

Développement de nouveaux catalyseurs pour la synthèse de polyéthylène

Ing. J. BARONE - Dr V. CIRRIEZ
Ecole d'Ingénieurs, HELHa Mons

Cet article a pour objectif de présenter de nouveaux catalyseurs de type métallocènes développés pour synthétiser un nouveau grade de polymère ayant des propriétés améliorées. Il exposera l'état de l'art concernant la synthèse du polyéthylène et la préparation des catalyseurs. La stratégie de recherche, le réacteur de polymérisation ainsi que les techniques analytiques utilisées y seront présentés également. Il conclura avec les résultats de ces analyses et des conclusions en seront tirées.

Mots-clefs : catalyseur, métallocène, polyéthylène, emballage, propriétés macroscopiques

The aim of this article is to present new catalysts in the kind of metallocenes developed to synthesize new type of polyethylene with improved properties. It will start with the state of the art about polyethylene synthesis and catalysts preparation. The strategy deployed, the polymerization reactor and analytical techniques used will be presented. It will conclude with results from those analysis and conclusions will be learnt from.

Keywords : catalysts, metallocene, polyethylene, packaging, macroscopic properties

1. Introduction

Les recherches établies afin de mener à bien cette étude se sont déroulées au sein de l'entreprise TotalEnergies One Tech Belgium. Le site de Feluy dispose d'un Centre de Recherche et Développement permettant de synthétiser des structures catalytiques de type métallocène et de les tester en polymérisation sur un réacteur pilote.

Les polymères ont intégré notre quotidien depuis de nombreuses années et leurs secteurs d'activité ne fait que croître en termes de productivité mais aussi en variété d'applications. Parmi l'ensemble des polymères produits actuellement, l'étude réalisée s'est effectuée dans un contexte de développement de polyéthylène. Il s'agit d'un polymère qui se retrouve dans de nombreuses applications du quotidien, notamment dans les emballages agro-alimentaires.

Actuellement, il existe des emballages agro-alimentaires qui sont composés d'une superposition de couches de matériaux de nature différente afin de leur apporter des propriétés physiques et de résistance mécanique nécessaires pour leur utilisation. Ainsi, il est possible de retrouver à la fois du polyéthylène, de l'aluminium mais aussi du carton. Cependant, ce type d'emballage engendre des coûts énergétiques de production importants et implique un recyclage complexe. Afin de réduire les impacts négatifs de ces emballages, une étude a été menée dans le but de substituer ces produits en développant un emballage composé uniquement de polyéthylène. Il s'agirait d'un film de polyéthylène aux propriétés améliorées dont la résistance mécanique serait supérieure ou égale aux emballages actuels. Ceux-ci seraient donc remplacés par un mono-matériau afin de diminuer les coûts liés à la production et au recyclage.

Les propriétés macroscopiques d'un polymère sont définies par sa microstructure, qui est elle-même fixée par les conditions de synthèse. Selon l'étude de la littérature scientifique, le Centre de Recherche et de Développement s'est donc fixé l'objectif cible de développer un produit qui doit disposer d'une microstructure bimodale en terme de distribution en masse moléculaire et en terme d'incorporation en comonomère. C'est donc à la base même de ces caractéristiques que sont basées les recherches.

De plus, de nombreuses études ont été envisagées au préalable et toutes exploitent la polymérisation par activation catalytique. Celle-ci est bien plus avantageuse, tant d'un point de vue consommation énergétique que sur le plan de la conversion des monomères en produits, que l'activation thermique. Dès lors, la mission s'est orientée sur le développement de catalyseurs qui permettent de synthétiser un polyéthylène dont la microstructure correspond à la cible citée précédemment.

Pour des raisons de facilité de contrôle de la microstructure, le choix du type de catalyseurs s'est orienté vers les métallocènes. Un choix entre plusieurs structures métallocènes a été effectué sur base de l'ensemble des travaux de recherches et de la base de données de TotalEnergies One Tech Belgium.

2. État de l'art

2.1. La catalyse

La catalyse est un acte chimique qui a pour but d'accélérer une réaction. Elle permet de convertir les réactifs d'une réaction en ses produits associés de façon accélérée. Elle consiste en l'utilisation d'une substance chimique, appelée catalyseur. Celui-ci sera ajouté au mélange réactionnel et interviendra dans la conversion des réactifs en produits en diminuant l'énergie d'activation de la réaction chimique étudiée, ce qui permet d'accélérer la cinétique de la réaction chimique tout en travaillant à des températures faibles. Le catalyseur n'intervient pas dans la réaction chimique, ce n'est ni un réactif, ni un produit. Il n'agit donc en aucun cas sur l'équilibre thermodynamique de la réaction chimique mais il permet d'atteindre cet équilibre plus rapidement en agissant sur la cinétique de réaction. Celui-ci est donc théoriquement récupérable en fin de réaction par une technique de séparation plus ou moins aisée selon le type de catalyse employé.

Voici une illustration qui présente l'impact de la catalyse sur l'énergie d'activation d'une réaction chimique :

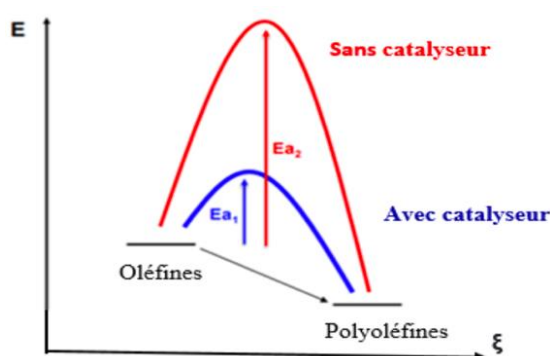


Figure 1 : Énergies d'activation pour une réaction catalysée et non catalysée [1]

Le choix du catalyseur qui sera utile dans une réaction chimique en particulier doit prendre en considération différents critères [2] qui le définissent pour une réaction donnée :

- *Activité* : c'est la faculté de convertir des quantités les plus élevées de réactifs en un temps défini.
- *Sélectivité* : c'est la capacité d'accélérer une seule réaction parmi toutes celles possibles, sélectionnant ainsi le produit synthétisé parmi tous les sous-produits possibles.
- *Stabilité* : c'est la stabilité thermique et chimique de la structure dans les conditions opératoires.
- *Régénéralité* : c'est la facilité de recyclage du catalyseur en tenant compte des problématiques d'empoisonnement, qui ont lieu lorsque des molécules introduites involontairement dans le milieu réactionnel s'adsorbent sur les sites actifs du catalyseurs, les empêchant d'agir efficacement.

