0 et 10 ppm, un signal comparable au signal de la même région est également remarqué.

Malgré la perte d'information quadripolaire, une corrélation HETCOR $^{11}B-^1H$ permet d'observer les interactions $^1H-^{11}B$ sur ce précatalyseur modifié et la corrélation avec un temps de contact court est montrée Figure 66. Le signal ^{11}B corrèle avec 2 espèces de protons : l'une à 4,5 ppm et la seconde à 1,4 ppm. Cela signifie que ce signal ^{11}B corrèle indirectement avec le nouveau signal apparu à 68 ppm (^{13}C), c'est-à-dire au groupement $-CH_2-$ en position α de l'oxygène, et indirectement avec le signal du groupement CH_3- .

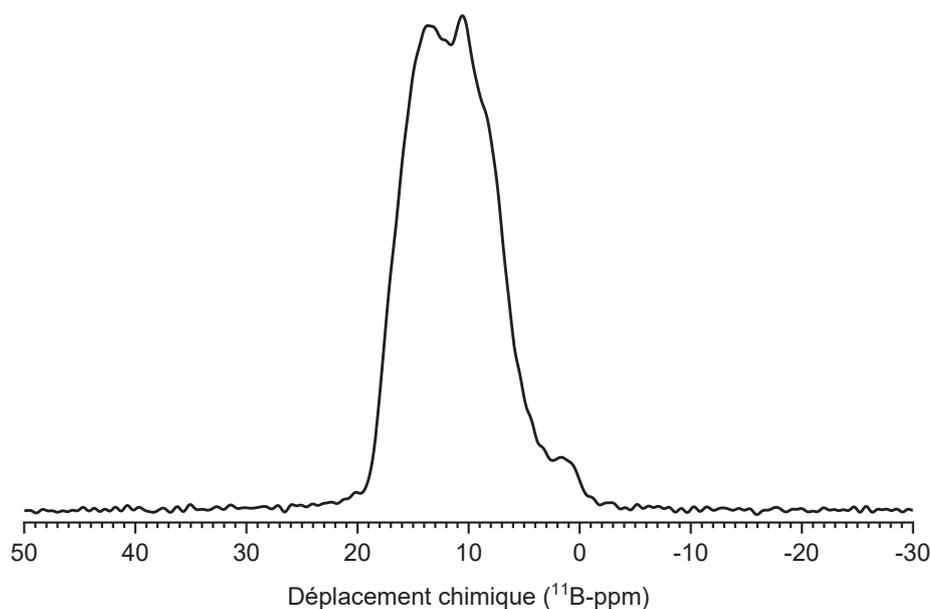


Figure 65 : Spectres RMN du solide ^{11}B écho de spin du précatalyseur Référence-EtOH traité par BCl_3 avec un découplage ^1H .

Des espèces ^{11}B -éthanolate seraient donc formées lors d'un transfert de l'éthanolate du titane ou du magnésium vers le bore. Cette réaction de « transmétallation » avec le titane est la réaction la plus probable car les signaux des espèces ^{13}C et ^1H de l'éthanolate lié au magnésium ne baisse pas en intensité sur les spectres RMN tandis que les signaux correspondant à l'éthanolate lié au titane ont diminués après l'ajout de BCl_3 .

D'après la littérature, un déplacement chimique à 18 ppm (^{11}B) peut correspondre à un composé $\text{B}(\text{OEt})_3$ en phase liquide.⁶ Toutefois, dans le cas d'une trisubstitution des chlores de BCl_3 , l'espèce serait à l'état moléculaire (c'est-à-dire non supportée) et ne serait plus présente après les étapes de lavage et de séchage. Une espèce ^{11}B avec un ou deux éthanolates liés, $\text{BCl}_2(\text{OEt})$ ou $\text{BCl}(\text{OEt})_2$, serait plus probable sur une surface. Les déplacements chimiques des mono- et disubstitués sont à 32 ppm et 23 ppm respectivement, déplacements chimiques isotropiques dont les signaux ne sont pas présents sur le spectre RMN ^{11}B (Figure 65). En revanche, si ces espèces présentes dans le précatalyseur sont supportées, leur chimisorption peut influencer la structure (angles des liaisons, conformation) et, par conséquent leur déplacement chimique. Il est donc difficile d'attribuer parfaitement les signaux à des espèces chimiques établies, en sachant que nous nous trouvons dans un système très hétérogène. Comme vu précédemment, une étude approfondie incluant l'obtention des paramètres quadripolaires (spectres RMN MQMAS) permettrait d'identifier ces espèces en les comparant aux espèces

modélisées par des calculs DFT et la nécessité de travailler avec une équipe spécialement dédiée à la modélisation serait un plus.

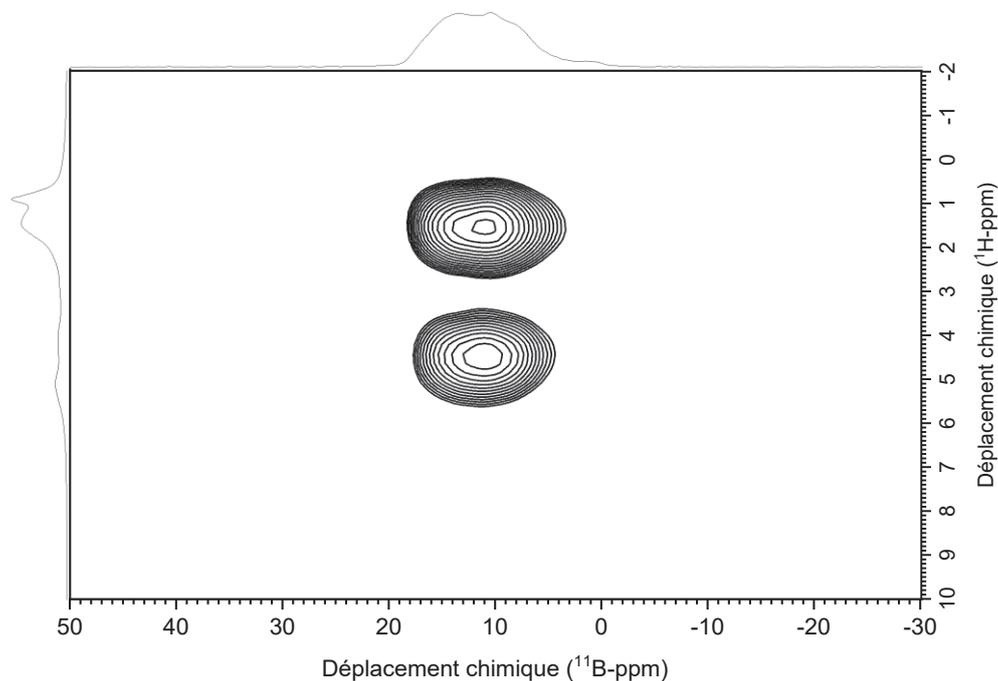


Figure 66 : *Corrélation HETCOR ^{11}B - ^1H du précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$ après un traitement par BCl_3 . Temps de contact : 0,5 ms.*

3.3.3 – Identification des espèces présentes à la surface du précatalyseur B/Ti = 1,35 (THF)

L'étude précédente, concernant le précatalyseur EtOH, nous permet d'avoir un nouveau regard sur les possibilités de réaction du BCl_3 sur le précatalyseur Référence (THF). Voici quelques possibilités de réaction de BCl_3 sur le précatalyseur et les ligands THF/ ClBuO- .

3.3.3.1 – Mise en évidence de la réaction de transmétallation du titane vers le bore

Cet échange entre le titane et le bore a aussi lieu dans le cas du composé ClBuO- . En effet, le déplacement chimique reporté pour une trisubstitution des chlores par les butanolates se trouverait également à 18 ppm.⁶ Ce déplacement chimique isotropique de l'espèce majeure est présent sur le spectre RMN ^{11}B du précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ traité par BCl_3 (Figure 59 et Figure 60). Ici, le chlore du ligand organique (ClBuO-) est lié à la surface ainsi une trisubstitution n'engendrera pas de composés moléculaires lavables comme dans le cas de l'EtOH du précatalyseur précédent. Sur le même spectre RMN, le signal se trouvant aux alentours de 22 ppm, et observé seulement par MQMAS (Figure 60), peut correspondre à une espèce ^{11}B qui a subi une disubstitution de ses chlores par les ClBuO- .

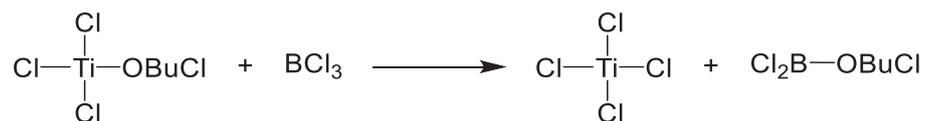


Figure 67 : Réaction de transmétallation du ClBuO- du titane vers le bore sur des composés moléculaires.

Pour montrer les déplacements chimiques (^{13}C) d'une réaction $\text{BCl}_3 + \text{THF}$, la réaction du support $\text{MgCl}_2(\text{THF})_{1,5}$ avec BCl_3 a été effectuée pendant 2h à 90°C . Après lavage et séchage, la poudre obtenue a été caractérisée par spectroscopie RMN du solide et le spectre RMN ^{13}C (CP) est représenté Figure 68. Le signal à 64 ppm correspond au groupement $-\text{CH}_2-$ en position α de l'oxygène d'un ClBuO- lié au bore. La réaction d'ouverture de cycle est donc possible avec BCl_3 . Cependant, sur le spectre RMN ^{13}C (CP) du précatalyseur B/Ti = 1,35 (Figure 56), l'hétérogénéité des espèces ne permet pas d'affirmer la présence ou non de ce signal à 64 ppm.

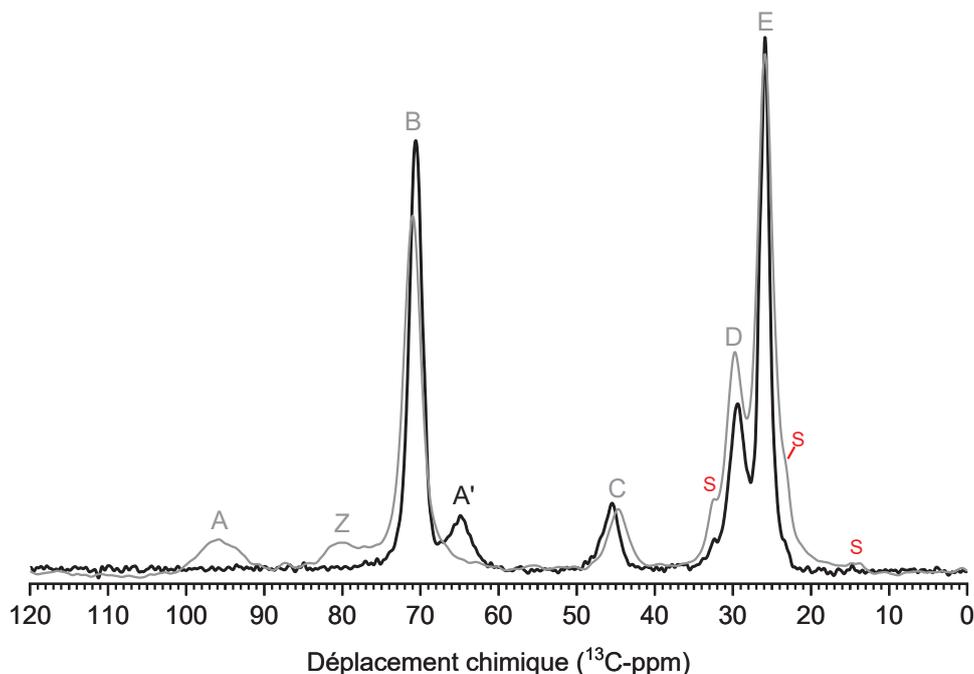


Figure 68 : Superposition des spectres RMN du solide ^{13}C (CP) du support $\text{MgCl}_2(\text{THF})_{1,5}$ traité par BCl_3 (**—**) et du précatalyseur Référence (**—**). 500/700 MHz ; vitesse de rotation : 12,5/22 kHz. **S** : heptane.

3.3.3.2 – Et les ligands THF ?

Le THF présent dans le précatalyseur devrait également pouvoir se lier à une molécule BCl_3 . Le bore devenant quaternaire, son déplacement chimique se trouverait aux alentours de 10 ppm (^{11}B), espèce possiblement présente sur le spectre RMN ^{11}B du précatalyseur Référence (Figure 59). Toutefois, l'espèce $\text{BCl}_3(\text{THF})$ n'est pas thermodynamiquement stable lorsque le composé

se trouve au-dessus de 20°C et l'ouverture du cycle a lieu, formant l'espèce $\text{BCl}_2(\text{OBUCl})$, réaction représentée sur la Figure 69.⁴ Il est aussi reporté qu'en chauffant, cette dernière n'est également pas stable conduisant à la formation de 4-dichlorobutane et de B_2O_3 . Aucune trace de la formation de ces espèces n'est prouvée : le déplacement chimique isotropique ^{11}B du B_2O_3 étant à 15 ppm et le déplacement chimique ^{13}C du 4-dichlorobutane étant à 44 ppm, non observés sur la Figure 59 et la Figure 57, respectivement.

Même si la réaction de transmétallation a lieu lors de l'ajout de BCl_3 sur le précatalyseur de Référence, il semblerait que le composé ClBuO- , qu'il soit lié au titane ou au bore, évolue, le spectre RMN ^{13}C du précatalyseur B/Ti = 1,35 ne comportant pas les signaux correspondants. De plus, il faut rappeler que des espèces $\delta(^{13}\text{C}) = 155$ et $\delta(^{13}\text{C}) = 244$ ppm non identifiées ne correspondent pas aux déplacements chimiques des espèces hypothétiques d'une réaction du THF avec BCl_3 .

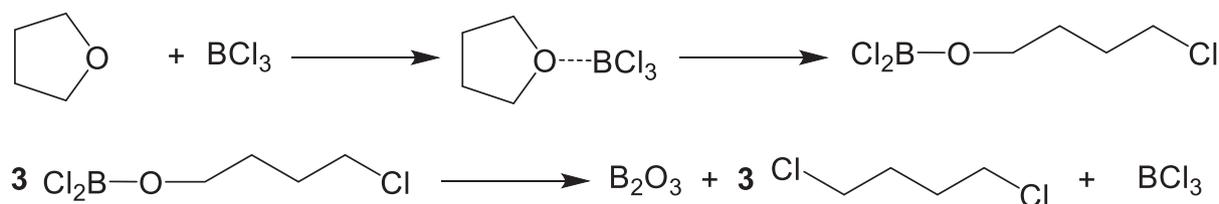


Figure 69 : Produits formés après la réaction de transmétallation ou de coordination du THF au BCl_3 .⁴

Cette réaction de formation d'un seul groupement ClBuO- lié au bore est possible dans des conditions stœchiométriques bien précises (ici $\text{THF/B} = 1$). Dans le cas d'un précatalyseur Ziegler-Natta, ce rapport varie selon le traitement par BCl_3 appliqué. Dans le cas de la synthèse du précatalyseur B/Ti = 1,35, nous avons introduit BCl_3 avec un rapport $\text{THF/B} = 0,8$. La formation du bore monosubstitué par ClBuO- est donc envisageable.

3.3.3.3 – Autre réaction possible : la formation d'un carbocation

Les acides de Lewis sont également connus pour amorcer la polymérisation cationique par ouverture de cycle des oxiranes. La Figure 70 montre la polymérisation cationique du THF par BCl_3 .⁷

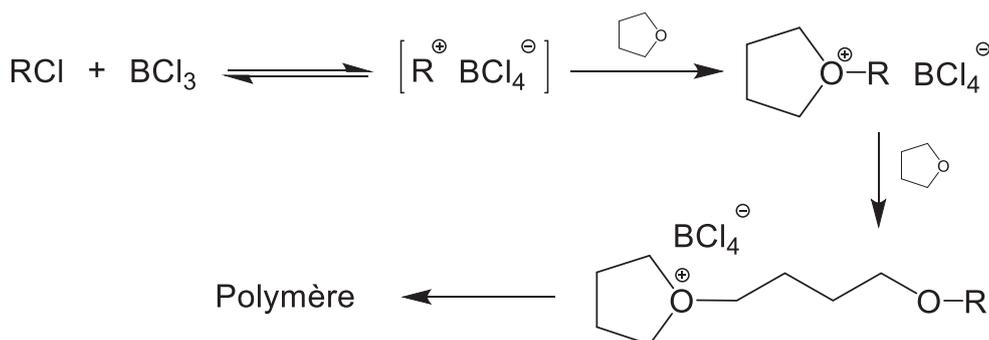


Figure 70 : Polymérisation cationique par ouverture de cycle du THF par BCl_3 . R = chaîne alkyle.

Dans notre cas, nous parlerons plutôt d’une oligomérisation car cette réaction n’excéderait pas 1-2 unité(s) monomère(s). En effet, nous avons un rapport THF/B = 0,8 lors de la synthèse du précatalyseur B/Ti = 1,35. Il est nécessaire d’avoir un composé R-Cl pour créer le centre cationique qui peut venir du groupement ClBuO- présent sur le précatalyseur. Ainsi, l’intermédiaire représenté sur la Figure 71 serait formé.

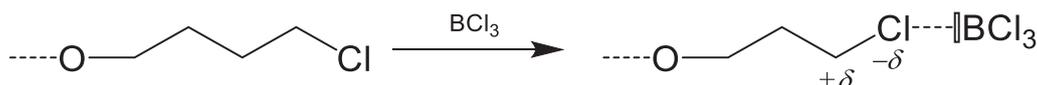


Figure 71 : Intermédiaire $BCl_3 + ClBuO-$.

Toutefois, la présence de THF libre sur le précatalyseur de Référence est faible (Figure 68). L’espèce OBu^+/BCl_4^- peut donc évoluer avant de réagir avec un nouveau THF. Elle peut en particulier se réarranger de façon à former le carbocation le plus stable comme ci-dessous :

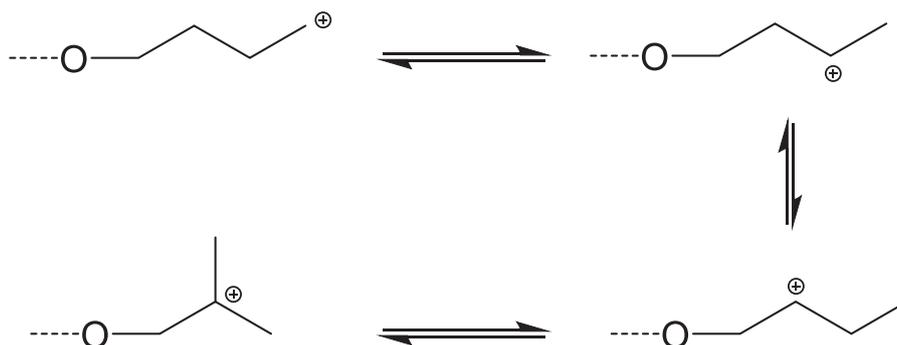


Figure 72 : Réarrangement des carbocations OBu^+ .

Il est difficile de prédire les déplacements chimiques ^{13}C des carbocations et leur faible stabilité ne permet d’avoir une littérature conséquente à ce sujet. Cependant, il a été remarqué que des carbocations peuvent être l’objet de caractérisation par spectroscopie RMN du solide ^{13}C et observé à très bas champs (aux alentours de 200 ppm).⁸ Ce qui pourrait expliquer les

signaux ^{13}C présents à 244 et 155 ppm ainsi que la formation d'un groupement CH_3 - suspectée par les spectres RMN obtenus.

Ce carbocation pourrait être également un intermédiaire pour la formation d'un alcène avec le départ du proton le plus acide de la chaîne. En revanche, ces réactions n'expliquent pas l'absence du groupement $-\text{CH}_2-$ en position α de l'oxygène sur les spectres RMN ^1H ou ^{13}C . Ces carbocations sont toutefois très représentatifs de sites très acides.

3.3.3.4 – Une cétone ?

200 ppm est un déplacement chimique du ^{13}C très connu pour le groupement $\text{C}=\text{O}$ des molécules cétoniques en chimie organique. Toutefois, leur présence dans un système solide implique que ces cétones sont coordonnées ou liées sur la surface (avec Ti, Mg et B). La coordination avec le TiCl_4 est déjà reportée et implique une augmentation du déplacement chimique du $\text{C}=\text{O}$ (par rapport à la même cétone libre) ce qui serait en adéquation avec le signal à 244 ppm sur le spectre RMN ^{13}C (Figure 56).²

La présence d'une telle espèce sur la surface serait due à deux réactions : la première concernerait une oxydation de l'alcoolate ($\text{C}-\text{O}^-$) en cétone ($\text{C}=\text{O}$) et la seconde d'un ajout ou transfert d'un groupement alkyle sur le carbone du $\text{C}=\text{O}$, le signal du carbone du $\text{C}=\text{O}$ d'un aldéhyde étant trop blindé en déplacement chimique du ^{13}C . Cela implique des conditions très précises et pas forcément réalisables. En effet, l'oxydation du composé conduirait à la réduction d'une autre espèce qui n'est pas remarquée.

3.3.3.5 – Conclusion sur les espèces possibles présentes après ajout de BCl_3

L'ajout d'un acide de Lewis permet d'envisager de nombreuses réactions avec les ligands THF et ClBuO^- . La réaction la plus évidente est mise en évidence pour le précatalyseur EtOH. Il s'agit de la transmétallation du ligand ClBuO^- du titane vers le bore. Toutefois, dans le cas du THF, la correspondance avec les signaux obtenus par RMN du solide ^{13}C ou ^1H semble montrer que cette espèce évolue et d'autres réactions peuvent suivre telles que la formation d'un carbocation. Le signal très large sur le spectre RMN ^{13}C nous laisse penser à de nombreuses possibilités de produits dues à de nombreuses réactions secondaires.

La combinaison avec des calculs théoriques semble nécessaire et permettrait d'obtenir des informations sur les probabilités de présence des différentes espèces en surface du précatalyseur. Pour aller plus loin, une collaboration avec un groupe de recherche dédié à la modélisation permettrait de confirmer les structures formées.

3.4 – Caractérisation du site actif d'un catalyseur Ziegler-Natta (après alkylation)

Comme il a été longuement décrit dans la partie bibliographique, la caractérisation de l'addition d'un alkylaluminium (le cocatalyseur) sur le précatalyseur conduisant à la formation de sites actifs en polymérisation est un challenge. Comme déjà précisé, dans un système hétérogène comme la catalyse Ziegler-Natta, les sites en question sont très dilués, compliquant leur observation. La spectroscopie RMN du solide a notamment été utilisée par Blaakmeer *et al.*^{9,10} pour les noyaux ^{25}Mg , ^{35}Cl , ^{27}Al et très récemment $^{47/49}\text{Ti}$ et permet de se rapprocher de plus en plus d'une représentation du site actif obtenu par les mesures expérimentales. Dans notre cas, la caractérisation des modifications apportées par le cocatalyseur se fera essentiellement par spectroscopie RMN du ^1H et du ^{13}C du précatalyseur Référence afin d'étudier l'évolution des ligands THF/CIBuO- et surtout des groupements alkyles du cocatalyseur.

3.4.1 – Caractérisation par spectroscopie RMN du solide « conventionnelle »

Dans cette partie, nous appliquerons des séquences classiques de RMN du solide à l'analyse de précatalyseurs.

L'addition du cocatalyseur a été effectuée dans un système permettant l'imprégnation du précatalyseur par le cocatalyseur et une filtration du surplus de liquide. Ici, le TEA (triethylaluminium) sera le cocatalyseur utilisé à une concentration de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le benzène deutéré (C_6D_6), afin de rester dans un système proche de la réalité, à un rapport Al/Ti = 10. L'expérience à plus haut rapport (Al/Ti = 50) n'a pas abouti à une observation différente ou à une quelconque amélioration du signal. Les spectres RMN obtenus par ^1H écho de spin et ^{13}C CP sont représentés sur la Figure 73 et comparés aux spectres RMN du précatalyseur avant l'addition du cocatalyseur. Le spectre RMN ^1H écho de spin du précatalyseur activé a été réalisé à une vitesse de rotation 60 kHz car seuls les signaux du TEA (0,9 ppm et -0,2 ppm) étaient visibles à 22 kHz.

Comme précédemment, le spectre RMN ^{13}C a une excellente résolution tandis que le spectre RMN ^1H , même avec une vitesse de rotation de 60 kHz, présente des signaux larges.

Le spectre RMN ^{13}C est même mieux résolu en présence de TEA car le séchage du composé « Précatalyseur + Cocatalyseur » se fait par filtration sur fritté et le solide obtenu a un aspect « pâteux » contrairement au précatalyseur seul qui est une poudre sèche. Ce nouvel aspect est

expliqué par la présence d'une phase liquide, qui augmente la mobilité des atomes et, par conséquent, augmente la résolution en spectroscopie RMN du solide.

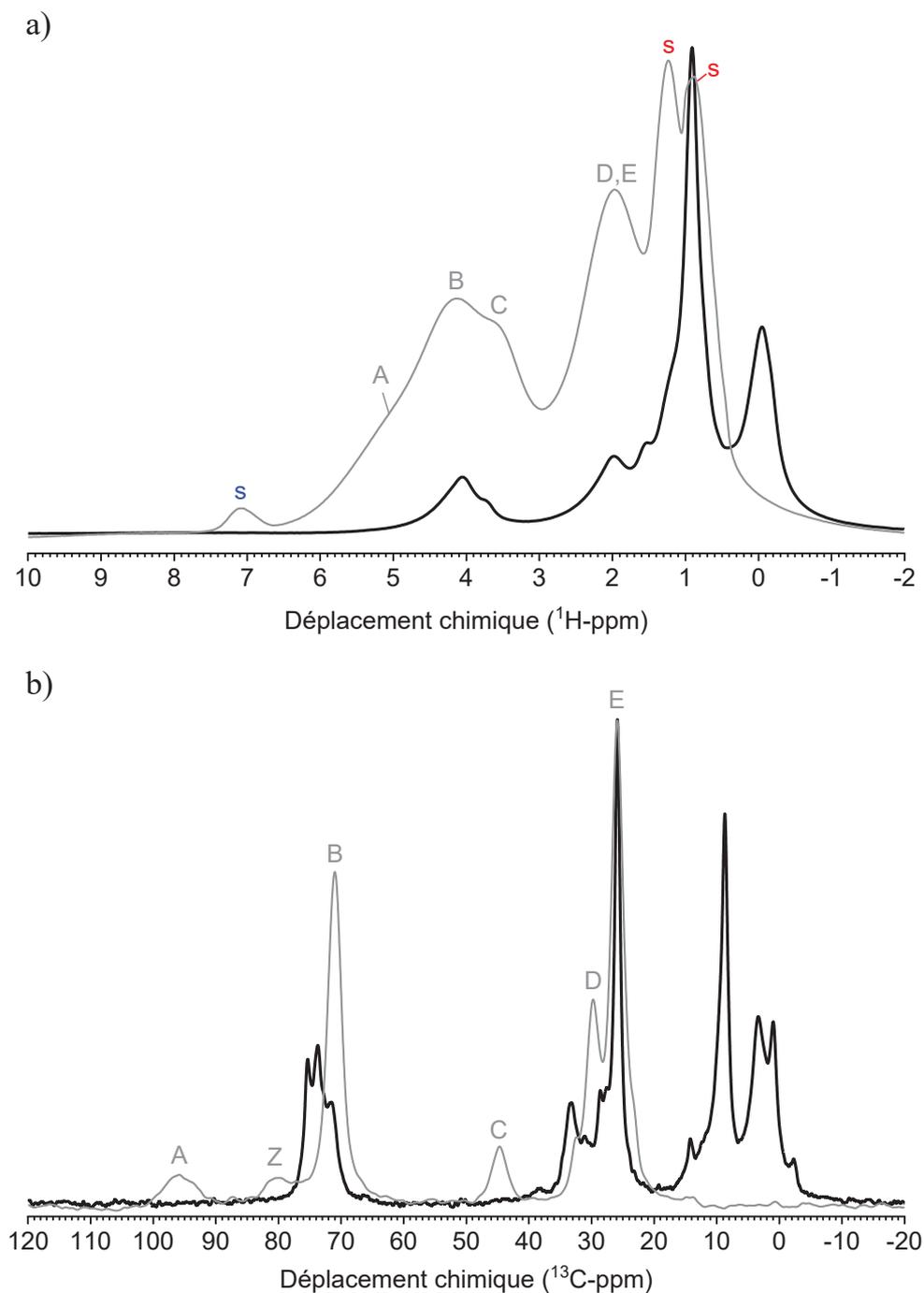


Figure 73 : Spectres RMN ^1H écho de spin (a) et ^{13}C CP (b) du précatalyseur Référence + TEA (—) et superposition avec le précatalyseur Référence (---). S : heptane. S : toluène.