D'autres paramètres tels que la disponibilité et le prix sont également à prendre en considération.

2.2. Les catalyseurs pour la synthèse de polyéthylène

Il existe actuellement trois types de catalyseurs utilisés industriellement pour la synthèse de polyéthylène [3]. Il est possible de distinguer les catalyseurs Chrome, Ziegler-Natta et Métallocènes.

Voici une illustration qui reprend les caractéristiques du polyéthylène synthétisé et son incorporation en comonomère en fonction du type de catalyseur employé :

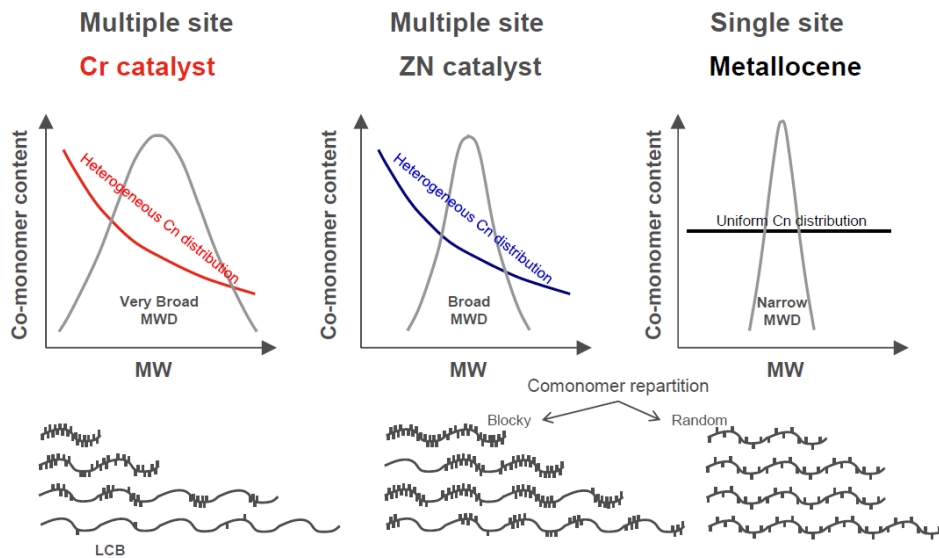


Figure 2 : Impact de la synthèse du polyéthylène sur sa distribution en masses moléculaires et son incorporation en comonomère [4]

La distribution en masses moléculaires d'un polymère (M_w) est l'image des longueurs des chaînes de polymères traduisant une grande partie de sa microstructure. Elle permet de se faire une idée de la taille des chaînes qui se retrouvent le plus au sein de la microstructure. Plus la distribution est large, plus il y a une diversité des longueurs de chaînes dans la matière qui est marquée et inversement.

- Les catalyseurs *Chrome* ont la particularité de présenter une distribution de masses moléculaires des chaînes polymériques large. Ils ont la possibilité d'incorporer le comonomère de façon tout à fait hétérogène surtout dans les courtes chaînes.
- Les catalyseurs *Ziegler-Natta* ont la particularité de présenter une distribution large mais plus étroite que celle des catalyseurs Chrome. Ils ont la faculté d'incorporer le comonomère de façon hétérogène surtout dans les courtes chaînes également.
- Les *Métallocènes* ont la faculté de présenter une distribution de masses moléculaires des chaînes polymériques étroite. De plus, l'incorporation du comonomère est homogène peu importe la taille des chaînes du polymère. Toutes les chaînes ont donc approximativement la même taille et incorporent de la même façon le comonomère.

Il est possible de scinder les types de catalyseurs mentionnés ci-dessus en deux catégories.

D'une part, les catalyseurs multi-sites incluant les catalyseurs Chrome et Ziegler-Natta dans lesquels tous les sites actifs ne présentent pas les mêmes caractéristiques, notamment d'un point de vue de la réactivité. Il y a donc la présence de plusieurs familles d'espèces propagatrices. Cela explique donc la présence d'une distribution de masses moléculaires large ayant un taux d'incorporation en comonomère qui n'est pas homogène étant donné qu'une large gamme de molécules différentes sont synthétisées par l'utilisation de ce type de catalyseur.

D'autre part, les catalyseurs mono-site incluant les catalyseurs métallocènes dans lesquels tous les sites actifs présentent les mêmes caractéristiques et disposent donc de la même réactivité. La présence d'une seule famille propagatrice est observée, ce qui explique une distribution en masses moléculaires très étroite et une incorporation en comonomère homogène. Cela est justifié par la présence d'un seul type de molécules synthétisées, toutes ayant les mêmes caractéristiques.

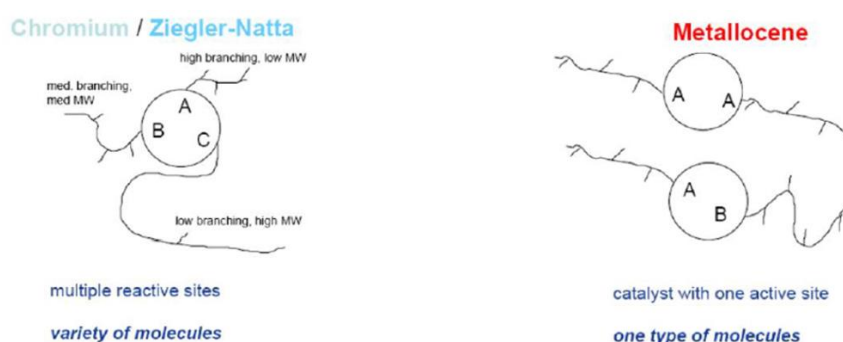


Figure 3 : Différence entre les catalyseurs mono-site et multi-sites [1]

2.3. Les métallocènes

Un métallocène est un complexe dans lequel un atome de métal de transition plus souvent du groupe IV B (Titane, Zirconium, Hafnium) est encadré par des substituants aromatiques. Habituellement, il s'agit du cyclopentadiényle, Cp. L'atome de métal peut également être lié à d'autres groupements de type halogéno, alkyle ou phényle [3]

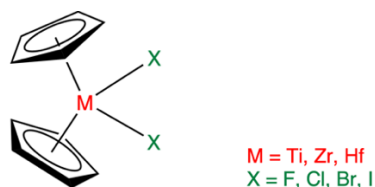


Figure 4 : Structure générale d'une métallocène [5]

Il a été décidé de travailler avec des métallocènes pour plusieurs raisons évidentes :

- La présence d'un seul type de sites actifs favorise l'homogénéisation de l'incorporation en comonomère. Cela est un moyen de contrôle du design du produit synthétisé. De plus, il est possible d'atteindre un indice de dispersité qui est proche de 2 pour les métallocènes contre 10 pour les Ziegler-Natta et 15 pour les catalyseurs Chrome [1].
- Il est possible de moduler la structure des métallocènes afin de contrôler les propriétés du produit polymérisé. En effet, il est possible de modifier la taille des ligands aromatiques, la nature des substituants fixés sur ces ligands ainsi que le pontage covalent entre les ligands, ce qui permet de contrôler l'encombrement stérique autour du site actif. La modification de ces paramètres permet donc d'agir sur la microstructure du polymère synthétisé.
- Il est possible de contrôler facilement la taille des chaînes des polymères en passant par une synthèse à base de métallocènes étant donné que ceux-ci disposent d'une meilleure réponse à l'agent de transfert de chaîne pour stopper sa polymérisation que les Ziegler-Natta ou les catalyseurs Chrome. L'agent de transfert dont il est question est le dihydrogène. Les métallocènes ont donc une meilleure réponse au dihydrogène [1].

2.4. Mécanisme de polyaddition de coordination avec les catalyseurs métallocènes

La polymérisation de l'éthylène sur un catalyseur de type métallocène se divise en quatre étapes distinctes : l'activation du catalyseur métallocène, l'initiation, la propagation et les réactions de transfert et de terminaison [1], [6], [7].

L'étape d'activation est illustrée par la figure 5.

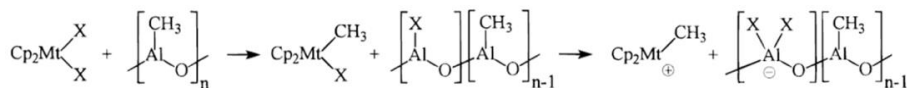
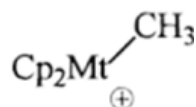


Figure 5 : Activation du catalyseur métallocène [7]

Celle-ci est constituée d'une première étape de substitution d'un halogène par un groupement alkyle de l'agent d'activation (MethylAluminOxane, abrégé MAO). Plus spécifiquement, il s'agit d'une étape de méthylation par substitution d'un halogène. Cette étape est suivie par la cationisation dans laquelle le dernier halogène du catalyseur est éliminé. Dès lors, le catalyseur disposant d'un groupement alkyle et d'une lacune électronique, se présente sous sa forme active.



Quand le catalyseur se trouve sous cette forme, il peut dès lors initier le processus de polymérisation de la molécule d'éthylène par une polyaddition de coordination. La figure 6 illustre le mécanisme de polymérisation général réalisé pour synthétiser des macromolécules de polyéthylène à l'aide d'un métallocène préalablement activé selon la figure 5.

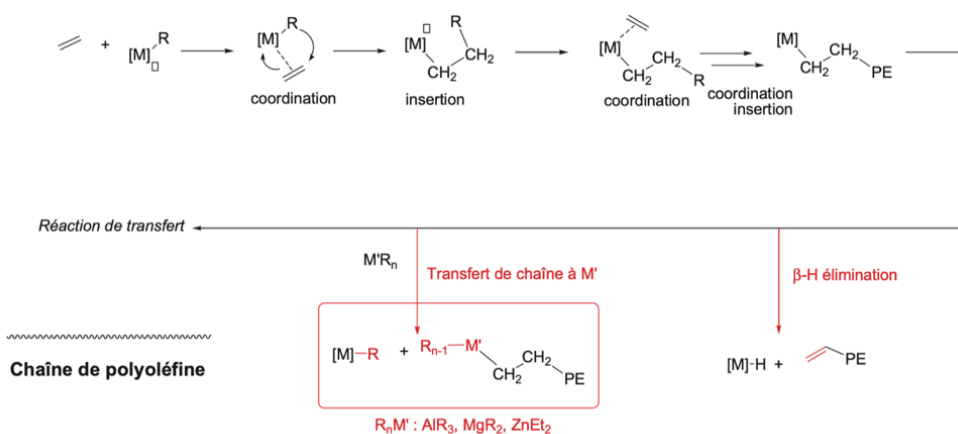


Figure 6 : Schéma général du mécanisme de polymérisation de l'éthylène [8]

2.5. Copolymérisation à l'hexène

Considérations générales

Afin de modifier les propriétés du polymère obtenu, il est possible d'ajouter, lors du lancement d'une polymérisation d'éthylène, un comonomère de type α -oléfine. Le comonomère employé est le 1-hexène.

L'utilisation d'un comonomère pour la synthèse de polyéthylène permet de créer des branchements dont la longueur sera variable en fonction de la nature du comonomère injecté. Sa présence impactera les propriétés finales du polymère. La longueur des branchements sur une chaîne de polyéthylène sera donc de l'ordre de quatre atomes de carbone dans le cas du 1-hexène.

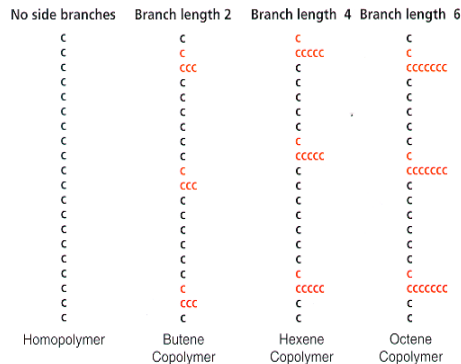


Figure 7 : Branchements sur des chaînes de polyéthylène [3]

Impact sur la microstructure

Le comonomère va se greffer sur la chaîne de polyéthylène créant ainsi des branchements courts. Celui-ci permet donc aux chaînes de polymère de s'éloigner les unes des autres. L'importance de l'éloignement des chaînes permet donc de moduler le nombre de chaînes polymériques dans une fraction volumique fixée. Cela impacte la **densité** du produit.