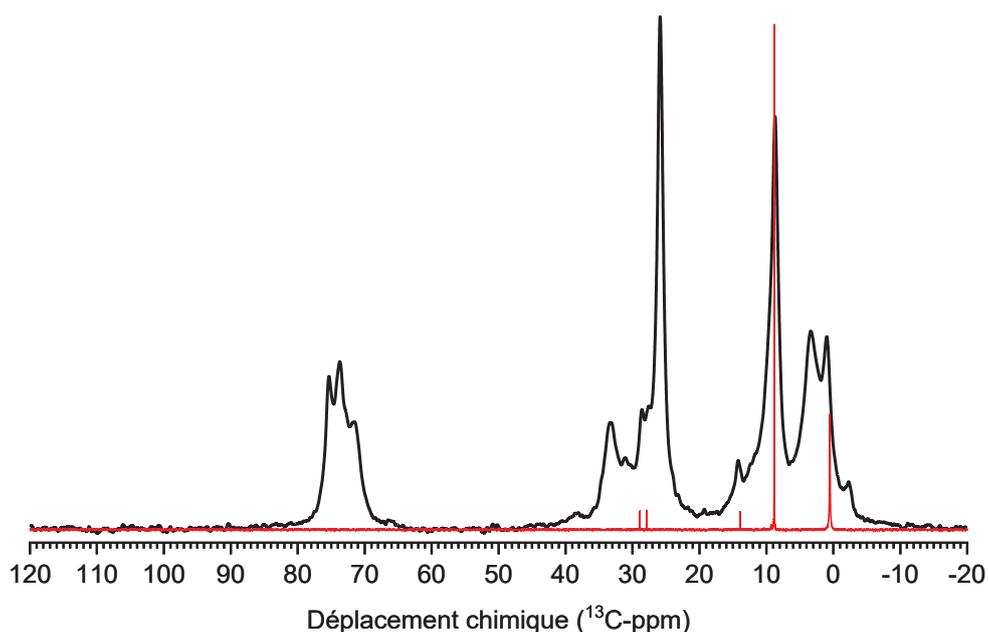


Figure 74 : Superposition du spectre RMN ^{13}C CP du précatalyseur Référence + TEA (—) et du spectre RMN ^{13}C du TEA en RMN liquide (—) dans le C_6D_6 .

Par superposition avec le spectre RMN ^{13}C réalisé par spectroscopie RMN liquide du TEA (dans le C_6D_6) et représenté sur la Figure 74, nous pouvons aisément attribuer les groupements CH_3 - et $-\text{CH}_2$ - du TEA qui n'a pas réagi aux déplacements chimiques ($\delta^{13}\text{C}/^1\text{H}$) 9/0,9 ppm et 1/-0,1 ppm, respectivement. Trois signaux de faible intensité du TEA en phase liquide (à 29, 28 et 14 ppm) sont également présents sur le spectre RMN ^{13}C CP du précatalyseur Référence activé. La forme dimérique du TEA est suspectée mais sa formation est reportée à des plus basses températures (nous travaillons à température ambiante). De plus, ces déplacements chimiques ne sont pas référencés dans la littérature comme appartenant au dimère.¹¹ En effet que ce soient les espèces pontantes ou terminales, les déplacements chimiques ne dépassent pas 10 ppm. Il pourrait s'agir d'impuretés même si leur intensité est très élevée pour un produit considéré comme pur. Toutefois, il semblerait qu'elles ne réagissent pas avec le précatalyseur.

Le spectre RMN ^{13}C du précatalyseur Référence montre donc deux nouvelles espèces ^{13}C dans la zone de déplacements chimiques du groupement $-\text{CH}_2$ - de l'alkylaluminium à 3 et -2 ppm. Elles pourraient correspondre aux groupements $-\text{CH}_2$ - d'alkyles encore liés à un atome d'aluminium qui aurait réagi en partie (substitution d'un des trois groupements alkyles).

Des espèces présentes dans le précatalyseur Référence, c'est-à-dire les ligands THF et ClBuO- , seuls les signaux ^{13}C du THF sont encore présents après l'ajout de TEA (signaux B et E à 72 et 26 ppm respectivement). Les signaux correspondant au ClBuO- (signaux A, C et D à

96, 45 et 30 ppm, respectivement) ne sont plus visibles sur le spectre RMN ^{13}C (Figure 73-b). La corrélation double quanta ^1H - ^1H (voir Chapitre 1) montre un couplage dipolaire entre les protons à 4,2 ppm et 2,0 ppm correspondant aux protons du THF (Figure 75 ci-dessous). Il est à noter que cette dernière expérience n'a pas permis de mettre en avant la corrélation entre les groupements CH_3 - et $-\text{CH}_2$ - du TEA, leurs signaux étant trop larges ou l'expérience nécessitant une incrémentation plus courte dans la dimension indirecte (traduite par une augmentation du nombre d'impulsions et, par conséquent, du temps d'analyse).

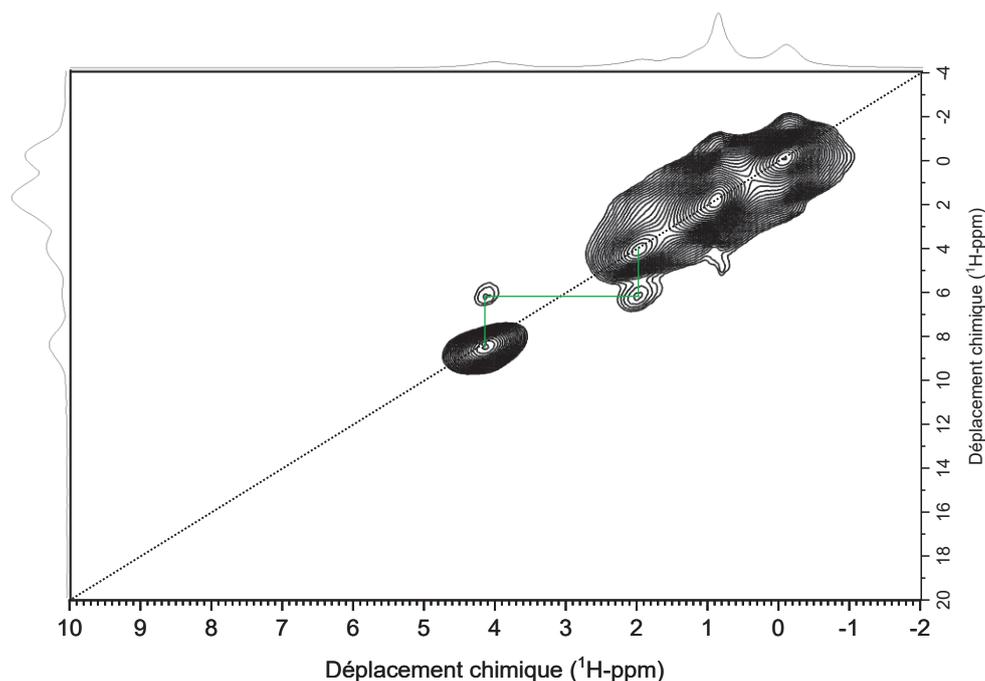


Figure 75 : Expérience Double-quanta ^1H - ^1H du précatalyseur Référence + TEA.

Dans le domaine de déplacements chimiques du groupement $-\text{CH}_2-$ en position α de l'oxygène du THF (71 ppm en RMN ^{13}C), deux nouveaux signaux à 75 et 74 ppm (^{13}C) font leur apparition après l'ajout de TEA. La Figure 73-b montre également à 71 ppm la présence de THF lié au support. Ces deux nouvelles espèces peuvent également correspondre à des groupements $-\text{CH}_2-$ en position α d'un atome d'oxygène, soit d'un THF soit d'un ClBuO- qui seraient liés à une nouvelle espèce. Il est donc possible qu'une réaction de transmétallation du THF/ ClBuO- ait lieu du titane ou du bore vers l'aluminium (voir la Figure 76). Un échange éthyle/THF ou éthyle/ ClBuO- est donc également envisageable. Dans la région de déplacements chimiques du groupement $-\text{CH}_2-$ en position β d'un oxygène, un nouveau signal à 33 ppm est observé ce qui pourrait correspondre aux groupements $-\text{CH}_2-$ présents en position β de l'oxygène du THF ou du ClBuO- liés à un atome d'aluminium.



Figure 76 : Réaction de transmétallation du ClBuO- du titane/bore vers l'aluminium.

La réalisation d'une expérience HETCOR ^{13}C - ^1H n'a pas été possible due à l'instabilité du composé dans le temps et la durée de l'expérience (1 à 2 jours). Elle nous aurait permis d'observer éventuellement les corrélations entre les signaux à 75/74 ppm et les signaux 33/26 ppm. Une réponse aurait également pu être donnée quant aux groupements CH_3 - et $-\text{CH}_2$ - de l'alkylaluminium si leurs signaux corrélaient avec les signaux précédemment cités.

3.4.2 – Implication d'un site actif paramagnétique Ti^{III} dans le système catalytique

Dans le chapitre bibliographique, il a été mentionné que dans l'étape d'alkylation du précatalyseur (c'est-à-dire l'addition d'un cocatalyseur en vue de la polymérisation), le Ti^{IV} était réduit en Ti^{III} , noyau paramagnétique. Comme il a été également mentionné, les spins nucléaires se trouvant proches d'un noyau paramagnétique relaxeront plus rapidement.¹² L'acquisition des expériences précédentes a été réalisée avec un délai de recyclage (d_1) de 1 à 2 s, durée suffisante pour que tous les spins relaxent. La proportion de Ti^{III} peut être faible et par conséquent les espèces ^{13}C ou ^1H non-visibles sur un spectre RMN. De plus, l'anisotropie de déplacement chimique est forte pour ce type d'espèces. Une réduction de ce délai afin de supprimer la plus grande partie du signal des espèces diamagnétiques est suggérée.

Par spectroscopie RMN du solide, l'utilisation d'une expérience de polarisation croisée (CP) pour des systèmes paramagnétiques n'est pas appropriée, la relaxation des spins étant très courte rendant impossible un transfert de la magnétisation. Le signal ^{13}C dans une expérience CP d'un complexe paramagnétique sera bien moins intense que les signaux diamagnétiques voire invisible.¹³ L'observation d'un site paramagnétique par RMN du solide du ^{13}C (c'est-à-dire un signal de l'espèce $\text{Ti}^{\text{III}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) serait peu probable avec l'expérience CP, s'il y a présence d'un site paramagnétique impliquant le noyau ^{13}C . La détection directe des noyaux ^{13}C sera privilégiée dans ce cas.

De plus, dans le cas d'espèces paramagnétiques, la vitesse de rotation de l'échantillon est nécessairement plus importante afin de gagner en résolution. En effet, les noyaux paramagnétiques sont bien plus sensibles (environ d'un ordre de grandeur) à la vitesse de rotation que les noyaux diamagnétiques.¹⁴ Nous utiliserons une vitesse de 60 kHz, impliquant l'utilisation d'un rotor de diamètre 1,3 mm ce qui signifie une très faible quantité de catalyseur et, par conséquent, plus de difficultés à l'obtention des signaux.

En parallèle à notre travail (polymérisation + spectroscopie RMN), une étude portant sur la spectroscopie RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) a été effectuée au sein de l'ETH Zurich. Elle a pour but de caractériser les espèces paramagnétiques (Ti^{III} dans notre cas) des précatalyseurs Ziegler-Natta ainsi que leur corrélation avec les noyaux environnant.

3.4.3 – Caractérisation par spectroscopie RMN du solide « paramagnétique »

3.4.3.1 – Expérience 1H *satrec* avec écho de spin

Les espèces paramagnétiques (potentiellement Ti^{III}) présentes après alkylation du précatalyseur représentent un faible pourcentage des titanes présents sur la surface du support, ces derniers étant présent en très faible quantité également. Si la présence de composés hydrocarbonés directement liés à ce centre paramagnétique est possible, elle pourrait également représenter qu'une faible proportion des Ti^{III} . La dilution des noyaux 1H et ^{13}C paramagnétiques sera probablement très conséquente, impliquant une observation très difficile par spectroscopie RMN du solide, sachant que la présence des espèces diamagnétiques peut réduire encore cette visibilité.

Généralement utilisée pour mesurer le temps de relaxation longitudinal des noyaux (T_1), l'expérience de Saturation/Récupération (*satrec*) permet, grâce à un délai d'une certaine durée entre les impulsions de saturation et l'impulsion à 90° , de réduire l'intensité des signaux diamagnétiques. En effet, comme il est représenté sur la Figure 77, ce délai peut être ajusté de façon à obtenir une relaxation des spins à T_1 court, c'est-à-dire celui des espèces paramagnétiques. Si le délai entre les deux impulsions est réglé pour que seuls les spins des noyaux paramagnétiques aient relaxé (c'est-à-dire avec un délai t_1 très court), l'acquisition de ces derniers sera maximale tandis que les spins des noyaux diamagnétiques ne pouvant relaxer aussi rapidement apparaitront avec une faible intensité (voire nulle). Dans le cas des noyaux paramagnétiques qui ont nécessairement besoin d'un recentrage des spins, une impulsion écho de spin est ajoutée après l'impulsion $\pi/2$.

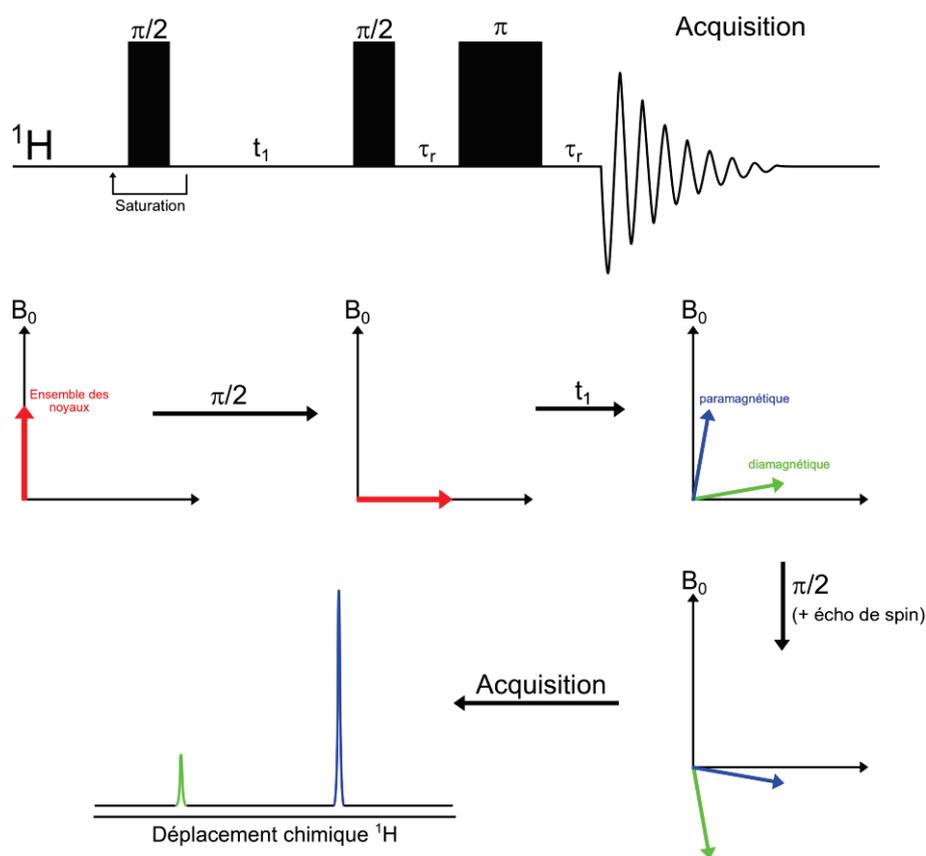


Figure 77 : Séquence d'impulsion Saturation Récupération (ou « satrec ») suivi d'une impulsion écho de spin. τ_r représente une période de rotation et t_1 le temps de récupération. Représentation schématique des spins subissant l'expérience « satrec.se » et compréhension de la différence du temps de relaxation, court pour un noyau paramagnétique et long pour un noyau diamagnétique. Les déplacements chimiques n'ont aucune signification sur ce pseudo-spectre RMN.

La Figure 78 est le résultat de l'expérience de *satrec* ^1H avec un écho de spin du précatalyseur Référence + TEA (Al/Ti = 10). Le spectre RMN (a) représente le signal obtenu qui est principalement le signal diamagnétique, qui est tout de même réduit de 95 % (en le comparant avec une expérience simple avec écho de spin à même échelle) et représenté sur le spectre RMN (b). Les spectres RMN (c) et (d) sont des grossissements $\times 80$ et $\times 700$ dans les gammes $-5/-40$ ppm et $-20/-100$ ppm, respectivement, et montre l'apparition d'espèces paramagnétiques à -13 , -20 , -56 et -65 ppm.

Ces signaux sont difficiles à attribuer car ils nécessitent l'aide de calculs théoriques afin d'estimer la différence du déplacement chimique sur un centre paramagnétique. Pour aller plus loin, une collaboration supplémentaire incluant un laboratoire de modélisation amènerait une réponse. En revanche, des suppositions peuvent être faites. Dans une optique d'observer le site actif du catalyseur, l'espèce qui serait visible après l'ajout de TEA sur le précatalyseur correspondrait à un groupement éthyle lié à un centre Ti^{III} . Toutefois la présence de THF lié à

un Ti^{III} pourrait expliquer seulement la présence de deux groupes de signaux, l'un à $-10/-20$ ppm et le second à $-50/-70$ ppm.

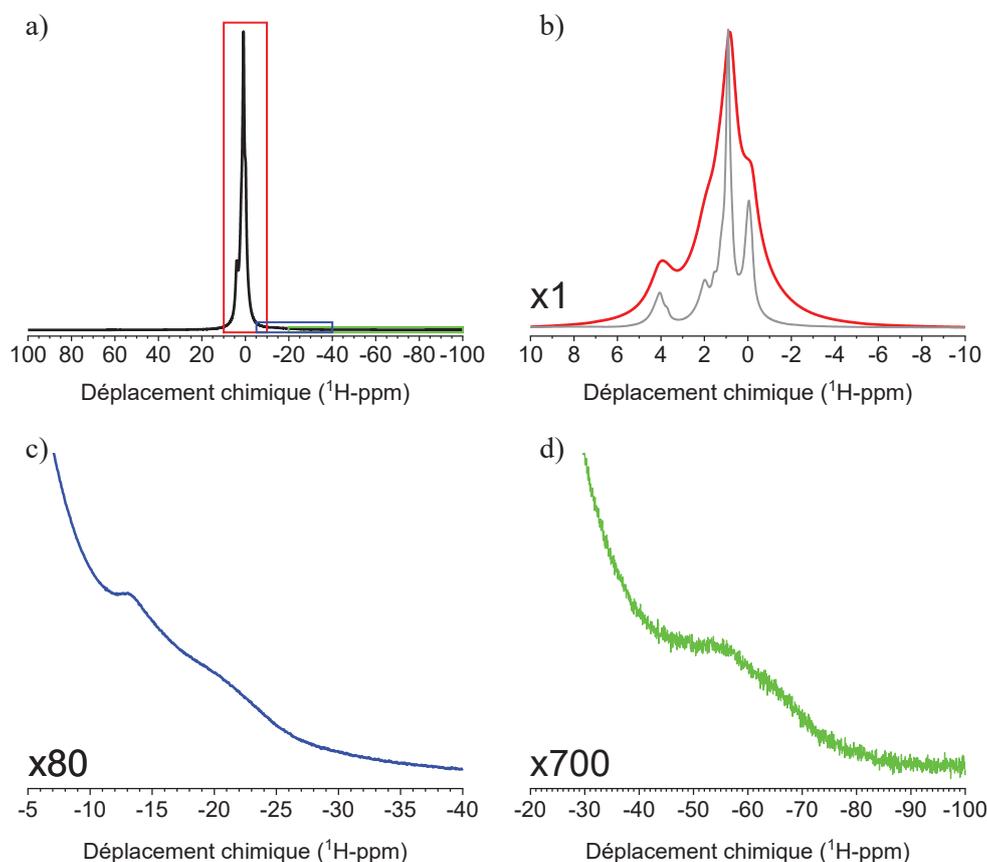


Figure 78 : Spectre RMN du solide 1H écho de spin avec une expérience saturation récupération supprimant ~ 95 % du signal diamagnétique. a) signal diamagnétique ($d_1 = 1$ s) ; b) dans la gamme 10/-10 ppm (—) et superposition avec l'expérience 1H écho de spin (—) ; c) dans la gamme -5/-40 ppm (—) ; d) dans la gamme -20/-100 ppm (—).

3.4.3.2 – Caractérisation des espèces ^{13}C paramagnétiques

Dans les conditions actuelles de préparation de l'échantillon (précatalyseur + cocatalyseur), il est bien évident que la caractérisation d'une espèce ^{13}C paramagnétique est impossible à la vue de l'intensité des espèces 1H paramagnétiques observées précédemment. En gardant la même technique d'imprégnation du TEA sur le précatalyseur, nous avons utilisé un cocatalyseur avec un marquage à 100% de noyaux ^{13}C sur les deux carbones des groupements éthyliques (synthétisé à l'ETH Zurich). Cet échantillon a été caractérisé en RMN du solide 1H qui a montré le même spectre RMN 1H que sur la Figure 78. Le spectre RMN du solide ^{13}C avec une impulsion double écho adiabatique est reporté ci-dessous.

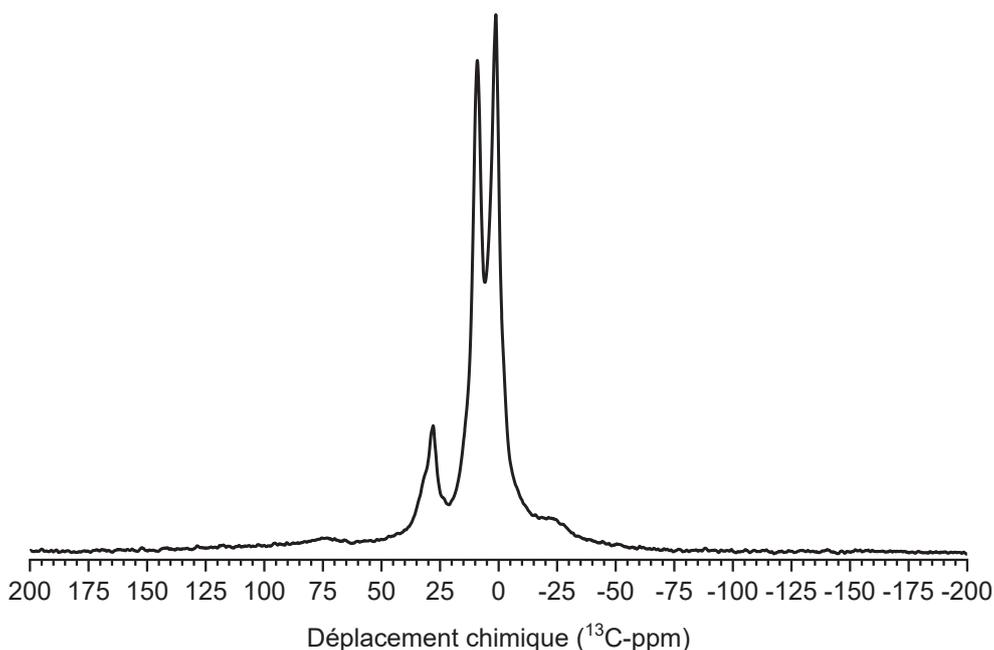


Figure 79 : Spectre RMN ^{13}C double écho adiabatique du précatalyseur Référence + TEA marqué au ^{13}C .

Dans le cas de la caractérisation des noyaux ^1H , la séquence d'impulsions double écho adiabatique a été également utilisée mais aucune différence de signal n'a été remarqué par rapport au spectre RMN ^1H écho de spin (Figure 73-a). L'utilisation d'impulsions adiabatiques conduisant à une forte perte de signal, seule l'impulsion écho de spin pour la caractérisation des spins ^1H est utilisée.

Pour la caractérisation des noyaux ^{13}C , la séquence écho de spin simple montre un problème de ligne de base possiblement dû au paramagnétisme de l'échantillon. La ligne de base est en revanche correcte lorsque la séquence double écho adiabatique est utilisée.

Hormis les signaux habituels et montrés sur la Figure 73-b et la Figure 74 (75-70 et 26 ppm : THF ; 9 et 1 ppm : TEA), un signal se trouvant à -23 ppm est observé. Ce dernier est supposé paramagnétique car il est rare d'avoir un signal de déplacement chimique négatif en RMN ^{13}C . En prenant en compte l'interprétation du spectre RMN ^1H réalisé avec l'expérience *satrec*, ce signal ^{13}C pourrait correspondre à un groupement éthyle marqué ^{13}C (provenant donc du TEA) lié à un Ti^{III} .

Aucune corrélation n'a pu être trouvée entre les signaux paramagnétiques ^1H et ^{13}C , ces derniers étant encore en trop faible intensité même avec 100% de marquage de noyaux ^{13}C .

3.4.4 – Et après l'ajout de BCl_3 ?

Dans le chapitre précédent, il est montré que l'effet des acides de Lewis, notamment BCl_3 , est d'augmenter la concentration en sites actifs de même nature. La caractérisation par spectroscopie RMN du solide d'un site actif pourrait être donc plus facile dans le cas d'un précatalyseur ayant subi un traitement BCl_3 . Le précatalyseur B/Ti = 1,35, ayant servi également pour la caractérisation de la réaction de BCl_3 sur le précatalyseur, est à nouveau utilisé pour cette étude.

3.4.4.1 – Sans investigation des espèces paramagnétiques

Comme pour le précatalyseur Référence, le précatalyseur B/Ti = 1,35 a d'abord été caractérisé par les expériences d'impulsion conventionnelles sans réglage particulier spécifique aux espèces paramagnétiques. Les spectres RMN ^1H écho de spin et ^{13}C CP, réalisés avec un d_1 long (1 s), sont reportés sur la Figure 80 et montre l'élimination de la *quasi*-totalité des espèces présentes sur les spectres RMN avant l'addition du cocatalyseur (ici TEA non marqué ^{13}C), superposés en gris sur cette même figure. Seuls un signal à 3,5 ppm en ^1H et un signal à 19 ppm en ^{13}C sont observables, hors TEA (9/0,9 ppm et 1/0,1 ppm).

La Figure 81 montre la caractérisation par spectroscopie RMN du noyau ^{11}B avec une impulsion écho de spin de ce même précatalyseur additionné au TEA. Un signal correspondant à une espèce liquide est observé avec une forte intensité et peut être attribué au triéthylborane (BET_3) issu du transfert des groupements éthyles de l'aluminium (TEA) au bore. Les espèces remarquées auparavant (après ajout de BCl_3 sur le précatalyseur) sont également présentes mais en très faible quantité comme le montre la superposition avec le spectre RMN ^{11}B du précatalyseur B/Ti = 1,35 seul.

La réaction que nous pouvons considérer comme secondaire entre le TEA et les espèces borées peut avoir un effet sur l'observation des espèces paramagnétiques par la suite. En effet, la probabilité d'observer un transfert du groupement éthyle de l'aluminium vers un noyau Ti^{III} devient plus faible, le bore étant une alternative à ce transfert.