Le nombre de ramifications impacte également la température de fusion du polymère. En effet, celles-ci tendent à faire disparaître la fraction amorphe du polymère semi-cristallin pour laisser la place à une plus grande fraction cristalline. En fonction du rapport entre ces deux phases la **température de fusion** peut être modulée.

Il est également possible de moduler la **résistance à la traction** étant donné que la présence des branchements issus de l'incorporation du comonomère empêche les chaînes de polymères de glisser les unes sur les autres.

Selon les conditions de synthèse (température, pression et réactifs) et le type de polymérisation (catalysée, radicalaire, etc.) les propriétés macroscopiques du polymère seront significativement singulières. En effet, les propriétés macroscopiques dépendent de la microstructure et celle-ci est fixée par la synthèse elle-même. Il est donc possible de paramétrer les propriétés du produit fini.

2.6. Préparation des catalyseurs supportés

La catalyse homogène et hétérogène présentent toutes deux des avantages et des inconvénients. Cependant, la catalyse homogène ne sera pas utilisée dans le cadre de ce projet étant donné que les procédés actuellement utilisés au pilote et à l'usine sont implémentés pour que la polymérisation ne puisse se faire que par la voie catalytique hétérogène. Par souci de correspondre aux conditions de production à ces échelles, les travaux réalisés à l'échelle du laboratoire obéissent à cette condition catalytique. Il est dès lors nécessaire de préparer le catalyseur métallocène, ce qui inclue une étape d'imprégnation du support catalytique par l'agent activant et une étape dans laquelle le métallocène est déposé sur le produit de cette imprégnation afin d'obtenir un catalyseur métallocène qui ne sera pas soluble dans le milieu réactionnel.

Imprégnation du support catalytique

La première étape consistant à préparer un catalyseur métallocène pour une utilisation en catalyse hétérogène réside dans l'imprégnation du support catalytique par l'activateur, également appelé cocatalyseur. Le support utilisé est de la silice. Celui-ci ne se dissout pas dans le milieu réactionnel, il permet, dès lors, une catalyse hétérogène. Voici la réaction entre la silice et le méthylaluminoxane :

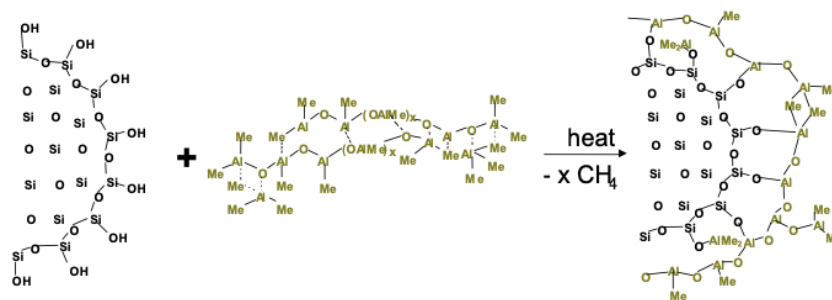


Figure 8 : Réaction entre la silice et le méthylaluminoxane [1]

Cette réaction doit se dérouler au reflux du solvant utilisé, le toluène (110°C) pendant 4 heures. Cette étape permet d'activer le métallocène.

Dépôt du métallocène

Cette dernière étape de préparation du catalyseur consiste à déposer le métallocène sur le support imprégné de méthylaluminosilane. Celle-ci doit se dérouler à température ambiante pendant 2 heures afin de former des sites actifs par réactions des fonctions alkyles d'aluminium restantes sur le support avec le métallocène.

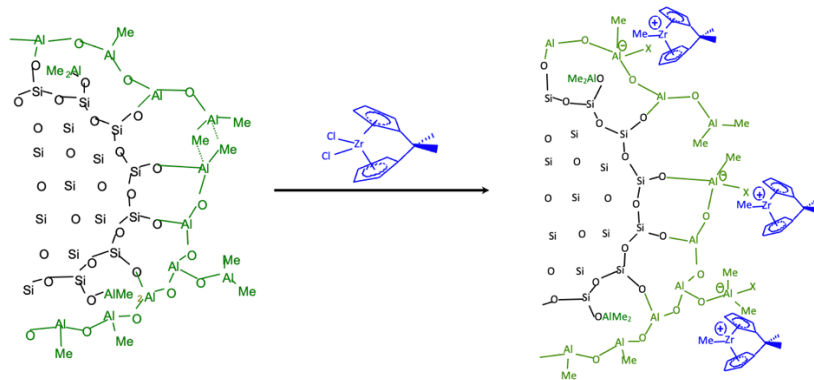


Figure 9 : Dépôt du métallocène sur le support catalytique[1]

2.7. Film de polyéthylène aux propriétés améliorées

Le développement d'un film de polyéthylène aux propriétés améliorées est une nouveauté pour le marché du film. L'objet de recherches approfondies dans ce domaine réside dans le rôle positif de ce produit pour la transition de notre société vers une société plus durable. Ces recherches se concentrent sur un moyen de générer un film de polyéthylène dont les propriétés seraient suffisamment performantes pour être utilisé seul dans des emballages (agro-alimentaires, etc). Un emballage mono-matériau pourrait être obtenu ce qui serait un énorme tournant pour le recyclage de celui-ci.

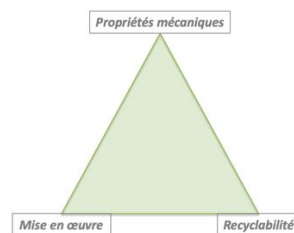


Figure 10 : Propriétés du film recherché

L'objectif est, dès lors, d'obtenir un film d'emballages agro-alimentaires qui combine à la fois de bonnes propriétés mécaniques, une facilité de mise en œuvre et une bonne recyclabilité.