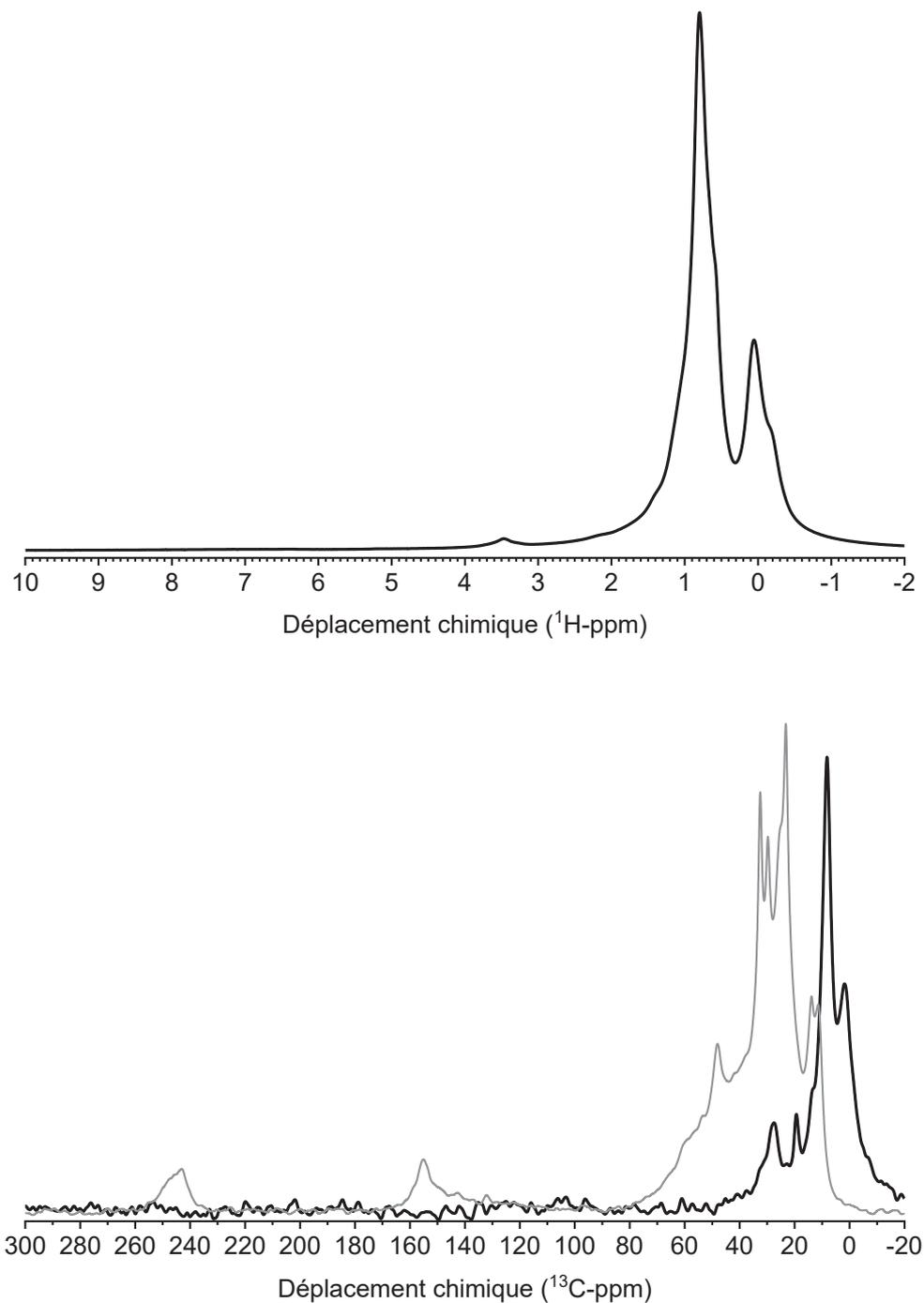


Figure 80 : Spectres RMN ^1H écho de spin et ^{13}C CP du précatalyseur $\text{B/Ti} = 1,35 + \text{TEA}$ (—). Superposition ^{13}C CP avec le précatalyseur $\text{B/Ti} = 1,35$ seul (---).

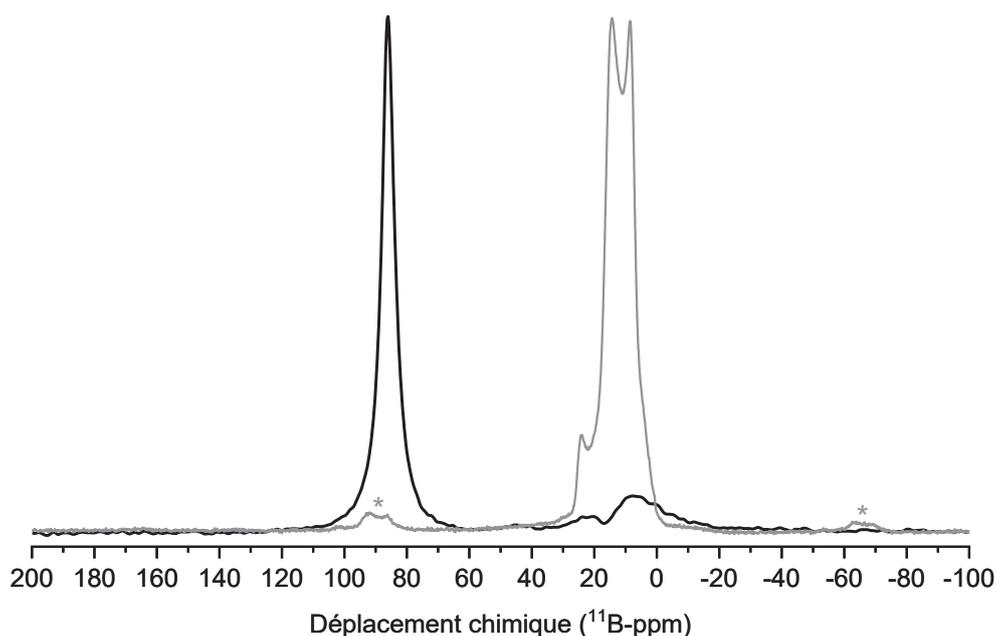


Figure 81 : Spectre RMN ^{11}B écho de spin du précatalyseur $\text{B}/\text{Ti} = 1,35 + \text{TEA}$ (—). Superposition ^{11}B avec le précatalyseur $\text{B}/\text{Ti} = 1,35$ avant activation (---) réalisé avec un découplage ^1H . * : bandes de rotation.

3.4.4.2 – Utilisation des expériences pour noyaux paramagnétiques

La caractérisation en mettant en lumière les centres paramagnétiques a donc été effectuée sur le précatalyseur $\text{B}/\text{Ti} = 1,35 + \text{TEA}$ et le spectre RMN ^1H avec une impulsion saturation/récupération et une impulsion écho de spin est montré ci-dessous (Figure 82).

Le signal principal (spectre RMN a) montre les mêmes espèces apparentes avec un épaulement plus important à 1,4 ppm, ce dernier apparaissant subtilement sur le spectre RMN « diamagnétique » (Figure 80-a). Un grossissement important a été appliqué dans la gamme de déplacements chimiques de -20 à -100 ppm de cette acquisition et il est observé au moins un signal à -50 ppm. Un deuxième signal peut être considéré également autour de -60 ppm. Il est possible d'estimer qu'un signal est présent à -80 ppm, mais la certitude est très faible, le zoom étant très grand et le rapport signal/bruit très élevé.

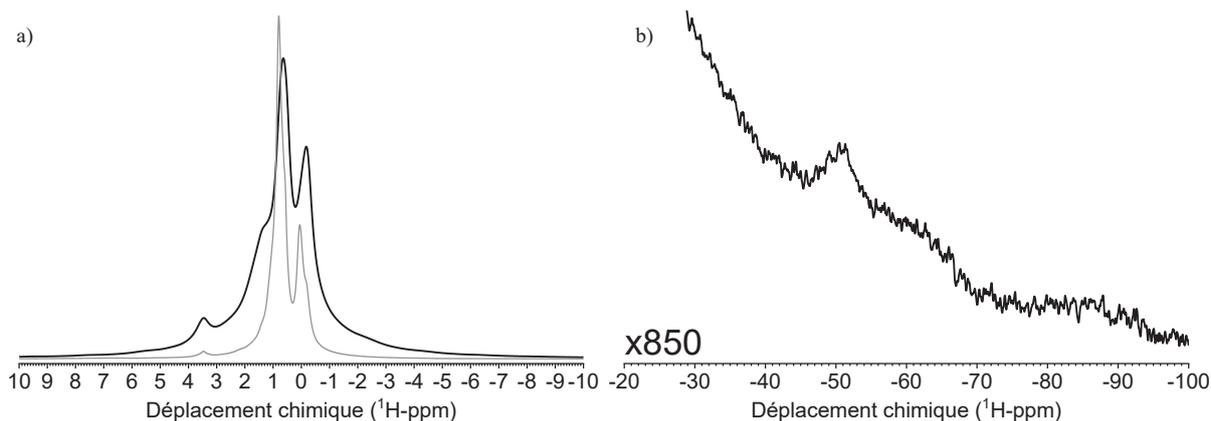


Figure 82 : Spectre RMN ^1H satrec avec écho de spin du précatalyseur B/Ti = 1,35. a) Signal principal ; b) Signal dans la gamme -20 à -100 ppm.

Les signaux à -50 et -60 ppm sont très ressemblant aux signaux dans la même zone de déplacements chimiques du précatalyseur Référence + TEA. Il s'agit donc d'un centre paramagnétique de même nature pour les deux précatalyseurs. Or, dans le chapitre précédent, la révélation des mêmes sites actifs après le traitement par BCl_3 a été mis en avant, ce qui pourrait expliquer ce signal à haut champ comparable pour les deux précatalyseurs. Toutefois, l'observation d'une augmentation du nombre de sites actifs, qui se traduirait par une augmentation de l'intensité (en le comparant avec le signal principal) dans le cas du précatalyseur B/Ti = 1,35 + TEA, est difficile à remarquer. Il a fallu augmenter le signal $\times 850$ pour observer le même signal qu'en augmentant le signal $\times 700$ sur le précatalyseur Référence + TEA. Cette différence est à prendre avec des pincettes car il est peut-être possible que les groupements éthyles soient peu nombreux dans ce cas, le BCl_3 réagissant également avec le TEA. Une autre expérience avec une concentration en TEA plus élevée afin d'éviter cette suspicion serait judicieuse et serait nécessaire (contrairement au précatalyseur de référence où aucune différence de signal n'a été remarquée selon la rapport Al/Ti). Dans ce cas, les conditions de préparation de l'échantillon consistent à une imprégnation suivie d'une filtration et la quantité de TEA « libre » présent dans l'échantillon peut être différente induisant un signal principal avec une plus importante intensité.

L'instabilité de l'échantillon est encore plus importante avec le précatalyseur B/Ti = 1,35 en présence de TEA. Elle ne permet pas de caractériser par spectroscopie RMN du solide ^{13}C , même avec l'utilisation du TEA marqué ^{13}C . En effet, la formation de BEt_3 augmente la pression dans le rotor (en plus de l'éthylène formé). La caractérisation du noyau ^{13}C a été possible lors de la caractérisation « diamagnétique » car la quantité d'échantillon était très

importante (diamètre du rotor = 4 mm) avec une expérience de polarisation croisée, cette dernière augmentant fortement la magnétisation des espèces ^{13}C .

Pour aller plus loin, une collaboration avec un groupe de recherche spécialisé dans la modélisation pourrait apporter une réponse quant aux structures obtenues.

Par spectroscopie RMN du solide des précatalyseurs, l'observation des espèces diamagnétiques nous a permis d'observer que, comme avec le BCl_3 , une réaction de transmétallation des espèces THF a lieu vers l'aluminium. En utilisant des séquences d'impulsions appropriées et le triéthylaluminium marqué ^{13}C , des espèces paramagnétiques dues à la réduction du Ti^{IV} en Ti^{III} ont été observées. Plusieurs suppositions peuvent être faites comme la formation d'une espèce Ti^{III} -éthyle. La caractérisation de l'effet BCl_3 , censé améliorer la visibilité des sites actifs, n'a pas été concluant pour l'instant.

3.5 – Étude des précatalyseurs Ziegler-Natta par spectroscopie RPE

La caractérisation par spectroscopie RPE des précatalyseurs n'est pas l'objet de cette thèse mais permet de comparer les résultats mis avant par spectroscopie RMN du solide auparavant. La spectroscopie RPE est un travail complémentaire de la spectroscopie RMN et a été réalisée par l'équipe du Pr. Gunnar Jeschke (thèse d'Anton Ashuiev) au sein de l'ETH. Le précatalyseur Référence a été caractérisé avant et après traitement par le BCl_3 ainsi qu'après activation (addition de l'alkylaluminium). Dans ce cas, seules les espèces paramagnétiques seront visibles et comparées aux résultats obtenus par spectroscopie RMN.

Une différence d'un point de vue expérimental est à noter. En effet, les expériences RPE ont été réalisées dans l'hélium liquide (10 K) tandis que les spectres RMN précédents ont été obtenus à température ambiante ou à 270 K pour l'observation des espèces paramagnétiques. Le temps de préparation est également très différent entre l'échantillon RPE (quelques minutes) et l'échantillon RMN (1 à 2 heures) ce qui peut avoir une influence sur les espèces présentes en sachant qu'elles sont très réactives.

3.5.1 – Traitement par BCl_3 (avant alkylation)

La modulation en champ magnétique (contrairement à la spectroscopie RMN qui est une modulation en fréquence) du précatalyseur Référence avant et après traitement par BCl_3 est représentée sur la Figure 83 avec un spectromètre fonctionnant en bande X (bas champ). Nous observons des espèces paramagnétiques avant et après le traitement par BCl_3 seulement observables à bas champ (à haut champ – bande Q – la sensibilité est plus faible). Aucune

différence de signal n'est remarquée entre les deux spectres mise à part l'intensité qui est légèrement plus élevée après addition de BCl_3 . Dans les deux cas, deux espèces paramagnétiques (numérotées 1 et 2) sont considérées : l'une entre 3 300 et 3 400 G (Gauss) et la seconde entre 3 500 et 3 600 G.

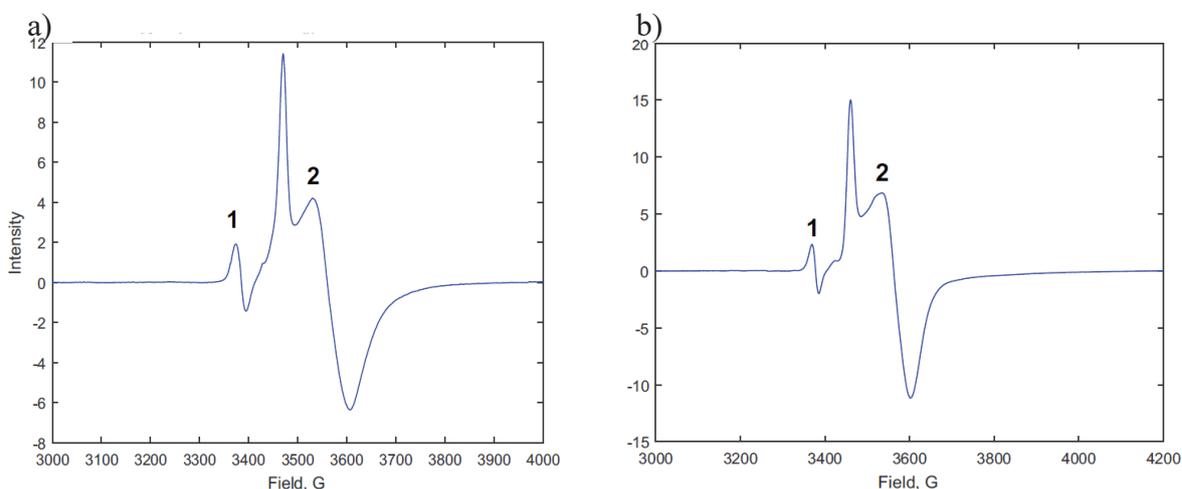


Figure 83 : Spectres RPE du précatalyseur Référence avant (a) et après traitement BCl_3 (b).

La spectroscopie HYSORE (pour « *hyperfine sublevel correlation* ») permet d'observer les couplages entre un noyau paramagnétique et ses noyaux environnants.^{15,16} Elle a été effectuée aux deux champs magnétiques caractéristiques des deux espèces paramagnétiques observées. La première remarque est que les couplages observés sont identiques avant et après l'ajout de BCl_3 . La Figure 84 représente seulement les couplages aux deux champs magnétiques (des deux espèces) du précatalyseur Référence avant traitement par BCl_3 où les corrélations sont plus visibles. Les corrélations de la première espèce sont attribuées à des noyaux ^1H et ^{35}Cl . Comme le signal est identique avant et après l'ajout de BCl_3 , aucune corrélation de l'espèce paramagnétique avec un noyau ^{11}B n'est visible.

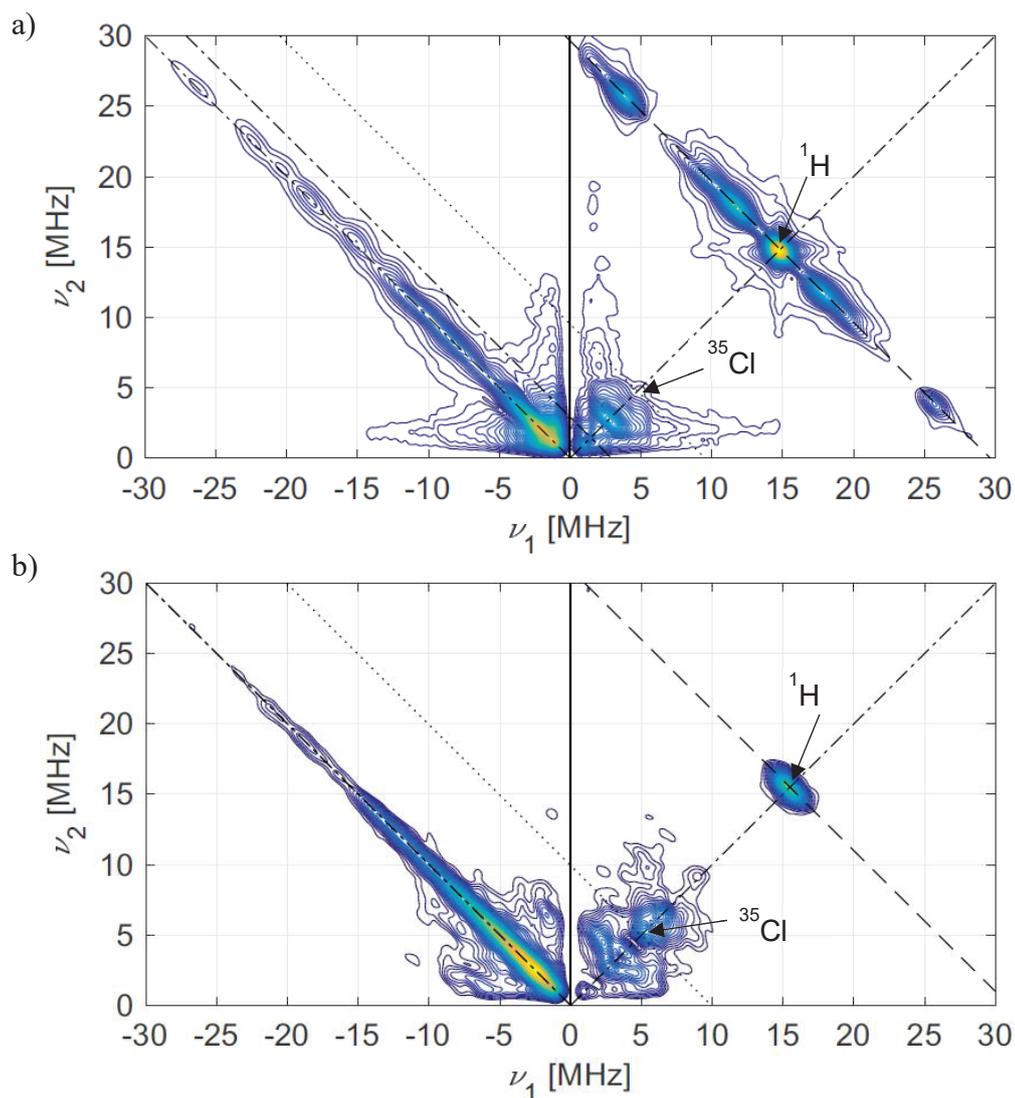


Figure 84 : Spectre RPE 2D HYSCORE du précatalyseur Référence avant traitement par BCl_3 aux champs magnétiques des deux espèces observées par EPR. a) Espèce 1 à 3 459 G. b) Espèce 2 à 3 650 G.

Les corrélations des mêmes noyaux (^1H et ^{35}Cl) sont observées au champ magnétique de la seconde espèce (3 650 G). Une différence remarquable est que le signal de corrélation du proton devient plus faible après l'ajout de BCl_3 .

La modélisation d'une espèce TiCl_3 sur une surface (110) de MgCl_2 et du couplage avec les noyaux ^{35}Cl nous permet d'attribuer l'espèce 2 à un composé $\text{TiCl}_3/\text{MgCl}_2$. La modélisation des structures THF possiblement présentes sur la surface du précatalyseur permet d'attribuer le signal de corrélation avec le noyau ^1H à une espèce THF liée au Ti^{III} , représentée sur la Figure 85 ci-dessous.

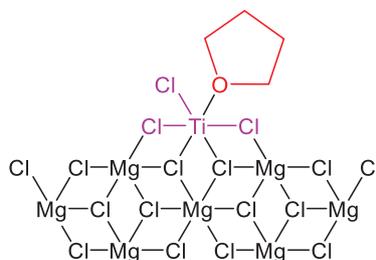


Figure 85 : Possible structure de l'espèce 2 du précatalyseur Référence observée par RPE.

Cette espèce est très peu visible après le traitement par BCl_3 ce qui renforce l'interprétation des résultats RMN dans lequel nous expliquons que les espèces THF (ou ClBuO-) réagissent avec BCl_3 et ne sont plus coordonnées au titane.

Les résultats RMN ne nous permettent pas d'observer ces espèces paramagnétiques pour plusieurs raisons. Le seuil de sensibilité en spectroscopie RPE est bien plus bas qu'en spectroscopie RMN dû en partie à la réalisation des spectres RPE à température très basse (10 K) mais également à la polarisation des électrons qui est 660 fois plus grande que celle du proton. Toutefois, ces espèces paramagnétiques sont de très faible intensité car nous n'avons pas encore ajouté le cocatalyseur qui, comme nous l'avons observé en spectroscopie RMN, augmente la concentration en sites paramagnétiques.

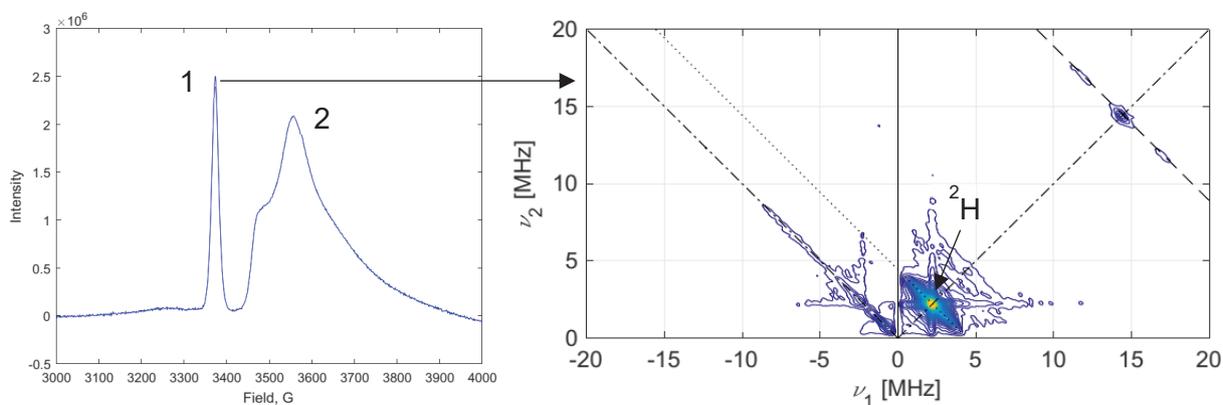


Figure 86 : Spectre RPE du précatalyseur THF- d_8 et spectre RPE 2D HYSCORE au champ magnétique de l'espèce 1 (3 400 G).

Un précatalyseur a été synthétisé avec du THF deutéré (THF- d_8) et caractérisé par spectroscopie RPE. Il a une activité en polymérisation et une composition chimique similaires (hormis pour la quantité en proton) au précatalyseur Référence. Son spectre RPE est représenté sur la Figure 86 (à gauche). Deux espèces sont observées dans les mêmes gammes de champs magnétiques que précédemment. Une corrélation a été également effectuée au champ magnétique de l'espèce 1 (spectre RPE 2D HYSCORE sur la Figure 86 à droite) et montre un

fort signal correspondant au noyau ^2H . L'espèce 1 est donc probablement également une espèce Ti^{III} où le THF (deutééré ou non) s'est coordiné.

3.5.2 – Alkylation du précatalyseur

Afin d'observer plus aisément les sites actifs, le précatalyseur traité par BCl_3 a été étudié pour l'étape d'alkylation. Comme il a été montré dans le Chapitre 2, ce précatalyseur est susceptible d'avoir une quantité supérieure de sites actifs. Son spectre RPE (bande X) est représenté sur la Figure 87 (à gauche) et montre une espèce paramagnétique de forte intensité (observables également en bande Q ce qui n'était pas le cas auparavant). La concentration en Ti^{III} dans le précatalyseur augmente donc lorsque le cocatalyseur est ajouté.

Le spectre RPE HYSCORE de cette espèce est représenté (Figure 87 à droite). Deux corrélations sont remarquées : l'une avec les noyaux ^{27}Al et la seconde, très intense, avec les noyaux ^1H .

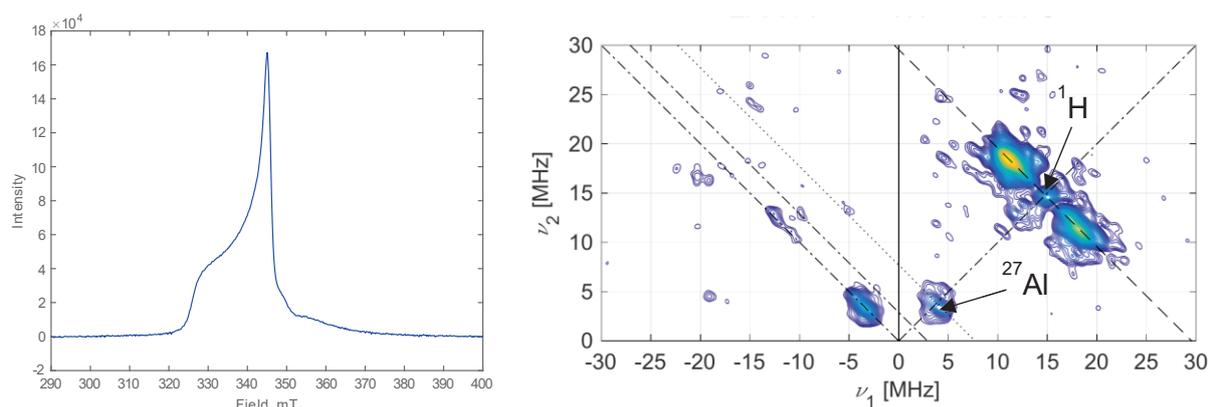


Figure 87 : Spectre RPE du précatalyseur Référence traité par BCl_3 avec l'ajout de TEA. Spectre RPE 2D HYSCORE au champ magnétique de 3 450 G.

Ces deux espèces sont présentes également en bande Q mais masquées par d'autres espèces paramagnétiques qui ne sont pas considérées comme potentiels sites actifs. Nos deux espèces intéressantes représentent environ 5 % des espèces paramagnétiques présentes en bande Q.

Plusieurs modèles de structures ont été testés par calculs DFT et la structure du meilleur modèle est représentée Figure 88.

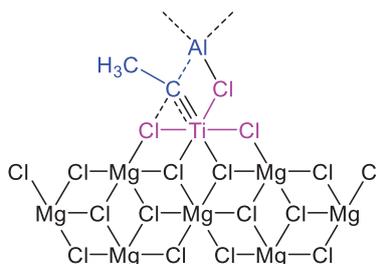


Figure 88 : Structure obtenue par modélisation et correspondant le mieux au spectre RPE HYSOCORE.

La corrélation avec les noyaux ^{27}Al montre que nous sommes dans un système bimétallique Ti–Al comme il est représenté dans le mécanisme de Rodriguez et Van Looy (voir Chapitre 1).

Cette structure ne comporte pas de ^1H en position α du titane car cette dernière impliquait un signal de corrélation avec le noyau ^1H (spectre HYSOCORE) trop intense à la vue du signal obtenu. Même s’il est en position α du titane, les noyaux ^{13}C ne corrélaient pas sur le spectre RPE HYSOCORE. L’utilisation du TEA marqué ^{13}C serait d’une grande aide afin de confirmer cette structure.