Une analyse de la littérature sur ce sujet permet de conclure que ces types de films s'avèrent être caractérisés par une distribution de masses moléculaires des chaînes de polyéthylène large dont l'incorporation en comonomère est très élevée pour les courtes chaînes et très faible pour les longues chaînes. Le contrôle de l'obtention de cette microstructure est favorisé par les catalyseurs de type métallocènes.

Ce design moléculaire est la cible à viser dans le cadre de ces recherches. Les récentes recherches [1] dans le domaine du polyéthylène ont pu montrer qu'il est intéressant de disposer d'un polymère dont la distribution de masses moléculaires des chaînes de polyéthylène présente d'une part un bloc de chaînes courtes pour faciliter la mise en œuvre. Ces chaînes courtes agissent comme un lubrifiant et facilitent la mise en œuvre pour l'extrusion ou l'injection par exemple. D'autre part, il a été démontré qu'un second bloc de chaînes longues améliore les propriétés mécaniques du polymère.

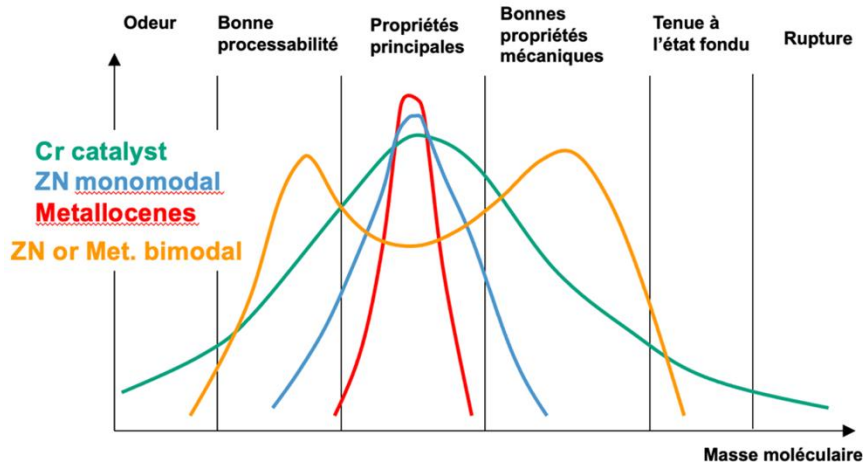


Figure 11 : Effet de la distribution de la masse moléculaire sur les propriétés du polyéthylène [9]

Afin d'obtenir la microstructure permettant l'obtention d'une résine bimodale, comme l'illustre la figure 11 (résine qui comporte un bloc de chaînes courtes et un bloc de chaînes longues), il a été décidé d'utiliser des catalyseurs impliquant le dépôt de deux métallocènes sur un même support activateur. Chacun des deux métallocènes présents contribue, par sa nature, à la construction de la structure recherchée.

Un métallocène sera choisi pour sa bonne capacité à générer un polymère présentant des courtes chaînes et ayant une grande incorporation en comonomère. L'autre sera choisi pour sa bonne capacité à générer un polymère présentant des longues chaînes et ayant une faible incorporation en comonomère.

Ces deux types de sites actifs sur lesquels les chaînes de polymère s'édifient favorisent l'homogénéité du produit étant donné que les chaînes se construisent les unes autour des autres permettant ainsi un mélange à l'échelle atomique.

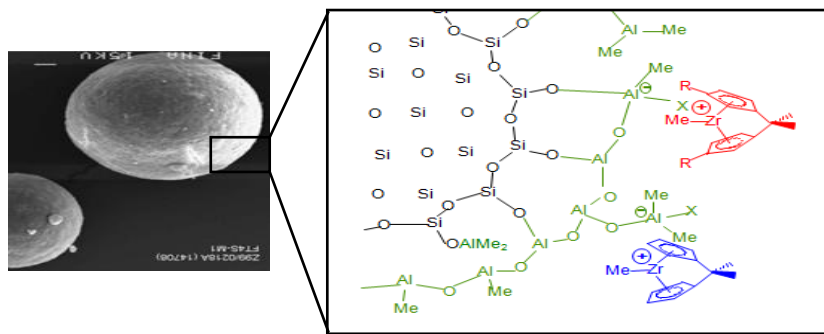


Figure 12 : Dépôt de deux métallocènes différents sur un même support activateur [1]

3. Stratégie de recherche

Une série de métallocènes disponibles au centre de recherche sont déposés en mono-site afin de déterminer la tendance du métallocène à favoriser l'incorporation du comonomère par rapport à l'éthylène ainsi que la distribution de la masse moléculaire. Après avoir caractérisé tous les échantillons de polymères obtenus à partir de tous les métallocènes de cette série, il faut établir les candidats potentiels pour une combinaison. Un métallocène sera choisi pour être la structure active qui apportera au polymère des courtes chaînes incorporant très bien le comonomère. Il constituera le premier bloc de la distribution. Un autre sera choisi pour apporter des longues chaînes incorporant peu le comonomère. Il constituera le deuxième bloc de la distribution comme l'illustre la figure 13

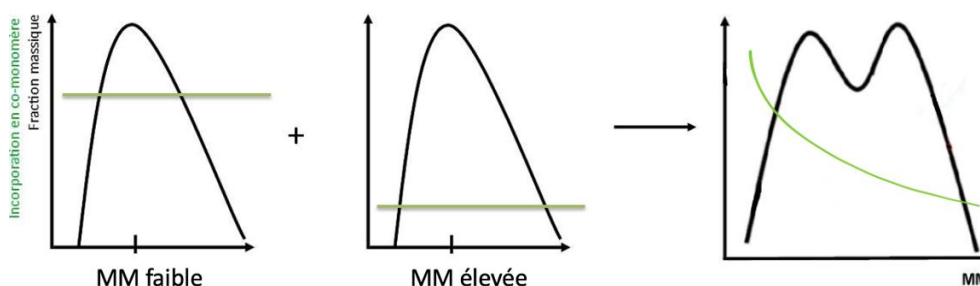


Figure 13 : Stratégie de recherche

Les deux candidats sélectionnés seront ensuite déposés tous les deux sur un même support activateur et celui-ci sera testé en polymérisation. Théoriquement, une distribution bimodale en termes de distribution en masse moléculaire avec une incorporation en comonomère décroissante avec l'augmentation de la masse moléculaire est attendue.