Cette structure redéfinit les hypothèses de structures obtenues par alkylation par les spectres RMN du solide. Les deux massifs de signaux ^1H et le signal observé en RMN ^{13}C peuvent correspondre ici au groupement CH_3 - proche du titane ainsi qu’au groupement éthyle de l’aluminium.

La formation de cette structure implique que le carbone lié au titane perde ses 2 atomes d’hydrogènes. D’un point de vue énergétique, cela semble peu envisageable. Des calculs théoriques impliquant les niveaux énergétiques des réactions seront à effectuer afin de s’assurer de la viabilité de cette structure.

La spectroscopie RMN du solide ^{27}Al , également intéressante, a été réalisée afin d’observer des sites ^{27}Al paramagnétiques. Cependant, l’intensité du signal est très faible et la largeur des signaux est très élevée (plusieurs centaines de ppm). Un signal aux alentours de -400 ppm a pu être observé ce qui pourrait correspondre à un signal paramagnétique. Les noyaux ^{27}Al étant quadripolaires, il rend l’interprétation encore plus délicate.

3.6 – Conclusions

Cette campagne de caractérisation par spectroscopie RMN du solide des précatalyseurs Référence et $\text{B/Ti} = 1,35$ avant et après alkylation a permis l’observation de nombreux signaux qui témoignent de l’acidité de surface des précatalyseurs Ziegler-Natta.

L'ajout de BCl_3 sur le précatalyseur de Référence induit une réaction de transmétallation des ligands THF/ ClBuO du titane vers le bore. Cette réaction a été mise en lumière avec le précatalyseur Référence-EtOH et son addition de BCl_3 où les signaux d'alcoolates corrèlent avec le signal RMN ^{11}B . Toutefois, dans le cas du précatalyseur de Référence, dû à la présence de THF, de nombreuses réactions secondaires ont lieu mais restent encore à être définies plus précisément. La présence de signaux à très bas champs sur le spectre RMN ^{13}C montrent la formation d'espèce cétoniques, éthyléniques ou de différents carbocations (après réarrangements).

L'étape d'alkylation sur le précatalyseur de référence a montré que la plupart de ces ligands, notamment le ClBuO - sont totalement extraits de la surface et une possible transmétallation a lieu du titane vers l'aluminium. L'hypothèse de la possible formation de centres actifs paramagnétiques a permis d'observer des espèces ^1H et ^{13}C paramagnétiques pouvant être attribuées à des groupements éthyles sur un site paramagnétique, ici le Ti^{III} , ce qui pourrait correspondre à un site actif. Cependant, en absence de monomères, l'instabilité du centre actif ne nous permet pas de confirmer avec certitude l'interprétation donnée. Dans le cas du précatalyseur $\text{B/Ti} = 1,35$, l'ajout d'un cocatalyseur permet de confirmer la présence de centres paramagnétiques sur la surface du précatalyseur ce qui a été confirmé également par spectroscopie RPE.

Comme il a été mentionné dans la partie bibliographique, la caractérisation de sites actifs en catalyse Ziegler-Natta n'est pas évidente, les faibles concentrations en Ti sur la surface et de Ti actifs en polymérisation limitant beaucoup les utilisations de certaines spectroscopies. Même si aujourd'hui la spectroscopie RMN du solide permet de caractériser les espèces sur la surface avec bien plus de facilité, la faible concentration et l'instabilité des sites actifs restent très limitantes. De plus, la combinaison de cette caractérisation avec des calculs théoriques afin de valider les suppositions d'espèces formées semble essentielle et devra être réalisée dans l'avenir.

Pour aller plus loin, l'ajout du monomère (éthylène) permettrait d'observer un site actif « réel » ou encore, l'utilisation de la Polarisation Dynamique Nucléaire (DNP pour *Dynamic Nuclear Polarization*) en ajoutant un radical pour augmenter l'intensité du signal par plusieurs ordres de grandeur, pourrait être envisagé. Cependant, la réactivité très forte du monomère nous impose d'utiliser une molécule « bloquant » qui aurait la possibilité de se coordonner et de s'insérer mais de ne pas propager. Par exemple, le choix d'utiliser le 2,3-diméthylbut-2-ène permettrait cette observation de début de la polymérisation. L'utilisation de la DNP est difficile

dans notre cas car l'espèce active peut réagir avec le radical. Le choix d'un radical protégé peut être envisagé.

L'étude par spectroscopie RPE semble plus prometteuse. Dans ce cas, la question de la sensibilité est moins présente car la spectroscopie RPE est beaucoup plus sensible que la spectroscopie RMN. Les spectres RPE des précatalyseurs Ziegler-Natta effectués à l'ETH Zurich montrent en effet la similarité des sites Ti^{III} avant et après le traitement par BCl_3 puis l'augmentation du nombre de ces sites paramagnétiques (dans notre cas, des Ti^{III}) lors de l'étape d'alkylation. La corrélation HYSORE de ces espèces paramagnétiques montre que l'espèce est possiblement bimétallique (Ti–Al). La structure modélisée la plus proche de ces résultats est proche de ce qui est reporté dans la littérature (mécanisme de Rodriguez–Van Looy) mise à part l'absence d'atomes d'hydrogène sur le carbone lié au titane.

3.7 – Références bibliographiques

1. Grau, E.; Lesage, A.; Norsic, S.; Copéret, C.; Monteil, V.; Sautet, P. *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 52.
2. Maier, G.; Kalinowski, H.-O.; Weber, C.; Henrich, M. *Magnetic resonance in chemistry* **1995**, *33*, 290.
3. Gajan, D.; Lapadula, G.; Schwarzwälder, M.; Copéret, C. In *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*; **2012**; pp 57.
4. Edwards, J. D.; Gerrard, W.; Lappert, M. F. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1955**, 1470.
5. D'Anna, V.; Norsic, S.; Gajan, D.; Sanders, K.; Pell, A. J.; Lesage, A.; Monteil, V.; Copéret, C.; Pintacuda, G.; Sautet, P. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 18075.
6. Nöth, H.; Wrackmeyer, B. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **1978**.
7. Cowie, J. M. G.; Arrighi, V. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, Third Edition*; CRC Press, **2007**.
8. Myhre, P. C.; Kruger, J. D.; Hammond, B. L.; Lok, S. M.; Yannoni, C. S.; Macho, V.; Limbach, H. H.; Vieth, H. M. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 6079.
9. Blaakmeer, E. S. M.; Antinucci, G.; Busico, V.; van Eck, E. R. H.; Kentgens, A. P. M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 6063.
10. Blaakmeer, E. S. M.; Antinucci, G.; van Eck, E. R. H.; Kentgens, A. P. M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 17865.
11. Olah, G. A.; Berrier, A. L.; Prakash, G. K. S. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1981**, *78*, 1998.
12. Pintacuda, G.; Kervern, G. In *Modern NMR Methodology*; Heise, H.; Matthews, S., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2012**; Vol. 335, pp 157.
13. Kervern, G.; Pintacuda, G.; Zhang, Y.; Oldfield, E.; Roukoss, C.; Kuntz, E.; Herdtweck, E.; Basset, J.-M.; Cadars, S.; Lesage, A.; Copéret, C.; Emsley, L. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 13545.
14. Wickramasinghe, N. P.; Shaibat, M.; Ishii, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 5796.
15. Höfer, P.; Grupp, A.; Nebenführ, H.; Mehring, M. *Chemical Physics Letters* **1986**, *132*, 279.
16. Astashkin, A. V.; Raitsimring, A. M. *Journal of Magnetic Resonance* **2001**, *148*, 379.

**Chapitre 4 – Catalyse Ziegler-Natta au fer pour la
synthèse de polyoléfines.**

4.1 – Introduction

Les polyoléfines (polyéthylène, polypropylène, etc.) sont les polymères les plus produits dans le monde et leur utilisation est très variée grâce à leurs excellentes propriétés physico-chimiques et mécaniques, d'une part, et à leur coût de production très faible d'autre part. Toutefois, certains domaines d'utilisation nécessitant des propriétés de surface/interface telles que l'adhésion, l'impression, la coloration ou la compatibilité avec d'autres polymères ou des charges. Les polyoléfines, étant très inertes chimiquement, ne possèdent pas ces propriétés de surface/interface. Il existe donc de nombreux traitements chimiques et/ou physiques qui permettent de leur apporter des fonctions le plus souvent polaires pour amener des propriétés de surface/interface.¹ Toutefois, ces procédés de post-fonctionnalisation conduisent à un coût de production forcément plus élevé. Afin d'utiliser les polyoléfines dans ces applications sans post-traitement, l'introduction de fonctions polaires dans la chaîne de polymère lors de la polymérisation serait donc idéale.

La polymérisation radicalaire (à très haute pression et à haute température) permet la copolymérisation de l'éthylène avec des monomères polaires tels que l'acétate de vinyle, le méthacrylate de méthyle, ou encore l'acide méthacrylique.² Cependant, les réactivités de ces monomères sont similaires voire très supérieures à l'éthylène dans ces conditions de polymérisation ce qui implique l'obtention de copolymères éthylène-monomère polaire avec des taux très élevés en monomère polaire. Si l'objectif est de conserver les propriétés thermo-mécaniques des polyoléfines, c'est-à-dire obtenir un taux de comonomère polaire très faible, cela n'est pas accessible par voie radicalaire. De plus, cette voie de synthèse ne concerne que les polyéthylènes à haut taux de ramifications (PEBD – voir Chapitre 1).

Dans une recherche de copolymères éthylène-monomère polaire plus linéaires, des études avec des catalyseurs moléculaires monosites à base de métaux de transition moins oxophiles tels que le nickel et le palladium ont permis d'observer l'insertion de ces unités monomères polaires dans des polyoléfines. Cependant ces copolymérisations ont des activités faibles et le plus souvent les copolymères obtenus des masses molaires encore trop faibles pour entrevoir un futur industriel et dans certains cas, ces copolymères sont également très ramifiés.^{1,3-5} En protégeant la fonction polaire du monomère avec des alkylaluminiums, la copolymérisation de l'éthylène peut s'effectuer avec des catalyseurs métallocènes à base de métaux de transitions plus oxophiles comme le Ti et le Zr mais toujours avec des activités très faibles.⁶

Cependant, avec une catalyse multisite hétérogène telle que la catalyse Ziegler-Natta (beaucoup plus utilisée industriellement), qui a l'avantage de produire des polyoléfines avec une large distribution de longueurs de chaînes et de hautes masses molaires, l'incorporation de monomères polaires n'a jamais été reportée dans la littérature. Un système utilisant le titane (IV) comme métal de transition (catalyseur Ziegler-Natta classique) n'est en effet pas envisageable. Ce métal étant très oxophile, la perte de la liaison métal-carbone, la complexation irréversible de monomères polaires voire la formation de chélates empêchent la polymérisation. Dans ce contexte de catalyse hétérogène de polymérisation des oléfines, le laboratoire C2P2 a entrepris d'utiliser un métal de transition moins oxophile et qui serait un excellent candidat à l'échelle industrielle : le fer. Ce chapitre discutera en premiers lieux de la possibilité d'obtenir des catalyseurs Ziegler-Natta à base de fer afin de polymériser les oléfines et d'entrevoir un futur quant à l'insertion de monomères polaires.

4.2 – D'un système catalytique au titane vers un système au fer.

Avant le commencement de cette thèse, le laboratoire C2P2 a déposé un brevet sur la catalyse Ziegler-Natta au fer.⁷ La chimisorption de FeCl_2 sur un support $\text{MgCl}_2(\text{THF})_x$ classique ne permet pas d'accéder à un précatalyseur capable de polymériser l'éthylène (en présence d'alkylaluminium). En revanche, le traitement du système FeCl_2 supporté sur $\text{MgCl}_2(\text{THF})_x$ par BCl_3 permet d'obtenir un précatalyseur actif en polymérisation. Contrairement au précatalyseur à base de titane, le traitement par BCl_3 est donc essentiel pour obtenir un précatalyseur à base de fer activable ensuite par alkylation (en présence d'alkylaluminium). Les activités sont cependant environ 100 fois plus faibles qu'avec un précatalyseur à base de titane.

L'étude présentée ici part de la synthèse du précatalyseur à base de fer, présente ses performances en polymérisation et compare cette catalyse Ziegler-Natta au fer avec la catalyse classique Ziegler-Natta au titane.

4.2.1 – Pourquoi le fer (II) ?

Le choix du FeCl_2 en tant que possible site actif de polymérisation sur le support MgCl_2 est issu d'une analogie avec la catalyse homogène.

En effet, des complexes moléculaires de ce métal de transition (avec en particulier des ligands bis(imino)pyridine) sont capables de polymériser les oléfines en catalyse homogène (à l'état d'oxydation +2) avec des activités équivalentes aux catalyseurs Ziegler-Natta industriels.⁸ La copolymérisation de l'éthylène avec une α -oléfine est possible ce qui permettrait, *in fine*,

l'incorporation de monomère polaire en ajustant la densité électronique et stérique afin d'éviter la formation de chélates.³

La première raison de l'utilisation du FeCl_2 est, comme il a été mentionné dans l'introduction de ce chapitre, l'oxophilie du Fe^{2+} qui est bien plus faible que celle du Ti^{4+} .⁹ Ainsi, la formation d'un chélate après l'insertion d'une unité de monomère polaire est moins probable. Le fer est également l'un des métaux les plus abondants sur Terre donc un des moins onéreux (environ trente fois inférieur au titane) ce qui présente un avantage industriel. Enfin, la structure cristalline du FeCl_2 est octaédrique et la distance $\text{Fe}-\text{Cl}$ est de 2,47 Å, propriétés structurales équivalentes au cristal $\delta\text{-MgCl}_2$ ($\text{Mg}-\text{Cl} = 2,56$ Å).¹⁰

Cependant, il y a des précautions à prendre pour utiliser le chlorure ferreux. En effet, le premier défaut que nous pouvons observer est qu'il est solide à température ambiante (sous forme de billes de diamètre de l'ordre de 10^{-1} mm dans un grade supérieur à 99 % provenant d'un procédé électrolytique afin d'éviter toutes contaminations métalliques) et sa solubilité est seulement reportée dans l'acétone, l'éthanol et le THF, solvants qui peuvent également interagir avec le support.¹¹ Contrairement au TiCl_4 qui peut être utilisé pur ou dilué dans un solvant inerte chimiquement (comme l'heptane), la fixation du FeCl_2 sur le support nécessitera donc sa solubilisation sans modifier la structure du support.

De plus, contrairement au Ti^{4+} qui est le degré d'oxydation maximal du titane, le fer (II) peut assez facilement s'oxyder en fer (III) qui n'est pas reporté comme particulièrement actif dans le cas de la polymérisation par coordination/insertion des α -oléfines.

4.2.2 – Synthèse d'un précatalyseur à base de Fe^{II}

Afin de se rapprocher au mieux de la synthèse d'un précatalyseur Ziegler-Natta à base de titane ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$), la fixation du FeCl_2 sur la surface du support $\text{MgCl}_2(\text{THF})_x$ (où $x \sim 1,5$) est recherchée.

Le premier choix de solvant de réaction s'est porté sur le dichlorométhane (DCM), solvant chloré dans lequel le FeCl_2 présente une solubilité faible mais non-négligeable. Ce solvant est également capable d'exfolier le support MgCl_2 augmentant la surface de contact et facilitant la fixation de FeCl_2 .

FeCl_2 et le support $\text{MgCl}_2(\text{THF})_x$ sont introduits de façon à avoir un rapport $\text{Fe}/\text{Mg} = 0,5$. Le DCM est par la suite introduit de façon à pouvoir agiter le milieu. La réaction s'effectue à température ambiante car le DCM a une température d'ébullition de 40 °C. Une fois le FeCl_2 dispersé, de l'heptane est ajouté afin de recristalliser proprement le précatalyseur. La

solubilisation du FeCl_2 dans ces conditions prend plusieurs jours. Une fois le mélange lavé à l'heptane puis séché, une poudre blanche est obtenue. L'analyse élémentaire du précatalyseur $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ ainsi obtenu est donnée ci-dessous :

Tableau 27 : Analyse élémentaire du précatalyseur $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$.

Mg	C	Fe	Cl	H	THF/Mg	Fe/Mg
% massique						
12,38	24,93	9,81	40,01	4,96	1,02	0,35

Le taux de fer dans le précatalyseur est de 0,35 atome de fer par atome de magnésium c'est-à-dire environ trois fois supérieur au taux de titane d'un précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$. Autre différence, la quantité de THF reste très élevée et peut être expliquée par la quantité faible de fer introduite au départ et qui reste après les étapes de lavage et de séchage. Au contraire, le titane est quant à lui introduit dans un très large excès ce qui enlève une plus importante quantité de THF de la surface.

Le précatalyseur $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ a été testé en polymérisation de l'éthylène dans les mêmes conditions qu'avec les précatalyseurs à base de titane ($P_{\text{réacteur}} = 7$ bar ; $P_{\text{H}_2} = 1$ bar ; $[\text{TEA}] = 3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans 400 mL d'heptane ; 80 °C). Après plusieurs heures de réaction, aucune trace de polymère n'est observée. L'inactivité de ce précatalyseur peut être expliquée par le taux de THF très élevé qui empêcherait les atomes de fer de se trouver sur des sites acides pouvant se convertir potentiellement en sites actifs après l'ajout du cocatalyseur.

4.2.3 – Traitement par BCl_3

Nous avons montré précédemment que l'effet de l'acide de Lewis dans le cas de la catalyse Ziegler-Natta classique (à base de titane) se traduit par une révélation de nouveaux sites actifs. Dans le cas du fer, une révélation de ces sites « masqués » permettrait d'obtenir un précatalyseur actif en polymérisation ce qui n'est pas le cas pour le moment.

Sur ce précatalyseur, 20 mL/g_{cata} d'une solution à 1 mol·L⁻¹ de BCl_3 (ici, B/Mg ~ 4) dans le DCM sont ajoutés et le système est mis sous agitation pendant 5 jours à température ambiante et des lavages successifs à l'heptane sont effectués. Une fois séché, le précatalyseur est analysé par analyse élémentaire et les résultats sont reportés ci-dessous.

Tableau 28 : Analyse élémentaire du précatalyseur $FeCl_2/MgCl_2/THF$ traité par BCl_3 .

Mg	C	Fe	Cl	H	B	THF/Mg	Fe/Mg	B/Mg
% massique								
17,42	7,30	14,99	57,38	1,46	1,38	0,21	0,38	0,18

La quantité de bore présente dans le précatalyseur est très faible ($B/Mg = 0,18$ alors que $B/Mg^{départ} = 4$) et le rapport THF/Mg passe de 1,02 à 0,21. Le BCl_3 semble retirer les ligands THF de la surface. En revanche, autant de fer est présent qu'avant traitement ($Fe/Mg = 0,38$ au lieu de 0,35).

Après son traitement par BCl_3 , ce précatalyseur est testé en polymérisation de l'éthylène et la formation de polymère est remarquée (voir Tableau 29 ci-dessous).

Tableau 29 : Résultats de la polymérisation du précatalyseur $FeCl_2/MgCl_2/THF$ traité par BCl_3 .

Activité	$M_n^{(a)}$	$M_w^{(a)}$	$D^{(a)}$	$T_m^{(b)}$	$T_c^{(b)}$	$\chi^{(b)}$
$kg_{PE} \cdot (g_{cat} \cdot h)^{-1}$	$kg \cdot mol^{-1}$			$^{\circ}C$		%
2,0	55	209	3,8	135,7	119,8	62,1

Polymérisation dans 400 mL d'heptane ; $[TEA] = 3 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; $P_{réacteur} = 7 \text{ bar}$; $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$; $T_{réacteur} = 80 \text{ }^{\circ}C$;

(a) SEC-HT Malvern Instrument – calibration triple ;

(b) DSC Mettler-Toledo – vitesse de chauffe/refroidissement = $10 \text{ }^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$.

L'activité obtenue est de $2,0 \text{ kg}_{PE} \cdot (g_{cat} \cdot h)^{-1}$ et reste plus faible qu'un précatalyseur « Ti » mais est quand-même significative. Nous avons donc ici un précatalyseur solide de type Ziegler-Natta avec un métal de la droite du tableau périodique (le fer) et avec une activité importante. Au niveau des propriétés du polyéthylène obtenu, aucune différence notable n'est observée par rapport aux polyéthylènes obtenus avec les précatalyseurs au titane dans les mêmes conditions.

Cette révélation des sites actifs par BCl_3 peut être expliquée par l'élimination d'une grande partie des THF du support. Ainsi, le $FeCl_2$ peut se fixer sur les sites les plus acides qui seront ensuite actifs en polymérisation (après alkylation). Cette chimisorption conduirait à une géométrie du complexe de fer (II) tolérant la coordination/insertion de l'éthylène (après l'ajout du cocatalyseur). Le $FeCl_2$ chimisorbé se trouve dans une géométrie octaédrique qui ne permet pas la polymérisation des oléfines, au contraire de la géométrie bipyramide trigonale du fer (II), connue en catalyse homogène pour la synthèse de polyoléfines (catalyseurs avec des ligands bis(imino)pyridine).⁸

4.3 – Modification des conditions de synthèse du précatalyseur

La synthèse des précatalyseurs Ziegler-Natta à base de titane est issue de plusieurs décennies de recherche. Au contraire, son homologue ferreux vient d'être découvert et n'a pas un procédé de synthèse aussi optimisé et robuste. En effet, les conditions opératoires ou les solvants utilisés sont issus d'une étude succincte et proviennent également d'analogies avec des systèmes moléculaires homogènes et avec les systèmes classiques hétérogènes à base de titane. Afin de mieux maîtriser le procédé de synthèse du précatalyseur Ziegler-Natta au fer, différentes modifications expérimentales ont été effectuées.

4.3.1 – Remplacement du dichlorométhane par un solvant plus inerte chimiquement : l'heptane.

L'utilisation d'un solvant chloré, ici le DCM, n'est pas très approprié industriellement du fait de sa toxicité et de sa forte volatilité qui ne permet pas si besoin d'utiliser des températures de synthèse très élevées.

L'heptane est le solvant utilisé pour la synthèse du précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ (voir le Chapitre 2) et est moins volatile que le dichlorométhane. Son inertie chimique permet également de ne pas modifier de manière certaine la structure du support.

L'heptane n'étant pas un « bon » solvant de FeCl_2 , la quantité de ce dernier a été divisée par deux ($\text{Fe}/\text{Mg} = 0,25$ au départ). Le mélange est mis sous agitation jusqu'à ce que le FeCl_2 soit entièrement dispersé. Après cinq jours, le FeCl_2 est dispersé et le précatalyseur est ensuite lavé à l'heptane puis séché sous vide primaire. Comme dans le cas du DCM, nous obtenons une poudre blanche dont l'analyse élémentaire est donnée Tableau 30.

Tableau 30 : Analyse élémentaire du précatalyseur $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ synthétisé dans l'heptane.

Mg	C	Fe	Cl	H	THF/Mg	Fe/Mg
% massique						
12,76	27,26	5,96	42,46	5,02	1,08	0,20

Aucune différence n'est remarquée entre l'utilisation du DCM ou de l'heptane que ce soit pour le rapport THF/Mg et pour la quantité de fer fixée sur le support. Cela montre que le solvant de réaction ne joue pas un rôle déterminant à ce stade. Le THF est en effet présent en grande quantité ($\text{THF}/\text{Mg} \sim 1,5$) dans le support et représente un bien meilleur solvant/complexant du FeCl_2 que le DCM ou l'heptane. Il est donc très probable qu'il soit le

facteur prépondérant de dissolution du FeCl_2 . N'oublions pas que le système $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ n'est pas actif en polymérisation de l'éthylène (après l'ajout d'un alkylaluminium).

Le précatalyseur synthétisé dans l'heptane a ensuite été traité par BCl_3 . Cependant, une partie a été traitée avec le BCl_3 dans le DCM comme auparavant tandis qu'une seconde partie a été traitée avec le BCl_3 dans l'heptane dans les mêmes conditions (20 mL/ g_{cata} d'une solution à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec une agitation pendant 5 jours à température ambiante). Après des lavages à l'heptane et un séchage sous vide primaire, les deux précatalyseurs sont caractérisés par analyse élémentaire (Tableau 31) et testés en polymérisation (Tableau 32).

Tableau 31 : Analyse élémentaire du précatalyseur synthétisé dans l'heptane avant et après traitement par BCl_3 dans deux solvants différents.

Précatalyseur	Mg	C	Fe	Cl	H	B	THF/Mg	Fe/Mg	B/Mg
+ $\text{BCl}_3^{\text{DCM}}$	19,43	6,47	9,11	62,23	1,49	1,05	0,17	0,20	0,12
+ BCl_3^{C7}	15,02	8,22	6,34	57,12	1,79	0,97	0,28	0,18	0,15

Nous pouvons observer dans les deux cas que le THF est en grande partie éliminé de la surface du support ($\text{THF/Mg} = 1,08$ avant et $\text{THF/Mg} = 0,17$ et $0,28$ après) avec une plus importante diminution dans le cas du DCM. Cependant, le rapport Fe/Mg reste équivalent avant et après l'ajout de BCl_3 quel que soit le solvant utilisé ainsi que la teneur en bore.

Tableau 32 : Résultats de polymérisation du précatalyseur synthétisé dans l'heptane et traité par BCl_3 dans deux solvants différents.

Précatalyseur	Activité $\text{kg}_{\text{PE}}\cdot(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})^{-1}$	$M_n^{(a)}$ $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_w^{(a)}$ $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\bar{D}^{(a)}$	$T_m^{(b)}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_c^{(b)}$ $^{\circ}\text{C}$	$\chi^{(b)}$ %
+ BCl_3^{C7}	0,3	115	383	3,3	135,4	120,4	61,3

Polymérisation dans 400 mL d'heptane ; $[\text{TEA}] = 3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $P_{\text{réacteur}} = 7 \text{ bar}$; $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$; $T_{\text{réacteur}} = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$;

(a) SEC-HT Malvern Instrument – calibration triple ;

(b) DSC Mettler-Toledo – vitesse de chauffe/refroidissement = $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

D'après les résultats en polymérisation de l'éthylène, l'utilisation du DCM à ce stade de traitement par BCl_3 semble déterminant (l'activité étant de $3,3 \text{ kg}_{\text{PE}}\cdot(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})^{-1}$ contre $0,3 \text{ kg}_{\text{PE}}\cdot(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})^{-1}$ avec l'heptane). L'activité obtenue est même supérieure à celle obtenue auparavant ($2\,000 \text{ g}_{\text{PE}}\cdot(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})^{-1}$) avec l'utilisation du DCM aux deux étapes. Nous pouvons donc conclure que l'utilisation de l'heptane comme solvant de réaction (chimisorption du FeCl_2

sur le support) semble donc envisageable alors que le DCM doit être utilisé lors du traitement par BCl_3 .

Les polymères obtenus ont des masses molaires plus grandes que le précatalyseur synthétisé entièrement dans le DCM et que les précatalyseurs à base de titane ($M_n \sim 100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ au lieu de $50\text{-}60 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_w \geq 300 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ au lieu de $200 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). En revanche, les températures de cristallisation et de fusion sont équivalentes à celles des précédents polymères.

Des synthèses de ces précatalyseurs ont été également réalisées dans l'heptane à 90°C pendant des temps similaires aux précatalyseurs à base de titane. Que ce soit pour la chimisorption du FeCl_2 ou le traitement par BCl_3 , les précatalyseurs ainsi obtenus sont moins actifs voire complètement inactifs. Il semble donc que contrairement au cas du titane l'augmentation de la température lors des traitements du support par FeCl_2 et BCl_3 ne favorise pas leur chimisorption/réaction avec le support et ne conduit pas à des catalyseurs plus actifs par la suite. Il est également possible que la température favorise des processus de « désactivation » comme des réactions d'oxydation du fer (II) en fer (III).

Les synthèses des précatalyseurs suivants seront effectuées dans l'heptane pour la chimisorption de FeCl_2 sur le support et dans le DCM pour le traitement par BCl_3 , toujours à température ambiante.

4.3.2 – Quantité de FeCl_2 ajoutée

Différentes quantités de FeCl_2 ont été ajoutées sur le support $\text{MgCl}_2(\text{THF})_x$ sous agitation dans l'heptane pendant cinq jours à température ambiante afin d'étudier l'influence du taux de fer dans le support sur la polymérisation de l'éthylène. Ces précatalyseurs ont ensuite été traités avec une quantité de $20 \text{ mL/g}_{\text{cata}}$ d'une solution de BCl_3 (1 M) dans le DCM pendant cinq jours. Les résultats des analyses élémentaires des précatalyseurs avec différents taux de fer avant et après l'ajout de BCl_3 sont reportés dans le Tableau 33 ci-dessous. Il est à noter que le taux de titane a été également analysé mais qu'il se trouvait en dessous du seuil de sensibilité.