Le choix des structures métallocène à déposer se base sur les structures disponibles au Centre de Recherche et Développement de TotalEnergies One Tech Belgium. Une quinzaine de structure métallocènes différentes ont été évaluées en mono-site. Cependant, uniquement les cinq structures les plus pertinentes seront présentées dans cet article.

Les polymérisations effectuées ont été réalisées dans un réacteur à l'échelle laboratoire dans des conditions standards qui seront détaillées ultérieurement.

Pour juger de l'intensité de l'incorporation du comonomère, la quantité de comonomère incorporé dans le polymère a été dosée par la technique RMN^{C13}. La concentration massique en 1-hexène sera abrégé C_{C6} [Wt %]. Afin de pouvoir quantifier la longueur des chaînes présentes dans le polymère, la technique d'analyse GPC sera employée et ce critère sera quantifié par la masse moléculaire moyenne en masse, abrégé \overline{M}_w .

Parmi l'ensemble des structures, les cinq plus pertinentes ont été sélectionnées pour être utilisées dans un dépôt double-sites. Voici les valeurs de concentration en masse du 1-hexène incorporé dans le polymère et de la masse moléculaire moyenne en masse associées à chacun de ces catalyseurs :

Tableau 1 : Propriétés des catalyseurs les plus pertinents

	$\overline{M}_w \left[\frac{g}{mol} \right]$	$C_{C6} [Wt \%]$
Métallocène 1	93732	7,5
Métallocène 2	78066	9,5
Métallocène 3	110214	4,6
Métallocène 4	135176	6,4
Métallocène 5	222898	4,6

Parmi les structures ci-dessus, les métallocènes 1, 2 et 4 ont été choisis pour réaliser un dépôt double-sites et sont les structures actives à partir desquelles le premier bloc de la distribution bimodale cible est attendu. Les métallocènes 3 et 5 sont les structures actives à partir desquelles le deuxième bloc de la distribution bimodale est attendu. En effet, les métallocènes 1, 2 et 4 permettent d'obtenir un polymère qui a des longueurs de chaînes plus courtes et qui incorpore plus le 1-hexène que les métallocènes 3 et 5.

Trois combinaisons issues du raisonnement précédent ont été établies : la combinaison 1 (métallocènes 1 et 3), la combinaison 2 (métallocène 2 et 3) et la combinaison 3 (métallocène 4 et 5).

4. Appareillages

4.1. Unité de polymérisation

Les structures catalytiques obtenues sont testées en polymérisation sur une unité composée de 6 réacteurs en parallèle. Chaque réacteur a une capacité de 130 mL et peut produire 20 g de polymère. Cette unité n'est utilisée qu'en phase hétérogène. Un des 6 réacteurs est utilisé comme référence et un métallocène réputé pour son activité y est donc injecté. Cela permet de vérifier le bon fonctionnement de cette unité. L'utilisation d'une référence permet de mettre en évidence la variation imperceptible de certains paramètres extérieurs et de valider l'activité des structures catalytiques testées.

Les conditions qui ont été employées au cours de cette polymérisation sont dites standards. Elles se caractérisent par :

- La **température** est fixée à 85°C et la **pression** à 23,8 bars. Ces conditions permettent au solvant utilisé comme diluant de l'éthylène gazeux, l'isobutane, de se trouver à l'état liquide. Ce solvant est gazeux dans les conditions normales de température et de pression, ce qui facilitera donc la séparation du solvant et du polymère en fin de polymérisation. Dans ces conditions opératoires, l'éthylène gazeux est soluble en solution dans l'isobutane à 6 Wt% [10].
- Du **dihydrogène** H_2 sera injecté dans les réacteurs de cette unité à une concentration de 800 ppm (v/v). Il s'agit d'une concentration standard. Cependant, étant donné que l'introduction de ce réactif constitue une méthode de terminaison, sa concentration pourra varier selon la longueur des chaînes de polymère désirée.
- De l'**hexène** sera injecté dans les réacteurs. La concentration en 1-hexène est fixée à 2,4 Wt % par rapport à l'isobutane.
- Du **TiBal** sera également introduit dans les réacteurs. Il jouera le rôle de purificateur ou de « scavenger » en anglais et permettra dès lors de purifier le milieu réactionnel en éliminant les éventuels poisons des structures actives qui seraient présents. Sa concentration est fixée à 100 ppm. Tout comme le dihydrogène, celui-ci joue un rôle dans le contrôle de la longueur des chaînes de polymère. En effet, le transfert à l'alkyl aluminium constitue une méthode de terminaison. Plus la concentration en ce réactif sera grande et plus la probabilité de voir une réaction de terminaison par transfert à l'alkyl aluminium sera grande.
- **Temps de réaction** : 60 minutes

4.2. Techniques analytiques

RMN

Afin de pouvoir déterminer la quantité de comonomère incorporé dans les échantillons de polymères synthétisés, la technique d'analyse de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 est employée. De cette manière, la concentration massique en 1-hexène a pu être déterminée pour les polymères obtenus à partir des structures catalytiques mono-site.

GPC

La chromatographie d'exclusion stérique ou GPC, est une technique analytique qui a tout son intérêt dans le cadre de la caractérisation de la microstructure d'un polymère. En effet, elle permet d'obtenir la distribution en masse moléculaire du polymère ainsi que la masse moléculaire moyenne en masse. Elle donne donc un indice sur la longueur moyenne des chaînes de polymère. Cette technique a été utilisée pour les polymères obtenus à partir des structures catalytiques mono-site.

GPC-IR

Afin d'évaluer l'incorporation du 1-hexène en fonction de la longueur des chaînes de polyéthylène et donc en fonction de la masse, la GPC est couplée avec un système de détection infrarouge. Celui-ci est doté de plusieurs filtres, ce qui permet, à l'aide d'un monochromateur, de cibler les longueurs d'ondes d'absorbance des CH_2 et CH_3 . Après avoir traversé l'échantillon constitué par un type de chaîne de polyéthylène, l'absorbance du rayonnement par l'échantillon est déterminée. Le détecteur va capter l'absorbance de l'échantillon qui sera inversement proportionnel à la quantité de CH_3 ou CH_2 . En effet, plus l'absorbance par l'échantillon sera grande, plus le groupement sera présent dans la molécule. Les absorbances CH_2 et CH_3 sont utilisées en rapport (CH_3/CH_2) pour caractériser de manière semi-quantitative l'incorporation du comonomère dans le polymère.