Nous pouvons voir que quasiment tout le FeCl_2 initialement ajouté se retrouve sur la surface du support pour chaque concentration et comme précédemment, peu de THF est éliminé. En revanche, après l'addition de BCl_3 , une forte quantité de THF est éliminée tandis que le rapport Fe/Mg reste constant. Le taux de bore sur le support (B/Mg) est équivalent quelle que soit la quantité de fer introduite.

Tableau 33 : Analyse élémentaire des précatalyseurs $FeCl_2/MgCl_2/THF$, selon la quantité de $FeCl_2$, introduit avant et après traitement par BCl_3 .

	Fe/Mg ⁰	Mg	C	Fe	Cl	H	B	THF/Mg	Fe/Mg	B/Mg
% massique										
Avant BCl ₃	0,06	19,37	32,77	3,95	37,29	6,41	-	0,86	0,09	-
	0,12	11,91	31,35	3,9	37,98	5,53	-	1,33	0,14	-
	0,18	13,65	30,31	6,07	37,58	5,51	-	1,12	0,19	-
	0,24	12,43	28,91	6,93	38,54	5,35	-	1,18	0,24	-
	0,30	10,69	26,97	7,94	38,71	4,48	-	1,28	0,32	-
Après BCl ₃	0,06	20,45	10,16	3,94	62,21	1,77	1,09	0,25	0,08	0,12
	0,12	17,34	4,11	5,54	59,66	0,83	0,94	0,12	0,14	0,12
	0,18	17,31	11,41	8,01	56,83	2,00	0,80	0,33	0,20	0,10
	0,24	16,96	8,56	10,02	59,48	1,44	0,68	0,26	0,26	0,09
	0,30	15,29	8,16	11,29	56,55	1,41	0,85	0,27	0,32	0,13

Les précatalyseurs traités par BCl_3 ont été testés en polymérisation et les résultats sont donnés dans le Tableau 34 ci-dessous.

Tableau 34 : Résultats de polymérisation des précatalyseurs $FeCl_2/MgCl_2/THF$ selon la quantité de $FeCl_2$ introduit après traitement par BCl_3 .

Fe/Mg ⁰	Activité	$M_n^{(a)}$	$M_w^{(a)}$	$\bar{D}^{(a)}$	$T_m^{(b)}$	$T_c^{(b)}$	$\chi^{(b)}$
au départ	$kg_{PE} \cdot (g_{cat} \cdot h)^{-1}$	$kg \cdot mol^{-1}$			°C		%
0,06	0,09	119	347	2,9	nd ^(c)	nd	nd
0,12	0,3	153	410	2,7	135,9	120,2	62,2
0,18	6,5	55	211	3,3	135,7	120,2	67,3
0,24	0,8	117	344	3,0	136,2	120,1	65,4
0,30	1,6	108	392	3,6	135,7	120,6	64,9

Polymérisation dans 400 mL d'heptane ; $[TEA] = 3 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$; $P_{réacteur} = 7 \text{ bar}$; $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$; $T_{réacteur} = 80 \text{ °C}$;

(a) SEC-HT Malvern Instrument – calibration triple ;

(b) DSC Mettler-Toledo – vitesse de chauffe/refroidissement = $10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$.

(c) nd : non-déterminé

Nous pouvons voir que les précatalyseurs sont peu actifs à faible taux de fer et que l'activité augmente jusqu'à atteindre un optimum pour le rapport $Fe/Mg = 0,18$ avec un activité de $6,5 \text{ kg}_{PE} \cdot (g_{cat} \cdot h)^{-1}$. Au-delà de ce rapport, une concentration plus élevée en fer sur la surface n'apporte plus d'augmentation d'activité en polymérisation.

Les expériences utilisant ce rapport Fe/Mg = 0,18 présentent également des différences quant aux polymères formés avec des masses molaires plus faibles ($M_n \sim 50 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_w \sim 200 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) que les polymères synthétisés par les précatalyseurs ayant des rapports Fe/Mg différents ($M_n \sim 100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_w \sim 300\text{-}400 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ces longueurs de chaînes plus courtes peuvent être expliquées par la plus forte réactivité du catalyseur. En d'autres termes, la température à proximité des centres actifs peut être nettement supérieure à la température globale dans le réacteur et pourrait conduire à des réactions de transfert exacerbées. Comme il a été expliqué dans le Chapitre 1 et montré avec les précatalyseurs Ziegler-Natta classiques (à base de titane) dans le Chapitre 2, la température joue un rôle essentiel dans les réactions de transfert notamment à l'hydrogène. Cette exothermie locale pourrait donc conduire à cette limitation des longueurs de chaînes. La « réponse à l'hydrogène » des précatalyseurs au fer n'est pas encore défini et sera étudiée dans la partie « 4.4.1 – Comportement vis-à-vis de l'hydrogène ».

Ce résultat optimal (au rapport Fe/Mg = 0,18) pourrait être également expliqué par une différence de nature de sites actifs à la surface du catalyseur qui induirait une activité différente et une réponse à l'hydrogène (qui contrôle les masses molaires) différente. Il est probable qu'une différence de conditions expérimentales lors de l'étape de traitement par BCl_3 soit à l'origine de ce comportement différent : la révélation des sites actifs n'a pas été identique aux autres expériences. Fort de l'expérience du laboratoire en catalyse hétérogène, un paramètre important des synthèses de ces précatalyseurs solides est l'agitation qui contrôle notamment sa morphologie particulière. Une déviation à ce niveau pourrait expliquer ce comportement différent. Nous avons également observé une plus forte sensibilité à l'oxygène de ces systèmes à base de fer que dans le cas du titane et une oxydation partielle pourrait aussi expliquer des déviations.

Au-delà de l'impact global de la quantité de fer sur l'activité en polymérisation, ce résultat différent obtenu met en lumière la faible robustesse de notre synthèse de catalyseur Ziegler-Natta au fer à ce stade du travail de recherche. Dans l'optique d'obtenir un précatalyseur utilisable dans l'industrie, la synthèse du précatalyseur doit être plus répétable afin de fournir des polymères identiques quel que soit le lot de précatalyseur. En particulier un paramètre important n'a pas été assez considéré jusqu'à présent : il s'agit du contrôle de la morphologie du précatalyseur (agitation cruciale) qui peut créer à chimie de surface égale une variabilité. Il ne faut en effet pas oublier qu'il s'agit d'une catalyse hétérogène et pas moléculaire.

Ce que nous savons pour l'instant est que l'utilisation de l'heptane comme solvant lors de la chimisorption de FeCl_2 sur le support MgCl_2 est possible. Il semblerait en revanche que le traitement par BCl_3 est plus critique et un mauvais contrôle de cette réaction conduit à une variabilité dans les performances du catalyseur.

4.4 – Modifications des conditions de polymérisation

Malgré ce léger manque de robustesse dans leur synthèse, nous avons comparé le comportement de ces précatalyseurs à base de fer en polymérisation avec les précatalyseurs classiques (à base de titane). La comparaison s'effectuera avec les précatalyseurs qui présentent les meilleures activités en polymérisation.

4.4.1 – Comportement vis-à-vis de l'hydrogène

Comme déjà précisé dans le chapitre 1 on ajoute de l'hydrogène en catalyse Ziegler-Natta au titane pour induire des réactions de transfert et donc pour contrôler les masses molaires. Il est important de connaître le comportement vis-à-vis de l'hydrogène d'un catalyseur que l'on désigne le plus souvent par la « réponse à l'hydrogène » du catalyseur.

Cinq polymérisations de l'éthylène avec différentes pressions d'hydrogène allant de 0 à 0,8 bar ont été réalisées avec un précatalyseur à base de fer synthétisé ($\text{FeCl}_2 + \text{BCl}_3$ dans le DCM) présentant des activités et caractéristiques proches du précatalyseur $\text{Fe}/\text{Mg} = 0,18$ (voir « 4.3.2 – Quantité de FeCl_2 ajoutée »). Ce dernier conduit à la formation de polyéthylènes similaires (dans les conditions de polymérisation de référence) aux précatalyseurs Ziegler-Natta classiques et également au précatalyseur à base de fer qui présentait une forte activité en polymérisation ($6500 \text{ g}_{\text{PE}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$) et des propriétés des polymères formés différentes que nous avons traduites par un comportement en présence d'hydrogène similaire à la catalyse Ziegler-Natta classique. Les résultats de ces synthèses de polyéthylène sont reportés dans le Tableau 35.

D'un point de vue des activités en polymérisation, le comportement du précatalyseur vis-à-vis de l'hydrogène semble être similaire aux précatalyseurs à base de titane, c'est-à-dire une diminution de l'activité suivant l'augmentation de la pression d'hydrogène est observée. Comme il a été expliqué dans le Chapitre 2, cette diminution d'activité peut s'expliquer par la concentration d'éthylène plus faible due à la réalisation de la polymérisation à pression constante dans le réacteur (7 bar).

Tableau 35 : Résultats de polymérisation de l'éthylène en fonction de la pression d'hydrogène dans le réacteur.

Pression H ₂ bar	Activité kg _{PE} ·(g _{cat} ·h) ⁻¹	M _n ^(a) kg·mol ⁻¹	M _w ^(a) kg·mol ⁻¹	Đ ^(a)	T _m ^(b) °C	T _c ^(b) °C	χ ^(b) %
0	4,2	192	567	3,0	136,1	118,5	54,5
0,2	2,9	131	426	3,2	135,2	119,6	59,6
0,4	2,5	136	388	2,8	135,1	119,8	61,3
0,6	2,4	135	279	2,1	135,3	119,8	65,6
0,8	2,3	94	267	2,9	135,2	120,0	64,4
1,0	2,0	55	209	3,8	135,7	119,8	62,1

Polymérisation dans 400 mL d'heptane ; [TEA] = 3 mmol·L⁻¹ ; P_{réacteur} = 7 bar ; T_{réacteur} = 80 °C ;

(a) SEC-HT Malvern Instrument – calibration triple ;

(b) DSC Mettler-Toledo – vitesse de chauffe/refroidissement = 10 °C·min⁻¹.

La Figure 89 montre la diminution de l'activité lorsque la pression d'hydrogène est augmentée pour le précatalyseur Référence TiCl₄/MgCl₂/THF (utilisé dans les Chapitres 2 et 3) et le précatalyseur FeCl₂/MgCl₂/THF après le traitement par BCl₃.

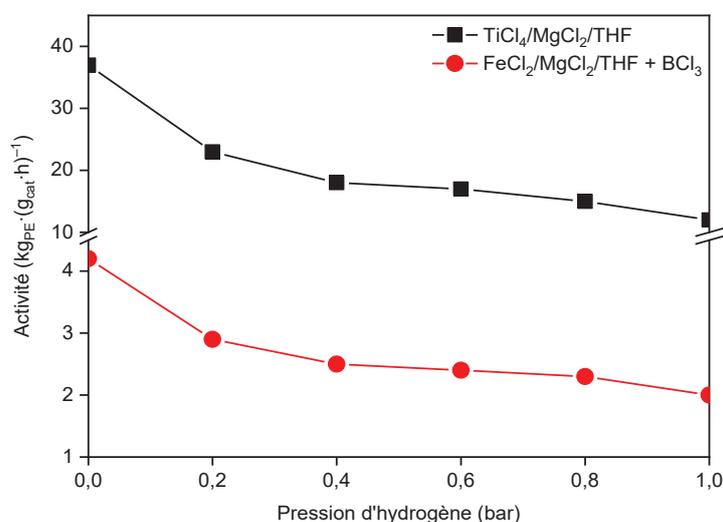


Figure 89 : Evolution des activités en polymérisation de l'éthylène en fonction de la pression d'hydrogène introduite dans le réacteur. Comparaison entre le précatalyseur TiCl₄/MgCl₂/THF référence (■) et le précatalyseur FeCl₂/MgCl₂/THF traité au BCl₃ (●). Polymérisation réalisée à 7 bar de pression et à 80 °C avec une solution de TEA dans 400 mL d'heptane à une concentration 3 mmol·L⁻¹.

L'échelle des activités utilisée dans la figure 89 permet d'observer l'évolution de la diminution d'activité (alors qu'il y a un ordre de grandeur de différence d'activité entre fer et titane). Cette dernière est très similaire pour les deux précatalyseurs à raison d'une forte

diminution entre 0 et 0,2 bar d'hydrogène et une plus faible diminution entre 0,2 et 1 bar d'hydrogène.

Les propriétés des polymères obtenus sont très similaires à celles observées avec les précatalyseurs Ziegler-Natta classiques. Nous remarquons, en effet, une diminution des masses molaires lorsque la quantité d'hydrogène est accrue.

4.4.2 – L'utilisation de l'hydrure de diisobutylaluminium comme cocatalyseur

Le laboratoire C2P2 a mis en avant l'utilisation de l'hydrure de diisobutylaluminium (DiBAIH) comme cocatalyseur en remplacement du TEA dans le cas de la catalyse Ziegler-Natta au fer.⁷ La polymérisation de l'éthylène avec le DiBAIH et le précatalyseur précédent permet d'accroître l'activité en polymérisation comme le montre le Tableau 36 (activité passant de 4 200 à 11 000 $\text{g}_{\text{PE}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$). Cette augmentation de l'activité par le DiBAIH est vraiment propre aux catalyseurs à base fer. En effet, pour un précatalyseur à base de titane, l'utilisation du DiBAIH ne conduit pas à une augmentation d'activité vis-à-vis du TEA.

Tableau 36 : Résultats de polymérisation avec le TEA et le DiBAIH.

Cocatalyseur	Activité $\text{kg}_{\text{PE}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$	$M_n^{(a)}$ $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_w^{(a)}$ $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\mathcal{D}^{(a)}$	$T_m^{(b)}$ °C	$T_c^{(b)}$ °C	$\chi^{(b)}$ %
TEA	4,2	192	567	3,0	136,1	118,5	54,5
DiBAIH	11	201	598	3,0	136,1	119,9	56,7

Polymérisation dans 400 mL d'heptane ; [cocatalyseur] = 3 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $P_{\text{réacteur}} = 7 \text{ bar}$; $T_{\text{réacteur}} = 80 \text{ °C}$;

(a) SEC-HT Malvern Instrument – calibration triple ;

(b) DSC Mettler-Toledo – vitesse de chauffe/refroidissement = 10 $\text{°C} \cdot \text{min}^{-1}$;

Les résultats SEC-HT du polymère synthétisé avec le DiBAIH comme cocatalyseur n'ont malheureusement pas pu être obtenus due à l'indisponibilité de l'appareil en question.

Il serait intéressant de vérifier l'effet du cocatalyseur sur les masses molaires et la dispersité. Dans le cas du DiBAIH, son utilisation pourrait induire des masses molaires plus faibles que le TEA (sans hydrogène) car les hydrures (H^-) d'aluminium pourraient jouer le rôle d'agent de transfert des chaînes (comme pour l'hydrogène). D'après les températures de fusion et de cristallisation obtenues par DSC, le polymère formé avec le DiBAIH comme cocatalyseur semble aussi linéaire que le polymère synthétisé en présence de TEA.

4.4.3 – Variation de la température de polymérisation

Trois polymérisations ont été réalisées à 20 °C, 50 °C et 80 °C sans hydrogène et le Tableau 37 montre les résultats des polymérisations. Le précatalyseur à base de fer utilisé est celui

synthétisé dans l’heptane avec un taux $\text{Fe/Mg}^0 = 0,18$ (Tableau 34 – 3^{ème} ligne) dont l’activité dans les conditions de polymérisation de l’éthylène de référence (80 °C, 7 bar dans le réacteur et 1 bar d’hydrogène) équivaut à $6,5 \text{ kg}_{\text{PE}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$. Les résultats des polymérisations sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 37 : Résultats des polymérisations selon la température de réaction.

Température °C	Activité $\text{kg}_{\text{PE}} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$	$M_n^{(a)}$ $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_w^{(a)}$ $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\mathcal{D}^{(a)}$	$T_m^{0(b)}$ °C	$T_m^{(b)}$ °C	$T_c^{(b)}$ °C	$\chi^{(b)}$ %
20	1,5	1 180	4 180	3,6	143,1	134,1	121,2	47,7
50	6,5	470	2 800	6,0	142,2	134,6	120,8	50,5
80	9,5	150	1 290	8,7	140,1	135,2	120,4	60,4

Polymérisation dans 400 mL d’heptane ; $[\text{TEA}] = 3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $P_{\text{réacteur}} = 7 \text{ bar}$; pas d’ H_2 ;

(a) Analyses SEC-HT réalisées par l’entreprise DSM®.

(b) DSC Mettler-Toledo – vitesse de chauffe/refroidissement = $10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Une différence majeure en polymérisation de l’éthylène est observée entre les précatalyseurs au titane et au fer. En effet, nous pouvons voir que l’activité à plus basse température (20 °C et 50 °C) du précatalyseur au fer est supérieure à celle du précatalyseur au titane (voir Chapitre 2), ce qui n’est pas le cas à 80 °C. L’évolution de l’activité du précatalyseur de fer selon la température de réaction est en effet différente. Comme le montre la Figure 90, l’augmentation de l’activité semble plutôt linéaire dans le cas du fer tandis que pour le précatalyseur à base de titane, l’activité augmente plus fortement entre 50 et 80°C.

L’analyse au laboratoire des masses molaires des polymères obtenus à basse température a posé des difficultés notamment à cause de problèmes de solubilisation en lien avec des masses molaires trop élevées. Une collaboration a donc été mise en place avec DSM® spécialisé dans la synthèse de PolyÉthylènes de Ultra Haute Masse Molaire (PEUHMM) pour pouvoir mieux caractériser ces polyéthylènes très particuliers.

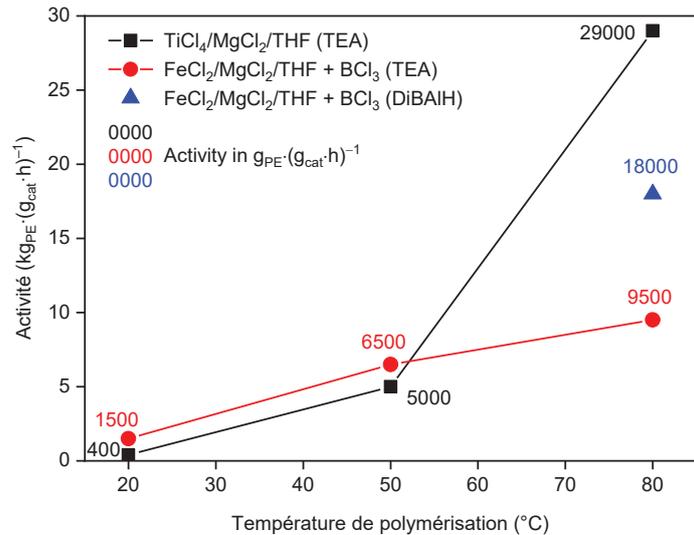


Figure 90 : Evolution de l'activité en polymérisation de l'éthylène des précatalyseurs à base de fer et de titane selon la température de réaction.

Les masses molaires sont présentées dans la figure 90. Elles augmentent lorsqu'on diminue la température de polymérisation ce qui est en accord avec ce qui est mentionné dans le chapitre bibliographique. La dispersité est très faible à 20 °C mais il faut être prudent car cela peut être expliqué par la limite de la mesure en chromatographie qui sépare les chaînes seulement jusqu'à $10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les précatalyseurs à base de fer peuvent donc synthétiser des Polyéthylènes de Ultra Haute Masse Molaire comme les précatalyseurs Ziegler-Natta à base de titane ($M_w \geq 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

L'analyse des propriétés thermiques de ces polymères est également très instructive (Tableau 37). Les températures de fusion à la première chauffe (T_m^0) sont en effet supérieures à 140 °C ce qui montre un enchevêtrement important dû aux très longues chaînes présentes dans le polymère. Les cristallinités semblent plus faibles ($\chi \sim 50\text{-}60\%$ au lieu de $\sim 70\%$) mais peuvent être dues à une vitesse de refroidissement de $10 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ en DSC trop rapide et qui rend difficile la réorganisation de ces très longues chaînes. Une plus faible température de fusion observée en seconde chauffe conforte cette hypothèse.

Cette étude pourrait être étendue aux polymères obtenus avec le DiBAIH comme cocatalyseur. A 80 °C avec ce précatalyseur (sans hydrogène), l'activité en polymérisation de l'éthylène est de $18 \text{ kgPE}\cdot(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})^{-1}$ soit quasiment le double de l'activité avec le TEA. Cette activité plus élevée pourrait nous permettre de mieux observer l'effet de la température de polymérisation.

4.4.4 – Copolymérisation éthylène-hexène

Le précatalyseur synthétisé dans sa totalité dans le DCM (le premier précatalyseur à base de fer reporté dans ce chapitre) a également été testé et comparé au précatalyseur classique (à base de titane) en présence d'hexène. Les résultats de la copolymérisation sont reportés dans le Tableau 38. L'hexène conduit à une baisse d'activité dans le cas du précatalyseur au fer ce qui n'est pas le cas avec le titane. L'incorporation du monomère 1-hexène est également différente avec une plus faible présence des ramifications C₄ dans la chaîne polymère formée par le précatalyseur au fer.

Tableau 38 : Résultats de la copolymérisation éthylène-hexène avec les précatalyseur Ziegler-Natta classique et à base de fer.

Précatalyseur	Activité ^(a)	T _m ^(a)	% C ₆ ^(b)
<i>fixé</i>	$kg_{PE} \cdot (g_{cata} \cdot h)^{-1}$	°C	
Ti (sans BCl₃)	20	130,2	0,7
Fe (avec BCl₃)	1,5	132,3	0,2

Polymérisation dans 400 mL d'heptane ; [TEA] = 3 mmol·L⁻¹ ; V_{hexène} : 10 mL ; P_{réacteur} = 7 bar ; P_{H₂} = 1 bar ; T_{réacteur} = 80 °C ;

(c) DSC Mettler-Toledo – vitesse de chauffage/refroidissement = 10 °C·min⁻¹.

(d) RMN ¹³C – calcul de l'incorporation selon l'article Cossoul *et al.*¹²

Cependant, la présence en très faible quantité de fer résiduel (probablement oxydé et paramagnétique voir ferromagnétique) dans les polymères rend le spectre RMN ¹³C moins résolu et peut influencer le taux calculé. Toutefois, la température de fusion du polymère en question, directement liée au taux de ramification, est plus élevée que dans le cas de la catalyse Ziegler-Natta classique. La valeur de 0,2 % semble donc réaliste. Comme dans le cas de l'hydrogène, une étude complète en variant la concentration d'hexène pourrait être réalisée afin d'obtenir la « réponse à l'hexène » de la catalyse Ziegler-Natta et de comparer les résultats avec un précatalyseur Ziegler-Natta classique à base de titane.

4.5 – Caractérisation par spectroscopie RMN du solide

4.5.1 – Précatalyseur FeCl₂/MgCl₂/THF sans BCl₃

Le précatalyseur FeCl₂/MgCl₂/THF synthétisé dans le DCM (c'est-à-dire le premier précatalyseur référencé dans ce chapitre) a été caractérisé par spectroscopie RMN du solide. Ici, nous sommes en présence dès le départ (avant l'étape d'alkylation) d'espèces paramagnétiques (Fe^{II}) qui sont ici en grande proportion (plusieurs pourcents massiques). Les

méthodes d'acquisitions pour les espèces paramagnétiques, expliquées dans le Chapitre 1, seront ici nécessaires.

4.5.1.1 – Caractérisation des noyaux ^1H

Dans un premier temps, un long délai d_1 entre la fin de l'acquisition et la nouvelle impulsion est appliqué pour permettre aux spins des espèces diamagnétiques de revenir à l'équilibre (Figure 91-a et c). La mesure de T_1 (relaxation longitudinale) des spins paramagnétiques à 11 ms permet de réduire le délai d_1 à 0,015 s ($d_1 = 1,33 \times T_1$ pour le meilleur rapport signal/bruit) et d'avoir une meilleure résolution des signaux paramagnétiques en diminuant la résolution des signaux diamagnétiques qui n'ont pas le délai nécessaire pour relaxer proprement. Comme le montrent la Figure 91-a et la Figure 91-b, la largeur spectrale du signal est grande et il est nécessaire d'utiliser la séquence d'impulsions double écho adiabatique. Les spectres RMN des signaux isotropiques (Figure 91-c et Figure 91-d) permettent d'observer clairement l'effet du délai de relaxation se traduisant par une différence de résolution des signaux paramagnétiques et diamagnétiques.

Le signal diamagnétique est composé de deux déplacements chimiques à 4,0 ppm et 2,1 ppm correspondant au ligand THF lié à un atome de magnésium. Les signaux paramagnétiques sont plus larges et se trouvent à -5 ppm, -9 ppm et -21 ppm. Cela signifie que des espèces ^1H sont proches d'un centre paramagnétique (ici Fe^{II}) ce qui peut faire référence à un ligand THF lié au FeCl_2 . Le caractère acide de Lewis du FeCl_2 étant très faible, l'ouverture du cycle de THF pour former ClBuO^- est peu probable. La formation de complexes $\text{Fe}_x\text{Cl}_y(\text{THF})_z$ peut avoir également lieu et pourrait confirmer la présence du FeCl_2 non supporté et par conséquent non actif en polymérisation (après l'ajout d'alkylaluminium).

La corrélation Double quanta ^1H - ^1H n'a pas permis l'observation de corrélation entre les protons, hormis entre les protons d'un même groupement (sur la diagonale 2δ).

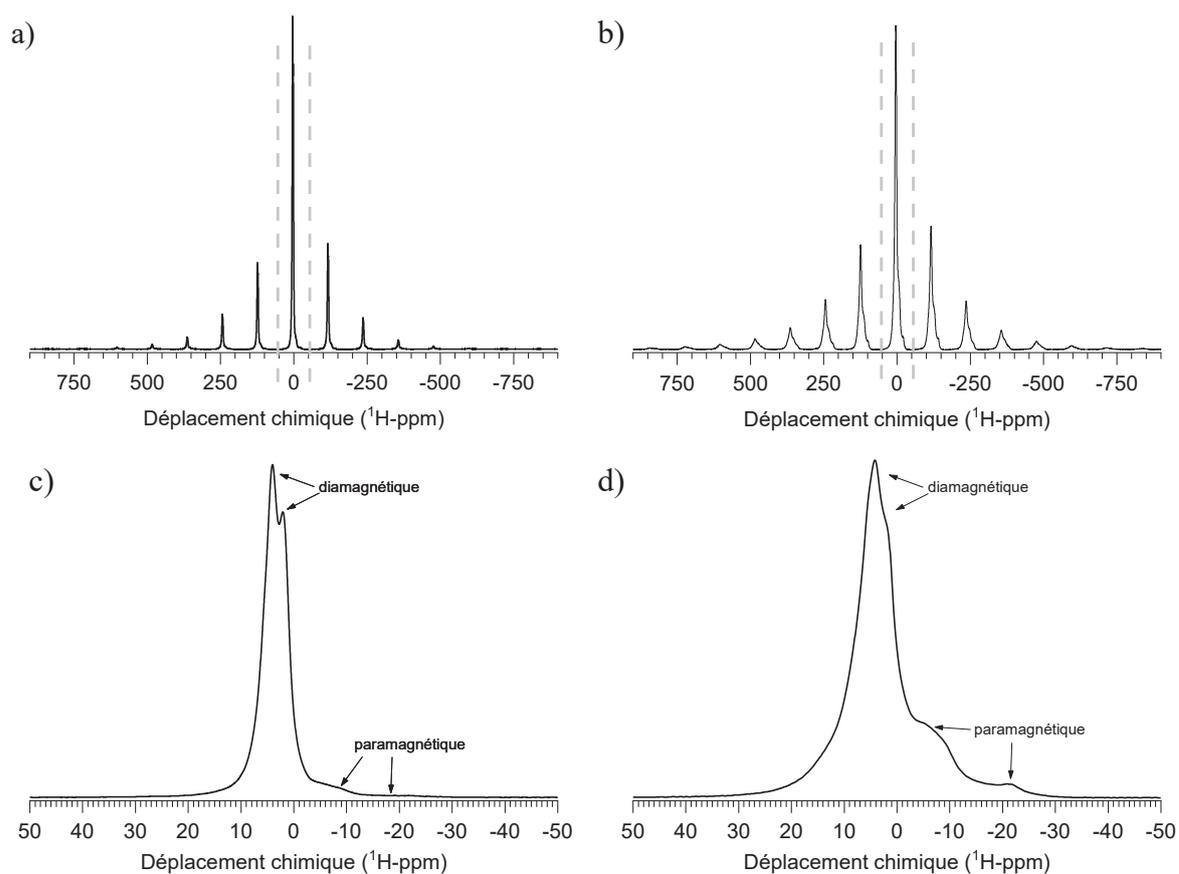


Figure 91 : Spectre RMN ^1H du précatalyseur $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ double écho adiabatique. a et c) $d_1 = 1 \text{ s}$. b et d) $d_1 = 0,015 \text{ s}$.

4.5.1.2 – Caractérisation des noyaux ^{13}C

Deux types de séquences d'impulsions ont été testés pour la caractérisation des noyaux ^{13}C : la polarisation croisée et le double écho adiabatique et sont comparés sur la Figure 92.

Le spectre obtenu par polarisation croisée est constitué de deux signaux correspondant au ligand THF lié à un atome de magnésium. Ces signaux apparaissent également sur le spectre RMN double écho adiabatique mais des signaux supplémentaires sont observés à 40 ppm, et sur la gamme de déplacements chimiques 80-200 ppm et peuvent être considérés comme des signaux paramagnétiques expliquant leur disparition sur le spectre RMN de polarisation croisée, sous-évaluant les espèces paramagnétiques.

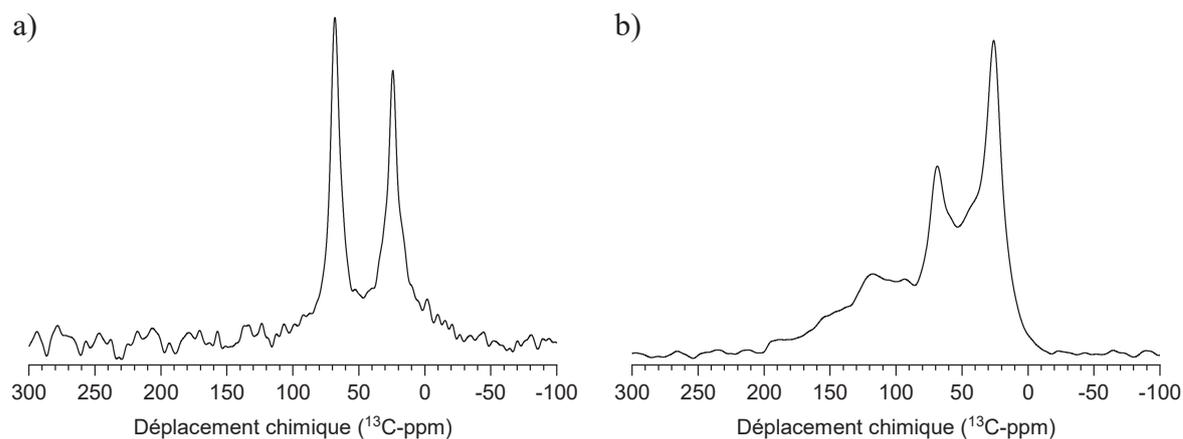


Figure 92 : Spectre RMN ^{13}C du précatalyseur $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$. a) polarisation croisée ; $d_1 = 1$ s. b) double écho adiabatique ; $d_1 = 0,3$ s.

4.5.1.3 – Corrélation hétéronucléaire ^{13}C - ^1H

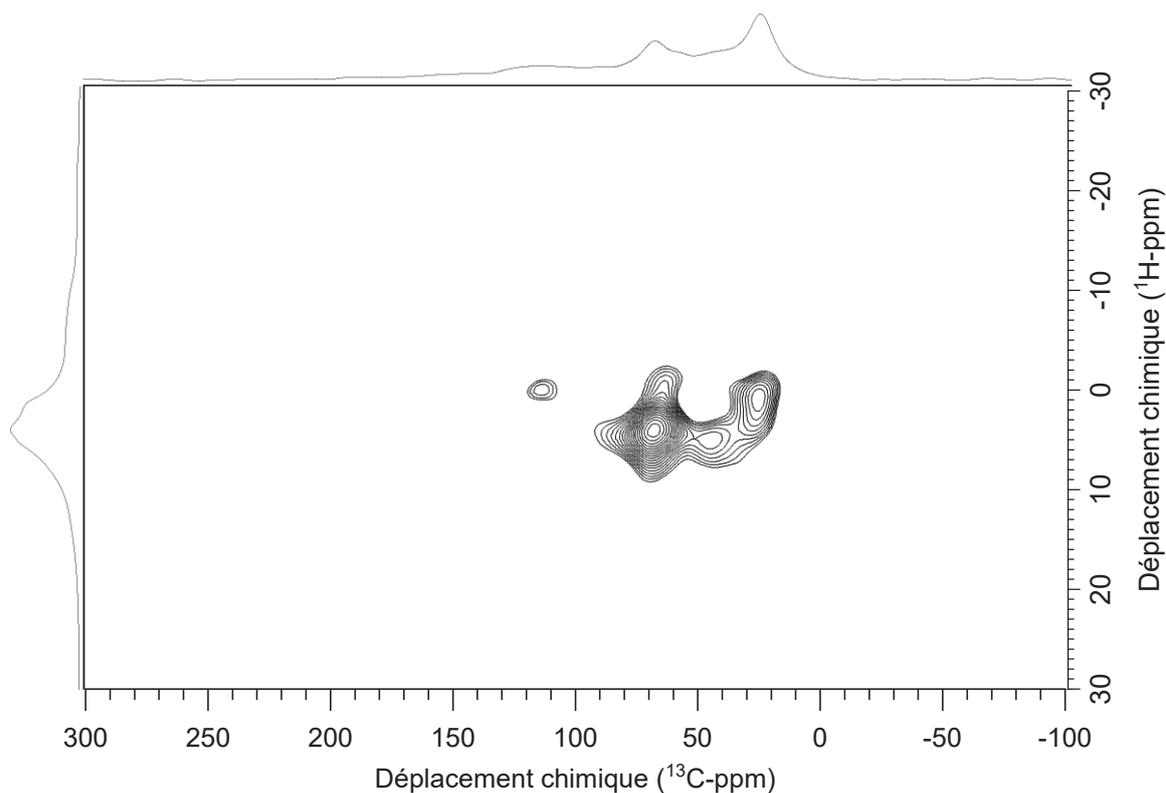


Figure 93 : Spectre RMN de corrélation hétéronucléaire 2D ^{13}C - ^1H TEDOR du précatalyseur $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$.

Une expérience 2D TEDOR ^{13}C - ^1H , permettant l'observation des corrélations entre les noyaux $^1\text{H}/\text{X}$ ayant des T_1 très faibles, a été réalisée afin d'observer les possibles corrélations entre les atomes ^{13}C et ^1H . Le spectre RMN à deux dimensions est reporté dans la Figure 93.

Les corrélations du THF diamagnétiques sont bien observées. Deux corrélations 40 ppm/5 ppm ($^{13}\text{C}/^1\text{H}$) et 115 ppm/0 ppm sont remarquées, ce qui concerne les espèces ^{13}C supposées paramagnétiques. Cependant, les espèces ^1H paramagnétiques observées sur la Figure 91 (-5, -9 et -21 ppm) ne font pas l'objet d'une corrélation.

Techniquement, l'observation de signaux ^{13}C et ^1H est très difficile et requiert un nombre d'acquisitions très conséquent car un rotor de petite taille (1,3 mm de diamètre) est utilisé (généralement, la caractérisation des noyaux ^{13}C se fait avec des rotors de plus grand diamètre). L'interprétation des résultats est, quant à elle, encore très restreinte, l'attribution précise des signaux paramagnétiques étant difficile sans une combinaison avec des calculs théoriques. Mais on peut observer la coordination du THF sur le fer sans ouverture de cycle contrairement au cas du titane.

4.5.2 – Précatalyseur après traitement par BCl_3

La difficulté d'observation de la surface du précatalyseur est accrue après l'ajout de BCl_3 , ce dernier éliminant une grande proportion des ligands THF présents sur la surface du support (4.2.3 – Traitement par BCl_3).

Le précatalyseur choisi est le plus actif ($6500 \text{ gPE} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$) et son spectre RMN ^1H avec une séquence double écho adiabatique est montré sur la Figure 94. Le signal diamagnétique est composé d'au moins deux déplacements chimiques (1,6 et 3,6 ppm). En revanche, de nombreux signaux paramagnétiques sont observés à 26 ppm, 19 ppm, -7 ppm, -18 ppm et -24 ppm.

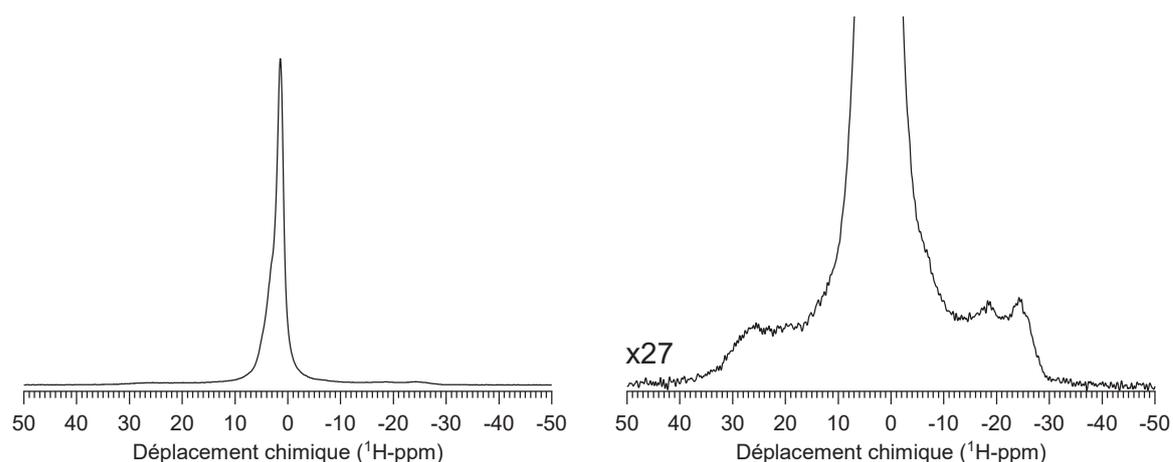


Figure 94 : Spectre RMN ^1H Double écho adiabatique du précatalyseur $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ après l'ajout de BCl_3 .

Comme dans le cas des précatalyseurs à base de titane, le BCl_3 réagit avec les ligands THF. Les espèces formées présentent des signaux de faible intensité et ne sont pas observables en

spectroscopie RMN ^{13}C . Toutefois, l'échantillon a été caractérisé par spectroscopie RMN ^{11}B et le spectre RMN ^{11}B écho de spin est représenté sur la Figure 95, une séquence double écho adiabatique n'ayant apporté aucun nouveau signal. En le superposant avec le spectre RMN ^{11}B du précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ après ajout de BCl_3 , il est remarqué que les signaux sont similaires, c'est-à-dire la présence de deux espèces aux alentours de -25 ppm et de -18 ppm. Un léger décalage des signaux est observé et peut être dû à une dérive de la calibration dans le temps. Les signaux observés pour le précatalyseur au fer sont moins bien résolus ce qui peut être expliqué par une plus forte hétérogénéité des espèces en surface du précatalyseur. Aucun signal supposé paramagnétique n'est en revanche observé ce qui montre que ces espèces ^{11}B ne sont pas proches d'un centre métallique.

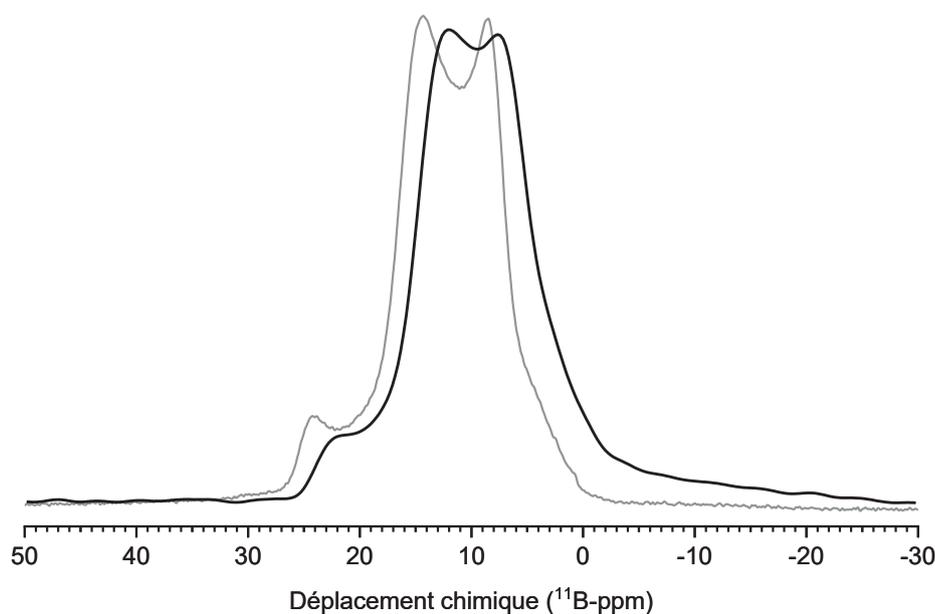


Figure 95 : Spectre RMN ^{11}B écho de spin avec découplage ^1H du précatalyseur $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ après ajout de BCl_3 (—). Superposition avec le spectre RMN ^{11}B écho de spin avec découplage ^1H du précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ après ajout de BCl_3 avec un rapport $\text{B}/\text{Ti} = 1,35$ (---).

Le spectre RMN ^{11}B obtenu est identique que ce soit pour un précatalyseur à base de titane (---) ou de fer (—) avec au moins deux espèces présentes à ~ 25 ppm et ~ 18 ppm. Nous pouvons mettre en évidence la réaction de BCl_3 avec les espèces en surface du précatalyseur. Dans le cas du fer (comme dans le cas du titane), nous avons donc probablement des espèces chlorobutanolate de bore (di- ou trisubstitué), le cycle du THF présente avant le traitement par BCl_3 , pouvant s'ouvrir en présence de BCl_3 . Une séquence MQMAS serait nécessaire afin de confirmer que nous sommes en présence des mêmes espèces ^{11}B que dans le cas du

précatalyseur à base de titane. La déconvolution des signaux nous apporterait également les couplages quadripolaires de ces espèces afin de les comparer aux couplages quadripolaires des espèces ^{11}B du précatalyseur à base de titane.

4.5.3 – Caractérisation par spectroscopie Mössbauer

Cette technique spectroscopique permet de connaître l'état d'oxydation du noyau ainsi que son environnement chimique et sa géométrie.¹³ Le fer étant très paramagnétique, la spectroscopie RPE qui pouvait être envisagée pour la caractérisation des précatalyseurs à base de fer, est difficile. Nous avons donc réalisé une caractérisation du précatalyseur à base de fer par spectroscopie Mössbauer à l'université Charles Gerhardt de Montpellier.

Le principe de cette spectroscopie est l'excitation du noyau par un rayonnement de photon γ émis par la désexcitation d'un noyau émetteur (ici ^{57}Co). Pour varier les niveaux d'énergie du noyau étudié, il est nécessaire de modifier l'énergie du photon émis, effectuée par le déplacement de la source radioactive à une vitesse relative « v » par rapport à l'absorbant. La détection, basée sur l'effet Doppler, consiste à mesurer la quantité de photons transmis par l'échantillon selon la vitesse relative appliquée.¹³

Le noyau ^{57}Fe est un noyau usuel pour cette spectroscopie. Cependant, son abondance naturelle est de 2,01 %.¹⁴ Pour cette étude nous avons donc utilisé un composé FeCl_2 enrichi en isotope ^{57}Fe (>95 %). Le précatalyseur ainsi synthétisé a donné une activité en polymérisation de l'éthylène similaire aux précatalyseurs les plus actifs. La Figure 96 montre la transmission des photons selon la vitesse sur un précatalyseur $^{57}\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ après traitement par BCl_3 .

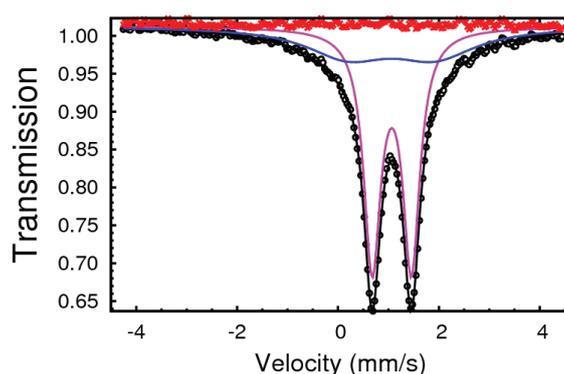


Figure 96 : Spectre Mössbauer du précatalyseur $^{57}\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ traité par BCl_3 .

Après déconvolution, deux espèces au même déplacement isomérique ($1,1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$), typique du Fe^{II} , sont observées (représentées en rose et en bleue). Leur interaction quadripolaire est cependant différente, l'espèce en bleu ayant une séparation quadripolaire (distance entre les

deux raies) plus élevée. La forte contribution (en rose) fait référence à la structure octaédrique classique du FeCl_2 . En revanche, la plus faible contribution (en bleu) semblerait provenir d'une structure non-octaédrique. Nous pouvons penser à une conformation bipyramide trigonale, géométrie du fer (II) connue pour polymériser les α -oléfines en catalyse moléculaire homogène.⁸

L'étape d'alkylation a été réalisée avec le TEA et le DiBAIH et les spectres Mössbauer réalisés à 300 K sont représentés en Figure 97 et à 5 K en Figure 98.

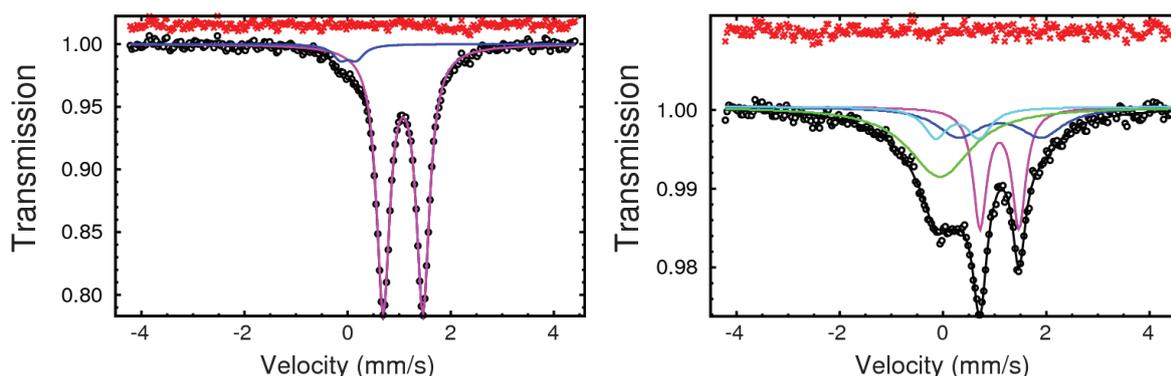


Figure 97 : Spectres Mössbauer du précatalyseur $^{57}\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ traité par BCl_3 après l'addition de TEA (à gauche) ou de DiBAIH (à droite), réalisés à 300 K.

Dans le cas du TEA (à gauche), la contribution bleue que nous pensons être un potentiel futur site actif est retrouvée à environ $0 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, valeur connue pour correspondre à un fer (0). Le TEA aurait donc réduit le fer (II) non-octaédrique. En effet, le signal des sites Fe^{II} octaédriques est toujours présent dans les mêmes proportions. Nous avons ici peut-être une observation du site préactif d'un précatalyseur Ziegler-Natta de fer en polymérisation des oléfines.

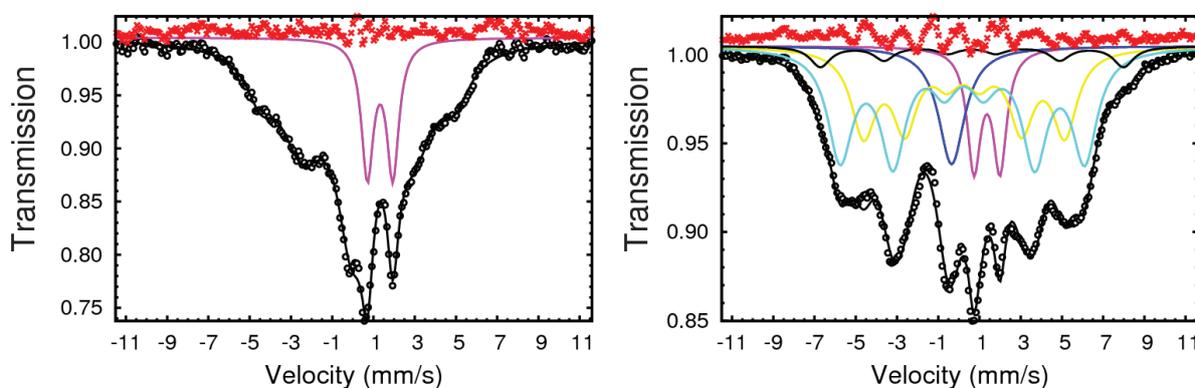


Figure 98 : Spectres Mössbauer du précatalyseur $^{57}\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ traité par BCl_3 après l'addition de TEA (à gauche) ou de DiBAIH (à droite) réalisés à 5 K.

L'utilisation du DiBAIH comme cocatalyseur conduit à un nombre d'espèces plus important où la présence de fer (0) est à noter dans une plus grande proportion. La réduction du fer (II) est donc également présente ici. Cependant, les différents types de potentiels sites actifs en polymérisation semblent différents de ceux observés avec le TEA. Cela pourrait conduire à des réactivités différentes (propagation, réponse à l'hydrogène, etc.) ce qui expliquerait l'activité différente et plus élevée observée avec ce type de cocatalyseur.

Les spectres Mössbauer réalisés à 5 K permettent un gain en résolution et également d'observer les interactions dipolaires magnétiques des espèces présentes. Avec le TEA comme cocatalyseur, nous observons toujours une espèce principale (en rose) correspondant à du FeCl_2 octaédrique et l'espèce qui est réduite représentée précédemment en bleue mais qui n'a pas pu être déconvoluée ici et donc le déplacement isomérique se trouverait aux alentours de $0 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans le cas de l'utilisation de DiBAIH à 5 K, nous sommes également toujours en présence de plusieurs espèces qui seraient à l'état d'oxydation (0). L'espèce en bleu se trouvant à environ $-1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ n'a pas de séparation quadripolaire et magnétique et pourrait correspondre à une espèce hydrure de fer. Cette espèce est probable due à la capacité du DiBAIH à générer des hydrures par transmétallation.

4.6 – Conclusion

La synthèse des précatalyseurs à base de fer (II), est plus sensible et plus complexe que dans le cas de TiCl_4 , le précurseur FeCl_2 solide conduisant à une solubilisation longue et difficile ainsi qu'une oxydation possible du fer (II) en fer (III). Cette solubilisation semble rendue possible grâce aux bases de Lewis (THF, par exemple) présentes à la surface du support. Un solvant inerte chimiquement comme l'heptane peut donc être utilisé lors de l'imprégnation de FeCl_2 sur la support $\text{MgCl}_2(\text{THF})_{1,5}$.

Les tests en polymérisation ont montré que l'ajout de BCl_3 est essentiel et conduit à une activité se rapprochant d'un précatalyseur Ziegler-Natta classique (à base de titane). Sans le traitement par l'acide de Lewis, aucune formation de polymère n'est observée.

Les conditions de synthèse du précatalyseur n'ont pas pour l'instant été totalement optimisées, la synthèse du précatalyseur durant plusieurs jours n'étant pas encore parfaitement répétable. La sensibilité exacerbée (par rapport au titane) à l'oxydation des précatalyseurs a pu être confirmé par spectroscopie Mössbauer sur des précatalyseurs peu actifs (non présents dans ce manuscrit). Un travail est encore à mener pour obtenir une synthèse parfaitement robuste du

catalyseur en insistant sur les paramètres plus « procédé » comme la nature et la vitesse d'agitation par exemple.

Les polymères obtenus sont très similaires aux polymères synthétisés par catalyse Ziegler-Natta au titane (linéaires et de hautes masses molaires) et nous observons la même réponse à l'hydrogène et une réponse similaire à l'hexène. Un effet activant du DiBAIH comme cocatalyseur est toutefois remarqué triplant l'activité en polymérisation ce qui n'est pas le cas pour un précatalyseur Ziegler-Natta classique. L'autre différence importante est l'effet de la température de polymérisation. En effet, le précatalyseur de fer (II) est capable de polymériser avec une activité convenable à 20 °C et devient, à ce stade, plus actif que les précatalyseurs au titane. Dans ces conditions de polymérisation, le précatalyseur à base de fer est capable de synthétiser des polyéthylènes de ultra hautes masses molaires (PEUHMM).

La caractérisation par spectroscopie RMN du solide permet de montrer l'effet du BCl_3 qui réagit avec les ligands THF de la même manière que dans le cas d'un précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$. Des signaux paramagnétiques correspondant à des groupements THF liés au fer sont également observés. Des calculs théoriques devraient permettre d'avoir un aperçu plus précis des possibles structures et de comprendre comment le FeCl_2 est lié à la surface avant l'ajout de BCl_3 . Par spectroscopie Mössbauer, la présence de fer (II) non-octaédrique est observée. L'étape d'alkylation montre que seules ces espèces sont réduites en fer (0) et pourraient correspondre aux sites préactifs des précatalyseurs Ziegler-Natta à base de fer. Dans le cas du DiBAIH, la présence de plusieurs espèces de fer (0) peut expliquer un gain d'activité plus conséquent. A noter que nous suspectons également dans ce dernier cas la présence d'hydrures de fer.

Comme ce sujet de catalyse Ziegler-Natta à base de fer est encore très exploratoire, cela nous conduit à de nombreuses perspectives. La première semble évidemment, comme déjà précisé, la mise au point d'un mode opératoire de synthèse plus robuste pour ce précatalyseur. La caractérisation des espèces de surface doit être également poursuivie. La combinaison de différentes méthodes spectroscopiques (RMN, RPE + Mössbauer) est à poursuivre mais elle devra être combinée à des calculs théoriques pour accéder à des structures plus précises des espèces de surface (comme dans le cas des précatalyseurs à base de titane). Ces calculs ne sont pas du tout triviaux pour des espèces de surface paramagnétiques de fer.

Il sera également très intéressant d'étudier la copolymérisation de l'éthylène avec des monomères vinyliques polaires tels que l'acétate de vinyle ou l'acrylate de butyle qui

représentait l'intérêt initial de l'utilisation de métaux de la droite de la classification périodique en catalyse de polymérisation. Mais le sujet est plus complexe qu'il n'y paraît au premier abord car les précatalyseurs à base de fer restent sensibles à l'oxydation et pourraient pour d'autres raisons que dans le cas du titane être empoisonnés par certaines fonctions polaires. La nécessité d'ajouter des alkylaluminiums (cocatalyseur) qui peuvent réagir avec les molécules polaires (fonctions esters notamment) est aussi problématique.

Il est enfin important de retenir que c'est l'ajout d'acide de Lewis comme BCl_3 qui a permis d'obtenir les premiers catalyseurs hétérogènes Ziegler-Natta à base de fer capables de polymériser les oléfines dans la continuité du travail réalisé avec le titane.

4.7 – Références bibliographiques

1. Dong, J.-Y.; Hu, Y. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250*, 47.
2. Mark, H. F. *Encyclopedia of polymer science and engineering*; Wiley, **1985**.
3. Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1169.
4. Nakano, R.; Nozaki, K. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 10934.
5. Nakamura, A.; Ito, S.; Nozaki, K. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5215.
6. Marques, M. M.; Correia, S. G.; Ascenso, J. R.; Ribeiro, A. F. G.; Gomes, P. T.; Dias, A. R.; Foster, P.; Rausch, M. D.; Chien, J. C. W. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 2457.
7. Norsic, S.; Raynaud, J.; Monteil, V. *World Patent WO2016/142436 A1* **2016**.
8. Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 4049.
9. Kepp, K. P. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 9461.
10. Saraireh, S. A.; Altarawneh, M. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *141*, 054709.
11. Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; 87th ed.; CRC Press, **2007**.
12. Cossoul, E.; Baverel, L.; Martigny, E.; Macko, T.; Boisson, C.; Boyron, O. *Macromolecular Symposia* **2013**, *330*, 42.
13. Eymery, J.-P.; Teillet, J. *Spectrométrie Mössbauer*; Ed. Techniques Ingénieur, **1994**.
14. Harris, R. K.; Becker, E. D.; Goodfellow, R.; Granger, P. *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *24*.