Ce système permet donc de détecter pour chaque longueur de chaînes, les branchements courts réellement incorporés et permet de déterminer où le comonomère s'insère préférentiellement pour les polymères issus des structures catalytiques double-sites.

5. Résultats et interprétations

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont obtenus à partir de la technique analytique présentées précédemment, la GPC couplée aux infrarouges.

5.1. Combinaison 1

Voici la distribution en masse moléculaire issue du polymère de la combinaison 1 couplée avec la distribution du comonomère en fonction de la masse moléculaire des chaînes de polyéthylène :

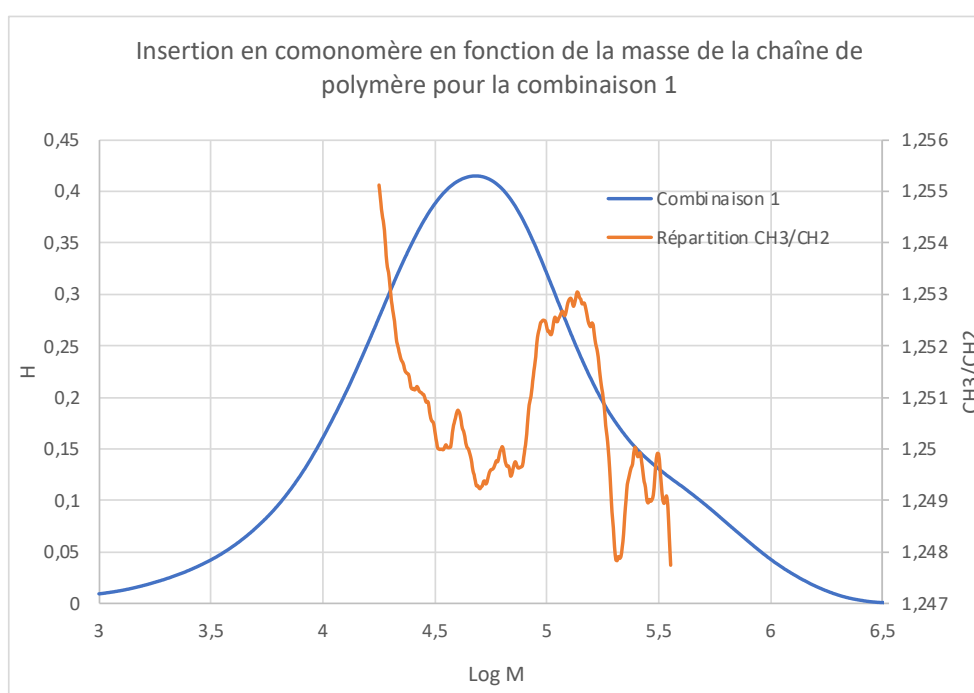


Figure 14 : Graphique de l'insertion en comonomère en fonction de la masse de la chaîne de polymère pour la combinaison 1

Il est très clair sur ce graphe que l'incorporation en comonomère est décroissante en fonction de la masse de la chaîne de polymère. Cela correspond à l'allure de la microstructure visée. Le catalyseur issu de cette combinaison est très intéressant. Il pourrait faire l'objet d'une étude plus approfondie en l'utilisant pour une polymérisation sur le procédé pilote pour disposer de suffisamment de matière pour faire des tests de résistance mécanique sur des films constitués à partir de ce polyéthylène.

5.2. Combinaison 2

Voici la distribution en masse moléculaire issue du polymère de la combinaison 2 couplée avec la distribution du comonomère en fonction de la masse moléculaire des chaînes de polyéthylène :

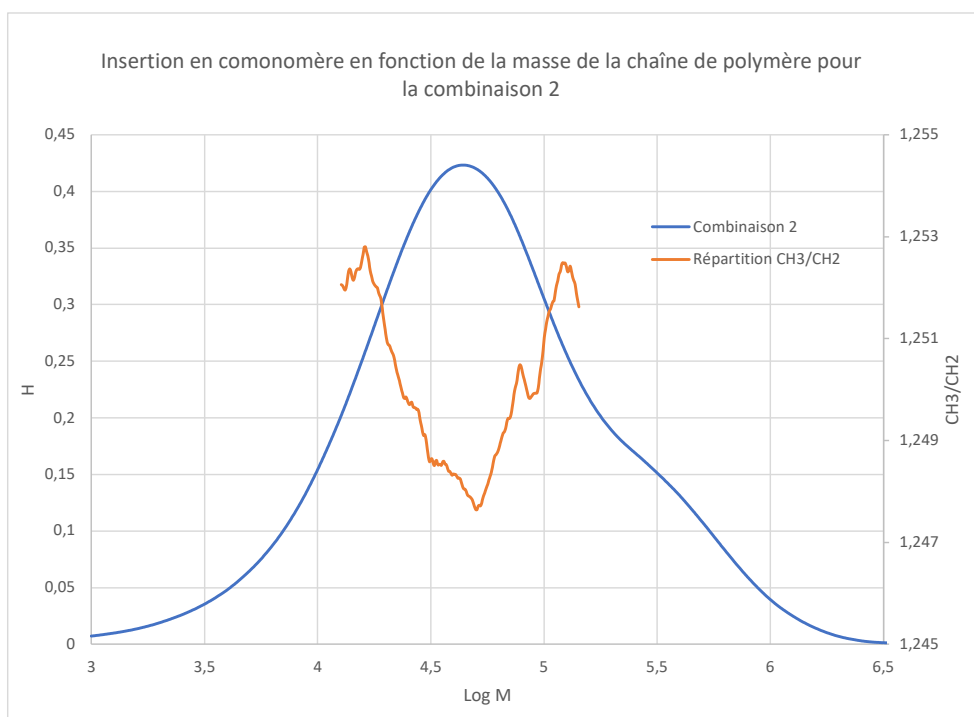


Figure 15 : Graphique de l'insertion en comonomère en fonction de la masse de la chaîne de polymère pour la combinaison 2

Il est très clair sur ce graphe que l'incorporation en comonomère est décroissante pour les plus courtes chaînes mais croît pour les plus longues chaînes. Cela ne correspond pas tout à fait à l'allure de la microstructure visée.

5.3. Combinaison 3

Voici la distribution en masse moléculaire issue du polymère de la combinaison 3 couplée avec la distribution du comonomère en fonction de la masse moléculaire des chaînes de polyéthylène :

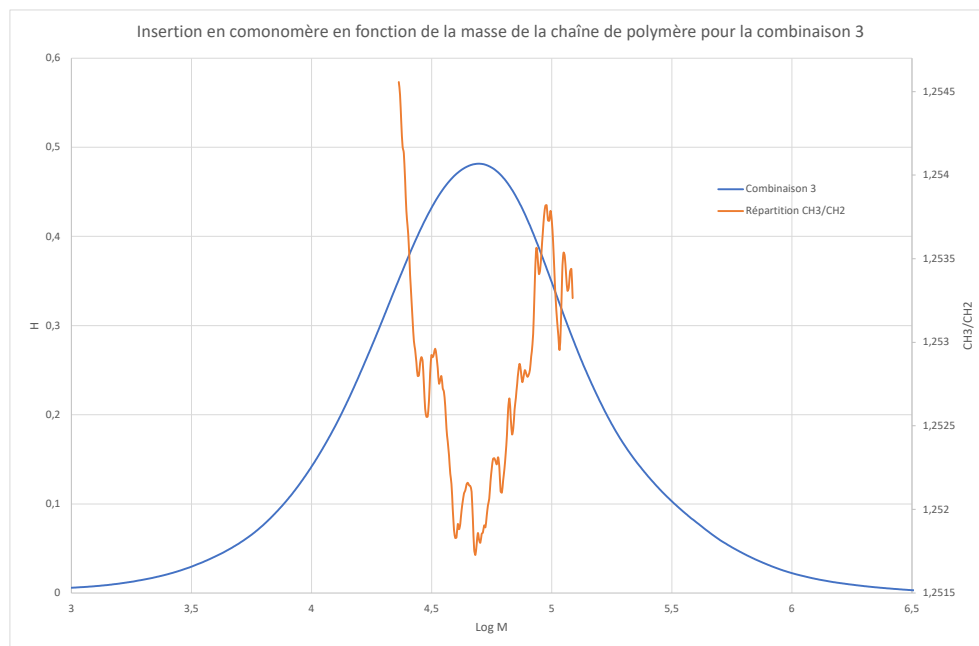


Figure 16 : Graphique de l'insertion en comonomère en fonction de la masse de la chaîne de polymère pour la combinaison 3

Il est très clair sur ce graphe que l'incorporation en comonomère est décroissante pour les plus courtes chaînes mais croît juste après, pour les plus longues chaînes. Cela ne correspond pas tout à fait à l'allure de la microstructure visée.

6. Conclusions

L'objectif de ce projet résidait dans le développement de nouveaux catalyseurs pour la synthèse de polyéthylène. Ce polyéthylène doit disposer de propriétés macroscopiques de résistance mécanique qui sont au moins égales à celles des emballages agro-alimentaires de type multi-couches. Cela permettrait dans un futur plus ou moins proche de remplacer ces emballages qui sont constitués de couches de polyéthylène, d'aluminium et de carton de l'industrie agro-alimentaire actuelle par un emballage mono-matériau composé uniquement de polyéthylène. Cela aura un impact positif sur le recyclage de ces emballages tant d'un point de vue consommation énergétique qu'économique.

Pour atteindre cet objectif, une analyse de la littérature a permis d'identifier le design moléculaire qui se cache derrière ce matériau. Le design moléculaire doit présenter une incorporation élevée pour les courtes chaînes et une incorporation faible pour les longues chaînes. Ce design moléculaire est la cible à atteindre.

Trois nouveaux catalyseurs d'intérêts ont pu être mis en évidence à partir de plusieurs structures métallocènes pertinentes. Le meilleur catalyseur semble être la combinaison 1 (métallocènes 1 et 3) qui correspond le plus à la microstructure recherchée. Il serait envisageable de tester cette structure à l'échelle pilote afin de se rapprocher des conditions de synthèse et de production industrielle. Cela permettrait d'obtenir une quantité de matière qui serait suffisante pour produire des films. Dès lors, les propriétés macroscopiques de résistance mécanique pourront être évaluées et comparées avec celles des emballages agro-alimentaires actuels.

7. Sources

- [1] A. Sigwald, « Formation polymères », Propriétés des polymères, Feluy, 2021.
- [2] P. Dascotte, « Chimie: science et industrie (Syllabus) », École d'Ingénieurs de la Haute École Louvain en Hainaut, Mons, 2018 2017.
- [3] P.-C. Soleil, « Sciences des polymères (Syllabus) », École d'Ingénieurs de la Haute École Louvain en Hainaut, Mons, 2020 2019.
- [4] « FieldTurf, articial turf 101 », 2022. <https://fr.slideserve.com/basil/artificial-turf-101>
- [5] *wikimedia*. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Metallocene_compound_group_4.svg (consulté le 9 mars 2022).
- [6] A. Welle, « Formation métallocènes », Feluy, 2021.
- [7] F. Ertug, « Développement de nouveaux catalyseurs multi-sites pour la synthèse de polyoléfines (Mémoire) », ULB, Mémoire, 2021.
- [8] E. Espinosa Rodriguez, « Préparation de polyéthylènes portant des fonctions réactives en extrémité de chaînes et leur utilisation en tant qu'agents de couplage pour la conception de matériaux originaux à base de polyéthylène », Université de Lyon, 2011. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00861178/document>
- [9] J. Cazenave, « Compromis rigidité/durabilité du polyéthylène haute densité en relation avec la structure de chaîne, la microstructure et la topologie moléculaire issues de la cristallisation. », INSA Lyon (Institut National des Sciences Appliquées de Lyon), Lyon, 2005.
- [10] « Solubility of ethylene in isobutane:Saturation pressure for ethylene concentration in liquid phase », TotalEnergies One Tech Belgium, Feluy, 2022.