Conclusion générale

Lors de cette thèse portant sur la catalyse Ziegler-Natta de polymérisation des oléfines, nous avons pour objectif de caractériser les sites actifs responsables de la polymérisation. Depuis de nombreuses années, la compréhension de la formation et de la structure des sites actifs a fait l'objet de nombreuses propositions mais reste toujours un challenge.

Notre travail avait pour objectif d'avancer dans ce domaine en associant un travail de catalyse de polymérisation et un travail de caractérisation en particulier par spectroscopie RMN du solide. Ayant déjà fait l'objet d'une collaboration entre les laboratoires C2P2 et CRMN, le travail de caractérisation par RMN du solide du précatalyseur à base de titane a été poursuivi avec une étape supplémentaire : l'activation par réaction avec le cocatalyseur. Cependant, la faible teneur en titane ($\sim 4\%$ _{massique}) dont une faible partie est présumée active, d'une part, et la faible sensibilité de la spectroscopie RMN d'autre part rendent difficile ce travail de caractérisation. De plus, la formation d'espèces paramagnétiques lors de la réduction par le cocatalyseur du titane (IV) en titane (III) ajoute une réelle difficulté à la caractérisation des espèces de surface par RMN du solide.

Par ailleurs le laboratoire C2P2 a travaillé depuis plusieurs années sur la modification des précatalyseurs à base de titane par ajout d'acides de Lewis comme BCl_3 permettant d'augmenter l'activité en polymérisation sans la modification des propriétés physico-chimiques du polymère synthétisé, ce qui a laissé présumer une augmentation de la concentration en sites actifs, éventuellement utile pour le travail de caractérisation.

La première partie de ces travaux a donc consisté à approfondir l'étude de la modification par des acides de Lewis des précatalyseurs à base de titane en polymérisation de l'éthylène. Tout d'abord, une optimisation du traitement par l'acide de Lewis a été effectuée sur un précatalyseur de référence $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$, synthétisé au laboratoire et représentatif des précatalyseurs utilisés dans l'industrie. Trois acides de Lewis ont été comparés : BCl_3 , SnCl_4 et SiCl_4 . Dans les trois cas, les résultats en polymérisation ont montré une augmentation de l'activité (après l'ajout d'un cocatalyseur) sans la modification des propriétés du polymère formé. Le BCl_3 a permis le gain d'activité le plus conséquent et a été choisi pour la suite de l'étude afin d'observer plus aisément les modifications au sein du précatalyseur, le ^{11}B pouvant être avantageusement utilisé comme sonde spectroscopique.

L'heptane, solvant de traitement par les acides de Lewis éliminant peu d'atomes de titane de la surface sans empoisonner les précatalyseurs, a conduit à la plus forte hausse d'activité en polymérisation. Le gain d'activité par ajout d'acides de Lewis a également été observé avec un

autre précatalyseur utilisant une autre base de Lewis, en l'occurrence l'éthanol, sans modification encore une fois des propriétés du polyéthylène obtenu. En variant la quantité de BCl_3 , nous avons pu observer que la plus importante augmentation d'activité était obtenue à un rapport B/Ti aux alentours de 1, toujours sans modification des propriétés du polyéthylène obtenu. A ce stade de l'étude, l'utilisation d'hydrogène dans le milieu, permettant de contrôler la longueur des chaînes formées, nous empêche de relier directement l'augmentation d'activité à une augmentation de la concentration en sites actifs.

Une étude cinétique comparative a été réalisée entre le précatalyseur de référence et le précatalyseur traité par BCl_3 avec le rapport B/Ti maximal (2,62). Le comportement à l'hydrogène est identique pour les deux précatalyseurs. Une diminution de l'activité et des masses molaires est observée lorsque la quantité d'hydrogène augmente. De plus, des études de variation de la température de réaction et de la quantité d'éthylène ont permis de confirmer que les traitements par des acides de Lewis révèlent de nouveaux sites actifs qui sont de même nature que les sites inhérents au précatalyseur de référence. Comme nous l'avons déjà souligné, maximiser la concentration en sites actifs est un réel avantage pour leur caractérisation par spectroscopie RMN du solide.

Cette étude pourrait être étendue à d'autres précatalyseurs Ziegler-Natta industriels ne comportant pas de base de Lewis (THF ou éthanol), mais dans ce cas, l'absence de carbone et d'hydrogène à la surface du précatalyseur (avant alkylation) nous obligera à changer de noyau d'intérêt pour la caractérisation par spectroscopie RMN (^{25}Mg , ^{35}Cl , $^{47/49}\text{Ti}$). Cela pourrait montrer que la révélation de nouveaux sites actifs par modification par des acides de Lewis est généralisable.

La deuxième partie de cette thèse a donc concerné la caractérisation des précatalyseurs par spectroscopie RMN du solide. Les travaux précédents avaient mis en avant la réaction d'ouverture de cycle du THF lors de l'addition de TiCl_4 sur le support « activé » par cette base de Lewis (THF) ce qui a été observé à nouveau. Ce précatalyseur traité par BCl_3 avec un rapport B/Ti = 1,35, présentant le meilleur gain en activité de polymérisation, a été à son tour caractérisé par spectroscopie RMN du solide. Les spectres RMN ^1H et ^{13}C obtenus sont très différents des spectres RMN du précatalyseur de référence. En effet, les espèces ^{13}C appartenant au THF et au ClBuO- ne sont plus présentes suggérant une réaction entre le BCl_3 et ces ligands. Des signaux à des déplacements chimiques très élevés ont par ailleurs été observés mais l'hétérogénéité des espèces observées à la surface n'a pas permis, même en effectuant une corrélation $^1\text{H-}^{13}\text{C}$, d'attribuer précisément ces signaux. Le précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$ a

également été caractérisé avant et après le traitement par BCl_3 et nous avons remarqué qu'une réaction de transmétallation de l'éthanolate a lieu du titane vers le bore. Le spectre RMN ^{11}B obtenu est très similaire à celui obtenu pour le précatalyseur avec THF suggérant que cette réaction de transmétallation (des chlorobutanolates et THF liés au titane) a également lieu comme avec l'éthanol. Les déplacements chimiques ne correspondant pas aux espèces produites par la réaction de transmétallation, nous avons fait des hypothèses d'évolution de ces espèces pour former des carbocations et des cétones, sans preuve définitive toutefois. Nous sommes également certains que l'ouverture de nouveaux cycles THF est effective grâce à BCl_3 . Toutes ces réactions nous donnent une multitude de produits possibles ce qui expliquerait l'hétérogénéité d'espèces observées sur les spectres RMN et nécessiterait pour être plus précis dans l'attribution des signaux d'utiliser des calculs théoriques (DFT).

L'étape d'alkylation a été ensuite l'objet d'une étude par spectroscopie RMN. Que ce soit avant ou après le traitement par BCl_3 , le TEA élimine une grande quantité des espèces issues du THF du précatalyseur. Nous pouvons observer qu'une réaction de transmétallation des THF et ClBuO- a lieu du titane vers l'aluminium pour le précatalyseur de référence. Sur le précatalyseur traité par BCl_3 , aucune des espèces issues du THF ne semble apparaître sur les spectres RMN. Par la suite, les espèces paramagnétiques ont été recherchées par spectroscopie RMN du solide en utilisant des séquences RMN adéquates pour ce type d'espèces. Plusieurs espèces proches d'un centre paramagnétique (dans notre cas probablement des titanes (III)) ont été observées par RMN ^1H que ce soit avant ou après le traitement par BCl_3 . Un signal est commun pour les deux précatalyseurs à environ -60 ppm et pourrait correspondre à un précurseur du site actif (titane alkylé avant l'ajout du monomère). Afin d'augmenter la probabilité d'observation de signal paramagnétique des noyaux ^{13}C , nous avons également utilisé du TEA marqué au ^{13}C . Dans le cas du précatalyseur de référence, un signal paramagnétique est finalement observé à -20 ppm et pourrait correspondre à une espèce ^{13}C du site actif. En revanche, l'ajout de TEA sur le précatalyseur traité par BCl_3 rendant le système instable en l'absence de monomère, l'utilisation du TEA- ^{13}C dans ce cas n'a pas été concluante. Pour avancer vers une caractérisation plus fine, des calculs théoriques devront être effectués, permettant de simuler les déplacements chimiques en RMN.

Cette combinaison caractérisation/calculs a pu être utilisée dans le cas de la spectroscopie RPE dans le laboratoire de l'ETH Zurich partenaire du projet ANR MrCAT dans le cadre duquel a été effectué cette thèse. Avant l'étape d'alkylation, que ce soit avant ou après traitement par BCl_3 , deux signaux de faible intensité d'espèces titane (III) sont observés et

correspondraient à des titanes où seraient coordonnés des ligands de type THF. Après l'étape d'alkylation, des signaux de très forte intensité montrent la réduction des titane (IV) en titane (III). Un signal semble correspondre à un possible précurseur de site actif et sa structure modélisée serait proche des théories de Rodriguez et Van Looy, c'est-à-dire un système bimétallique Ti–Al. Les signaux paramagnétiques observés par spectroscopie RMN du solide pourraient également correspondre à cette structure. Cependant, l'aide de calculs théoriques plus complets nous permettrait de faire converger les résultats de ces deux méthodes spectroscopiques RMN et RPE. Toutefois, des différences de modes opératoires de préparation des échantillons à analyser par RMN et par RPE (temps de préparation, température) peuvent limiter la comparaison de ces deux spectroscopies.

Ces avancées nous ouvrent une multitude de perspectives dont certaines ont déjà été évoquées pour poursuivre ce travail de caractérisation. La première serait l'introduction d'un monomère α -oléfine afin d'observer sa contribution au site actif et par la même occasion d'avoir des informations supplémentaires sur le site actif en polymérisation. Cependant, à la vue des vitesses de polymérisation, l'utilisation d'oléfines non polymérisables serait plus judicieuse. La caractérisation par spectroscopie RMN du site actif par « blocage » en tout début de polymérisation par une molécule marquée a déjà fait l'objet d'une étude pour la mesure de la concentration en sites actifs et peut être une alternative intéressante. L'utilisation de la DNP (*Dynamic Nuclear Polarization*) pourrait être une solution pour pallier la faible teneur en sites actifs dans le précatalyseur. Cependant, le radical utilisé doit être protégé afin de ne pas réagir avec les centres actifs. Le système supposé bimétallique Ti–Al pourrait être étudié par spectroscopie RMN du solide des noyaux ^{27}Al afin d'avoir des informations complémentaires sur les espèces paramagnétiques présentes. Dans ce sens des analyses préliminaires d'un précatalyseur alkylé par spectroscopie RMN ^{27}Al semblent montrer la présence sur le spectre RMN de plusieurs signaux dont un pourrait correspondre à une espèce ^{27}Al proche d'un site paramagnétique mais l'aluminium étant un noyau quadripolaire, en l'absence de calculs théoriques, il est impossible d'en dire plus.

Enfin, dans une troisième et dernière partie, nous nous sommes intéressés à la contribution des acides de Lewis dans le cas du fer (II) en tant que métal de transition pour la catalyse Ziegler-Natta. En effet, la chimisorption du FeCl_2 sur un support $\text{MgCl}_2(\text{THF})_{1,5}$ ne conduit pas à la formation de polyéthylène. En revanche, le système $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ polymérise l'éthylène (après alkylation) lorsqu'un traitement par BCl_3 lui a été appliqué. Les activités obtenues sont du même ordre de grandeur que les précatalyseurs à base de titane et les propriétés

des polymères sont également similaires à celles obtenues par la catalyse Ziegler-Natta classique. Une seule différence en polymérisation a été observée et concerne l'effet de la température. Les précatalyseurs à base de fer (en présence de BCl_3) nous ont montré une excellente activité en polymérisation à température ambiante ce qui n'est pas le cas de la catalyse Ziegler-Natta classique. La spectroscopie RMN du solide du précatalyseur nous montre la présence de signaux paramagnétiques (^1H et ^{13}C) qui traduiraient la coordination du THF sur le fer (II). La spectroscopie Mössbauer nous a montré un changement de l'état d'oxydation du fer lors de l'alkylation. Seuls les espèces Fe^{II} non-octaédriques sont affectées et semblent être réduites en fer (0) qui seraient donc à l'origine des sites actifs en polymérisation.

Ici le contexte exploratoire de la catalyse Ziegler-Natta au fer annonce de nombreuses perspectives. La principale serait l'établissement d'une synthèse plus robuste ce qui n'est pas encore le cas actuellement même si certains paramètres de synthèse ont été étudiés dans ce manuscrit. La caractérisation de l'étape d'alkylation par combinaison de spectroscopies RMN du solide et RPE pourrait également être envisagée comme dans le cas du titane. Enfin, la copolymérisation de l'éthylène avec un monomère vinylique polaire (acrylate ou ester vinylique) pourrait également être étudiée avec ces précatalyseurs à base de fer en espérant observer un empoisonnement moins important que dans le cas du titane. Dans ce cas, un changement de cocatalyseur pourrait être nécessaire, l'alkylaluminium réagissant avec les fonctions esters des comonomères polaires.

Partie expérimentale

1 – Généralités

Toutes les réactions (synthèses de précatalyseurs, polymérisations, ...) et les stockages de produits sont réalisées sous atmosphère inerte d'argon. La verrerie utilisée est séchée à 80 °C dans une étuve au préalable puis des cycles vide-argon sont effectués pendant vingt minutes. Des rodages sans graisses sont utilisés afin d'éviter toutes contaminations extérieures.

1.1 – Produits utilisés

1.1.1 – Gaz

Produits	Pureté	Provenance	Purification avant utilisation
Ethylène	99,95 %	Air Liquide®	Colonne CuO + Colonne de tamis moléculaire 3 Å + Colonne alumine
Hydrogène	99,999 %	Air Liquide®	-

1.1.2 – Solvants

Produits	Pureté	Provenance	Purification avant utilisation
Heptane	98 %	Biosolve®	Système de purification de solvant (SPS, MBraun)
Toluène	99,96 %	Biosolve®	Système de purification de solvant (SPS, MBraun)
Hex-1-ène	97 %	Sigma-Aldrich®	Séché sous CaH ₂ , puis distillé sous vide.
Dichlorométhane (DCM)	≥ 99,9 %	Merck®	Séché sous CaH ₂ , puis distillé sous argon
1,2-dichloroéthane (1,2-DCE)	99,8 %	Sigma-Aldrich®	Stocké sur tamis moléculaire 3 Å.
Benzène deutéré (C ₆ D ₆)	99,5 %	Eurisotop®	Dégazage par congélation-décongélation. Stocké sur tamis moléculaire 3 Å.
Tétrahydrofurane (THF)	99,99 %	Biosolve®	Système de purification de solvant (SPS, MBraun). Séché sous Na/Benzophénone puis distillé sous argon.
Ethanol (EtOH)	Absolu	Carlo Erba®	Dégazage par congélation-décongélation. Stocké sur tamis moléculaire 3 Å.

1.1.3 – Réactifs de synthèse

Produits	Pureté	Provenance	Purification avant utilisation
Dichlorure de magnésium	≥ 98 %	Sigma-Aldrich®	-
Tétrachlorure de titane (IV)	≥ 98 %	Honeywell®	-
Dichlorure de fer (II)	99,99 %	Sigma-Aldrich®	-
Trichlorure de bore	1,0 M dans l'heptane	Sigma-Aldrich®	-
	1,0 M dans le DCM	Acros Organics®	-
Tétrachlorure d'étain	1,0 M dans le DCM	Acros Organics®	-
Tétrachlorure de silicium	1,0 M dans le DCM	Acros Organics®	-
Triéthylaluminium	-	Albemarle®	Solution à 1 mol·L ⁻¹ dans l'heptane
Hydru de diisobutylaluminium	-	Witco®	Solution à 1 mol·L ⁻¹ dans l'heptane

1.2 – Méthodes d'analyses des polymères et des précatalyseurs

1.2.1 – Analyses élémentaires

Les précatalyseurs ont été envoyés au Mikroanalytisches Laboratorium Kolbe (Oberhausen, Allemagne). Pour les atomes C et H, un analyseur CHNS Vario Micro Cube de Elementar® a été utilisé. Les atomes Mg, B, Ti, Sn et Si sont détectés par méthode photométrique UV/Vis avec un Specord 50 plus d'Analytik Jena®. Le taux de Cl a été mesuré par chromatographie ionique avec le 883 Basic IC Plus de Metrohm®.

1.2.2 – Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les points de fusion, de cristallisation et le taux de cristallinité des polymères ont été mesurés par un appareil DSC 3+ de Mettler Toledo®. 3 mg de polymère sont pesés dans un creuset en aluminium de 40 µL perçable. Une première montée en température de 25 °C à 180 °C, une descente de 180 °C à 25 °C et une seconde montée de 25 °C à 180 °C sont effectuées à une vitesse de 10 °C·min⁻¹. La première montée en température est importante et permet d'effacer l'histoire thermique du polymère. La descente et la seconde montée sont prises en considération pour relever les valeurs de température au sommet des pics et de cristallinité.

1.2.3 – Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) à Haute Température (HT)

La mesure des longueurs de chaînes est effectuée par l'appareil Viscotek de Malvern[®] équipé de trois colonnes (Polefin 300 mm × 8 mm I. D. de Polymer Standards Service[®], porosité de 1 000, 100 000 et 1 000 000 Å). L'échantillon est mis en solution à une concentration de 1 mg·mL⁻¹ et est élué dans le 1,2,4-trichlorobenzène (TCB) à une vitesse de 1 mL·min⁻¹ à 150 °C. La phase mobile est stabilisée par le 2,6-di(*tert*-butyl)-4-méthylphénol. Trois détecteurs sont utilisés : le réfractomètre, le viscosimètre et le détecteur de diffusion de la lumière aux petit et grand angles.

1.2.4 – Copolymère éthylène-hexène par spectroscopie RMN ¹³C

L'incorporation d'hexène dans la chaîne de polyéthylène est caractérisée avec un spectromètre Bruker Avance II 400 MHz (fréquence de Larmor du proton). Les échantillons sont analysés dans des tubes de 10 mm de diamètre. Le solvant deutéré utilisé est le 1,2-dichlorobenzène (*o*-DCB) dilué dans le *o*-DCB non-deutééré pour un rapport 1 : 9. Le spectre RMN ¹³C est calibré au signal du groupement -CH₂- principal de la chaîne à 30,00 ppm (par rapport au tétraméthylsilane - TMS). La séquence d'impulsions utilisée comprend un découplage proton avec effets NOE et une excitation à 70° des spins. 12 288 acquisitions sont appliquées (15 heures environ) à une température de 110 °C. La méthode est dite « semi-quantitative » et l'interprétation du spectre RMN s'effectue entre les carbones de même nature (ici, les -CH₂-). La détermination du taux d'hexène dans la chaîne polymère est mesurée à partir de l'article Cossoul *et al.*¹

2 – Synthèses des précatalyseurs et polymérisations

2.1 – Précatalyseur TiCl₄/MgCl₂/THF

2.1.1 – Support MgCl₂(THF)_x

Pour 1 g de MgCl₂, 7 mL de THF sont ajoutés et le tout est porté à reflux (*t*_{éb} du THF = 66 °C) pendant quatre heures sous agitation. De l'heptane est ajouté afin de compléter le contenant et le système est refroidi lentement. Une fois à température ambiante, l'agitation est arrêtée et le solide blanc décante. Le surnageant est canulé et de l'heptane est à nouveau ajouté afin de répéter le lavage trois fois. Le contenu est séché sous vide primaire et une fois le liquide évaporé, le solide est chauffé à 90 °C toujours sous vide primaire pendant une heure.

2.1.2 – Addition de $TiCl_4$

Pour 1 g du support $MgCl_2(THF)_x$, 20 à 30 mL de $TiCl_4$ pur est ajouté dans le milieu et le système sous agitation est porté à 90 °C pendant quatre heures. Le système blanc au départ (le support étant blanc et le $TiCl_4$ *quasi*-incolore) devient jaune vif. Le toluène est ajouté à chaud de sorte à remplir le contenant au maximum et le système est refroidi lentement. Le milieu est rouge brique après l'ajout de toluène et devient orange en refroidissant (solide jaune dans un liquide rouge brique). Une fois à température ambiante, l'agitation est arrêtée et le solide décante. Le surnageant est canulé et l'étape de lavage au toluène à chaud est répétée deux fois. Le liquide obtenu à la fin est jaune orangé. Un lavage au 1,2-dichlorométhane à chaud est effectué de la même manière qu'avec le toluène. Puis des lavages à l'heptane à température ambiante sont effectués jusqu'à la disparition de fumée apparente de $TiCl_4$ lors du canulage.

Une solution de $TiCl_4$ dans l'heptane (5 mL/20 mL) est ajoutée et le système est chauffé à 90 °C pendant deux heures. Des lavages à l'heptane sont effectués comme précédemment et le précatalyseur est séché pendant 1 heure sous vide primaire à température ambiante. Une poudre de couleur beige est obtenue.

2.2 – Traitement de $TiCl_4/MgCl_2/THF$ par les différents acides de Lewis

2.2.1 – Etude des différences entre les acides de Lewis

Pour 1 g du précatalyseur Référence, « X » mL d'une solution à 1 mol·L⁻¹ d'acide de Lewis (BCl_3 , $SnCl_4$ ou $SiCl_4$) dans le dichlorométhane est ajoutée et complétée avec 10 mL de 1,2-DCE. Le système est chauffé à 90 °C pendant deux heures. De l'heptane à température ambiante est ajoutée et le milieu est refroidi lentement. Une fois à température ambiante, le précatalyseur est décanté et le surnageant canulé. Cette étape est répétée deux fois. Un séchage sous vide primaire à température ambiante est effectué pendant 1 heure.

2.2.2 – BCl_3 dans l'heptane

Pour 1 g du précatalyseur Référence, « X » mL d'une solution à 1 mol·L⁻¹ de BCl_3 dans l'heptane est ajoutée et complétée par 10 mL d'heptane. Le déroulement de la réaction et des lavages se déroulent de la même manière que précédemment.

2.3 – Précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$ et son traitement BCl_3

2.3.1 – Support $\text{MgCl}_2(\text{EtOH})_x$

Pour 1 g de MgCl_2 , 10 mL d'éthanol sont ajoutés et le système est chauffé jusqu'à dissolution totale du MgCl_2 . Les lavages et séchages s'effectue de la même manière que pour la synthèse du support $\text{MgCl}_2(\text{THF})_x$.

2.3.2 – Addition de TiCl_4

Le support $\text{MgCl}_2(\text{EtOH})_x$ est submergé par le TiCl_4 pur et le mélange est chauffé à 90 °C pendant deux heures. Seuls des lavages à l'heptane à température ambiante sont effectués. Une solution TiCl_4 dans l'heptane (5 mL/20 mL) est ajoutée et le mélange est laissé agiter à température ambiante pendant deux heures. A nouveaux, des lavages à l'heptane sont effectués et le précatalyseur est séché sous vide primaire à température ambiante pendant une heure.

2.3.3 – Traitement par BCl_3

Le traitement par BCl_3 du précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$ est effectué de la même manière que dans le cas du précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ avec le BCl_3 dans l'heptane (2.2.2 – BCl_3 dans l'heptane).

2.4 – Support $\text{MgCl}_2(\text{THF})_x$ traité par BCl_3

Pour 1g de support, 2 mL de la solution à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de BCl_3 dans l'heptane est ajouté et le mélange est chauffé à 90 °C pendant deux heures. Trois lavages à température ambiante à l'heptane sont effectués et le solide séché sous vide primaire à température ambiante pendant une heure.

2.5 – Précatalyseur $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$

2.5.1 – Synthèse dans le dichlorométhane

Pour 4 g de support $\text{MgCl}_2(\text{THF})_x$, 1,2 g de FeCl_2 et 30 mL de dichlorométhane sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à totale dissolution du FeCl_2 se traduisant par une disparition de la teinte marron dans le mélange. Trois lavages à l'heptane sont effectués et le précatalyseur est séché sous vide primaire à température ambiante pendant une heure.

2.5.2 – Synthèse dans l’heptane à température ambiante

Le même mode opératoire est utilisé que précédemment avec une quantité de FeCl_2 de 0,6 g et le dichlorométhane est remplacé par le même volume d’heptane. Le FeCl_2 est soluble au bout de cinq jours également.

2.5.3 – Synthèse dans l’heptane à 90°C

Les mêmes quantités sont utilisées mais le système est chauffé à 90 °C pendant quatre heures. Le FeCl_2 est totalement solubilisé. Les lavages et le séchage sont réalisés de la même manière.

2.6 – Traitement de $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ par BCl_3

2.6.1 – Dans le dichlorométhane

Pour 1g de précatalyseur $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ (synthétisé soit dans l’heptane ou soit dans le DCM à température ambiante ou à 90 °C), 20 mL d’une solution à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de BCl_3 dans le DCM sont ajoutés et le système est agité pendant cinq jours à température ambiante. Trois lavages à l’heptane sont ensuite réalisés et le précatalyseur séché sous vide primaire pendant une heure à température ambiante.

2.6.2 – Dans l’heptane à température ambiante

Pour 1g de précatalyseur $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ synthétisé dans l’heptane à température ambiante, le même mode opératoire que précédemment est réalisé.

2.6.3 – Dans l’heptane à 90 °C

Pour 1g de précatalyseur $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF}$ synthétisé dans l’heptane à température ambiante ou à 90 °C, 5 mL d’une solution de BCl_3 dans l’heptane sont ajoutés et complétés par 10 mL d’heptane. Le système est porté à 90 °C et les trois lavages à l’heptane à température ambiante et le séchage sous vide primaire pendant une heure à température ambiante sont réalisés.

2.7 – Polymérisations

2.7.1 – Réacteur de polymérisation

Les polymérisations sont effectuées dans un réacteur métallique à double-enveloppe d’une capacité de 1 L avec une pâle d’agitation en acier inoxydable afin de mettre en suspension les

composés solides (Figure 99). Un bain thermostaté contrôle la température du réacteur. Le réacteur est également muni d'un thermomètre et d'un manomètre afin de permettre le relevé de la pression et de la température dans le réacteur. L'alimentation en éthylène s'effectue à l'aide d'un ballast de transition entre la bouteille d'éthylène et le réacteur. Le ballast est muni d'un manomètre afin de suivre l'évolution de la pression lors de la polymérisation. Un détendeur permet d'alimenter à la pression voulue le réacteur en continu (jusqu'à 10 bar).

Préalablement, le réacteur est mis en condition par une mise sous vide, suivie de l'ajout d'une solution de TEA dans l'heptane et la montée en température à 80 °C du réacteur. Une fois la solution évacuée par le fond du réacteur, ce dernier est mis à nouveau sous vide en gardant la consigne de température à 80 °C. Avant l'ajout du mélange réactif, le réacteur est mis à température ambiante.

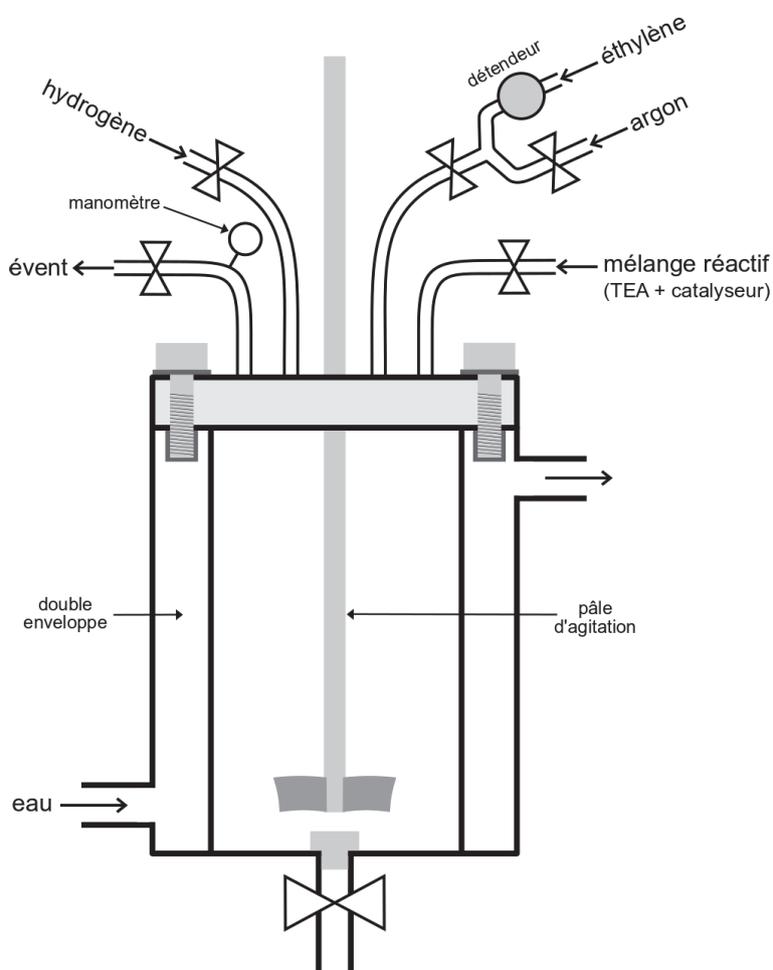


Figure 99 : Schéma du réacteur de polymérisation.

2.7.2 – Polymérisation référence

5 à 10 mg de précatalyseur sont pesés dans un Schlenk de 50 mL et 400 mL d'heptane sont ajoutés dans un ballon de 1 L. La solution d'alkylaluminium (TEA ou DiBALH) est ajoutée dans l'heptane afin d'obtenir une concentration de TEA de $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. A l'aide d'une canule en Téflon, le précatalyseur est transvasé dans le ballon. Le mélange réactif est canulé dans le réacteur qui se trouve sous un faible flux d'argon.

Une fois, le réacteur rempli, l'agitation est mise en route. L'hydrogène (si voulu) est ajouté à température ambiante et on complète avec de l'éthylène afin d'obtenir 2,5-3 bar de pression dans le réacteur. La température de réaction voulue est mise en consigne. La pression dans le réacteur est augmentée progressivement en suivant l'augmentation en température jusqu'à obtenir les conditions opératoires voulues. C'est le début de la polymérisation.

A la fin de la polymérisation (soit 5 bar de consommation dans le ballast ou une heure de polymérisation), l'alimentation en éthylène est stoppée et la température abaissée jusqu'à température ambiante. Le réacteur est dégazé et le polymère récupéré puis filtré et lavé au méthanol et séché sous hotte aspirante toute une nuit.

2.7.3 – Polymérisation en présence d'hexène

Lors d'une synthèse de copolymérisation éthylène-hexène, 10 mL d'hexène sont introduits dans le mélange réactif à la suite de l'alkylaluminium. La polymérisation est effectuée de la même manière que précédemment.

3 – Caractérisations par spectroscopie RMN du solide

Les spectres RMN ^1H ont été au préalable calibrés par l'adamantane dont le seul déplacement chimique (^1H) se trouve à 1,87 ppm (par rapport au TMS). Les spectres RMN ^{13}C ont été calibrés par le déplacement chimique (^{13}C) du groupement $-\text{CH}_2-$ de l'adamantane (38,48 ppm par rapport au TMS).² Les spectres RMN ^{11}B ont été calibrés par l'hydroxyde de bore (H_3BO_3) en solution aqueuse dont le déplacement chimique (^{11}B) se trouve à 19,60 ppm.³ Quand cela n'est pas spécifié, la puissance RF de l'impulsion est de 100 kHz ce qui équivaut à une durée de 2,5 μs .

3.1 – Précatalyseur de Référence

Le précatalyseur de référence a été caractérisé avec le spectromètre Bruker Avance III 700 MHz (fréquence de Larmor ^1H correspondant à un champ magnétique de 16,4 T) Narrow

Bore (NB) et une sonde Bruker 3,2 mm triple détection $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ a été utilisée. La vitesse de rotation à l'angle magique du rotor est de 24 kHz.

Le spectre RMN ^1H a été réalisé avec une impulsion écho de spin et a nécessité 32 acquisitions avec un délai de relaxation d_1 de 1s. Le spectre RMN ^{13}C est le résultat de 7 736 acquisitions d'une séquence de polarisation croisée (CP) avec un délai de relaxation d_1 de 2 s. Le temps de contact entre les noyaux ^1H et ^{13}C est de 2 000 μs . Un découplage hétéronucléaire SPINAL-64 de 100 kHz de puissance RF est appliqué.⁴

3.2 – Précatyseur C4

Le précatyseur C4 a été caractérisé avec le spectromètre Bruker Avance III 500 MHz (fréquence de Larmor ^1H correspondant à un champ magnétique de 11,7 T) Wide Bore (WB) et une sonde Bruker 4 mm à double détection $^1\text{H}/\text{X}$ a été utilisée. La vitesse de rotation à l'angle magique du rotor est de 12,5 kHz.

Le spectre RMN ^1H a été réalisé avec une impulsion écho de spin et a nécessité 256 acquisitions et un délai de relaxation d_1 de 1s. Le spectre RMN ^{13}C est le résultat de 20 480 acquisitions d'une séquence de polarisation croisée (CP) avec un délai de relaxation d_1 de 2 s. Le temps de contact entre les noyaux ^1H et ^{13}C est de 2 000 μs . Un découplage hétéronucléaire SPINAL-64 de 100 kHz de puissance RF est appliqué.

Le spectre RMN de corrélation hétéronucléaire HETCOR $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ a été enregistré avec 102 incréments de t_1 de 64 μs , chacune ayant 1 152 acquisitions (durée totale : 48 heures). Le temps de contact est de 2 000 μs et le délai de relaxation (d_1) de 1,5 s. Un découplage hétéronucléaire SPINAL-64 et un découplage homonucléaire eDUMBO-22,⁵ tous les deux de 100 kHz de puissance RF, ont été appliqués.

3.3 – Précatyseur B/Ti = 1,35

Le précatyseur B/Ti = 1,35 a été caractérisé avec le spectromètre Bruker Avance III 500 MHz WB et une sonde Bruker 4 mm double détection $^1\text{H}/\text{X}$ a été utilisée pour la caractérisation des noyaux ^{13}C et ^{11}B avec une vitesse de rotation de 12,5 kHz. La caractérisation par spectroscopie RMN ^1H a été réalisée avec une sonde Bruker 1,3 mm double détection $^1\text{H}/\text{X}$ avec une vitesse de rotation à l'angle magique de 60 kHz.

Le spectre RMN ^1H a été réalisé avec une impulsion écho de spin et a nécessité 64 acquisitions. Le spectre RMN ^{13}C est le résultat de 40 960 acquisitions d'une séquence de

polarisation croisée (CP). Le temps de contact entre les noyaux ^1H et ^{13}C est de 2 000 μs et un découplage hétéronucléaire SPINAL-64 de 100 kHz de puissance RF est appliqué.

Le spectre RMN de corrélation hétéronucléaire HETCOR ^1H - ^{13}C a été enregistré à deux temps de contact différents (500 et 2 000 μs), chacun avec 60 incréments de t_1 de 64 μs , ces dernières ayant 1 024 acquisitions chacune (durée totale : 34 h). Le délai de relaxation (d_1) est de 2 s. Un découplage hétéronucléaire SPINAL-64 de 70 kHz de puissance RF et un découplage homonucléaire eDUMBO-22 de 100 kHz de puissance RF ont été appliqués.

5 120 acquisitions ont été nécessaires pour l'enregistrement du spectre RMN ^{11}B , réalisé avec une séquence écho de spin à 25 kHz de puissance RF et un découplage ^1H de 100 kHz de puissance RF avec un délai de relaxation de 5 s.

Le précatalyseur a aussi été caractérisé en RMN ^{11}B avec les spectromètres 700 MHz NB et 800 MHz NB (fréquence de Larmor ^1H correspondant à un champ magnétique de 18,8 T) avec une sonde Bruker 2,5 mm double détection $^1\text{H}/\text{X}$ dans les deux cas et une vitesse de rotation à l'angle magique de 31,25 kHz. 2 048 acquisitions ont été effectuées sur le spectromètre 700 MHz et 51 200 acquisitions sur le spectromètre 800 MHz.

Le spectre RMN 2D MQMAS ^{11}B - ^{11}B a été enregistré avec 256 incréments de t_1 de 40 μs , chacune ayant 240 acquisitions, et une puissance RF de 270 kHz pour l'excitation et la reconversion des spins et 10 kHz pour l'impulsion sélective à 90° .⁶

3.4 – Précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$

Le précatalyseur Référence-EtOH a été caractérisé avec le spectromètre Bruker Avance III 500 MHz et une sonde Bruker 4 mm WB double détection $^1\text{H}/\text{X}$ a été utilisée avec une vitesse de rotation à l'angle magique de 12,5 kHz.

Le spectre RMN ^1H a été réalisé avec une impulsion écho de spin et a nécessité 32 acquisitions et un délai de relaxation d_1 de 1 s. Le spectre RMN ^{13}C est le résultat de 20 480 acquisitions d'une séquence de polarisation croisée (CP) avec un délai de relaxation d_1 de 2 s. Le temps de contact entre les noyaux ^1H et ^{13}C est de 2 000 μs et un découplage hétéronucléaire SPINAL-64 de 100 kHz de puissance RF est appliqué.

Le spectre RMN de corrélation hétéronucléaire HETCOR ^1H - ^{13}C a été enregistré avec 112 incréments de t_1 de 64 μs , chacune ayant 1 024 acquisitions (durée totale : 64 heures). Le temps de contact est de 500 μs et le délai de relaxation (d_1) de 2 s. Un découplage

hétéronucléaire SPINAL-64 et un découplage homonucléaire eDUMBO-22, tous les deux de 100 kHz de puissance RF, ont été appliqués.

3.5 – Précatalyseur $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{EtOH} + \text{BCl}_3$

Le précatalyseur Référence-EtOH traité par BCl_3 a été caractérisé avec le spectromètre Bruker Avance III 500 MHz et une sonde Bruker 4 mm WB double détection $^1\text{H}/\text{X}$ a été utilisée avec une vitesse de rotation à l'angle magique de 12,5 kHz.

Le spectre RMN ^1H a été réalisé avec une impulsion écho de spin et a nécessité 32 acquisitions et un délai de relaxation d_1 de 1 s. Le spectre RMN ^{13}C est le résultat de 40 960 acquisitions d'une séquence de polarisation croisée (CP) avec un délai de relaxation d_1 de 2 s. Le temps de contact entre les noyaux ^1H et ^{13}C est de 2 000 μs et un découplage hétéronucléaire SPINAL-64 de 75 kHz de puissance RF est appliqué.

Le spectre RMN de corrélation hétéronucléaire HETCOR $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ a été enregistré avec 128 incréments de t_1 de 64 μs , chacune ayant 1 024 acquisitions (durée totale : 73 h). Le temps de contact est de 2 000 μs et le délai de relaxation (d_1) de 2 s. Un découplage hétéronucléaire SPINAL-64 et un découplage homonucléaire eDUMBO-22, tous les deux de 100 kHz de puissance RF, ont été appliqués.

512 acquisitions ont été nécessaires pour l'enregistrement du spectre RMN ^{11}B , réalisé avec une séquence écho de spin et un découplage ^1H et avec un délai de relaxation de 5 s.

Le spectre RMN de corrélation hétéronucléaire HETCOR $^1\text{H}-^{11}\text{B}$ a été enregistré avec 64 incréments de t_1 de 64 μs , chacune ayant 64 acquisitions (durée totale : 6 h) et une puissance RF de 10 kHz. Le temps de contact est de 2 000 μs et le délai de relaxation (d_1) de 5 s. Un découplage hétéronucléaire SPINAL-64 de 90 kHz de puissance RF et un découplage homonucléaire eDUMBO-22 de 100 kHz de puissance RF ont été appliqués.

3.6 – Support $\text{MgCl}_2(\text{THF})_x$ traité par BCl_3

Le précatalyseur Référence-EtOH traité par BCl_3 a été caractérisé avec le spectromètre Bruker Avance III 500 MHz et une sonde Bruker 4 mm WB double détection $^1\text{H}/\text{X}$ a été utilisée avec une vitesse de rotation à l'angle magique de 12,5 kHz.

Le spectre RMN ^{13}C est le résultat de 25 600 acquisitions d'une séquence de polarisation croisée (CP) avec un délai de relaxation d_1 de 2 s. Le temps de contact entre les noyaux ^1H et ^{13}C est de 2 000 μs et un découplage hétéronucléaire SPINAL-64 de 100 kHz de puissance RF est appliqué.

3.7 – Traitement du précatalyseur Référence par le TEA

L'alkylation du précatalyseur est effectuée par l'ajout d'une solution de TEA (1 M) dans le C₆D₆ sur le précatalyseur à raison d'un rapport Al/Ti = 10. La poudre jaune/beige devient marron/noire. Le mélange est filtré légèrement de façon à garder cette couleur de poudre.

3.7.1 – Espèces diamagnétiques

La caractérisation des espèces diamagnétiques du précatalyseur Référence + TEA a été effectuée avec le spectromètre Bruker Avance III 700 MHz NB. Une sonde Bruker 3,2 mm triple détection ¹H/¹³C/¹⁵N (vitesse de rotation : 24 kHz) et une sonde Bruker 1,3 mm double détection (vitesse de rotation 60 kHz) ont été utilisées pour l'acquisition des noyaux ¹³C et ¹H, respectivement.

Le spectre RMN ¹H a été réalisé avec une impulsion écho de spin et a nécessité 128 acquisitions et un délai de relaxation d₁ de 1 s. Le spectre RMN ¹³C est le résultat de 14 024 acquisitions d'une séquence de polarisation croisée (CP) avec un délai de relaxation d₁ de 2 s. Le temps de contact entre les noyaux ¹H et ¹³C est de 2 000 μs et un découplage hétéronucléaire SPINAL-64 de 100 kHz de puissance RF est appliqué.

Le spectre RMN 2D Double quanta ¹H-¹H a été réalisé avec 320 incréments de t₁ de 16,67 μs, chacune ayant 80 acquisitions (durée : 7 h) en utilisant la séquence BABA.⁷⁻⁹ Le délai de relaxation est de 1 s. Les périodes d'excitation et de reconversion ont une durée de 16,67 μs chacune.

3.7.2 – Espèces paramagnétiques

La caractérisation des espèces paramagnétiques du précatalyseur Référence + TEA a été effectuée avec le spectromètre Bruker Avance III 500 MHz WB. Une sonde Bruker 1,3 mm double détection ¹H/X (vitesse de rotation 60 kHz) a été utilisée pour l'acquisition des noyaux ¹³C et ¹H.

Le spectre RMN ¹H a été réalisé avec une séquence d'impulsions Saturation/Récupération (satrec) suivie d'une impulsion écho de spin et a nécessité 131 072 acquisitions avec une puissance RF de 200 kHz. Le délai de relaxation d₁ est de 5 ms et le délai entre la saturation et la récupération est également de 5 ms. Le spectre RMN ¹³C est le résultat de 262 144 acquisitions d'une séquence d'impulsions double écho adiabatique (dae) avec un délai de relaxation d₁ de 20 ms. L'impulsion adiabatique SHAP avec un profil tanh/tan d'une durée de 50 μs et couvrant une largeur spectrale de 10 MHz a été utilisée.

3.8 – Traitement du précatalyseur B/Ti = 1,35 par le TEA

L'alkylation du précatalyseur est effectuée par l'ajout d'une solution de TEA (1 M) dans le C₆D₆ sur le précatalyseur à raison d'un rapport Al/Ti = 10. La poudre marron devient marron/noire. Le mélange est filtré légèrement de façon à garder cette couleur de poudre.

3.8.1 – Espèces diamagnétiques

La caractérisation des espèces diamagnétiques du précatalyseur B/Ti = 1,35 + TEA a été effectuée avec le spectromètre Bruker Avance III 500 MHz WB. Une sonde Bruker 4 mm double détection ¹H/X (vitesse de rotation 12,5 kHz) a été utilisée pour l'acquisition des espèces ¹³C tandis que les noyaux ¹H et ¹¹B ont été caractérisés par une sonde Bruker 1,3 mm double détection ¹H/X (vitesse de rotation 60 kHz).

Le spectre RMN ¹H a été réalisé avec une impulsion écho de spin et a nécessité 32 acquisitions et un délai de relaxation d₁ de 1 s. Le spectre RMN ¹³C est le résultat de 39 608 acquisitions d'une séquence de polarisation croisée (CP) avec un délai de relaxation d₁ de 2 s. Le temps de contact entre les noyaux ¹H et ¹³C est de 2 000 μs et un découplage hétéronucléaire SPINAL-64 de 100 kHz de puissance RF est appliqué.

20 480 acquisitions ont été nécessaires pour l'enregistrement du spectre RMN ¹¹B, réalisé avec une séquence écho de spin sans découplage ¹H et un délai de relaxation de 1 s.

3.8.2 – Espèces paramagnétiques

La caractérisation des espèces paramagnétiques du précatalyseur B/Ti = 1,35 + TEA a été effectuée avec le spectromètre Bruker Avance III 500 MHz WB. Une sonde Bruker 1,3 mm double détection ¹H/X (vitesse de rotation 60 kHz) a été utilisée pour l'acquisition des noyaux ¹H.

Le spectre RMN ¹H a été réalisé avec une séquence d'impulsions Saturation/Récupération (satrec) suivie d'une impulsion écho de spin et a nécessité 40 960 acquisitions et un délai de relaxation d₁ de 1 ms. Le délai entre la saturation et la récupération est également d'une durée de 1 ms.

3.9 – Précatalyseur FeCl₂/MgCl₂/THF

La caractérisation des noyaux ¹H a été réalisée avec le spectromètre 500 MHz WB et une sonde Bruker 1,3 mm double détection ¹H/X (vitesse de rotation : 60 kHz) a été utilisée. Le spectre RMN avec un délai de relaxation de 1 s a nécessité 64 acquisitions tandis que 2 048

acquisitions ont été effectuées pour le spectre RMN avec un délai de relaxation de 0,015 s. La séquence d'impulsions double écho adiabatique a été utilisée avec une impulsion adiabatique SHAP avec un profil tanh/tan d'une durée de 50 μ s et couvrant une largeur spectrale de 10 MHz.

Le spectre RMN ^{13}C CPMAS a quant à lui été réalisé avec une sonde Bruker 2,5 mm double détection $^1\text{H}/\text{X}$ (vitesse de rotation : 31,25 kHz), sur le même spectromètre. Il est le résultat de 33 792 acquisitions d'une séquence de polarisation croisée (CP) avec un délai de relaxation d_1 de 1 s. Le temps de contact entre les noyaux ^1H et ^{13}C est de 2 000 μ s et un découplage hétéronucléaire SPINAL-64 de 100 kHz de puissance RF est appliqué.

Le spectre RMN ^{13}C double écho adiabatique a été obtenu avec une sonde Bruker 1,3 mm double détection $^1\text{H}/\text{X}$ (vitesse de rotation : 60 kHz) et une répétition de 401 344 acquisitions avec un délai de relaxation de 0,3 s. L'impulsion adiabatique SHAP avec un profil tanh/tan d'une durée de 50 μ s et couvrant une largeur spectrale de 10 MHz a été utilisée.

Le spectre RMN de corrélation hétéronucléaire TEDOR ^1H - ^{13}C a également été obtenu avec une sonde Bruker 1,3 mm double détection $^1\text{H}/\text{X}$ (vitesse de rotation : 60 kHz). 28 incréments de t_1 de 33,33 μ s, chacune ayant 230 400 acquisitions (durée totale : 35 h), ont été effectuées avec un délai de relaxation d_1 de 0,015 s et une puissance RF de 160 kHz de puissance RF.

3.10 – Précatalyseur $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{THF} + \text{BCl}_3$

Le spectre RMN ^1H a été réalisé avec le spectromètre Bruker Avance III 500 MHz WB et une sonde Bruker 1,3 mm double détection $^1\text{H}/\text{X}$ (vitesse de rotation : 60 kHz). Il a nécessité 51 200 acquisitions avec un délai de relaxation de 0,019 s et une puissance RF de 210 kHz. La séquence d'impulsions double écho adiabatique a été utilisée avec une impulsion adiabatique SHAP et un profil tanh/tan d'une durée de 50 μ s et couvrant une largeur spectrale de 10 MHz.

Le spectre RMN ^{11}B a, quant à lui, été obtenu avec le même spectromètre mais avec une sonde Bruker 2,5 mm double détection $^1\text{H}/\text{X}$ et a nécessité 30 720 acquisitions. Une impulsion écho de spin a été utilisée avec un découplage des noyaux ^1H et un délai de relaxation de 1 s.

4 – Autres spectroscopies

4.1 – Spectroscopie RPE

Les spectres RPE présentés dans le Chapitre 3 ont été réalisés à l'ETH Zurich, partenaire dans le projet ANR, par Anton Ashuiev (équipe de Pr. Gunnar Jeschke). Les spectres ont été

obtenus sur un spectromètre Bruker Bande X (9,5 GHz). L'échantillon est une solution du précatalyseur analysé dans le benzène deutéré plongée dans l'hélium liquide (10 K).

4.2 – Spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer ont été réalisés à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier par Dr. Moulay Tahar Sougrati. Les spectres ^{57}Fe ont été réalisés en utilisant une source $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$. Le spectromètre fonctionne par le déplacement du détecteur dont la vitesse varie sur une certaine distance (en faisant des va-et-vient) de façon triangulaire. La calibration du déplacement isomérique se réfère au $\alpha\text{-Fe}$ métallique à température ambiante ($0\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$). En boîte à gants, les échantillons (avant et après alkylation par le TEA ou le DiBALH) sont déposés de façon circulaire sur un support en aluminium et recouverts d'un film plastique afin d'éviter le contact avec l'air ambiant. Les déconvolutions des spectres sont réalisées avec une superposition appropriée de courbes lorentziennes, en présumant que chaque composante spectrale a une distribution gaussienne de l'interaction du quadripôle électrique.

5 – Références bibliographiques

1. Cossoul, E.; Baverel, L.; Martigny, E.; Macko, T.; Boisson, C.; Boyron, O. *Macromolecular Symposia* **2013**, *330*, 42.
2. Morcombe, C. R.; Zilm, K. W. *Journal of Magnetic Resonance* **2003**, *162*, 479.
3. Weiss, J. W. E.; Bryce, D. L. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 5119.
4. Fung, B. M.; Khitritin, A. K.; Ermolaev, K. *Journal of Magnetic Resonance* **2000**, *142*, 97.
5. Elena, B.; de Paëpe, G.; Emsley, L. *Chemical Physics Letters* **2004**, *398*, 532.
6. Amoureux, J.-P.; Fernandez, C.; Steuernagel, S. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **1996**, *123*, 116.
7. Graf, R.; Demco, D. E.; Gottwald, J.; Hafner, S.; Spiess, H. W. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *106*, 885.
8. Schnell, I.; Lupulescu, A.; Hafner, S.; Demco, D. E.; Spiess, H. W. *Journal of Magnetic Resonance* **1998**, *133*, 61.
9. Brown, S. P. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2007**, *50*, 199.

Réactivité et Spectroscopies pour caractériser l'effet des acides de Lewis en Catalyse de Polymérisation Ziegler-Natta

La compréhension de la structure des sites actifs en catalyse Ziegler-Natta de polymérisation des oléfines reste un challenge académique et industriel. Récemment, l'utilisation des acides de Lewis lors de la préparation de catalyseurs Ziegler-Natta a permis d'observer des gains d'activité lors de la polymérisation de l'éthylène (et des α -oléfines). Pour comprendre l'effet bénéfique de ces acides de Lewis, nous avons développé des méthodes spectroscopiques, RMN du solide en particulier, en étudiant les différents noyaux observables au voisinage du centre actif.

Dans un premier temps, différents traitements par des acides de Lewis ont été effectués sur un précatalyseur solide Ziegler-Natta natif ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ /bases de Lewis : THF ou EtOH) et représentatif des catalyseurs utilisés dans l'industrie. Ces acides de Lewis augmentent l'activité en polymérisation, en particulier pour BCl_3 , sans modifier les propriétés physico-chimiques des polymères. En variant les conditions de polymérisation, nous avons pu montrer que l'effet de l'acide de Lewis consistait à révéler de nouveaux sites actifs de même nature que ceux présents à la surface du précatalyseur natif.

Dans un deuxième temps, des précatalyseurs Ziegler-Natta traités ou non par BCl_3 ont été caractérisés par spectroscopie RMN du solide. La réaction des acides de Lewis avec les bases de Lewis présentes sur le support MgCl_2 activé a été mise en évidence. L'étape d'activation par réaction du précatalyseur avec un organométallique de l'aluminium (étape d'alkylation) s'accompagnant d'une réduction du titane (IV) en titane (III), noyau paramagnétique, a également fait l'objet d'une étude spectroscopique des espèces paramagnétiques afin d'observer les précurseurs des sites actifs de polymérisation avant l'ajout d'éthylène.

Enfin, dans un contexte plus exploratoire, l'utilisation d'acides de Lewis a été étendue à la catalyse Ziegler-Natta au fer découverte récemment au C2P2. Dans ce cas, un pré-traitement par BCl_3 a également été utilisé pour rendre actifs des précatalyseurs $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2$ /base de Lewis n'ayant aucune activité en polymérisation lorsqu'ils sont activés classiquement par des organométalliques de l'aluminium. Des activités en polymérisation se rapprochant d'un précatalyseur Ziegler-Natta classique à base de titane ont été observées. Peu de différences en polymérisation de l'éthylène sont à souligner hormis une excellente activité de ces nouveaux précatalyseurs ferreux à température ambiante (20 °C). L'étude spectroscopique permet de mettre en lumière la complexation du FeCl_2 avec le THF à la surface du précatalyseur et le changement de degré d'oxydation du fer après alkylation.

Reactivity and Spectroscopies for Lewis-acid effect characterization in Ziegler-Natta's Catalysis of Polymerization.

The understanding of active sites structure in Ziegler-Natta catalysis remains academically and industrially challenging. Recently, the use of Lewis acids during the preparation of Ziegler-Natta catalysts has led to activity enhancements in ethylene (and α -olefin) polymerization. Under these optimal activity conditions and to assess the Lewis-acid role, we have developed spectroscopic methods, in particular solid-state-NMR, using different observable nuclei at the active-center vicinity.

Various treatments by Lewis acids were first performed on a native and industrially relevant Ziegler-Natta precatalyst ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ /Lewis bases: THF or EtOH). These Lewis acids lead to an increase of activity in polymerization, in particular BCl_3 , without any modification of polymer properties. By varying polymerization conditions, we have shown that Lewis acid pre-treatments reveal new active sites identical to the ones inherently present at the native precatalyst surface.

BCl_3 pre-treatment on Ziegler-Natta precatalysts was then monitored by solid-state-NMR spectroscopy. The reaction between Lewis acid and Lewis bases from "activated"- MgCl_2 support has been evidenced. The activation step by reaction between precatalyst and an organoaluminium compound (alkylation step accompanied by a reduction of titanium (IV) to paramagnetic titanium (III)), has also been studied by spectroscopic on paramagnetic species in order to observe preactive-site formation in olefin polymerization before ethylene introduction.

Finally, in a more exploratory context, BCl_3 pre-treatment has been used to activate ($\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2$ /Lewis-base: THF) precatalysts, which are originally inactive when contacted with organoaluminium compounds. Activities comparable to titanium-based Ziegler-Natta precatalysts are subsequently observed. No major differences in ethylene polymerization were noticed except that these iron-based precatalysts retain an excellent activity at room temperature. The spectroscopic study allows to highlight the FeCl_2 complexation with THF at the precatalyst surface and the modification of Iron oxidation state after alkylation.

Mots-clés : Catalyse hétérogène, Catalyse Ziegler-Natta, Titane, Fer, Acides de Lewis, Polymérisation catalytique des oléfines, Polyéthylène, Spectroscopie RMN du solide.

Keywords : Heterogeneous catalysis, Ziegler-Natta catalysis, Titanium, Iron, Catalytic polymerization of olefins, Polyethylene, Solid-state-NMR spectroscopy.

Intitulé et adresse de l'unité ou du laboratoire

Chimie, Catalyse, Polymères, Procédés (C2P2) (CNRS – UMR 5265/CPE/UCBL)
43 Boulevard du 11 Novembre 1918
69616 Villeurbanne Cedex, FRANCE